

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA DE QUÍMICA

DEPARTAMENTO DE GEOQUÍMICA

**Distribución espacial de fósforo en sedimentos  
superficiales del Lago de Valencia**



Trabajo Especial de Grado presentado ante la ilustre Universidad Central de Venezuela por el Br. Edgar Andrés Marcano Cabeza para aprobar la asignatura Proyecto Geoquímico II y optar al Título de Licenciado en Geoquímica

Caracas, Octubre de 2010

## **Dedicatoria**

Para mi mamá, Lyloya y Fofonso quienes son lo que mas quiero en este mundo y muy especialmente a mi papá, quien me enseñó con el ejemplo como se debe vivir la vida, de forma correcta, digna y feliz, con una conciencia tranquila y procurando ayudar siempre a quien lo necesite...

## **Agradecimientos**

Gracias a la UCV, por abrirme sus puertas y permitirme desarrollarme como un ser humano integral en sus espacios.

Al ICT y quienes laboran allí, por transmitirme sus conocimientos y experiencias.

A mi tutor Dr. Armando Ramírez, por sus sabios consejos y por ayudarme y guiarme durante este trabajo.

A mi mamá, hermanos y toda mi familia, por estar siempre presente, ayudándome y apoyándome en todo momento sin importar nada más.... GRACIAS.....!

A Kris y Paul por los ratos de joda y “estudio” en la pared de piedra (siempre más joda que otra cosa pero bue...), los desastres en el laboratorio de inorgánica, los 3 KILOS de mandarinas que resultaron ser 1 bolsita, en fin, por todos esos momentos buenos. A CEBECUGEO por ser un verdadero grupo de amigos con el cual pude conocer y disfrutar de las costas de mi país, a Carlos Jeje, mi pana siempre incondicional sea para estudiar, desahogarse o joder e ingerir bebidas espirituosas. A Mayito, por ser parte importante de mi vida y hacerme ver que si hay gente que piensa en el bien de los demás. A Khely y Henry por simplemente estar ahí en los momentos difíciles. A Lesdy y Ernesto, mis panas desde primer semestre que aunque se desaparecen, siempre vuelven para reírnos un buen rato. A el parcha de David (Shakira), que siempre inventaba algo para reírnos hasta más no poder. A Albani, mi compañera de muestras de tesis, por la echadera de broma en el laboratorio y corregirme cuando transcribía los pesos. A los panas que desinteresadamente me ayudaron durante el tamizado. A Alexmar, Wilbert, Jeffrey, Gibran y su índice, Jesús, Yra, Luis Niño Grande, el Geo y todos esos panas que se me pasan en este momento pero que lograron hacer inmejorable mi paso por esta magna casa de estudios y gracias a Yuli, por aportar ese extra de alegría y optimismo a mi vida....

## Resumen

El objetivo del siguiente trabajo fue establecer la distribución espacial del fósforo en los sedimentos superficiales del Lago de Valencia. Para lograr dicho objetivo fueron recolectadas 41 muestras de sedimentos superficiales en el Lago de Valencia. Estas muestras fueron fraccionadas por tamaño de grano (grava, arena, limo y arcilla) y cada una de las distintas fracciones granulométricas obtenidas fueron sometidas a calentamiento por 2h a diferentes temperaturas (105°C, 450°C, 550°C y 750°C) y finalmente fueron extraídas con HCl 1M. El extracto ácido fue usado para determinar fósforo por fotocolorimetría según la metodología de Murphy & Rilley (1962). Los resultados obtenidos indican que la pérdida a 450°C está distribuida hacia el centro del lago, mientras que la pérdida a 550°C está en la periferia del lago, en las zonas de menor profundidad. La pérdida a 750°C presentó mayores porcentajes (>10%) en las estaciones 4, 15, 26 y 39, con porcentajes intermedios (4-10%) hacia el centro del lago y los menores valores (<4%) hacia la periferia. Esto sugiere que la depositación de carbonatos ocurre preferentemente en las estaciones 4, 15, 26 y 39. Los menores valores de residuo insoluble fueron encontrados en aquellas estaciones que presentaron los mayores valores de pérdida a 750°C y los máximos valores estuvieron distribuidos hacia la parte sur del lago, indicando una mayor fuente de sedimentos siliciclásticos. Por último, se logró diferenciar que la fijación del fósforo en los sedimentos ocurre por medio de dos procesos, uno asociado a la materia orgánica y los oxihidróxidos de hierro y aluminio, el cual tiene una fuerte influencia en la mayor parte del sistema; y otro asociado a los carbonatos, que domina en las estaciones 4, 15, 26, 37, 38 y 39. Las concentraciones obtenidas para fósforo oscilaron entre 500 y 15000 mg/Kg para todas las fracciones granulométricas y entre 1000 y 4800 mg/Kg para la muestra total. Los mayores valores de concentración de fósforo fueron obtenidos en las fracciones de arena, especialmente en las estaciones con mayor pérdida a 750°C. Finalmente, la correlación lineal encontrada entre las concentraciones de fósforo y la pérdida a 450°C sugiere que la materia orgánica tiene un aporte significativo de fósforo orgánico.

# Índice General

	<b>Página</b>
Introducción	1
Objetivo general	3
Revisión Bibliográfica	3
Marco Teórico	4
Zona de Estudio	10
Antecedentes	12
Metodología Experimental	14
Etapa de Campo	14
Etapa de Laboratorio	15
Tratamiento de Datos	18
Resultados y Discusiones	19
Distribución granulométrica de los sedimentos	19
Análisis Termogravimétrico	25
Análisis de fósforo	35
Relaciones entre fósforo y los porcentajes de pérdida por termogravimetría	45
Medidas de reproducibilidad	49
Coeficientes de Variación	52

	<b>Página</b>
Conclusiones	56
Recomendaciones	58
Bibliografía	59

## Índice de Figuras

	<b>Página</b>
Figura 1. Ubicación de la zona de estudio	11
Figura 2. Ubicación de la estaciones de muestreo	14
Figura 2. Etapa tratamiento físico de Muestras	14
Figura 3. Separación granulométrica de la muestras	16
Figura 4. Análisis ternogravimetrico	17
Figura 5. Tratamiento químico para extracción de fósforo	17
Figura 6. Las 5 principales distribuciones granulométricas encontradas en los sedimentos del Lago de Valencia y la distribución promedio del lago	21
Figura 7. Profundidad y % de material tamaño arcilla por estación	22
Figura 8. Profundidad y % de material tamaño limo por estación	22
Figura 9. Profundidad y % de material tamaño arena por estación	23
Figura 10. Mapa de distribución de sedimento fracción arcilla	23
Figura 11. Mapa de distribución de sedimento fracción limo	24
Figura 12. Profundidad y % de pérdida a 450°C por estación	26
Figura 13. Mapa de distribución de pérdida a 450°C	27
Figura 14. Mapa de distribución de pérdida a 450°C en fracción arcilla	27
Figura 15. Mapa de distribución de pérdida a 450°C en fracción limo	28
Figura 16. Profundidad y % de pérdida a 550°C por estación	29
Figura 17. Mapa de distribución de pérdida a 550°C	30
Figura 18. Mapa de distribución de pérdida a 550°C en la fracción arcilla	30

	<b>Página</b>
Figura 19. Mapa de distribución de pérdida a 550°C en la fracción limo	31
Figura 20. Profundidad y % de pérdida a 750°C por estación	32
Figura 21. Mapa de distribución de pérdida a 750°C	33
Figura 22. Mapa de distribución de pérdida a 750°C fracción arcilla	33
Figura 23. Profundidad y % de pérdida a 750°C por estación en fracción arcilla	34
Figura 24. Profundidad y % de pérdida a 750°C por estación en fracción limo	34
Figura 25. Profundidad y % de residuo insoluble en HCl 1M por estación	36
Figura 26. Mapa de distribución del residuo insoluble en HCl 1M	37
Figura 27. Profundidad y % de residuo insoluble en HCl 1M por estación para la fracción arcilla	37
Figura 28. Profundidad y % de residuo insoluble en HCl 1M por estación para la fracción limo	38
Figura 29. Mapa de distribución de concentración de fósforo	39
Figura 30. Concentración de fósforo por fracción granulométrica	41
Figura 31. Concentración de fósforo por fracción granulométrica	42
Figura 32. Profundidad y concentración de fósforo por estación para fracción arcilla	43
Figura 33. Profundidad y concentración de fósforo por estación para fracción limo	43
Figura 34. Mapa de distribución de concentración de fósforo fracción arcilla	44
Figura 35. Relación pérdida a 450°C en función de concentración de P	46

	<b>Página</b>
Figura 36. Relación pérdida a 550°C en función de concentración de P	46
Figura 37. Relación pérdida a 750°C en función de concentración de P	47
Figura 38. Relación Res. HCl en función de concentración de P	47
Figura 39. Relación pérdida a 450°C en función de concentración de P sin las estaciones 3, 4, 15, 16, 26, 37, 38, 39 y 40.	48
Figura 40. Relación pérdida a 750°C en función de concentración de P sin las estaciones 3, 4, 15, 16, 26, 37, 38, 39 y 40.	48
Figura 41. Regresiones lineales para 450°C, 550°C y 750°C	51
Figura 42. Regresiones lineales para Residuo insoluble en HCl 1M (Res. HCl) y concentración de fósforo en extracto	52
Figura 43. Relación concentración de fósforo residual extraído con HNO <sub>3</sub> en función de de fósforo extraído con HCl	55

## Índice de Tablas

	<b>Página</b>
Tabla 1. Promedio, Desviación estándar y Coeficientes de variación de Muestras Total, fracciones F-3, F-1, Limo Grueso (LG) y arena muy fina (AMF)	53
Tabla 2. Comparación de fósforo extraído con HCl 1M y HNO <sub>3</sub> concentrado	54

## Introducción

Los lagos representan el 0,01% del agua superficial del planeta. En éstos existen ecosistemas particulares bien delimitados, aunque interrelacionados con los ecosistemas adyacentes, suelen poseer una gran cantidad de especies, lo que les confiere una gran biodiversidad. Sin embargo, estos sistemas no son sólo de importancia ecológica, también son de gran utilidad para los seres humanos al servir como fuente del agua indispensable para el desarrollo normal de todas las actividades humanas, obtención de alimento y con fines recreacionales (Wetzel, 1983; PHC, 1994)

En Venezuela, los dos lagos más importantes son el de Maracaibo y el de Valencia, el primero está ubicado en la región occidental del país con una superficie de 13.280 Km<sup>2</sup> (PDVSA, 1991); mientras que el segundo está en la región centro-norte, presentando una superficie de 350 Km<sup>2</sup> (MARN, 2005). Dentro de la cuenca del Lago de Valencia existe un gran desarrollo de actividades agrícolas e industriales, teniendo dos de los centros poblados más importantes del país como lo son las ciudades de Maracay y Valencia (Bustamante, 2001).

El Lago de Valencia tiene la particularidad de ser una cuenca cerrada o endorreica, que recibe sedimentos generados a partir de las rocas metamórficas de la cordillera de la costa al norte y del cinturón de Caucagua-El Tinaco al sur (González de Juana et al., 1980; Peeters, 1968). A parte de esta carga de material sedimentario de origen natural que recibe el lago, también existe un aporte de origen antrópico que ha venido afectando las condiciones naturales del mismo desde principios de 1800, alterando el estado trófico del lago de forma continua desde entonces y más recientemente, propiciando un efecto de contaminación por metales pesados (Xu y Jaffé, 2008). Todos estos cambios han sido registrados en los sedimentos del lago donde han sido acumulados la mayoría de los elementos introducidos al sistema y entre estos puede ser encontrado el fósforo (Bifano y Mogollón, 1995; Holland y Turekian, 2003; Xu y Jaffé, 2008).

El fósforo es vital en el desarrollo de los organismos vivos debido a que forma parte de una gran variedad de compuestos claves en sus funciones metabólicas, siendo de gran importancia en las aguas para el desarrollo de los organismos autótrofos (Holland y Turekian, 2003). Este elemento suele ser bastante escaso en las aguas por lo que limita el crecimiento de las poblaciones de organismos (Wetzel, 1983); por esta razón, cuando hay un suministro por fuentes antrópicas, como efluentes domésticos y agrícolas, una parte de este fósforo es capaz de impactar rápidamente al ecosistema, aumentando la productividad primaria, generando así un efecto de eutrofización; mientras que, otra parte es acumulada en los sedimentos bajo distintas formas químicas, unas más fácilmente utilizable por los organismos que otras (Xu y Jaffé, 2008; Wang et al, 2009a).

Por otra parte, el estudio de los sedimentos superficiales revela información acerca de los procesos que están actualmente ocurriendo en el sistema, así al estudiar el fósforo en los sedimentos es obtenida información acerca de la proporción que está ingresando al lago, su fase de acumulación y la susceptibilidad a que exista un flujo de P desde los sedimentos, manteniendo el efecto de eutrofización a pesar de llevar a cabo acciones para limitar el aporte externo de este elemento (Gilbert et al, 2007). El estudio de la distribución espacial de este elemento revela las zonas de mayor acumulación, así mismo puede aportar información acerca de las fuentes de los mismos y los procesos que condicionan su movilidad en el ambiente del Lago de Valencia.

En este sentido, la propuesta planteada en este trabajo es estudiar la distribución de fósforo en los sedimentos superficiales del Lago de Valencia, planteándose los siguientes objetivos:

**Objetivo general**

Establecer la distribución espacial del fósforo en los sedimentos superficiales del Lago de Valencia.

**Objetivos específicos:**

- Determinar la distribución granulométrica de los sedimentos superficiales del Lago de Valencia.
- Caracterizar por termogravimetría los sedimentos a 450°C, 550°C y 750°C
- Determinar la concentración de fósforo en cada una de las fracciones granulométricas de los sedimentos superficiales del Lago de Valencia.
- Ubicar las zonas de mayor concentración de fósforo en el Lago de Valencia.

## **Revisión Bibliográfica**

Seguidamente se realizara una breve revisión de conceptos básicos relacionados que intervienen en este trabajo, así como la descripción de la zona de estudio y una reseña de algunos de los trabajos más importantes previamente realizados relacionados en el área.

## **Marco Teórico**

Los lagos son cuerpos de agua de movimiento lento rodeados por tierra. Estos pueden ser muy distintos unos de otros presentando variaciones en la salinidad, corrientes, temperatura, contenido de oxígeno disuelto y tipos de organismos predominantes entre otras, esto según diversos factores tales como el clima, las características de las aguas de sus afluentes y características litológicas de su cuenca. Es por estas diferencias que ha surgido la necesidad de clasificarlos y para ello han sido empleados criterios como el contenido de nutrientes, salinidad de sus aguas, tipo de cuenca o incluso según su origen (Wetzel, 1983; Goudie, 2004)

Un lago puede ser clasificado según su concentración de fósforo como ultraoligotróficos (<5 µg P/L), oligotróficos (5 a 10 µg P/L), mesotrófico (10 a 30µgP/L), eutróficos (30 a 100 µg P/L) e hipereutróficos (>100 µg P/L) (Wetzel, 1983). También según el tipo de cuenca puede ser endorreico o cerrado, cuando el lago no tiene salida a otra cuenca; y exorreico o abierto, cuando tiene salida de agua a otra cuenca (Van der Leeden, 1990; Boggs, 1995).

Dentro de los lagos ocurren diversos procesos de sedimentación, análogos a los que ocurren en los ambientes marinos. Estos son gobernados por factores como el clima, composición de las aguas y carga de sedimento de sus afluentes; no obstante, antes de hacer referencia a estos, es preciso entender que son los sedimentos (Boggs, 1995).

En este sentido los sedimentos son definidos como partículas no consolidadas producto de la alteración de rocas y suelos, debido a la acción de los

procesos de meteorización física, química y biológica; también pueden ser generados por precipitación química o biológica. A su vez, son transportados por el agua, el viento o los glaciares y depositados cuando disminuye la energía del fluido que lo transporta. Generalmente producto de estos procesos, los sedimentos están constituidos por los minerales relativamente más resistentes al proceso de alteración (minerales primarios), minerales neoformados (minerales secundarios y fracciones amorfas) y fragmentos de roca (Boggs, 1995).

Los procesos de sedimentación son divididos en procesos físicos, químicos y biológicos. Entre los procesos físicos más importantes están la sedimentación de las partículas más finas a través de la columna de agua en las zonas más profundas y con menos energía, flujos turbidíticos sobre el fondo, plumas de sedimentos finos en la superficie por efecto de los afluentes y formación de playas en la línea de costa por efecto de corrientes de tracción generadas por los vientos (Folk, 1980; Boggs, 1995).

Los procesos químicos, donde destaca la precipitación-disolución, están dominados por la composición de las aguas, la cual es muy variable de un lago a otro; no obstante, comúnmente dominan los iones calcio, magnesio, sodio, potasio, carbonato, sulfato y cloruro. A su vez, los sedimentos de origen químico más comunes precipitados en los lagos son los carbonatos, aunque también pueden estar presentes sulfatos, fosfatos chert y óxidos de hierro y manganeso (Boggs, 1995; Wetzel, 1983)

Entre los procesos llevados a cabo por los organismos, están la extracción de elementos químicos del agua del lago para construir sus esqueletos y conchas con la subsecuente depositación junto los sedimentos; asimilación de CO<sub>2</sub> atmosférico durante la fotosíntesis, proceso que en lagos de baja alcalinidad y pequeña extensión suele ejercer control sobre el pH en sus aguas; bioturbación y la depositación de restos de organismos y materia orgánica (Folk, 1980; Boggs, 1995)

Por otra parte, la contaminación puede definirse como la alteración de la concentración de un determinado componente, causado por la acción o efecto de un agente extraño al ambiente natural. Esta puede darse tanto en el agua, como en el aire y suelos, comúnmente como efecto de la actividad humana en un área (Manahan, 2001; Orozco et al., 2004).

En las aguas los contaminantes pueden ser categorizados como agentes físicos (calor); compuestos inorgánicos tales como sales, ácidos, elementos tóxicos (As, Sb, B, Hg, Be, Cu y Pb), elementos radioactivos, entre otros; compuestos orgánicos que incluyen aceites, detergentes, pesticidas y fenoles; así mismo bionutrientes como compuestos nitrogenados y fosforados; y microorganismos (Orozco et al., 2004).

Un tipo particular de contaminación de las aguas causada por bionutrientes es la eutrofización, la cual consiste en un estado donde el cuerpo de agua presenta una alta concentración de nutrientes ( $> 30 \mu\text{g/L}$  de P), generando un aumento tanto en la productividad primaria como en la concentración de compuestos orgánicos en la columna de agua que son oxidados, ya sea por procesos químicos o bioquímicos, consumiendo el oxígeno disuelto y propiciando condiciones anóxicas de las aguas. Condiciones distintas a las originales del sistema y bajo las cuales los organismos bentónicos originales del mismo no pueden subsistir. Además, al llegar a estas condiciones de manera acelerada, las aguas pierden su calidad para ser empleadas por los seres humanos como agua potable (Holland y Turekian, 2003; Orozco et al, 2004).

El fósforo es un nutriente esencial para los organismos vivos, puesto que forma parte de diversas reacciones bioquímicas importante. Está involucrado en la transferencia de energía como ATP y como parte del material genético, al ser constituyente de las moléculas de ADN y ARN e incluso como soporte estructural de los organismo, al formar compuestos constituyentes de membranas y huesos (Holland y Turekian, 2003). Pero a pesar de su importancia, este elemento suele ser poco abundante en los sistemas naturales, reportándose concentraciones en los ecosistemas acuáticos por debajo de  $50 \mu\text{g P/L}$ , estando la mayoría de estos

en condiciones oligotróficas y mesotróficas. Debido a esto, la mayor parte del fósforo empleado tanto por los organismos terrestres como acuáticos, tiene que ser eficientemente reciclado dentro del mismo ecosistema, con pérdidas menores del mismo (Mackenzie et al, 1991; Zhang et al, 2008).

La fuente primaria de fósforo son las rocas, hallándose principalmente como apatito. Mediante los procesos de meteorización y actividad de microorganismos, el fósforo es liberado a los suelos y es empleado por las plantas, adsorbido en minerales secundarios de aluminio y hierro, precipitado junto con minerales neoformados de calcio o lixiviado hasta las aguas. En suelos ácidos, el fósforo presenta una gran afinidad con los oxi-hidróxidos de aluminio y hierro; mientras que en suelos alcalinos, suele estar más relacionado con el calcio, en forma de minerales como francolita (Holland y Turekian, 2003; SanClements et al., 2009). A su vez, el fósforo puede ser aportado a los suelos asociado a las zonas agrícolas al ser éste empleado para mejorar la productividad de las cosechas; parte del fósforo agregado no es asimilado por las plantas generando un excedente que a su vez también puede ser inmovilizado en las partículas del suelo o lixiviado como fue mencionado anteriormente (MARNR, 1982).

El fósforo que llega a las aguas superficiales comúnmente proviene de los suelos, aunque con la posibilidad de que exista un aporte significativo de las aguas servidas, teniendo que cerca del 90% de este se encuentra en forma de sólidos suspendidos, ya sea como el mineral primario apatito, minerales secundarios como francolita, adsorbido en oxi-hidróxidos de hierro y de aluminio, formando minerales con estos últimos elementos o asociado a la materia orgánica (Zhang et al, 2008; Yang et al, 2009). El fósforo asociado a los sólidos suspendidos es acumulado en los sedimentos, teniendo normalmente valores naturales de concentración por debajo de los 500  $\mu\text{g P/g}$ , a excepción de las zonas donde existan litologías ricas en fósforo (Zhang et al, 2008; Ballantine et al, 2009).

Una vez incorporados a los sedimentos, el comportamiento del fósforo es influenciado por las condiciones de pH y Eh del medio y por la actividad de los

microorganismos en función de las fases minerales a las cuales esté asociado. Esto genera un riesgo latente de liberación del fósforo a las aguas, propiciando o agravando el efecto de eutrofización (Katsev et al., 2006; Gilbert et al., 2007; Wang et al., 2009). De este modo, en aguas donde el Eh sea inferior a -100mV, el fósforo asociado a oxi-hidróxidos de hierro es liberado al agua, esto debido a la solubilización de estos por la reducción del  $\text{Fe}^{3+}$  a  $\text{Fe}^{2+}$ ; mientras que, si por el contrario el Eh es superior a 0 mV es favorecido el  $\text{Fe}^{3+}$ , manteniendo los oxi-hidróxidos y por ende el fósforo sigue adsorbido en estos (Miao et al., 2006).

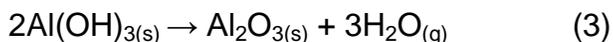
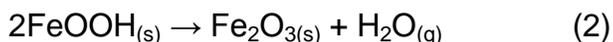
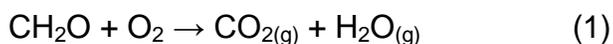
En cuerpos de agua donde la presencia de oxi-hidróxidos de aluminio es importante, los cambios en Eh por si solos no tienden a afectar la liberación del fósforo de los sedimentos, ya que a pesar de que pudiese ser liberado el contenido en los oxi-hidróxidos de hierro, sería adsorbido por los de oxi-hidróxidos de aluminio que no son susceptibles a estos cambios, constituyendo un factor importante de control del P en las aguas. Con el tiempo puede ocurrir la liberación de Al de la estructura cristalina del oxihidróxido, uniéndose este con el P formando fosfatos insolubles de Al (Norton et al., 2008, Wang et al., 2009b).

También es posible encontrar en los sedimentos el fósforo asociado a calcio, ya sea como apatito o co-precipitado junto carbonato de calcio, siendo este último caso un mecanismo importante en sistemas de sedimentación calcárea, requiriendo para ello condiciones de pH básico y alta concentración de calcio (House y Denison, 2002; Wang et al, 2009).

En función de la movilidad del fósforo en los sedimentos y su susceptibilidad a ser liberado de los mismos bajo las características del ambiente de depositación, este puede ser factor generador de un efecto de eutrofización de las aguas por flujo desde los sedimentos, efecto que es muy difícil de controlar una vez iniciado, creando serias limitaciones a la hora de aplicar un programa de saneamiento de los cuerpos de agua (Lai y Lam, 2008).

## Análisis térmico

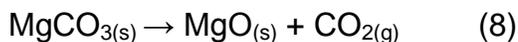
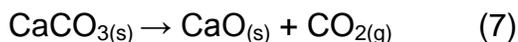
El análisis térmico abarca un grupo de técnicas en las que se mide una propiedad física de una sustancia o material en función de la temperatura. Entre estas técnicas existe el Análisis Termogravimétrico, el cual consiste en la determinación de los cambios de masa en función de la temperatura (Skoog, 2001). Según esta técnica se puede caracterizar materiales, ya que a cada temperatura se promueven distintas reacciones, teniendo establecido que a los 105°C es perdida el agua de humedad (Skoog, 2001); entre 105°C y 450°C en presencia de oxígeno tiene lugar la combustión la materia orgánica y son deshidratadas fases minerales como los oxihidróxidos de hierro y aluminio y el yeso como se muestra en las ecuaciones 1, 2, 3 y 4 (Skoog, 2001; López et al., 2006).



Entre 450°C y 550°C ocurre la descomposición de las arcillas y de sulfuros de hierro según las reacciones 5 y 6 (Gibbs, 2001; Awaja y Bhargava, 2005):



Mientras que entre 550°C y 750°C se da la descomposición térmica de los carbonatos de calcio y magnesio, además de la combustión del grafito, como es mostrado en las ecuaciones 7, 8 y 9 (Gaviría et al., 2003)



## Zona de estudio

El Lago de Valencia está ubicado en la región centro norte de Venezuela, entre los estados Aragua y Carabobo (Figura 1). Presenta una superficie de unos 350 Km<sup>2</sup> y una profundidad máxima de 42,5 metros, en el drenan sus aguas 16 afluentes de los cuales 4 están contaminados según datos del MARNR (1995). Su cuenca hidrográfica tiene una extensión de 3140 Km<sup>2</sup>, presentando un régimen de precipitaciones anuales entre 1.000 y 1.500 mm (MINAMB, 2005). Está formada como producto del sistema de fallas de la Victoria que generan una cuenca de tipo pull-apart, a su vez esta cuenca es clasificada como una cuenca de tipo endorreica (Peeters, 1968).

Desde el punto de vista sedimentológico, cabe destacar que este lago presenta una sedimentación clástica derivada de las rocas metamórficas de la Cordillera de la Costa al norte y de la Serranía del Interior al sur, específicamente la faja Caucagua-El Tinaco. La primera caracterizada por rocas de la facies epidoto-anfibolita, con predominancia de esquistos cuarzo-feldespáticos-moscovíticos-calcíticos, mármoles y augengneis; mientras que las rocas presentes en el flanco sur, son de la facies de los esquistos verdes, con abundancia de esquistos cuarzo-moscovíticos-cloríticos, mármoles y gneis anfibolíticos (González de Juana et al., 1980). Además de la sedimentación clástica, en el lago existe una importante precipitación de carbonatos conformando entre el 10% y 30% de los sedimentos. Ésta precipitación de carbonatos pudiera estar generando una cementación en los sedimentos, propiciando que la distribución granulométrica presente proporciones muy parecidas de lodos, arenas finas y arenas medias, ( $\approx 30\%$  cada fracción) distribución distinta a la hallada en los sedimentos de los afluentes del lago donde la fracción mayoritaria es la tamaño lodo (Mogollón, 1990).

La Cuenca del Lago de Valencia es una de las zonas más densamente pobladas del país, con unos 2.760.000 habitantes confinados en el 0,3% del territorio nacional (INE, 2009). Asociado a esta densidad poblacional están todas las actividades económicas desarrolladas en esta cuenca, donde destacan la

fuerte actividad industrial, representando el 30 % de las industrias del país, en su mayoría fábricas de papel, pinturas, acumuladores, procesadoras de alimentos y procesadoras de metales; seguida por la actividad agrícola, correspondiendo al 3 % de las tierras agrícolas de Venezuela, donde cerca del 50% de estas son empleados agroquímicos (Marín, 1995; MINAMB, 2005).



Figura 1. Ubicación de la zona de estudio

## **Antecedentes**

Mogollón (1990) en su trabajo acerca del comportamiento geoquímico de los metales pesados en el Lago de Valencia, determinó que estos no están asociados preferencialmente a ninguna de las fracciones granulométricas de los sedimentos del lago, así mismo identificó que la distribución granulométrica de los sedimentos superficiales es bastante homogénea, presentando cantidades similares de fracción lodo, arena fina y arena media. Por su parte, Mogollón y Bifano (1993; 1994) estudiaron los metales pesados en los sedimentos del lago, tanto en muestras superficiales como en núcleos, comprobando que las actividades antrópicas han elevado las concentraciones de los elementos Pb, Ni, Zn, Cu, y Cr en los sedimentos entre 5 y 16 veces con respecto a los valores de fondo y un aumento de entre 13% a 17% de la fracción lábil; a su vez encuentran que, solo el 10% del lago está contaminado por metales, proponiendo que esto puede ser por la baja movilidad de los elementos metálicos en las condiciones de pH básico del lago o por la dilución por precipitación de carbonatos y mezcla de sedimentos.

Por su parte, Infante (1998) realizó un estudio sobre la materia orgánica sedimentada en el Lago de Valencia, con énfasis en las interacciones de esta con los sedimentos y metales pesados. Este autor concluye que existe un gran riesgo de liberación tanto de contaminantes orgánicos como inorgánicos de los sedimentos si se cambian las condiciones de pH de las aguas, ya sea por descargas ácidas o básicas que pudieran provenir de industrias.

Así mismo, Xu y Jaffé (2008) estudiaron la materia orgánica y diversos biomarcadores en núcleos de sedimentos extraídos del lago; para ello, caracterizaron la materia orgánica que se ha depositado junto a los sedimentos en los últimos 200 años, encontrando que este reservorio de agua ha sufrido cambios inducidos por la actividad humana desde alrededor de 1840, con dos cambios

importantes en 1910 y luego en 1960, asociados a deterioros importantes en las condiciones ambientales del Lago de Valencia.

En cuanto a estudios de fósforo en el Lago de Valencia, destaca el trabajo realizado por Bustamante (2001), enfocado en los fenómenos de adsorción de fosfatos en los sedimentos de la región sur del Lago de Valencia. Este autor determinó la naturaleza de las interacciones entre los fosfatos y los sedimentos, midiendo velocidad de adsorción y desorción, proponiendo así que estas interacciones son de tipo ión intercambiable, señalando a su vez que estos procesos de adsorción se llevan a cabo en dos etapas, una rápida y en otra lenta, siendo esta última la que condiciona las velocidad en la cual se pueden liberar o retener los fosfatos.

A nivel internacional, Ballantine et al. (2009) estudiaron las variaciones espaciales y temporales de la concentración de fósforo, tanto en sus formas orgánica e inorgánica, así como el disponible para algas y total en los sedimentos de varios ríos del Reino Unido; así mismo estimó las concentración de fósforo almacenado en estos sedimentos de fondo, obteniendo valores de concentración entre 509 y 1698  $\mu\text{g/g}$ . Esto le permitió establecer que las variaciones entre distintas cuencas de la concentración de fósforo total pueden estar fuertemente marcadas por las diferencias en las litologías, a su vez las diferencias encontradas dentro de una misma cuenca están relacionadas con variaciones en el uso de la tierra y efluentes urbanos.

## Metodología experimental

La metodología experimental seguida en este estudio consistió de tres etapas, primero una etapa de campo, durante la cual fueron colectadas las muestras de sedimentos en el Lago de Valencia. La segunda etapa fue la etapa de laboratorio, durante la cual se realizaron los análisis en los sedimentos y por último la etapa de oficina, donde se realizó el tratamiento de los datos obtenidos y su posterior interpretación.

### Etapa de campo

La etapa de campo comprendió la recolección de 43 muestras de sedimentos superficiales del Lago de Valencia en 41 estaciones siguiendo un esquema de muestreo en cuadrícula de aproximadamente 2 km X 1 Km, empleado por el MINAMB en su programa de recuperación del Lago de Valencia (Figura 2). A los puntos de muestreo se accedió en bote, ubicándose empleando un GPS. Las muestras fueron tomadas con una draga, colectando entre 200 y 700 g de material, siendo almacenadas en bolsas plásticas para dicha capacidad.

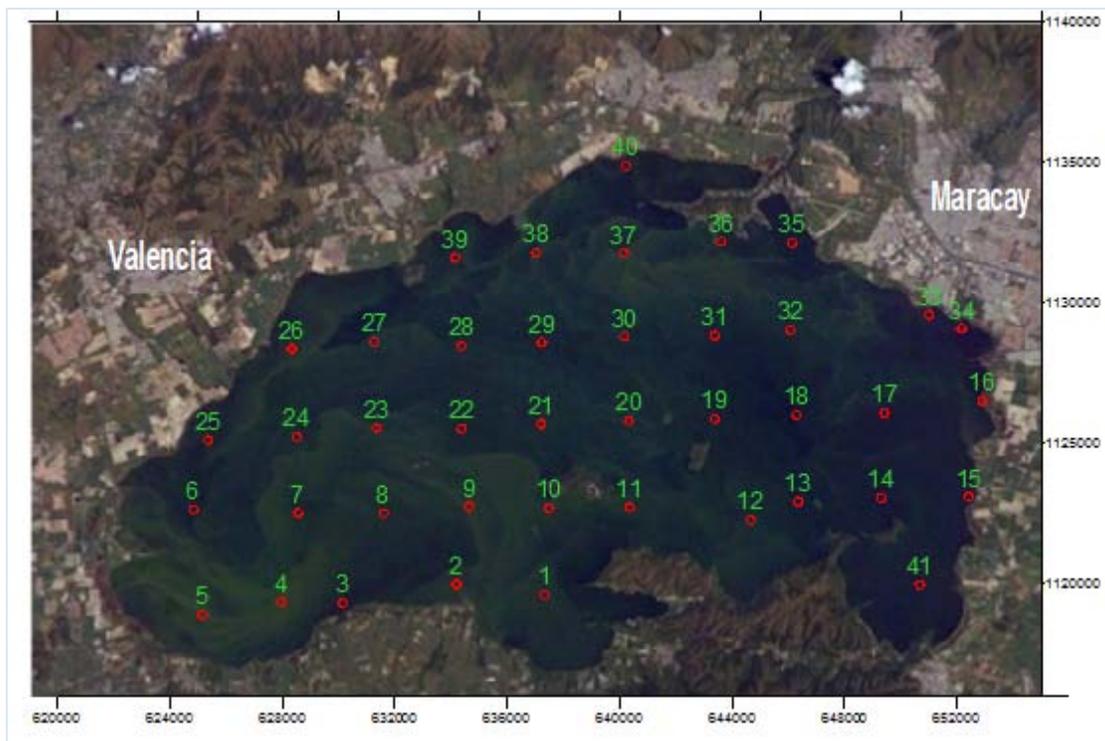


Figura 2. Ubicación de las estaciones de muestreo

## **Etapas de Laboratorio**

Esta etapa comprendió el análisis de fósforo y la caracterización termogravimétrica de los sedimentos, junto con el tratamiento físico y químico necesario para poder realizar estos análisis.

### **Tratamiento Físico de las muestras**

Las muestras de sedimentos fueron tamizadas en húmedo, empleando agua destilada y tamices de 325 (0,044mm), 230 (0,635mm), 120 (0,125mm), 60 (0,25mm), 35 (0,50mm), 18 (1mm) y 10 mallas (2mm). La fracción menor a 325 mallas fue separada mediante el proceso de decantación, usando columnas de sedimentación de 1,5 m de alto, obteniendo dos fracciones denominadas F-1 y F-3; en ese sentido, F-1 está constituida por el material sedimentable en el transcurso de 1 hora, principalmente tamaño limo fino, mientras que la fracción F-3 se refiere al material que sedimentó luego de 14 horas en la columna de sedimentación, constituyendo este la mayor parte de las muestras y siendo considerado como sedimentos tamaño arcilla. Adicionalmente en las muestras 1 a 8, 14, 34 a 37 y 39-41 se logró separar una fracción F-2 ubicada en la base de la columna de sedimentación transcurridas las 14 horas, compuestas por una mezcla de limo fino y arcilla. Seguidamente cada fracción granulométrica separada fue secada y pulverizada (Figura 3).

Fueron tomados 2 gramos de cada una de las fracciones obtenidas luego del tamizado para ser pulverizadas y calcinadas, aprovechando este procedimiento para determinar el contenido de humedad y el resto de volátiles, estimando por gravimetría la pérdida a las temperaturas de 100°C, 450°C, 550°C y 750°C (Figura 4); usándose el contenido de humedad para calcular el peso en base seca de cada alícuota.

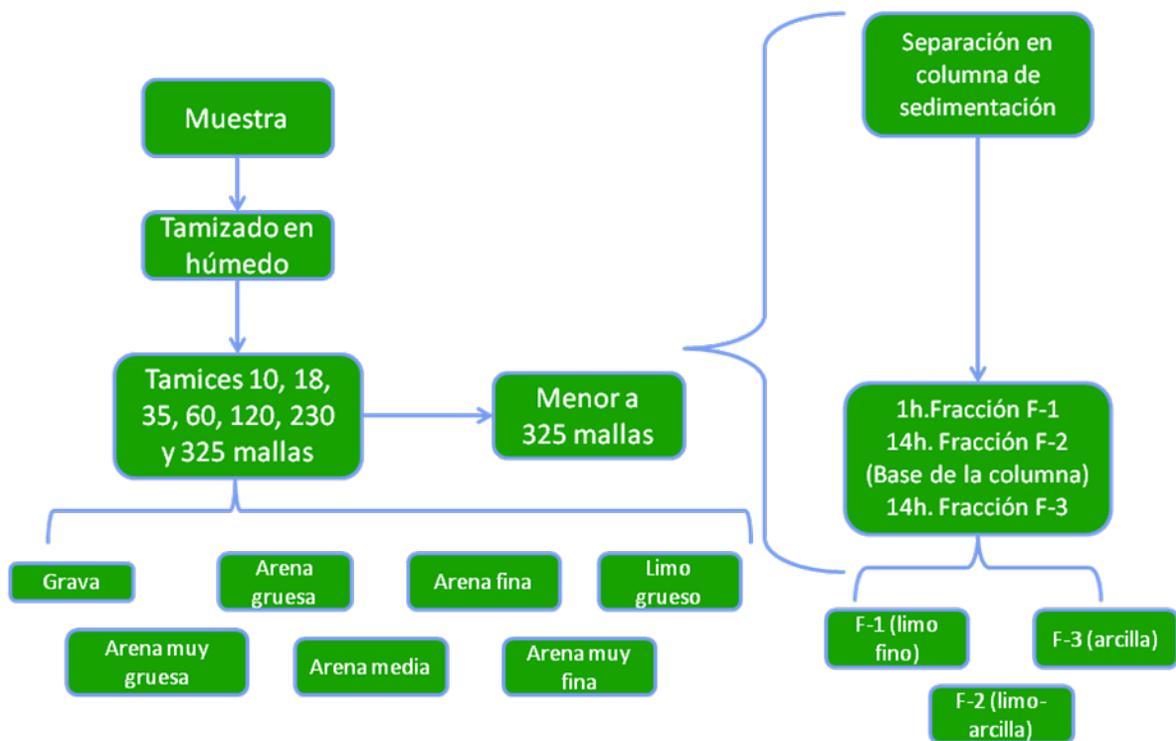


Figura 3. Separación granulométrica de las muestras

Para la extracción del fósforo fueron tomados los residuos del calcinado y sometido a una digestión ácida con 50 mL de HCl 1M con agitación, durante 14 horas (Rivera, 2008); seguidamente la solución fue filtrada para obtener el extracto de HCl (Figura 5). La concentración de fósforo en el extracto fue medida siguiendo el método de Murphy y Riley 1962.

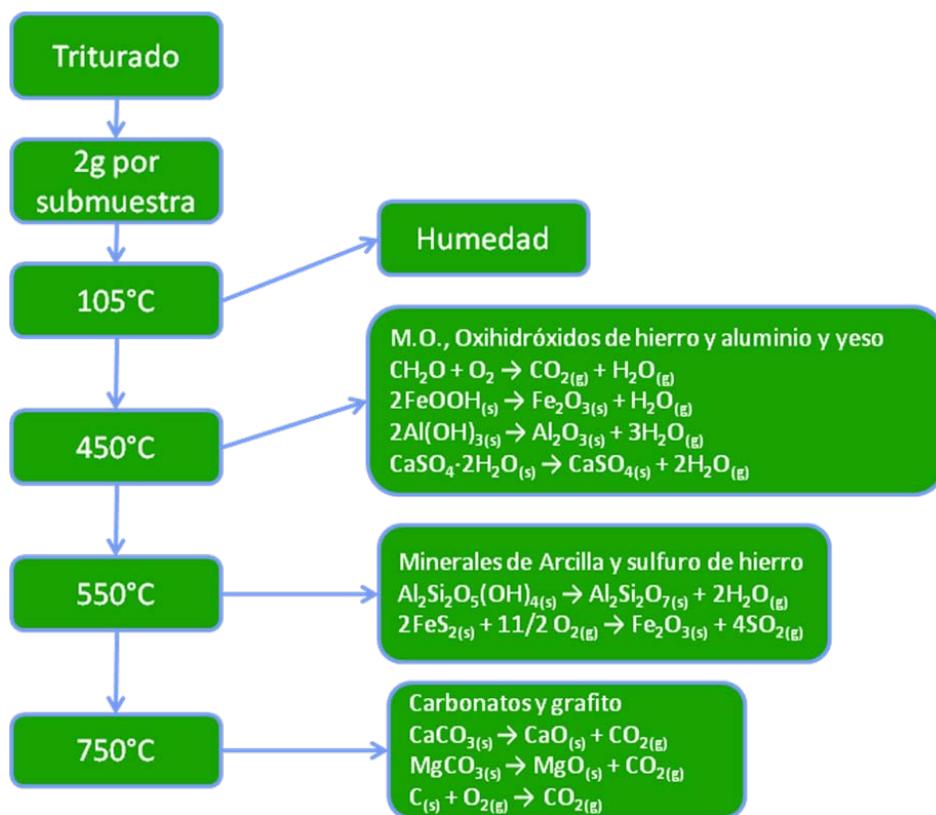


Figura 4. Análisis termogravimétrico.

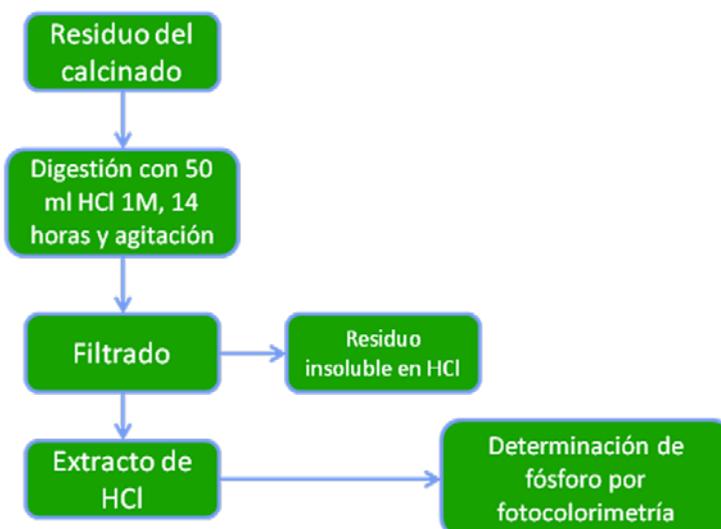


Figura 5. Tratamiento químico para extracción de fósforo total en las muestras.

## **Etapas de oficina**

Una vez obtenidos los valores de concentración de P y pérdida de volátiles a las distintas temperaturas, fueron calculados los valores totales para cada estación ponderando los datos obtenidos por fracción granulométrica con su porcentaje dentro de la muestra; seguidamente se procedió a calcular las medias, desviaciones estándar y coeficientes de variación de estos resultados para así obtener una apreciación sobre la homogeneidad espacial del P y volátiles en los sedimentos superficiales dentro del lago. Por otra parte, fueron graficadas las relaciones entre las variables estudiadas, a la vez que se elaboraron mapas de isoconcentración, todo esto con el fin de poder definir la distribución espacial del P y de las fases asociadas a las pérdidas de volátiles a las distintas temperaturas estudiadas e identificar los posibles relaciones entre el fósforo y las fases asociadas a las pérdidas durante la termogravimetría.

## **Resultados y Discusiones.**

En ésta parte son presentados los resultados obtenidos en las distintas determinaciones efectuadas durante el presente trabajo de investigación y la discusión de los mismos. Inicialmente son resaltados los datos de la distribución granulométrica, para continuar con la termogravimetría y la medición de fósforo. Seguidamente es mostrada la distribución espacial de las variables determinadas y lo que esto implica, terminando con las regresiones y extracciones con ácido nítrico, las cuales fueron efectuadas con la finalidad de corroborar la reproducibilidad de la metodología empleada y la eficiencia de la extracción con HCl 1M.

### **Distribución granulométrica de los sedimentos**

La granulometría de los sedimentos del Lago de Valencia está dominada por material de tamaño limo y arcilla, con 14 muestras con más de 90% de tamaño arcilla, 14 entre 70% y 90% de tamaño arcilla y 8 muestras entre 50% y 70%; no obstante, en las estaciones 1, 3, 14, 15 y 25 se determinó que menos del 15% del sedimento es de tamaño arcilla; en las estaciones 15 y 25 fue obtenido una cantidad de material <325 mallas inferior a 5 g , por lo cual no fue separada la fracción tamaño arcilla. Al considerar la fracción lodo, suma de limos y arcillas, es encontrado que 37 de los 41 puntos de muestreo contienen más de 70% de material tamaño lodo.

Así, es posible separar los sedimentos del lago en 5 grupos, según su contenido de material tamaño arcilla. Es identificado un primer grupo con más de 90% de material tamaño arcilla (Figura 6, LVM12), que incluye las estaciones 11 a 13, 21 a 24, 28 a 33 y 38, con profundidades mayores a 23 metros, salvo la 29 y 33 las cuales están a 12 y 15 metros de profundidad respectivamente. Un segundo grupo que presenta entre 90% y 70% de tamaño arcilla (Figura 6, LVM6) , correspondiente a las estaciones 6 a 10, 16, 18 a 20, 26, 27, 34 y 40, con profundidades que van desde los 9,5 m hasta 40 m. El tercer grupo está constituido por las estaciones 2, 4, 5, 17, 36, 37, 39 y 41; las cuales contienen

entre 50 y 70% de material tamaño arcilla (Figura 6, LVM7); el cuarto grupo lo constituyen las estaciones 1, 3, y 14, presentando entre 5% y 15% de sedimento tamaño arcilla (Figura 6, LVM1), y por último las estaciones 15 y 25 de granulometría gruesa, donde las arenas y las gravas comprenden más del 80% del total del sedimento, siendo imposible obtener el material tamaño arcilla debido a su poca abundancia (<5%), estando a profundidades de 3,5 y 5 metros.

La Figura 7 muestra la profundidad y el porcentaje de sedimento tamaño arcilla por estación. Obsérvese que es evidente la relación que guardan entre ellos, notándose que el comportamiento de ambos sigue la misma tendencia con los picos de acumulación de material tamaño arcilla en las estaciones con los picos de máxima profundidad, mientras que la fracción limo pareciera no mostrar ningún patrón (Figura 8). A su vez, en la Figura 9 se muestra el porcentaje de arenas y la profundidad por estación, mostrando una tendencia con los mayores porcentajes de arenas en las estaciones que tienen las menores profundidades. Este comportamiento es resultado del comportamiento hidrodinámico de las partículas en función a su tamaño, donde las partículas de menor tamaño se acumulan en las zonas de menor energía, comúnmente asociadas a mayores profundidades. Por otra parte los materiales de mayor tamaño, como las arenas, son acumulados preferentemente en zonas de alta energía, relacionadas a profundidades someras (Folk, 1980; Boggs, 1995).

Por otra parte, al ser analizada la distribución espacial de la fracción arcilla dentro del Lago de Valencia, se observa como existe un fraccionamiento de esta, donde a pesar de estar ampliamente distribuida en todo el lago, va aumentando su concentración hacia el centro (Figura 10). Al contrario de la fracción arcilla, la fracción limo presenta un comportamiento difuso, con zonas puntuales de concentración hacia la periferia del lago (Figura 11).

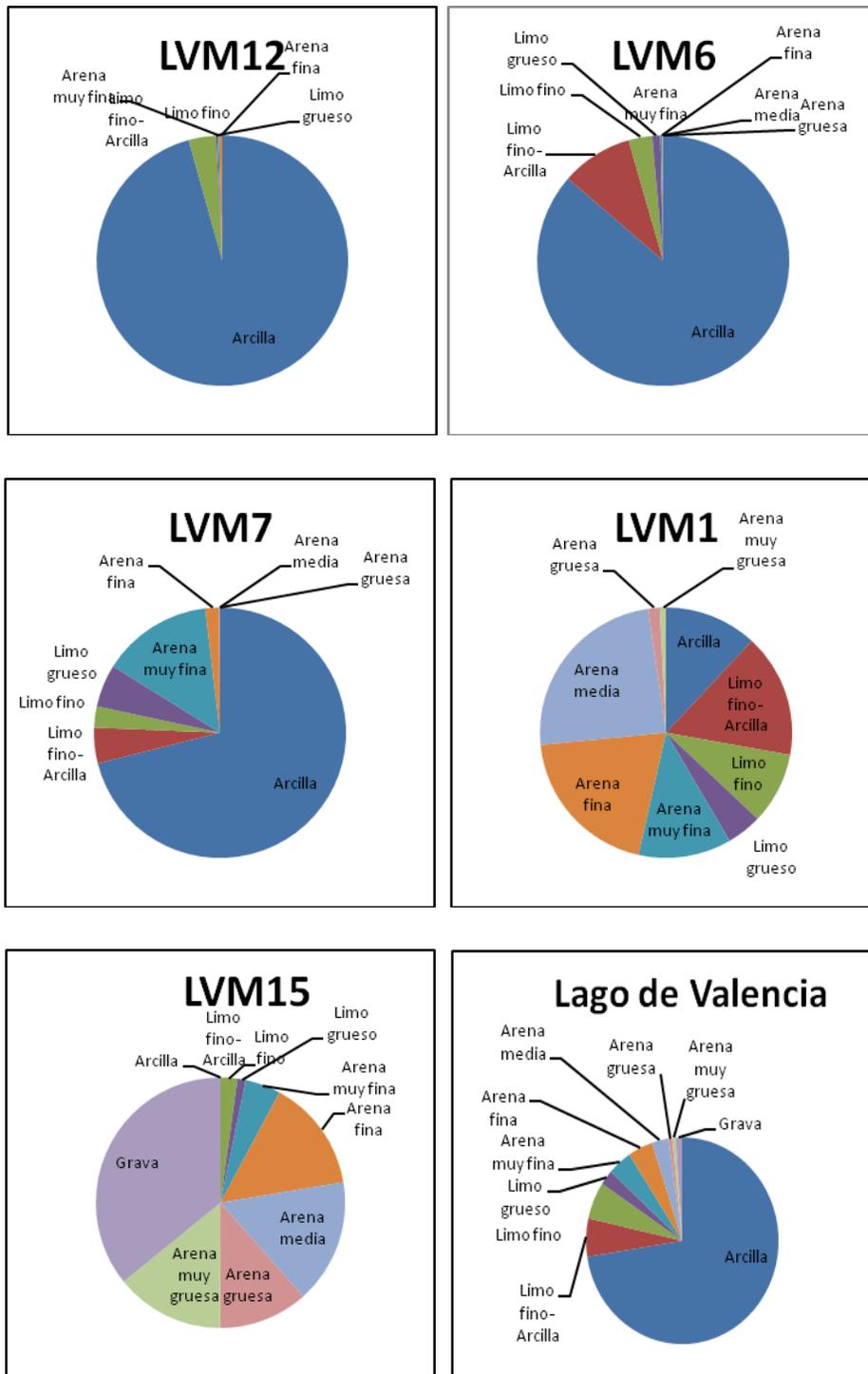


Figura 6. Las 5 principales distribuciones granulométricas encontradas en los sedimentos del Lago de Valencia y la distribución promedio del lago.

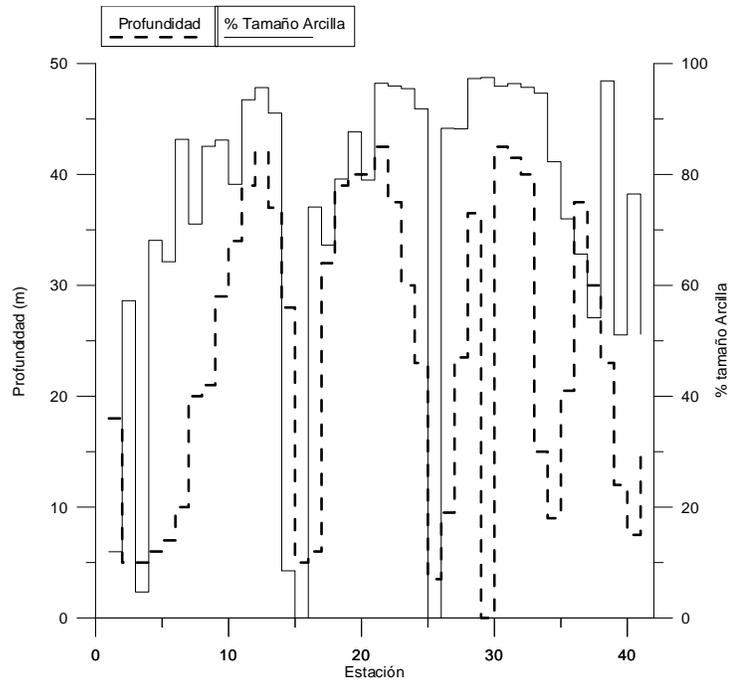


Figura 7. Profundidad y % de material tamaño arcilla

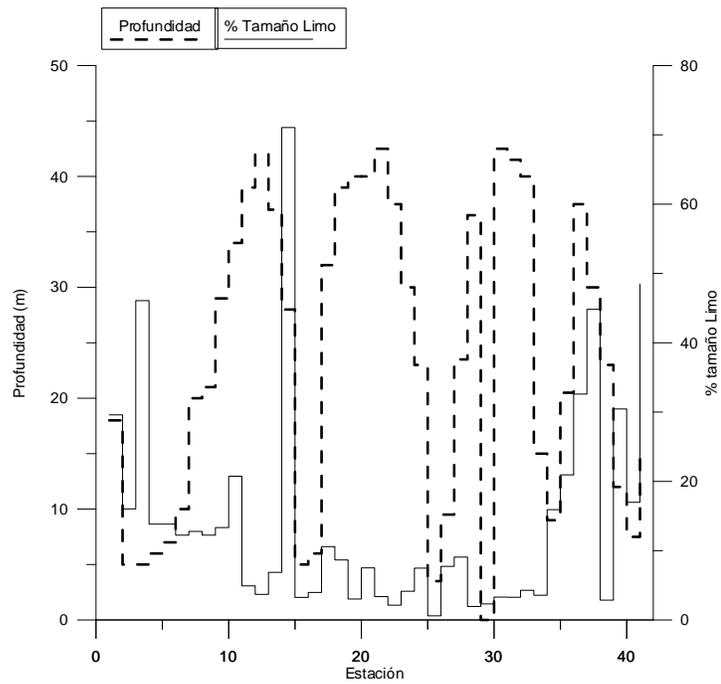


Figura 8. Profundidad y % de material tamaño limo

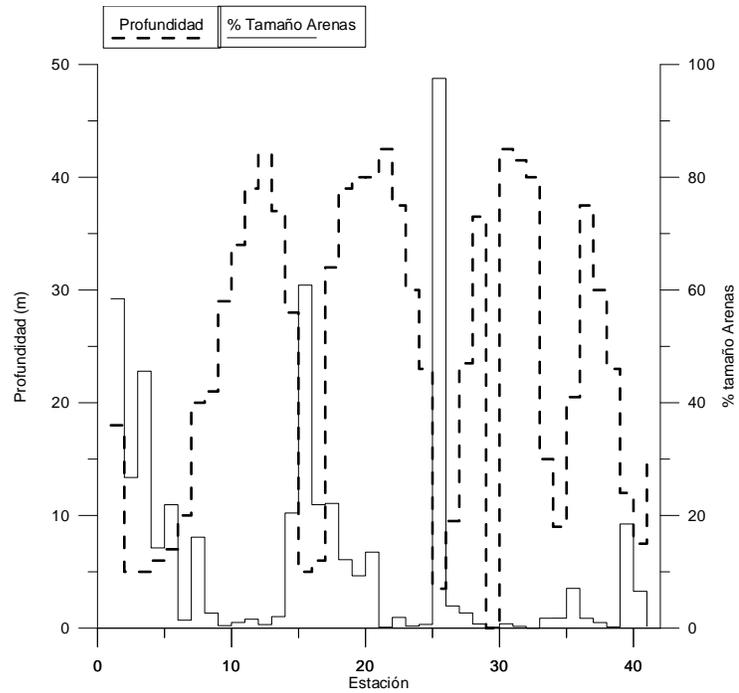


Figura 9. Profundidad y % de material tamaño arena

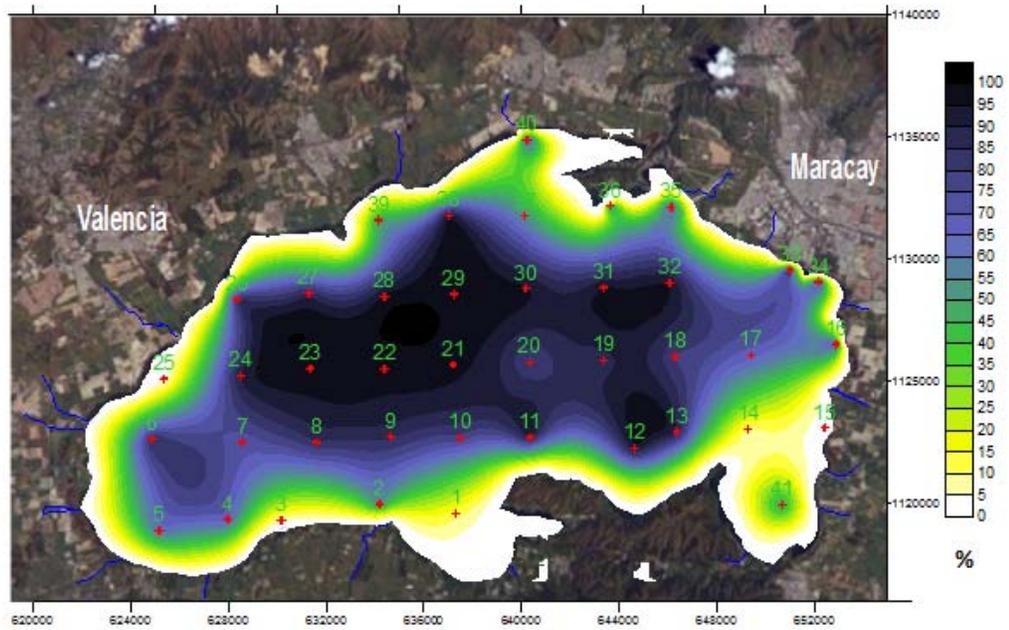


Figura 10. Mapa de distribución de sedimento fracción arcilla

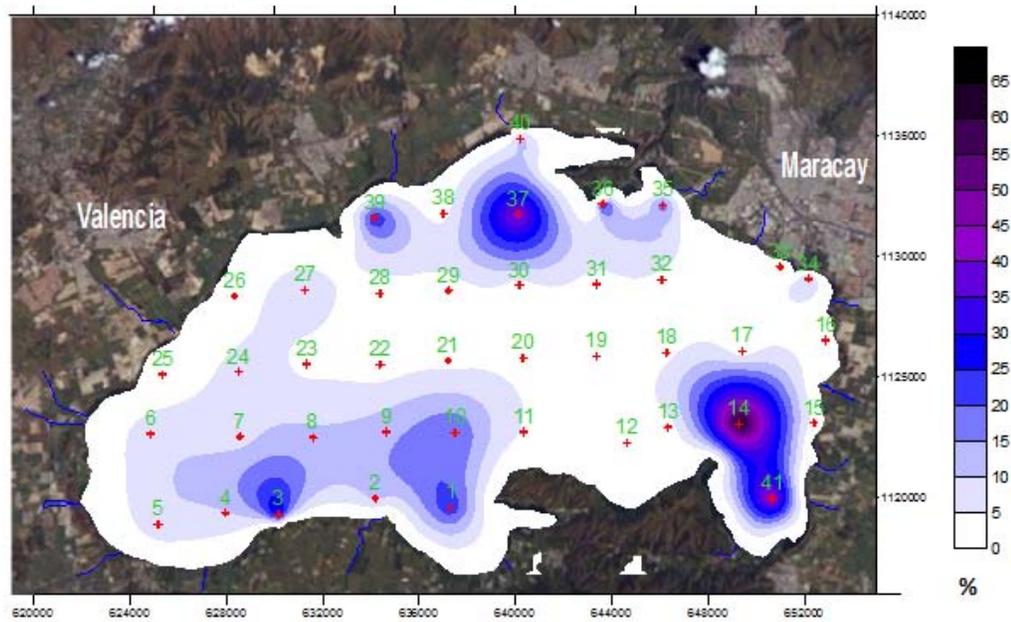


Figura 11. Mapa de distribución de sedimento fracción limo

A partir de la información obtenida es posible afirmar que los sedimentos con un porcentaje de material tamaño arcilla mayor a 50% son los que reflejan la granulometría predominante en el Lago de Valencia, a la vez que los grupos 4 y 5 indican la granulometría encontrada en la costa del mismo, representando una minoría del total del lago. Estos resultados son diferentes a los obtenidos por Mogollón et al.(1996), quienes reportan una distribución granulométrica en los sedimentos del lago basada en 5 muestras, ubicadas en una transecta N-S. Esta distribución presenta porcentajes de lodo, limo grueso y arenas finas parecidos, donde ninguna de estas fracciones sobrepasa el 40%; dicha distribución no guarda relación con la reportada en los sedimentos de los ríos que desembocan en el lago. Las diferencias entre la granulometría reportada por Mogollón et al.(1996) y la hallada en el presente trabajo probablemente es producto de las diferencias en la metodología empleada en el tamizado, la granulometría fue determinada solo en 5 muestras y en seco, mientras que en el presente trabajo se realizó en todas las 41 muestras. El tamizado en seco, es mucho más rápido que el tamizado húmedo, pero da una separación menos eficiente y fiable.

De esta forma es determinada una granulometría promedio de los sedimentos del Lago de Valencia, donde se puede afirmar que son típicamente arcillosos, con 82% de arcillas, 12% de limos y 6,1% de arenas (Figura 6, Lago de Valencia).

### **Análisis termogravimétrico**

Como es reportado en la literatura, la pérdida a 450°C es producto de la combustión de la materia orgánica, la deshidratación de yeso y de oxihidróxidos de hierro y aluminio (Skoog, 2001; López et al., 2006). Para la zona de estudio fueron determinados valores de hasta 31% en muestra total. Graficando la pérdida a 450°C por estación y comparándola con la profundidad a la que fue tomada (Figura 12), es posible observar como ésta pérdida se halla fuertemente relacionada a la profundidad de la estación, dando que los mayores porcentajes de pérdida a 450°C se encuentran a mayores profundidades. Por otra parte, la pérdida a 450°C muestra un comportamiento similar al porcentaje de fracción arcilla, como es posible observar al comparar los mapas de distribución espacial de la fracción arcilla (Figura 10) y de la pérdida a 450°C (Figura 13).

Este comportamiento de la pérdida a 450°C concuerda con la tendencia esperada para acumulación de materia orgánica y oxihidróxidos de hierro y aluminio; concentrándose en las zonas de menor energía asociadas a las mayores profundidades, siguiendo este mismo razonamiento es de esperarse que algunas de las mayores acumulaciones se encuentren cercanas a las estaciones 12, 20 y 32, como efectivamente ocurre, las cuales se encuentran a profundidades mayores a 40 m y alejadas de las desembocaduras de los principales drenajes, propiciando condiciones de baja energía junto a un menor aporte de sedimentos tipo arenas. De igual manera, los menores porcentajes de pérdida a 450°C están en las estaciones 15 y 25, las cuales presentan el mayor porcentaje de arenas y gravas, reflejando condiciones de muy alta energía que impiden la depositación de oxihidróxidos de hierro y aluminio y la acumulación y preservación de materia orgánica.

A su vez, al observar las Figuras 14 y 15, donde se representa la distribución espacial y el porcentaje de pérdida a 450°C por estación para las fracciones arcilla y limo, es notado que los patrones presentados por ambas fracciones son muy similares al mostrado por los valores de muestras total, por lo que se deduce que no existe ninguna diferencia en cuanto a las interpretaciones logradas a partir de los datos de muestra total y los realizados a partir de los datos de las fracciones finas para la pérdida a 450°C.

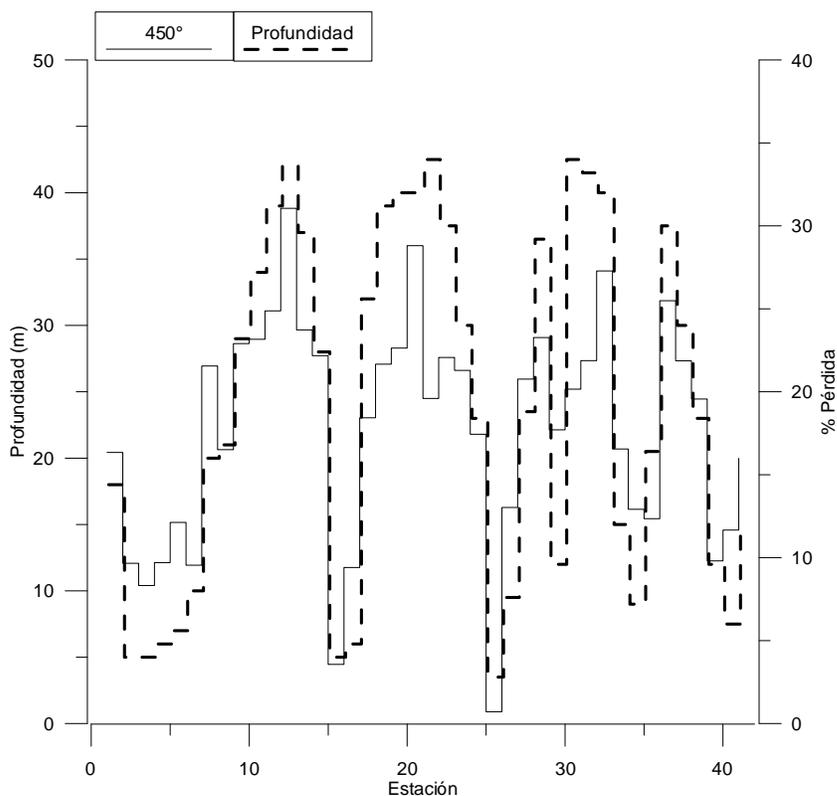


Figura 12. Profundidad y % de pérdida a 450°C por estación

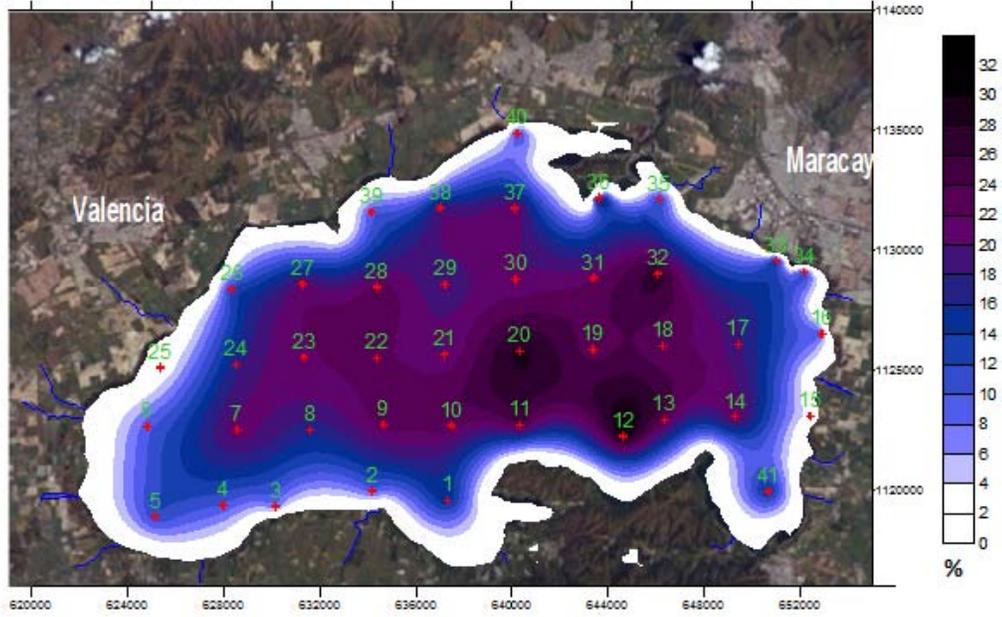


Figura 13. Mapa de distribución de pérdida a 450°C

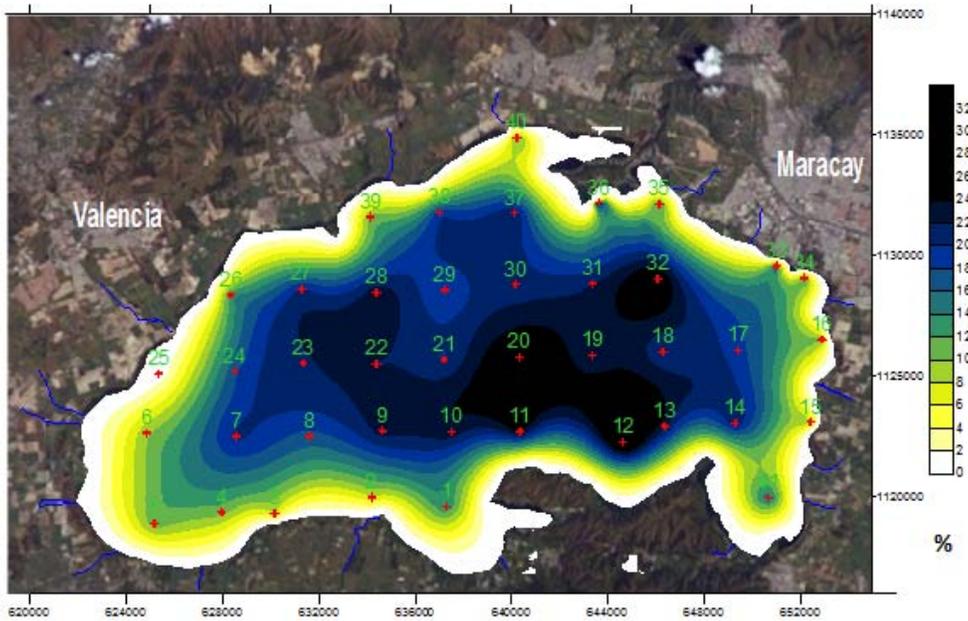


Figura 14. Mapa de distribución de Pérdida a 450°C en fracción arcilla

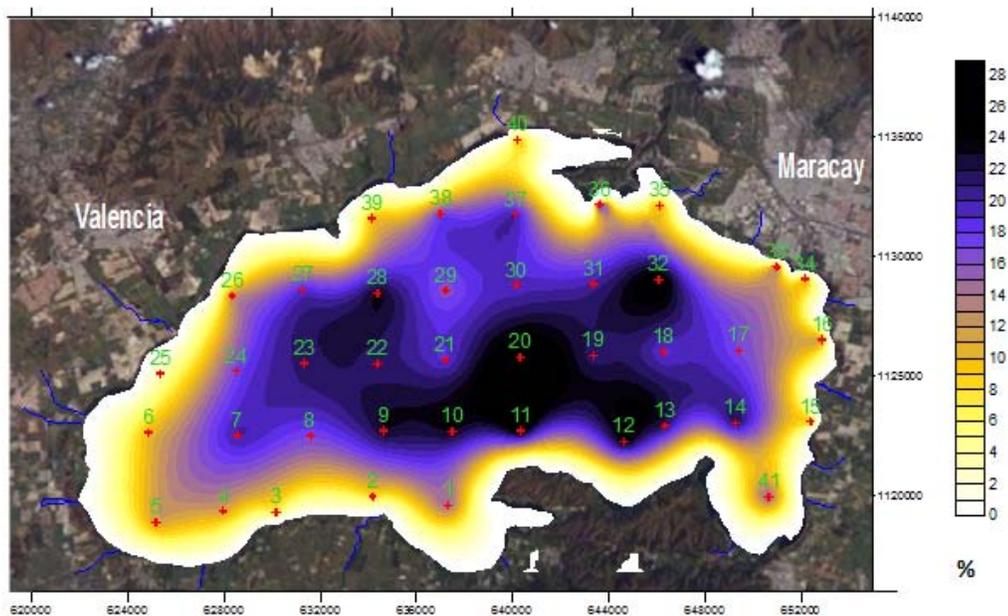


Figura 15. Mapa de distribución de Pérdida a 450°C en fracción limo

La pérdida a 550°C es debida principalmente a la pérdida de agua estructural de los minerales de arcilla y de la descomposición de sulfuros de hierro (Gibbs, 2001; Awaja y Bhargava, 2005). En este estudio se obtuvieron valores de menos de 1% hasta un máximo de 4%. Al comparar los valores de pérdida a 550°C con la profundidad de la estación (Figura 16), es notado que algunos de los mayores valores registrados están en sedimentos ubicados a profundidades menores a 20 metros y otros valores superiores a 3%, están ubicados a profundidades mayores a 30 metros, implicando que no existe una relación directa con la profundidad. Por otra parte, al examinar el mapa de distribución espacial en el lago (Figura 17), es notado que los valores más altos están hacia la periferia y coincidiendo con zonas donde desembocan importantes cursos de agua, lo cual puede estar indicando que el aporte de minerales de arcilla proviene de los ríos que desembocan en el lago a la vez que estos tienden a sedimentar a menos de 4 Km de la fuente.

Por otra parte, fueron comparados los resultados de pérdida a 550°C en muestra total con los obtenidos en las fracciones arcilla y limo, lográndose identificar que, a pesar que los valores en muestra total son ligeramente mayores

a los de las fracciones por separado, la tendencia espacial para la fracción arcilla se mantiene (Figura 18). A diferencia de la distribución espacial de pérdida a 550°C en la fracción arcilla, en la fracción limo es observado un comportamiento distinto, con una tendencia muy ligera a la acumulación en el centro del lago y un punto de mayor acumulación en las cercanías de la estación 29 (Figura 19); ésta distribución no se refleja en la distribución total debido al poco porcentaje de la fracción limo en dicha estación (2%). A partir de estos resultados es posible inferir que para el fin de estimar la distribución de los minerales de arcilla y sulfuros en los sedimentos del lago es indiferente tomar la fracción arcilla de la muestra total.

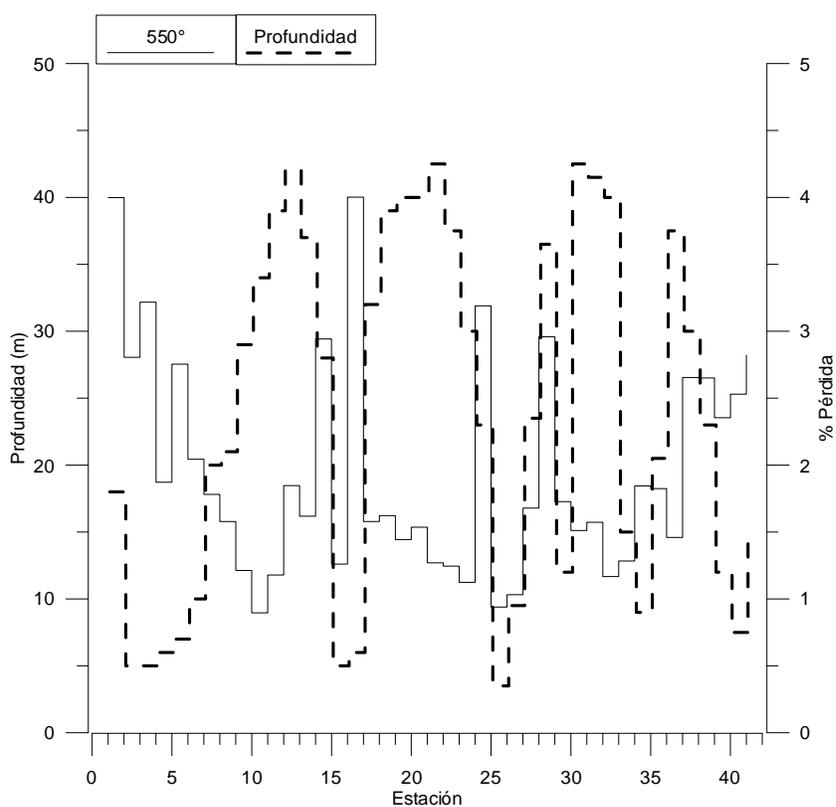


Figura 16. Profundidad y % de Pérdida a 550°C por estación

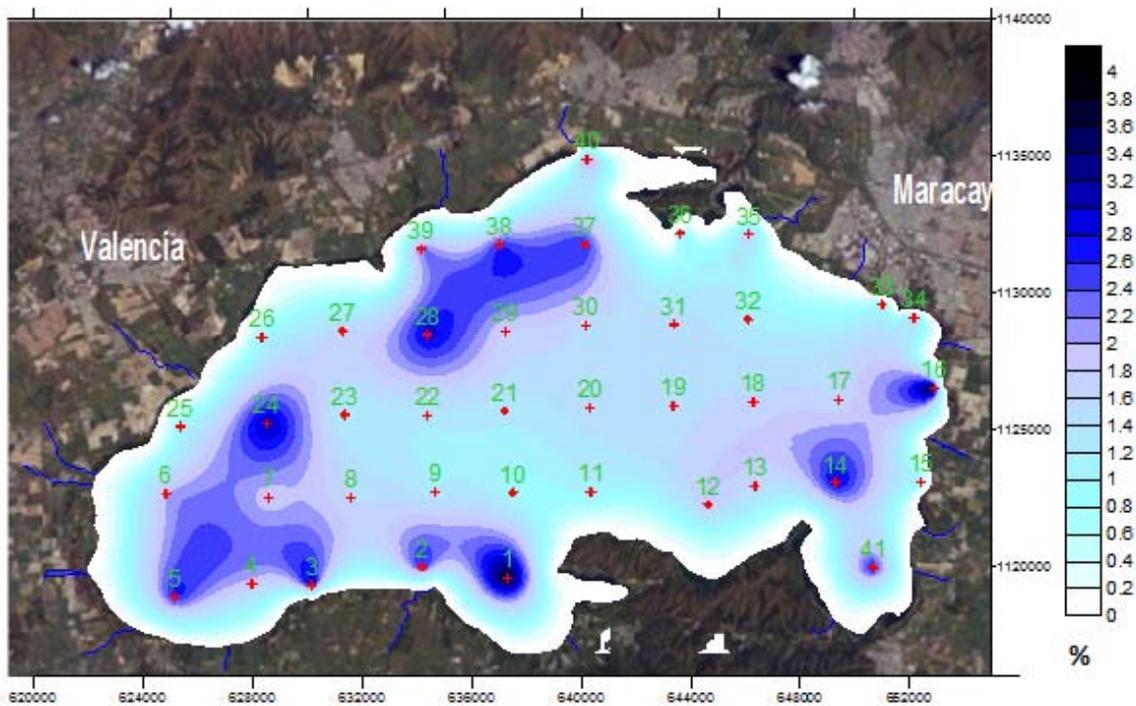


Figura 17. Mapa de distribución de Pérdida a 550°C

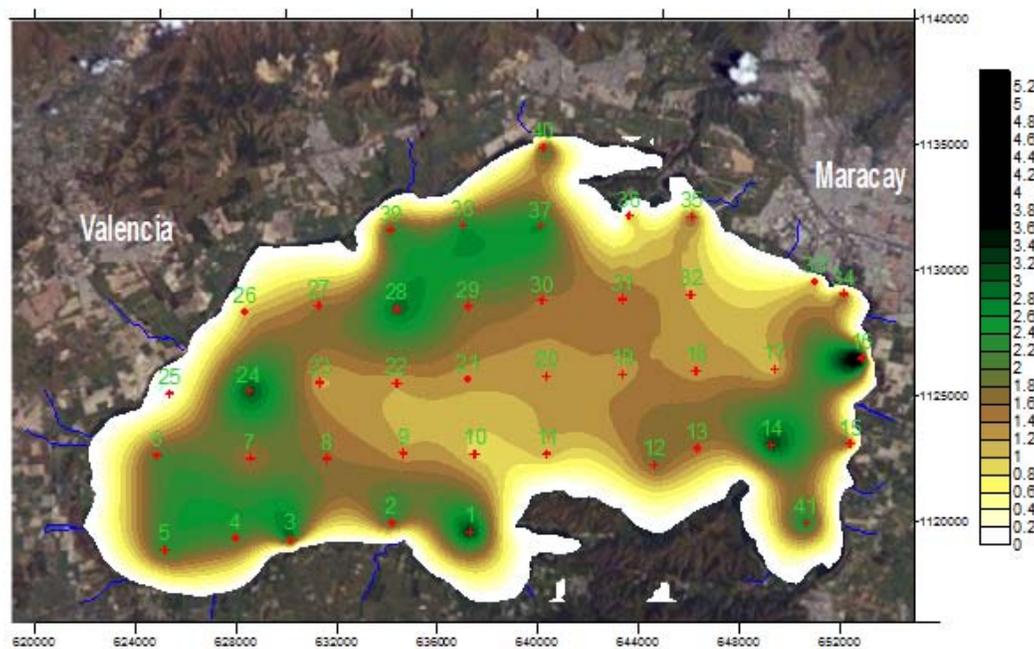


Figura 18. Mapa de distribución de Pérdida a 550°C en la fracción arcilla

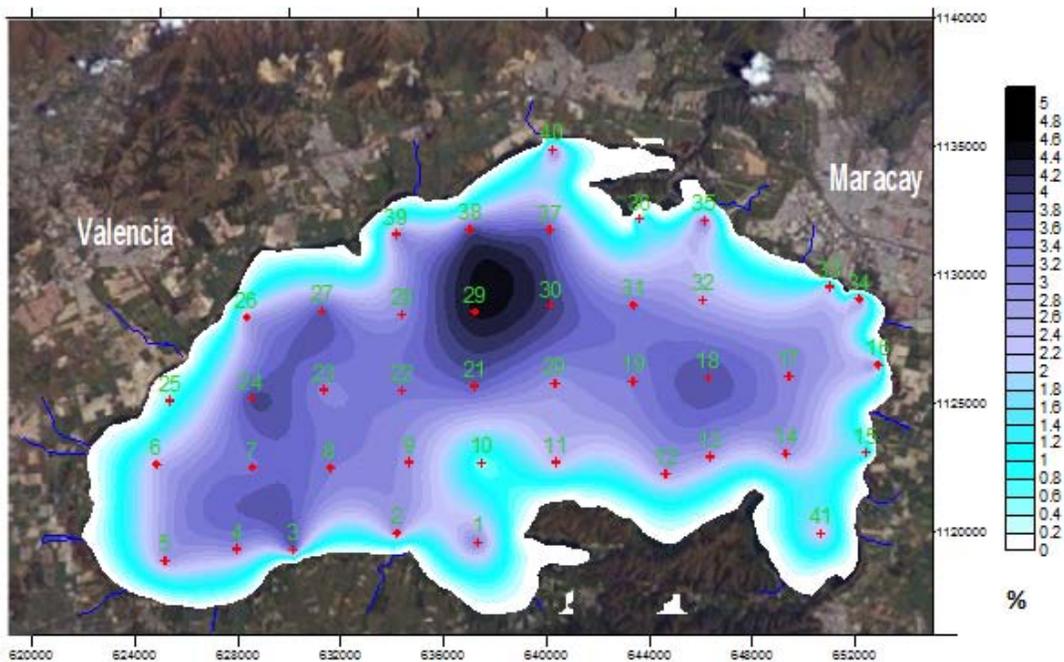


Figura 19. Mapa de distribución de Pérdida a 550°C en la fracción limo

Como ya fue referido en el marco teórico, la pérdida a 750°C refleja la proporción de carbonatos y de grafito presente en el sedimento (Gaviría et al., 2003). Dado que el Lago de Valencia se trata de un sistema calcáreo y que las descripciones de la geología regional incluyen grafito solo en algunas localidades se puede estimar que la mayor parte de la pérdida a 750°C se debe a la descomposición de carbonatos.

En los sedimentos estudiados fueron hallados porcentajes de pérdida de entre 2% y 28%, con la mayoría de los valores entre 5%-10%, independientemente de la profundidad y mostrando picos de concentración en las estaciones 4, 15, 26 y 39, las cuales presentan algunas de las menores profundidades (Figura 20), a la vez que fueron identificados restos calcáreos de organismos tipo gasterópodos.

Nótese que la distribución espacial de la pérdida a 750° en el lago (Figura 21), permite apreciar una tendencia general a la acumulación en las estaciones 4, 15, 26 y 39 desde las cuales se genera una aureola de dispersión hacia el centro del lago donde se mantiene relativamente constante, con un valor que está alrededor de 8% y con menores concentraciones hacia las orillas.

A su vez al comparar los resultados de distribución de pérdida a 750°C junto a la profundidad en cada estación para la muestra total y para las fracciones arcilla (Figura 23) y limo (Figura 24), es notado como estas presentan el mismo patrón, con picos en estaciones de poca profundidad en la columna de agua, teniendo que la única diferencia radica en las estaciones 15 y 25, en las cuales no se separó la fracción menor a 325 mallas (44 micrómetros) por la poca cantidad de material hallado y no fue realizado el análisis para tamaño arcilla, por lo cual no fueron determinados los porcentajes de pérdida.

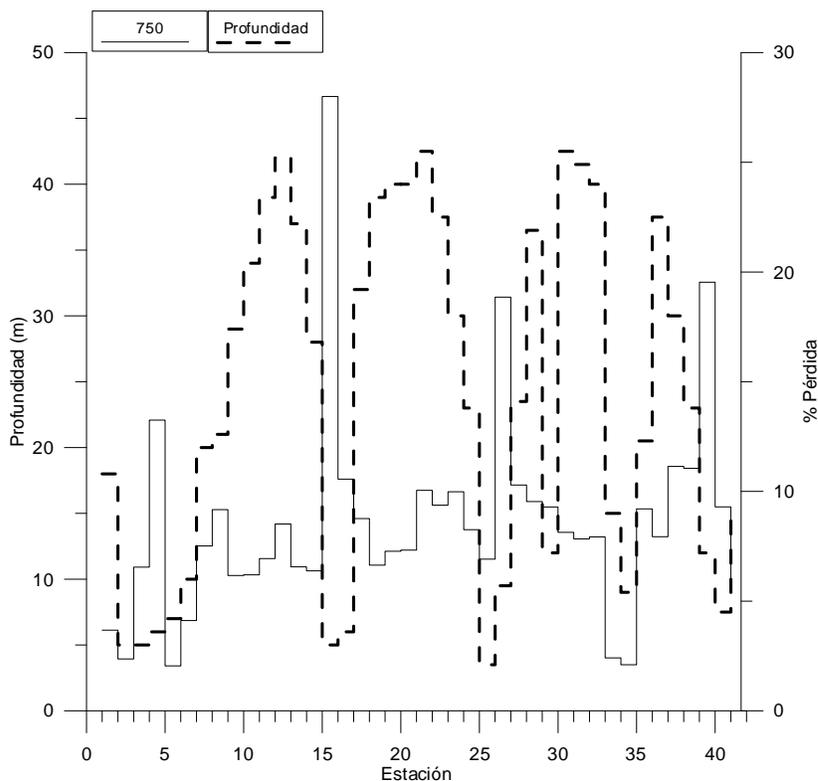


Figura 20. Profundidad y % de Pérdida a 750°C por estación

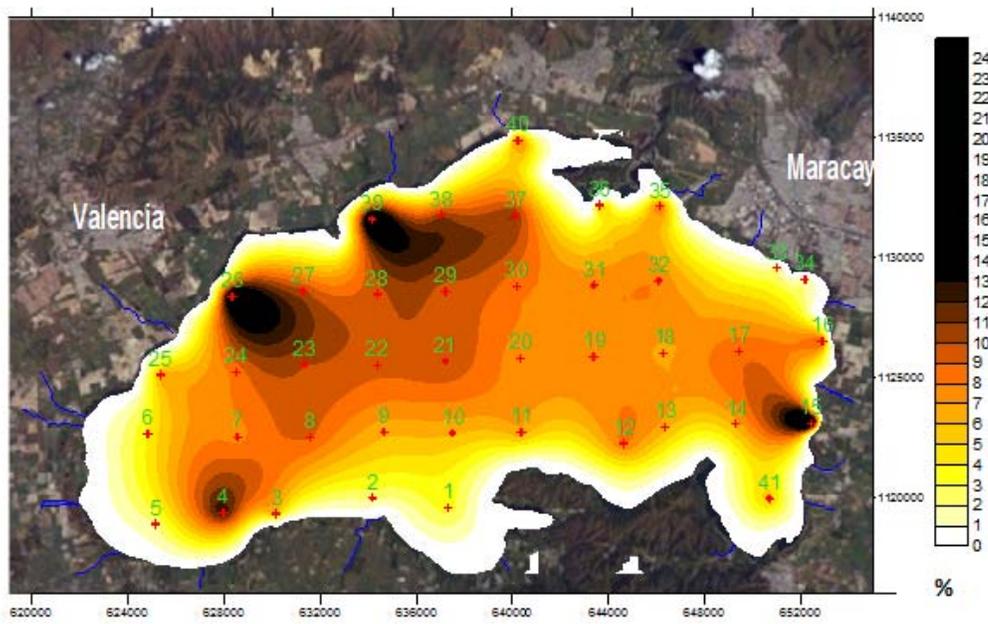


Figura 21. Mapa de distribución de Pérdida a 750°C

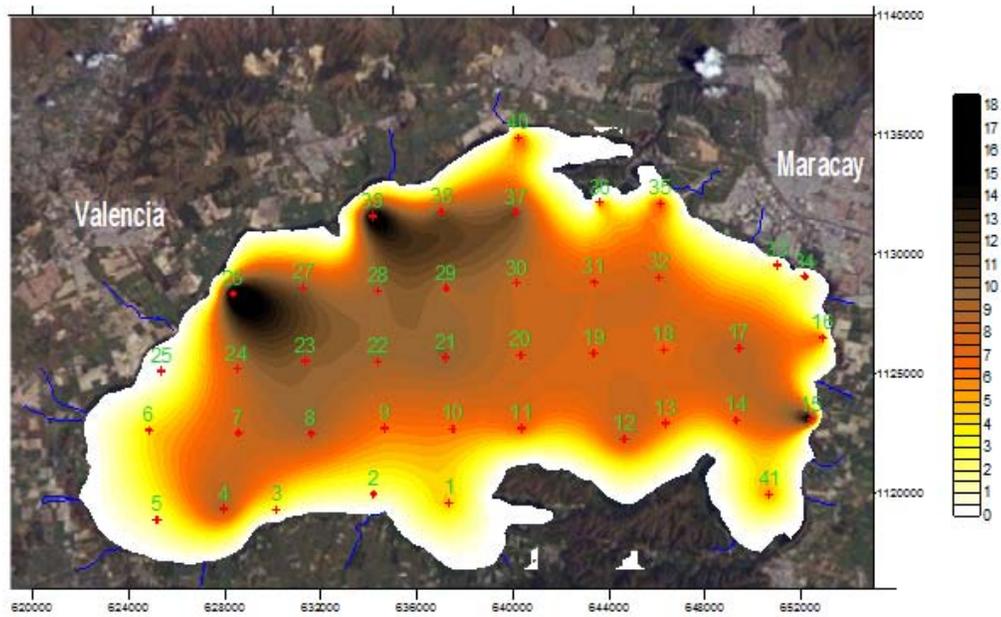


Figura 22. Mapa de distribución de Pérdida a 750°C fracción arcilla

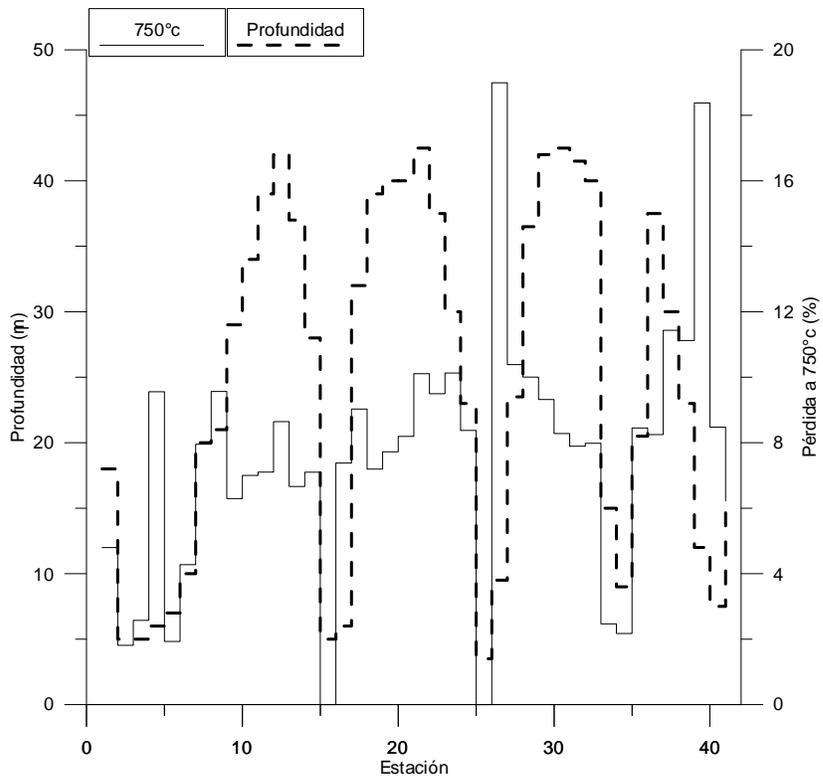


Figura 23. Profundidad y % de Pérdida a 750°C por estación en fracción arcilla

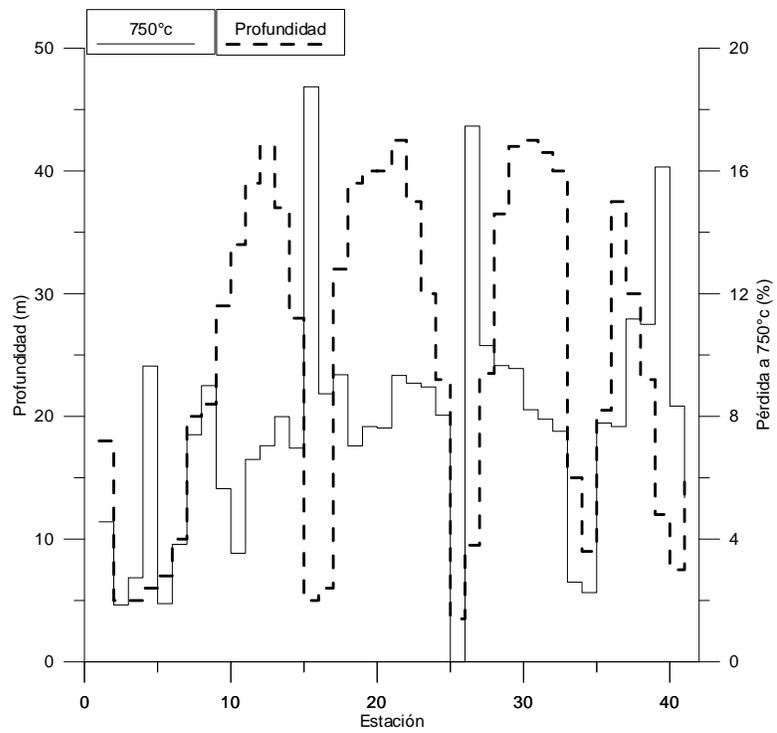


Figura 24. Profundidad y % de Pérdida a 750°C por estación en fracción limo

Todo lo anterior puede estar indicando que la distribución de los carbonatos en el sistema del Lago de Valencia, está siendo controlada por un proceso de dispersión desde las estaciones 4, 15, 26 y 39 hacia el centro del lago, sin descartar la posible influencia de precipitación bioquímica asociada a la actividad de los microorganismos hacia el centro del lago.

### **Análisis de fósforo**

Como parte de la etapa posterior al estudio termogravimétrico, fue realizada, junto la determinación de fósforo, la cuantificación del residuo insoluble en HCl 1M, el cual refleja el contenido de componentes inorgánicos que no pueden ser disueltos en HCl, principalmente silicatos. En las distintas estaciones de muestreo del lago se obtuvieron valores de residuo que van desde 7% en la estación con mayor contenido de carbonato, hasta 77%. Graficando los valores de porcentaje de residuo junto a la profundidad por estación es notado como la profundidad tiene cierta influencia en el contenido de residuo insoluble (Figura 25), ya que los menores porcentajes de residuo se determinaron en las estaciones que se hallaban a mayor profundidad, mientras que las de menor profundidad suelen tener los mayores porcentajes de residuo, salvo por la estación 15.

En el mapa de la distribución de residuo de HCl (Figura 26), es posible apreciar como los mayores % de residuos se ubican hacia el oeste del lago, con otro punto al sur y en menor proporción al noreste, específicamente en las estaciones 33 y 34, pero con una tendencia general a presentar mayores acumulaciones en el margen sur del lago.

En base al conocimiento de que entre los componentes típicamente presente en los sedimentos, los silicatos y óxidos cristalinos son insolubles en HCl 1M, mientras que los oxihidróxidos, los carbonatos y el yeso si pueden ser solubilizados en HCl; y considerando que la materia orgánica fue oxidada durante la etapa de termogravimetría, se puede interpretar que la distribución espacial del porcentaje de residuo insoluble en el lago, está indicando que existe una mayor depositación de sedimentos tipo silicatos y óxidos cristalinos en comparación a la

de oxihidróxidos amorfos, carbonatos y materia orgánica en el margen sur del lago; tendencia influenciada por la composición litológica dominante hacia el norte y el sur de la cuenca. Teniendo que las litologías que afloran al norte del lago presentan un mayor contenido de carbonatos que las presentes en el flanco sur (González de Juana et al., 1980).

Por otra parte, al comparar los gráficos de porcentaje de residuo junto a la profundidad para las fracciones arcilla (Figura 27) y limo (Figura 27) con el de muestra total, es posible apreciar que no existe ninguna variación considerable en cuanto a su comportamiento, manteniéndose la tendencia a presentar los menores porcentajes de residuo se encuentran en las estaciones a mayor profundidad. Así mismo, no se aprecia diferencia entre los porcentajes de residuo en muestra total y en las fracciones limo y arcilla (Tabla 1).

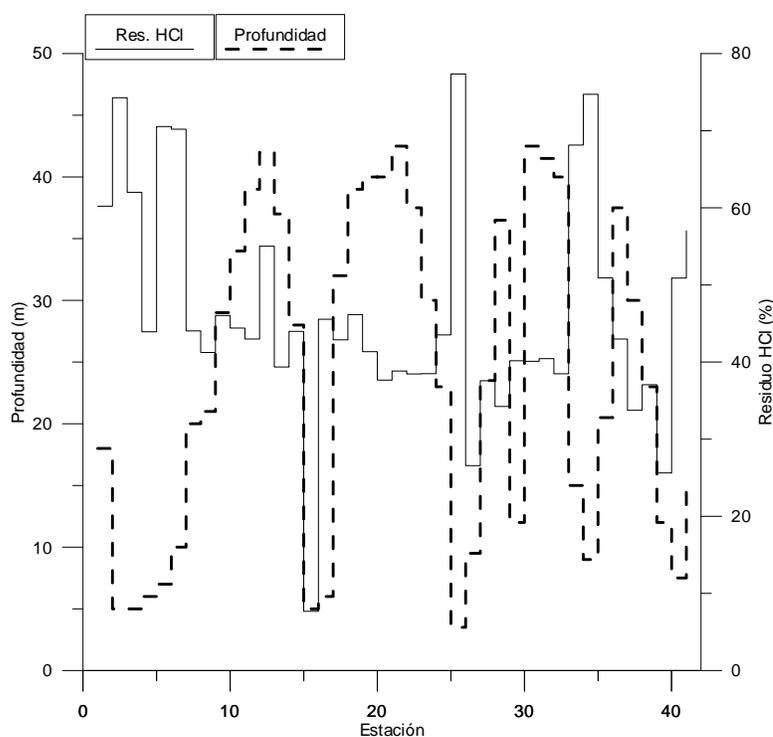


Figura 25. Profundidad y % de Residuo insoluble en HCl 1M por estación

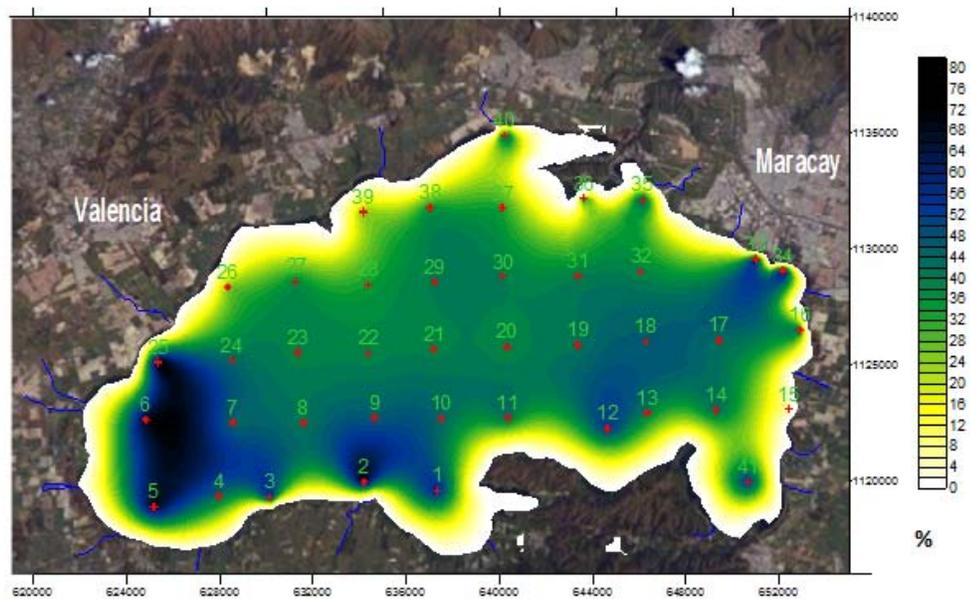


Figura 26. Mapa de distribución del Residuo insoluble en HCl 1M

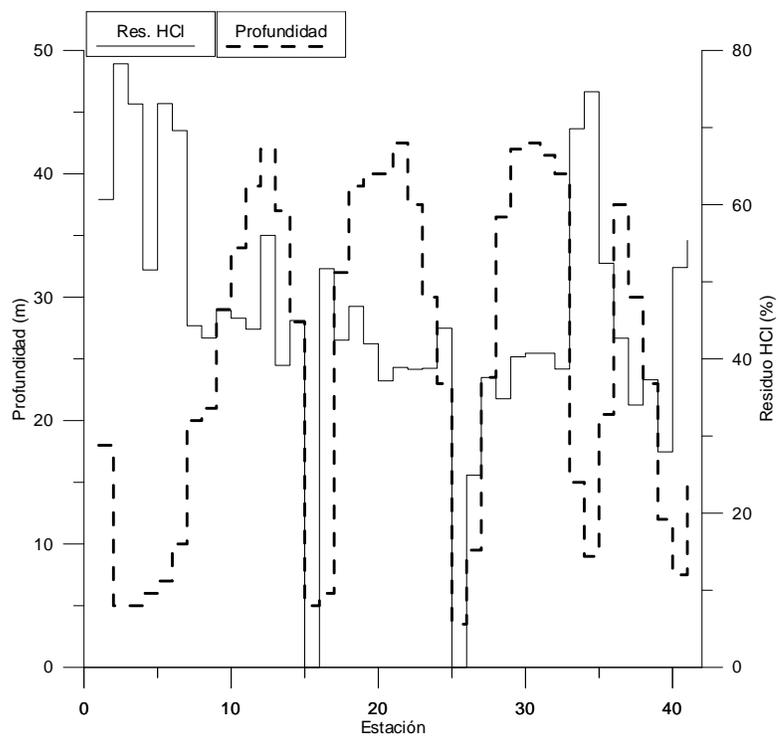


Figura 27. Profundidad y % de Residuo insoluble en HCl 1M por estación para la fracción arcilla

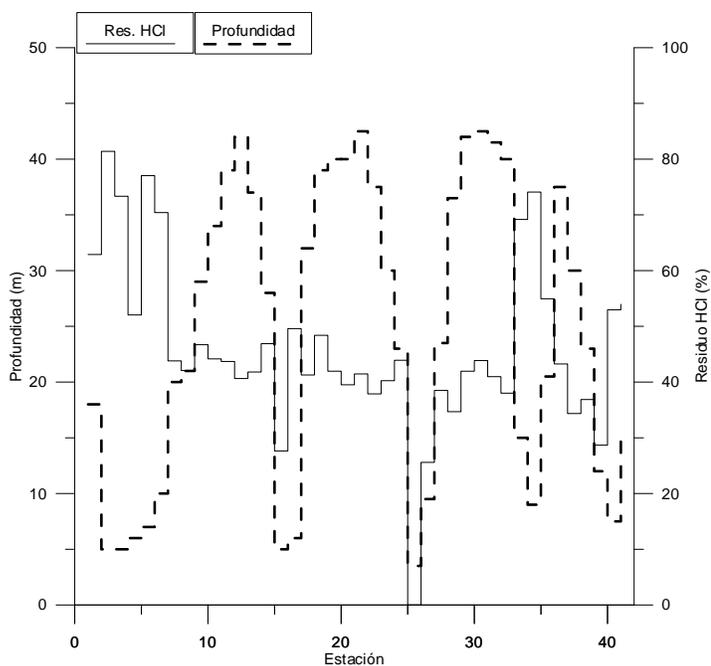


Figura 28. Profundidad y % de Residuo insoluble en HCl 1M por estación para la fracción limo

A partir de estos resultados de residuo insoluble, es identificado que en el flanco sur del lago existe una mayor depositación de sedimentos compuestos de minerales resistentes y arcillas, en relación al contenido de carbonatos y oxihidróxidos de hierro y aluminio, que si pueden ser disueltos empleando HCl 1M.

En cuanto a las concentraciones de fósforo en los sedimentos del lago, es notorio que las mayores concentraciones (3000 a 4800 ppm) están ubicadas en las estaciones 15, 16, 26, 28, 38 y 39. Dichas estaciones están cercanas a las descargas de varios ríos que reciben los efluentes de las ciudades de Valencia y Maracay, además de drenar áreas de cultivo. Las concentraciones intermedias de fósforo, de aproximadamente 2200 ppm, se localizan hacia el centro del lago (Figura 29). Comparando estos resultados con los obtenidos en otros lagos a nivel mundial, es apreciado como las concentraciones de fósforo son hasta 10 veces mayores a las concentraciones reportadas por Kaiserli et al. (2002) en los lagos Volpi (395-518 ppm) y Koronia (199-306 ppm) en Grecia, los cuales presentan poca influencia antrópica, mientras que si se compara con los valores reportados por Zhou et al. (2001) en lagos en China y en el Reino Unido se observa como las concentraciones de fósforo el Lago West y Tai (China) van desde 600 hasta 1000

ppm, todavía bastante inferiores a las encontradas en el Lago de Valencia, siendo los valores reportados para el Lago Erne (UK) más cercanos a los encontrados en el Lago de Valencia, con concentraciones de fósforo de 2400 a 4000 ppm, siendo este último lago influenciado fuertemente por efluentes domésticos mientras que los lagos West y Tai son influenciados por drenajes de zonas agrícolas.

Así, considerando que la concentración promedio de fósforo en los sedimentos es de 2400 ppm, aunado a que las mayores acumulaciones están en las cercanías de los mayores centros urbanos de la zona, permiten afirmar que el fósforo presente en los sedimentos es derivado de la actividad humana, ya sea doméstica o industrial, evidenciando contaminación por fósforo en el Lago de Valencia. Esto coincide con lo reportado por Lewis y Weibezahn(1983), donde indican que el aporte antrópico derivado de los efluentes domésticos e industriales ha elevado las concentraciones de fósforo hasta 5 veces su valor de fondo.

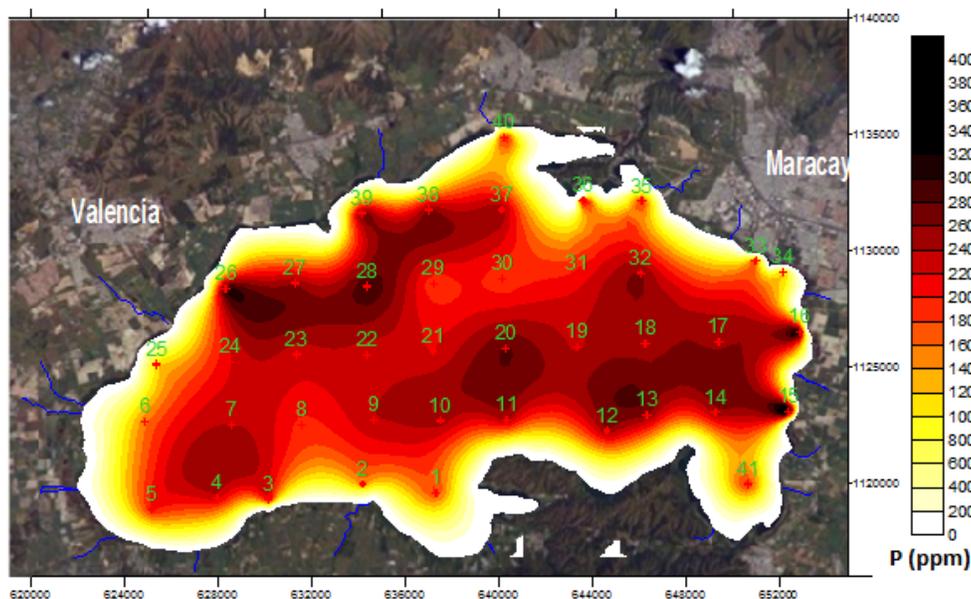


Figura 29. Mapa de distribución de concentración de fósforo

Con el propósito de visualizar la distribución de fósforo en relación con la granulometría fueron elaborados gráficos de barras de concentración de fósforo por fracción granulométrica de las muestras, donde se hallaron más de 5 fracciones (Figuras 30 y 31), teniendo así que en las muestras de las estaciones 1, 2, 3, 4, 5, 15, 35, 39 y 40 fue encontrado suficiente material de por lo menos 7 fracciones granulométricas, abarcando desde tamaño arcilla (F-3) hasta gravas; mientras que en las muestras de las estaciones 14, 16, 18, 20 y 34 fueron separadas entre 5 y 6 fracciones granulométricas donde fue determinada la concentración de fósforo. En función de estas gráficas es evidenciado como el fósforo tiende a presentar las mayores acumulaciones hacia las fracciones más gruesas, generalmente con picos de concentración en las fracciones arenas finas y arenas medias. Esta tendencia es reforzada al graficar las concentraciones de fósforo total de cada muestra junto a la profundidad en cada estación, evidenciando que los picos de concentración de fósforo en la mayoría de los casos están a bajas profundidades. Este comportamiento es completamente distinto al reportado en la mayoría de los trabajos publicados, donde se relacionan las mayores concentraciones de fósforo con las fracciones limo y arcillas debido a la acumulación en éstas de materia orgánica y oxihidróxidos de hierro y aluminio (Olli et al., 2008; Wang et al., 2009b); debido a lo cual en muchos trabajos descartan el análisis de otras fracciones granulométricas en busca de este elemento. Aun así Evans et al. (2004) reseñan que aunque lo común es hallar al fósforo concentrado en las fracciones más finas del sedimento, también es posible encontrarlo acumulado en las arenas medias e incluso en las gravas y esta acumulación refleja un alto contenido de fósforo inorgánico en los sedimentos.

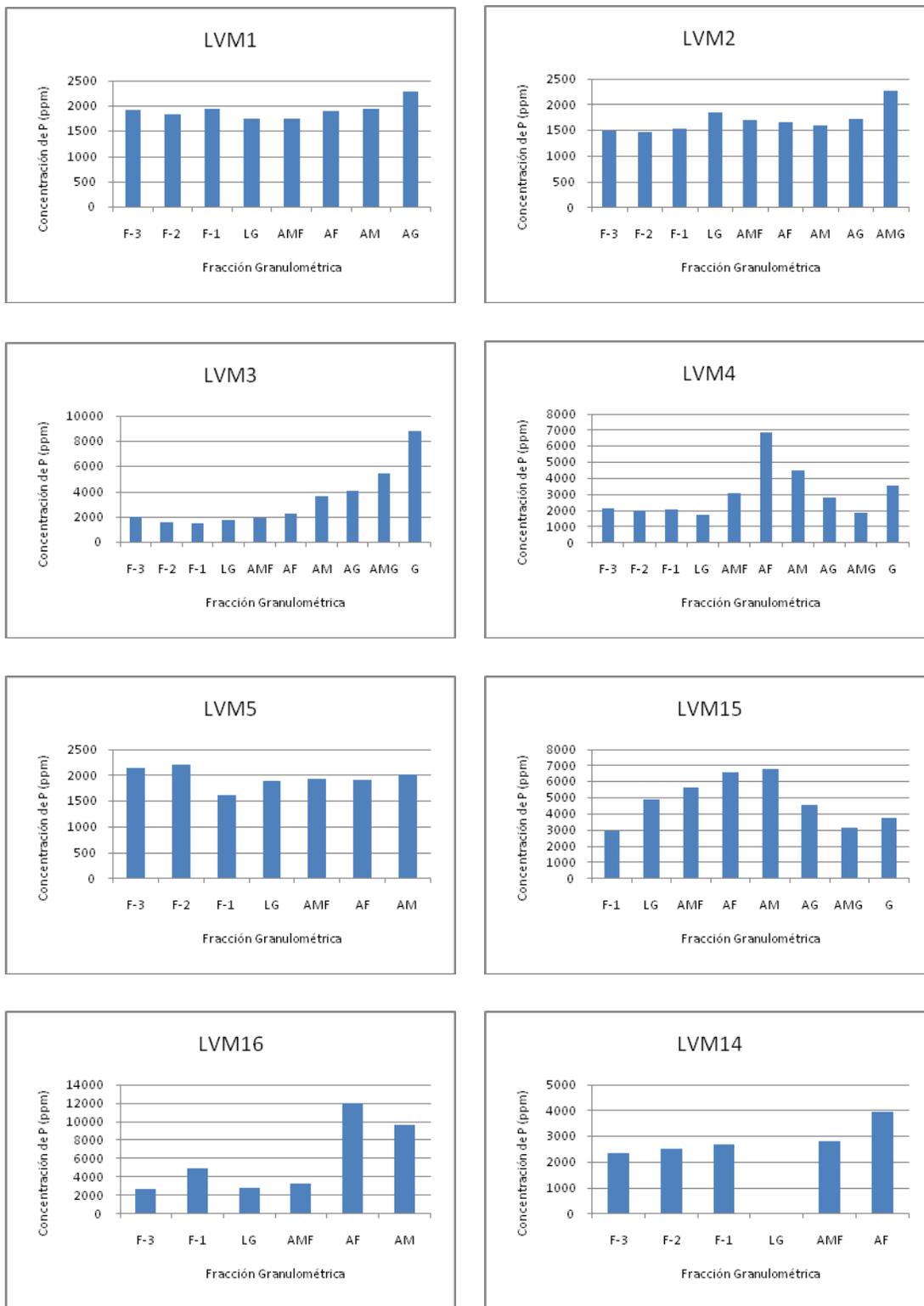


Figura 30. Concentración de fósforo por fracción granulométrica

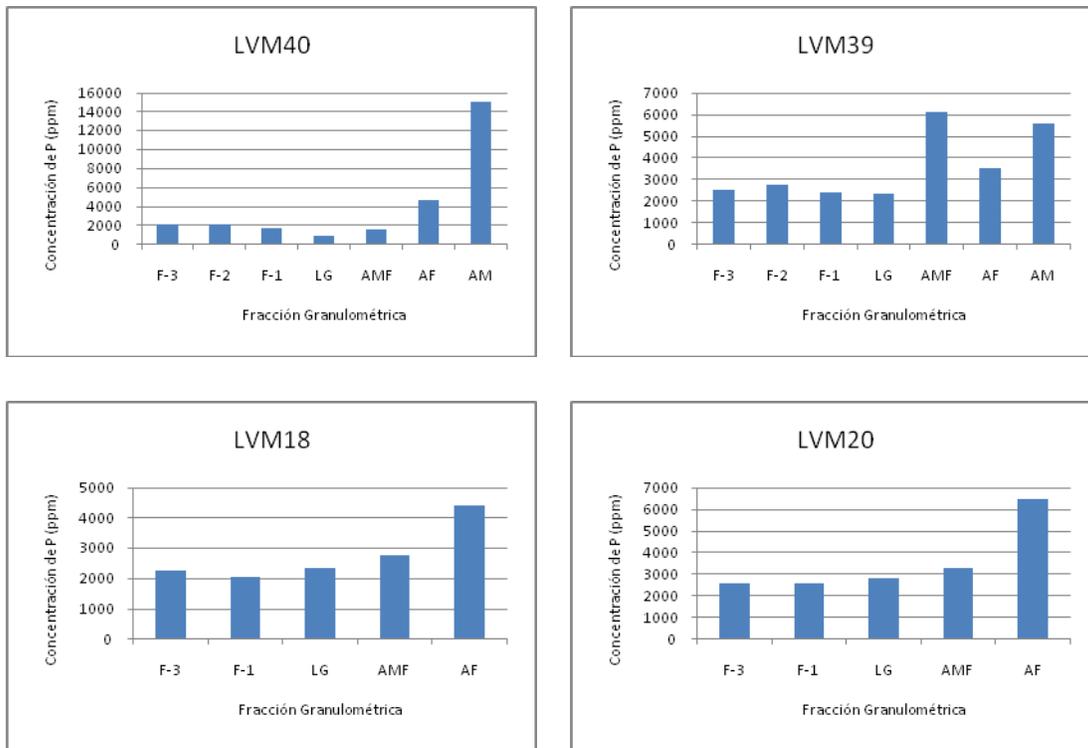


Figura 31. Concentración de fósforo por fracción granulométrica

Por su parte al realizar el gráfico de concentración de fósforo y profundidad por estación empleando la concentración sólo en las fracciones arcilla (Figura 32) y limo (Figura 33) se nota ligeramente una tendencia a aumentar el fósforo en función al aumento de profundidad, excepto por las estaciones 15, 16, 26 y 27, las cuales al ser ubicadas en el mapa, están espacialmente muy cerca de los ríos Aragua (15) y Turmero (16), provenientes de Maracay y sus adyacencias y Río Guácara (26 y 27) que llevan las aguas servidas de la población de Valencia. Esta distribución podría estar indicando una asociación entre los sedimentos tamaño arcilla, que se acumulan a mayores profundidades, y el fósforo, a la vez que refuerza la idea del aporte antrópico desde las poblaciones de Maracay y Valencia.

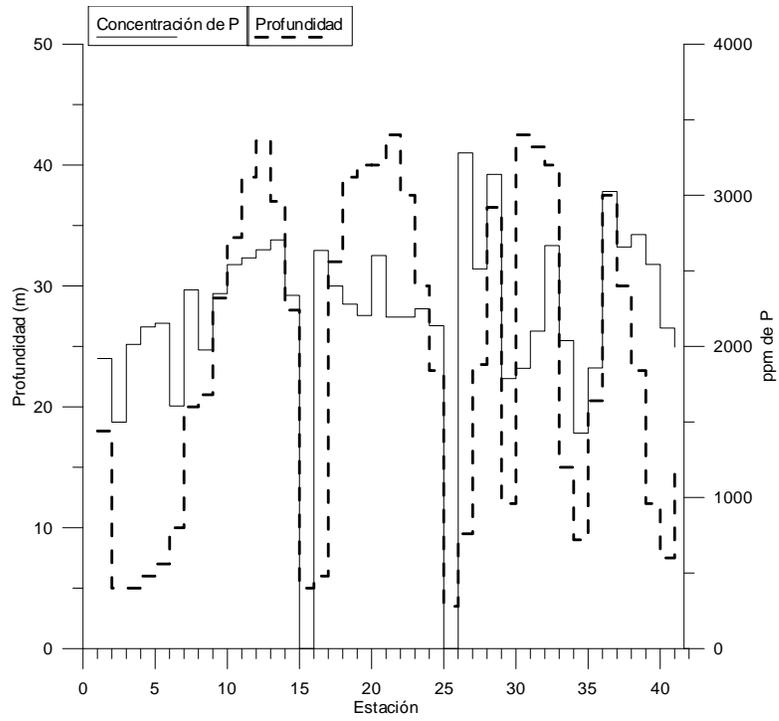


Figura 32. Profundidad y Concentración de fósforo por estación para fracción arcilla

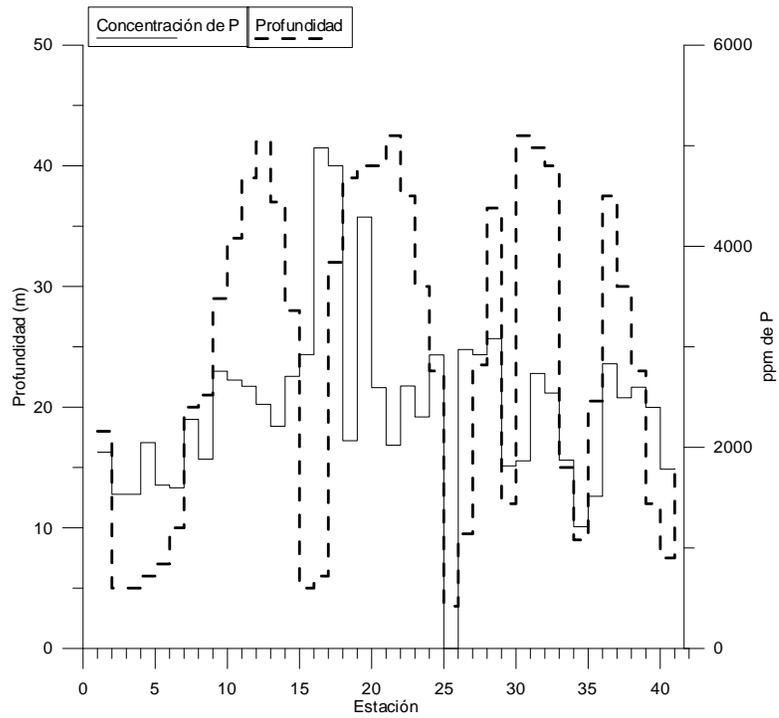


Figura 33. Profundidad y Concentración de fósforo por estación para fracción limo

Al ser elaborado el mapa de isoconcentración de fósforo de la fracción arcilla (Figura 34) es posible notar que la distribución espacial no sufre variaciones respecto a la encontrada en base a la muestra total ponderada (Figura 29). Sin embargo, en las estaciones con las mayores concentraciones de fósforo los valores encontrados en la fracción arcilla son inferiores a los de muestra total; esto se corresponde con lo representado en las Figuras 30 y 31, donde el fósforo tiende a concentrarse en mayor proporción en las fracciones gruesas; a su vez estos sedimentos gruesos presentan una gran abundancia de restos calcáreo de gasterópodos, pudiendo darse un proceso coprecipitación de carbonato y fosfato inducido por la actividad de estos organismos.

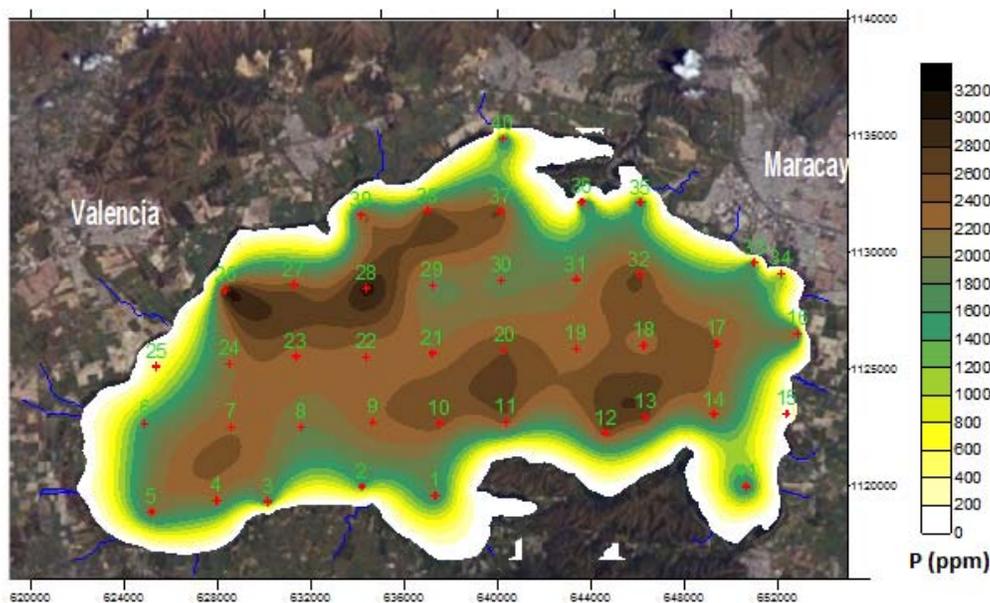


Figura 34. Mapa de distribución de concentración de fósforo en fracción arcilla

## Relaciones entre fósforo y los porcentajes de pérdida por termogravimetría

Fueron realizados gráficos de dispersión para determinar correlaciones entre los resultados termogravimétricos y las concentraciones de fósforo, de este modo, al graficar la concentración de fósforo en función de las pérdidas a 450°C, 550°C y 750°C en muestra total se aprecia una ligera tendencia, con un  $R^2$  de 0,54, a aumentar la concentración de fósforo con el aumento del porcentaje de pérdida a 750°C (Figura 37), aunado a esto, observando los mapas de distribución de fósforo (Figura 29) y pérdida a 750°C (Figura 21) en el lago es evidente la similitud entre la distribución de ambas variables, donde las estaciones con las mayores concentraciones de fósforo presentan, a su vez, los mayores porcentajes de pérdida a 750°C. Este comportamiento puede estar indicando un proceso de coprecipitación de fosfatos al momento de ocurrir la precipitación de carbonatos (Kleiner, 1988). Por otra parte, es posible que ésta coprecipitación pueda estar siendo influenciada por la acción de organismos, los cuales toman carbonato, fósforo y calcio del agua para formar sus esqueletos, teniendo que este proceso es favorecido bajo ambientes con altas concentraciones de calcio y fósforo, aunado a condiciones óxicas. Esto apoya la tendencia a presentar altas concentraciones de fósforo en los sedimentos con mayores % de carbonatos (Barata et al., 2008).

Por otra parte, descartando los puntos con pérdidas a 750°C superiores al 10% y las estaciones 3, 16 y 40 por su elevada relación fósforo/pérdida 450°C y fósforo/pérdida a 750°C y graficando los valores del análisis termogravimétrico en función de la concentración de fósforo, es obtenida una correlación con un  $R^2$  de 0,71 entre el fósforo y la pérdida a 450°C, indicando una asociación entre el fósforo y la materia orgánica y los oxihidróxidos de hierro y aluminio (Figura 39), condición que explica el comportamiento del elemento en la figura 29 debido a que las fracciones finas a las cuales se encuentra asociado parte del fósforo en el sistema, tienden a acumularse en zonas de mayor profundidad.

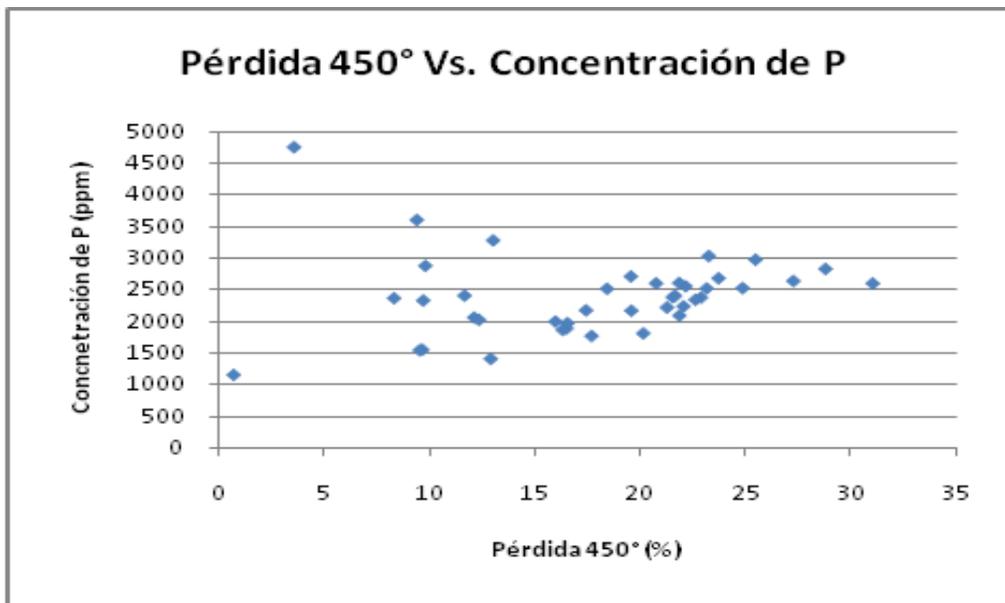


Figura 35. Relación Pérdida a 450°C en función de concentración de P

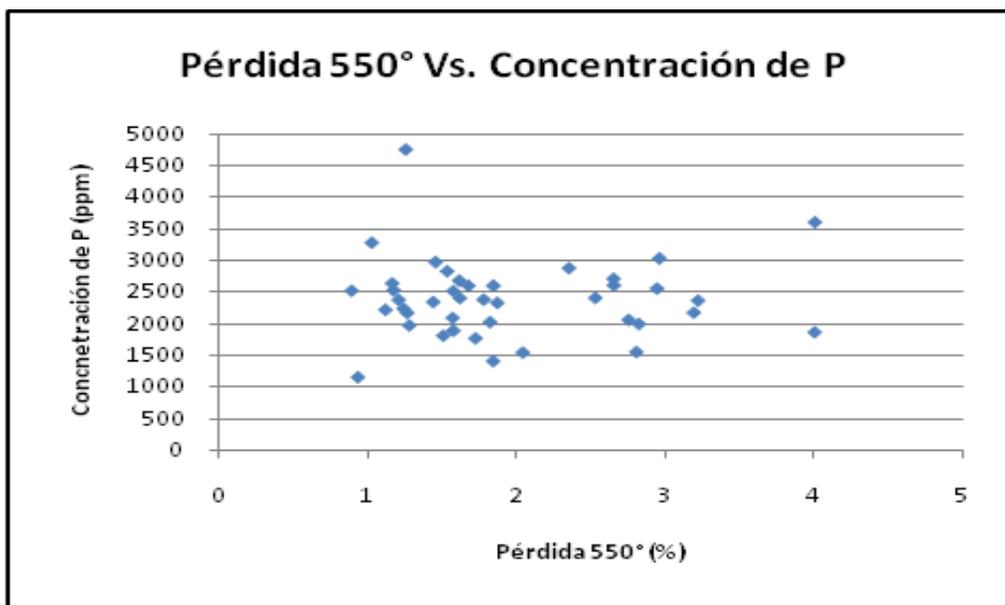


Figura 36. Relación Pérdida a 550°C en función de concentración de P

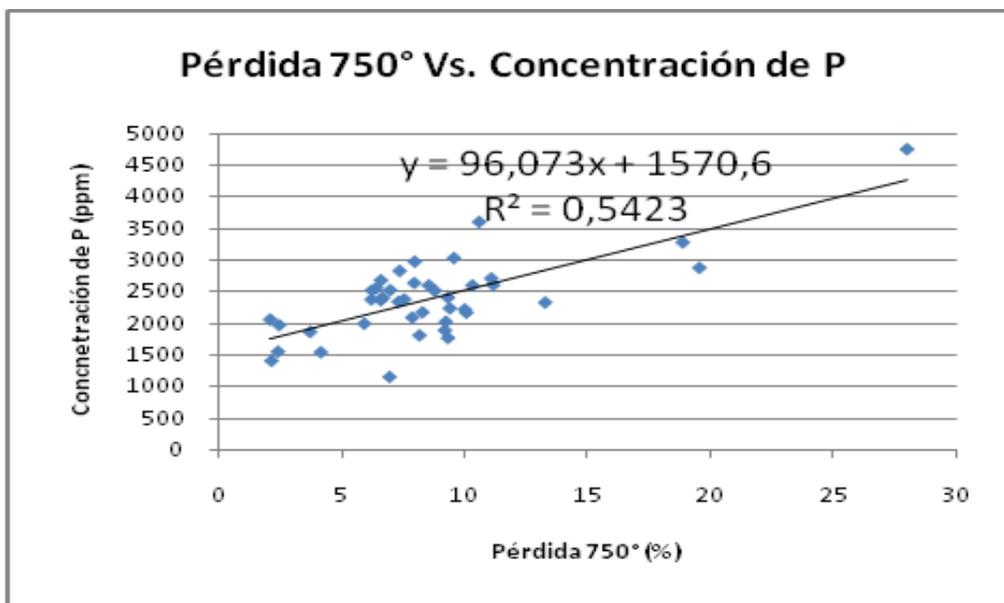


Figura 37. Relación Pérdida a 750°C en función de concentración de P

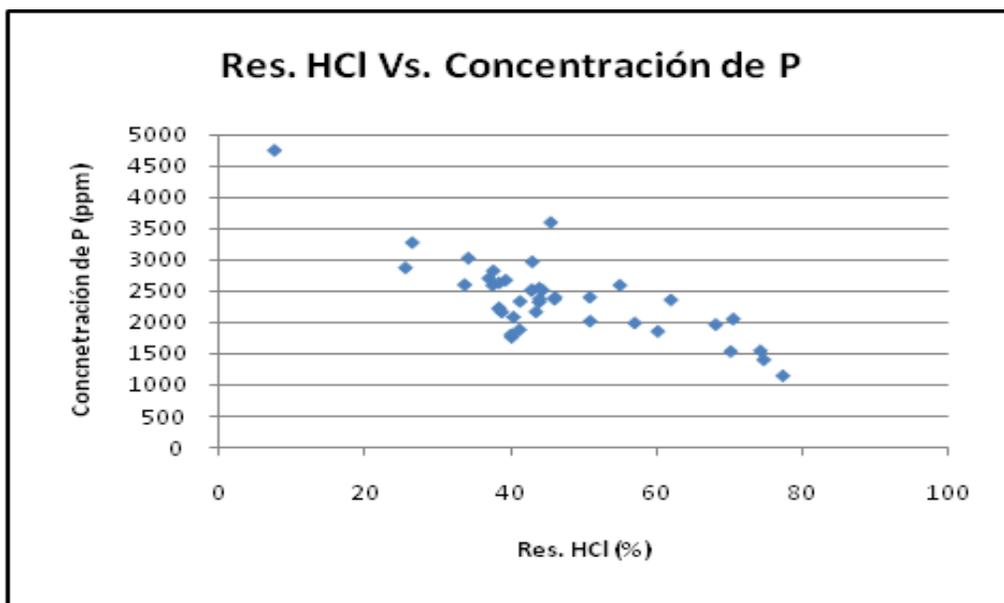


Figura 38. Relación Pérdida a Res. HCl en función de concentración de P

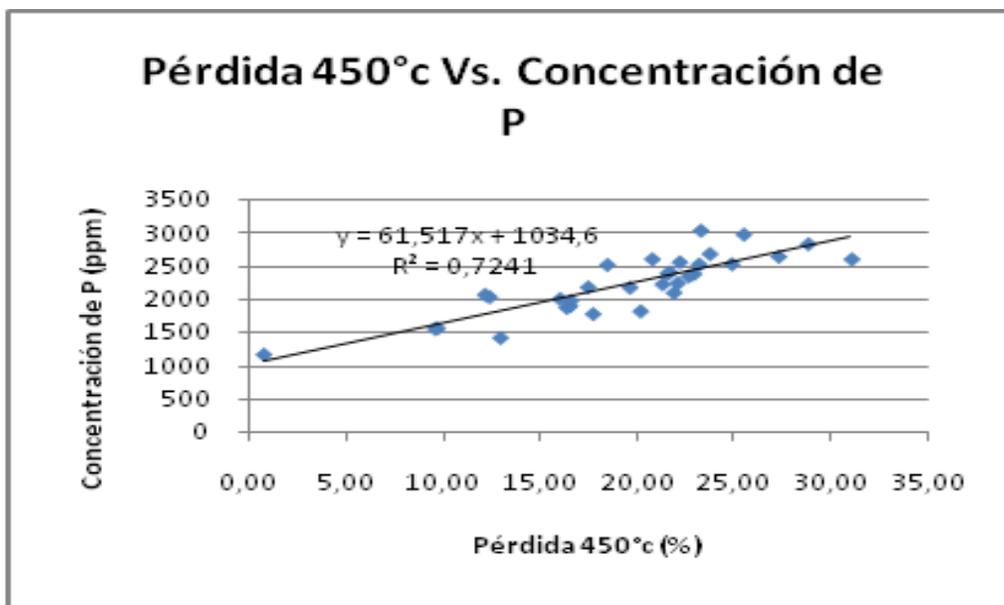


Figura 39. Relación Pérdida a 450°C en función de concentración de P sin las estaciones 3, 4, 15, 16, 26, 37, 38, 39 y 40

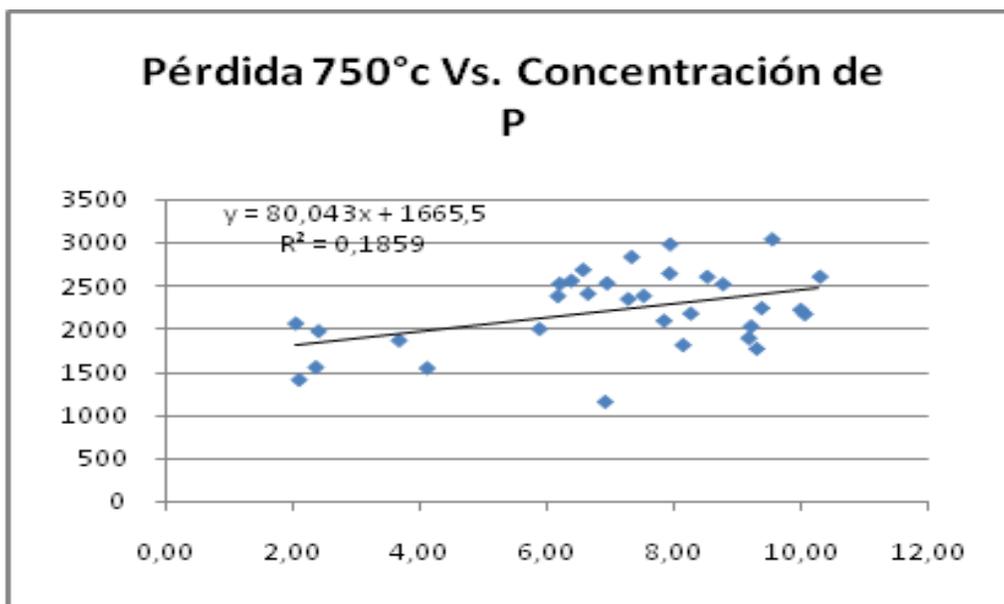


Figura 40. Relación Pérdida a 750°C en función de concentración de P sin las estaciones 3, 4, 15, 16, 26, 37, 38, 39 y 40

A su vez, esta asociación entre el fósforo y la pérdida a 450°C es palpable en los mapas de distribución de ambas variables, donde se observa como en el centro del lago muestran una distribución muy parecida, teniendo que las diferencias entre sus distribuciones espaciales hacia la periferia parecieran estar controladas por las altas acumulaciones de fósforo asociado a carbonatos presentes en las estaciones 4, 15, 26 y 39.

En función de esta correlación y las realizadas con todos los datos, se puede inferir que el comportamiento del fósforo en el sistema del Lago de Valencia es controlado por dos procesos, uno involucrando la fijación a carbonatos que domina en las estaciones 4, 15, 26, 37, 38 y 39; y otro fundamentado en la asociación del P con la materia orgánica y los oxihidróxidos de hierro y aluminio. Este último al parecer está más extendido en el área del lago y por ende tiene una mayor influencia en el comportamiento del fósforo, pero el proceso asociado a los carbonatos es capaz de generar mayores acumulaciones de P en los sedimentos.

### **Medidas de reproducibilidad**

Para corroborar la reproducibilidad de los datos obtenidos se tomaron 6 fracciones de distintas muestras y diferente granulometría, las cuales fueron sometidas al tratamiento químico y a determinaciones por cuadruplicado empleando 1, 2, 3 y 4 gramos de muestra, para así construir una correlación lineal, estableciendo el error asociado a la misma por medio del  $R^2$  de la recta, obteniéndose como resultado en casi todos los casos un  $R^2$  superior a 0,9950, lo que indica una buena reproducibilidad en las medidas.

En las regresiones de pérdida a 450°C efectuadas (Figura 41), es constatado como el  $R^2$  de las distintas rectas es muy cercano a 1, siendo los más alejados los correspondientes a las arenas medias de las estaciones 5 y 25, con un coeficiente de correlación de 0,9951 en ambos casos. De esta forma se afirma que para la pérdida a 450°C se tiene poca dispersión en los valores de los resultados obtenidos.

En la pérdida a 550°C las regresiones tienen coeficientes de correlación con valores de 0,9998 a 0,9925 (Figura 41). A su vez para las regresiones de la pérdida a 750°C los  $R^2$  obtenidos son bastante cercanos a 1, con un coeficiente superior a 0,999, indicando poca dispersión en las medidas realizadas y buena reproducibilidad de los datos obtenidos.

Los coeficientes de correlación que reflejan la menor dispersión fueron los del Residuo insoluble en HCl 1M (Figura 42), presentando valores de  $R^2$  de 1 o 0,9999, lo que indica la poca dispersión en estos resultados.

Finalmente, fueron realizadas las regresiones para la concentración de fósforo en los extractos de HCl (Figura 35), obteniéndose generalmente poca dispersión en los resultados, con coeficientes de correlación entre 1 y 0,9847. Estos resultados soportan que la metodología presentó una buena precisión en los valores obtenidos.

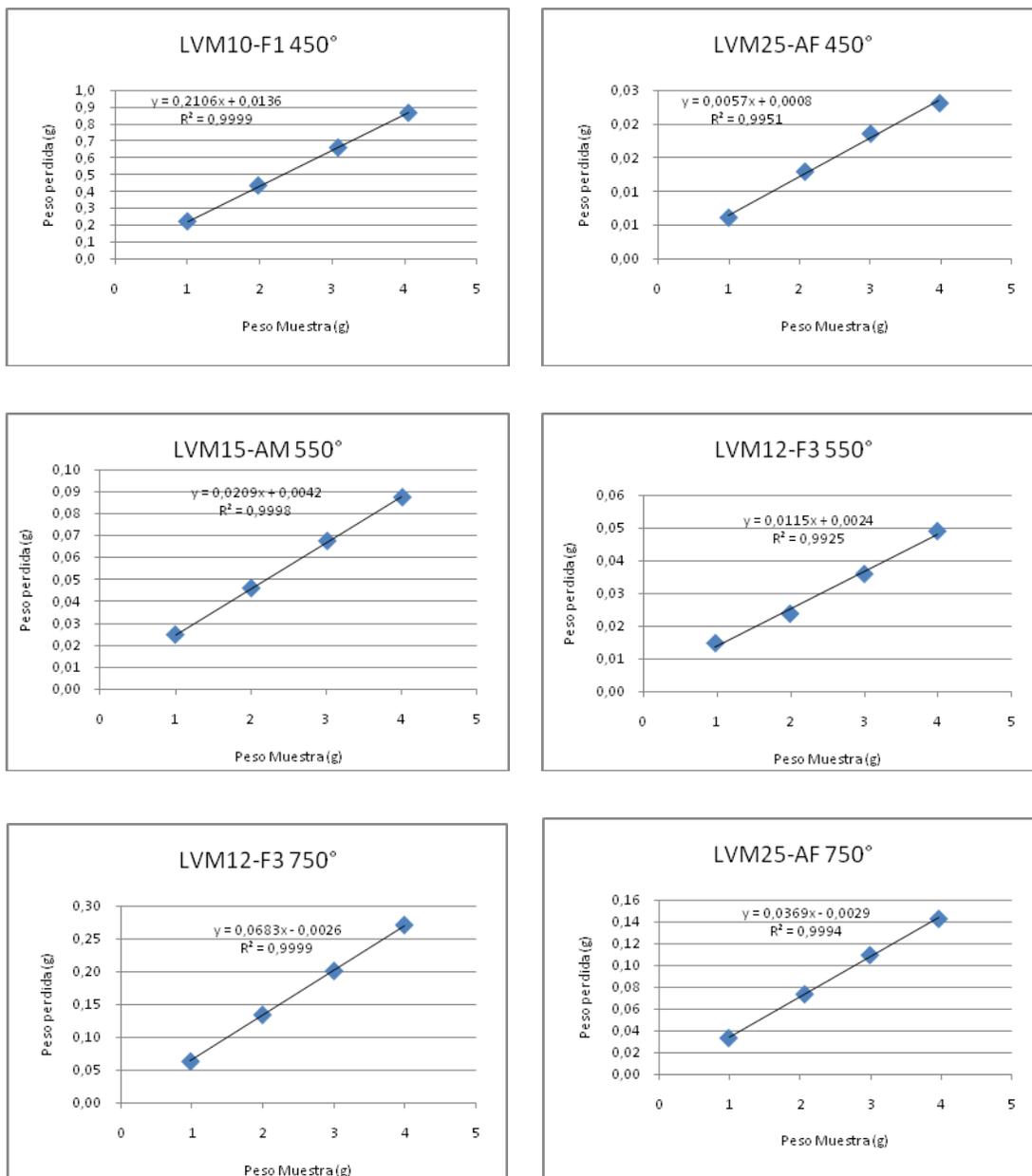


Figura 41. Regresiones Lineales para 450°C, 550°C y 750°C

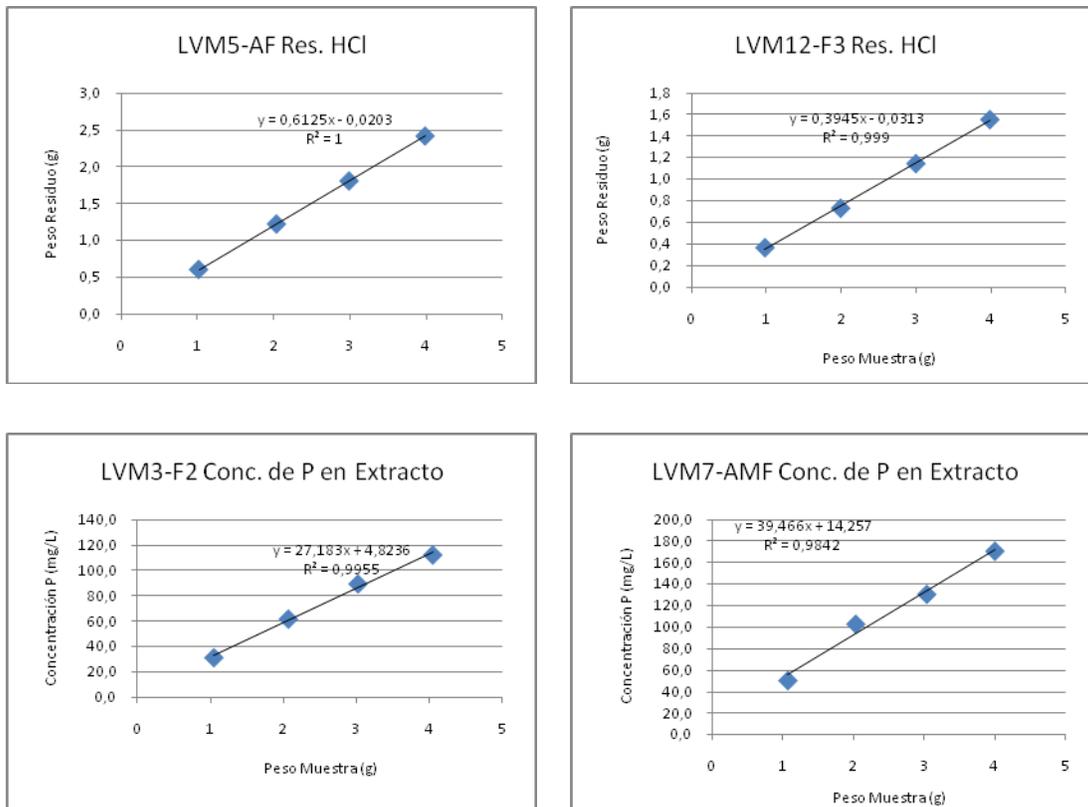


Figura 38. Regresiones Lineales para Residuo insoluble en HCl 1M (Res. HCl) y concentración de fósforo en extracto

### Coeficientes de variación

Por otra parte, los coeficientes de variación (CV) obtenidos para las variables estudiadas en muestra total presentan valores que van desde 38% hasta 55%, pudiendo ser estos elevados C.V. influenciados por el error del muestreo (donde se determinaron coeficientes de variación de entre 8% y 54% según la variable); a su vez, estos pueden ser indicativos de la variación espacial en la composición de los sedimentos. Por otra parte, al comparar estos C.V. con los encontrados por fracción granulométrica, es evidenciada una tendencia a ser más bajos los C.V. de las fracciones arcilla y limo fino que los de muestra total y los de las fracciones limo grueso (LG) y arena muy fina (AMF) (Tabla1). De lo anterior se puede inferir que las fracciones limo y arcillas presentan las características composicionales más homogéneas en el sistema del Lago de

Valencia, aunque con una evidente variabilidad espacial del contenido de carbonatos, materia orgánica y oxihidróxidos de hierro y aluminio, minerales de arcilla y fósforo. A su vez, que las fracciones gruesas generan las mayores diferencias en la composición total del sedimento, aunque comúnmente esta influencia ocurre en menor medida debido a su poca proporción en el sedimento.

	Muestra total Ponderada	F-3	F-1	LG	AMF
<b>450°</b>					
Media	17,74	18,20	17,78	12,50	17,37
Desviación estándar	6,80	5,79	5,43	10,63	12,10
Coefficiente de Variación	38,34	31,82	30,53	85,07	69,66
<b>550°</b>					
Media	1,95	1,89	3,08	1,61	1,96
Desviación estándar	0,81	0,99	0,72	0,95	1,08
Coefficiente de Variación	41,42	52,16	23,37	59,07	55,12
<b>750°</b>					
Media	8,62	8,13	7,96	9,14	7,99
Desviación estándar	4,81	3,83	3,70	7,74	6,51
Coefficiente de Variación	55,75	47,10	46,48	84,65	81,47
<b>Residuo HCl 1M (%)</b>					
Media	46,20	47,32	46,96	54,93	48,67
Desviación estándar	14,37	13,40	13,57	20,80	19,08
Coefficiente de Variación	31,11	28,32	28,89	37,86	39,21
<b>Concentración de Fósforo (ppm)</b>					
Media	2400	2260	2476	2095	3009
Desviación estándar	629	400	864	1008	1518
Coefficiente de Variación	26	18	35	48	50

Tabla 1. Promedio, Desviación estándar y Coeficientes de variación de Muestras Total, fracciones F-3, F-1, Limo Grueso (LG) y arena muy fina (AMF).

### Diferencia entre extracción de fósforo con HCl y HNO<sub>3</sub>

Para corroborar que todo el fósforo presente en los sedimentos es extraído con HCl 1M, fueron tomados 24 residuos al azar de las muestras ya tratadas y sometidas a un ataque ácido con HNO<sub>3</sub>. El extracto obtenido fue analizado para fósforo, obteniéndose valores de 61 hasta 267 ppm de P y 3 valores alrededor de 500 ppm de P, que no fue extraído en la primera digestión. Estos valores a

primera vista podrían ser considerados como altos, pero al considerar que el porcentaje del total de P que representan tiende a estar por debajo del 5% se nota como no lo afectan de manera significativa, pudiéndose considerar como despreciables frente al total (Tabla 2), lo cual coincide con lo encontrado por Rivera (2008), quién determina que la mayor parte del fósforo en los sedimentos puede ser extraído solo con HCl 1M.

A su vez fue graficada la concentración de fósforo residual extraído con HNO<sub>3</sub> en función del extraído empleando HCl 1M con la finalidad de identificar alguna posible relación entre ambos (Figura 43), hallándose que no existe una correlación entre ambos extractos.

Muestra	Concentración de Fósforo (ppm)		% extraído HNO <sub>3</sub>	Concentración P total
	Extracto HCl	Extracto HNO <sub>3</sub>		
LVM15-AM (1)	7319	51	1	7369
LVM40-AM	11375	89	1	11464
LVM35-AF	10966	104	1	11070
LV21 (1 y2)	4826	63	1	4889
LVM16-AF	9785	134	1	9919
LVM24B-F3	4412	62	1	4474
LVM24C-F3	3827	62	2	3889
LVM16-AM	8226	135	2	8360
LVM3-AG	7264	134	2	7397
LVM3-G	8782	168	2	8950
LVM39-AMF	6123	134	2	6257
LVM21 (3)	2166	64	3	2229
LVM15-AM B (1)	7393	267	3	7660
LVM26-AF	13357	521	4	13878
LVM4-AF	6659	262	4	6920
LVM16-AF	10419	229	2	10647
LVM20-AF	5702	289	5	5990
LVM3-AG	7051	409	5	7460
LVM24B-F1	2323	135	6	2459
LVM24-F3	2292	136	6	2428
LVM24C-F1	1910	135	7	2045
LVM24-F1	1630	125	7	1755
LVM15-AM B (2)	6990	568	8	7557
LVM25-AF	901	127	12	1028

Tabla 2. Comparación de fósforo extraído con HCl 1M y HNO<sub>3</sub> concentrado.

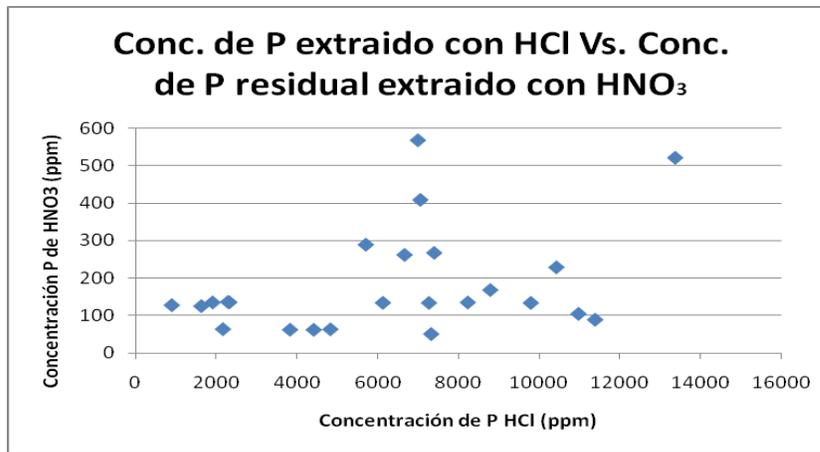


Figura 43. Relación concentración de fósforo residual extraído con HNO<sub>3</sub> en función de de fósforo extraído con HCl

## Conclusiones

- Los sedimentos del Lago de Valencia son de granulometría predominantemente arcillosa, la cual a su vez, está fuertemente influenciada por la profundidad; siendo ésta la fracción que controla la composición total de los sedimentos.
- Los mayores porcentajes de pérdida a 450°C, asociada a materia orgánica, oxihidróxidos de hierro y aluminio y yeso, se encuentran hacia el centro del lago, asociada a las mayores profundidades.
- Las mayores pérdidas a 550°C, relacionada a minerales de arcilla y sulfuros, están principalmente asociadas a la fracción limo, en zonas cercanas a la costa del lago y cercana a la desembocadura de algunos de los afluentes más importantes.
- Los mayores porcentajes de pérdida a 750°C, asociados a carbonatos y grafito, están hacia el noroeste y hacia el este, normalmente asociado a profundidades menores a 10 metros.
- En el flanco sur del lago existe una mayor acumulación de sedimentos insolubles en HCl 1M, tipo silicatos y óxidos cristalinos, en relación a carbonatos y oxihidróxidos de hierro y aluminio que en el flanco norte, con un máximo al suroeste.
- Las mayores concentraciones de fósforo se encuentran en zonas cercanas a las ciudades de Valencia y Maracay.
- El fósforo en los sedimentos del Lago de Valencia se acumula en mayor proporción en los sedimentos gruesos, especialmente en las arenas finas y medias.
- En el sistema del Lago de Valencia, la fijación de fósforo al sedimento está controlada por dos procesos, uno asociado a la materia orgánica y

oxihidróxidos de hierro y aluminio y otro influenciado por la precipitación de carbonatos.

- Para estudiar la distribución espacial en el Lago de Valencia de fósforo, materia orgánica, minerales de arcilla, oxihidróxidos de hierro y aluminio y carbonatos, es posible emplear indiferentemente las fracciones finas o la muestra total.

## **Recomendaciones**

- Emplear la fracción menor a 325 mallas (44 micrómetros) al realizar estudios de distribución espacial de elementos en el Lago de Valencia.
- Estudiar el contenido de fósforo en sedimentos de los ríos que desembocan en el Lago de Valencia.
- Determinar de forma más detallada por medio de extracciones secuenciales, las fases a las que se encuentra asociado el fósforo en los sedimentos.

## Bibliografía

- Awaja, F., Bhargava, S. (2005), Prediction of clay content in oil shale using DRIFTS and TGA data facilitated by multivariate calibration, *Fuel*, 85, 1396-1402.
- Ballantine D., Walling, D., Collins A., Leeks G. (2009), The content and Storage of phosphorus in fine-grained channel bed sediment in contrasting lowland agricultural catchments in the UK, *Geoderma*. 151, 141-149.
- Barat, R., Montoya, T., Borrás, L., Ferrer, J. y Seco, A. (2008), Interactions Between calcium precipitation and the polyphosphate accumulating bacteria metabolism, *Water Research*. Vol. 42, Issue 13, 3415-3424.
- Bifano, C., Mogollón, J.L. (1995), Metallic contaminant profiles in sediment cores from Lake Valencia, Venezuela. *Environmental Geochemistry and Health*, 17, 113-118.
- Boggs, S. (1995), *Sedimentology and Stratigraphy*, Second Edition, *Prentice Hall Inc.*, Englewood Cliffs, USA. 774 p.
- Bustamante, F. (2001), Fenómenos de adsorción y naturaleza de los fosfatos en sedimentos de la costa sur del Lago de Valencia. TEG, *Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela*, Caracas, Venezuela. 81 p.
- Evans, D.J., Johnes, P.J., Lawrence, D.S. (2004), Physico-Chemical controls on phosphorus cycling in two lowland streams. Part 2- The sediment phase. *Science of the Total Environment*, 329, 165-182.
- Folk, R. (1980), *Petrology of Sedimentary Rocks*, Second Edition, *Hemphill Publishing Company*, Austin, USA. 184p.

- Gaviría, J., Quattrini, D., Fouga, G., Bohé, A., Pasquevich, D. (2003), Estudio cinético de la descomposición del carbonato de calcio por cromatografía gaseosa, *Jornadas SAM/CONAMET/Simposio Materia 2003*, Bariloche, Argentina. 4p.
- Gibbs, H., O'Garro, L., Newton, A. (2001), Thermogravimetry: a means of estimating the relative fertility of the mineral soils of Barbados. *Thermochemica Acta*,374, 137-143.
- Gilbert, L., Martin, A., Xinyu, X. y Penn, M. (2007), Modeling phosphorus flux in the sediments of Onondaga Lake: Insights on the timing of lake response and recovery. *Ecological Modeling*, 209, 121-135.
- González de Juana, C., Iturralde de Arozena, J., Picard, X. (1980), Geología de Venezuela y de sus cuencas petrolíferas, *Editorial FONINVES*, Caracas, Venezuela. 1031 p.
- Goudi, A. (2004), Encyclopedia of Geomorphology. Routledge. *Taylor and Francis Group*, Londres, Inglaterra. 1156 p.
- Holland, H. D., Turekian, K., K. (2003), Treatise on Geochemistry Vol 1, *ELSEVIER PERGAMON*, Vol. 1, 5155 p.
- House, W., Denison, F. (2002), Total phosphorus content of river sediments in relationship to calcium, iron and organic matter concentrations, *The Science of the Total Environment*. 282-283, 341-351.
- Instituto Nacional de Estadística (INE) (2009). [Página web en línea]. Disponible: [www.ine.gov.ve](http://www.ine.gov.ve). [Consulta: 2009, Diciembre 29].
- Infante, R. (1998), Interacción entre la materia orgánica y sedimentos del Lago de Valencia, TEG, *Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela*, Caracas, Venezuela. 106 p.

- Kaiserli, A., Voutsas, D., Samara, C. (2002), Phosphorus fraction in lake sediments-Lakes Volvi and Koronio, N. Greece, *Chemosphere*. 46, 1147-1155.
- Katsev, S., Tsandev, I., L'Heureux, I., Rancourt, D. (2006), Factors controlling long-term phosphorus efflux from lake sediments: Exploratory reactive-transport modeling, *Chemical Geology*. 234, 127-147.
- Kleiner, J. (1988), Coprecipitation of phosphate with calcite in lake water: a laboratory experiment modelling phosphorus removal with calcite in Lake Constance, *Water Research*. Vol. 22, No. 10, 1259-1265.
- Lai, D. Y.F., Lam, K. C. (2008), Phosphorus retention and release by sediments in the eutrophic Mai Po Marshes, Hong Kong, *Marine Pollution Bulletin*. 57, 349-356.
- Lewis, W. and Weibezahn, F. (1983), Phosphorus and nitrogen loading of Lake Valencia. *Acta Científica Venezolana*. 34, 345-349.
- López, F., Ramírez, M., López-Delgado, A., Alguacil, F., Alonso, M., Pons, J. (2006), Estudio cinético de la descomposición térmica de escombros lateríticos. *X Congreso Iberoamericano de Metalurgia y Materiales*, La Habana, Cuba.
- Mackenzie, F., May Ver, L., Sabine, C., Lane, M., Lerman, A. (1991), C, N, P, S Global biogeochemical cycles and modeling of global change, *NATO ASI Series*. Vol 14.
- Manahan, S. (2001), *Fundamentals of Environmental Chemistry*, Second Edition, CRC Press LLC. Boca Raton, USA. 993p.
- Marín, R. (1995), Estudio sobre el control de la contaminación de origen agrícola en la cuenca del Lago de Valencia, *Serie de Informes Técnicos-DGI/IT/514*, Oficina Ejecutora del Proyecto Cuenca Lago de Valencia, MARNR, Caracas, Venezuela. 230 p.

- MARNR (1982), Caracterización de los contaminantes de origen No-Puntual aportados por un área agrícola adyacente al Lago de Valencia, *Series de Informes Técnicos DGSIIA/IT/108, Dirección General Sectorial de Información e Investigación del Ambiente, MARNR, Caracas, Venezuela.* 254 p.
- MARNR (1995), Estudio del Lago de Valencia: Parámetros físico-químicos y biológicos (1971-1995), *Informe del 2do Seminario Técnico del Programa de Saneamiento Ambiental Integral de la Cuenca del Lago de Valencia, Caracas, Venezuela.*
- MINAMB (2005), Aumento progresivo de los niveles del Lago de Valencia, *Revista Ambiente.* 69, 21.
- Miao, S., DeLaune, R.D., Jugsujinda, A. (2006), Influence of sediment redox conditions on release/solubility of metals and nutrients in a Louisiana Mississippi River deltaic plain freshwater lake, *Science of the Total Environment.* 371, 334-343.
- Mogollón, J. (1990), Comportamiento geoquímico de elementos metálicos en una cuenca tropical contaminada. Valencia, Venezuela, *Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela, Caracas, Venezuela.* 264 p.
- Mogollón, J. and Bifano, C. (1993), Mobil metallic elements in a urbanized tropical catchment, Lake Valencia, Venezuela, *Chemical Geology.* 107, 431-434.
- Mogollón, J. and Bifano, C. (1994), Topography, weather and human activity effects on the behavoir of metallic elements in a tropical catchment, *Chemical Geology.* 114, 69-82.
- Mogollón, J., Bifano, C. and Davies, B. E. (1996), Geochemistry and anthropogenic inputs of metals in a tropical lake in Venezuela, *Applied Geochemistry.* 11, 605-616.

- Murphy, J., Riley, J. (1962), A modified single solution method for determination of phosphate in natural water, *Analytica Chimica Acta*. 27, 31-36.
- Norton, S., Coolidge, K., Amirbahman, A., Bouchard, R., Kopáček J., Reihardt R. (2008), Speciation of Al, Fe, and P in recent sediment from three lakes in Maine, USA, *Science of the Total Environment*. 404, 276-283.
- Olli, G., Darraq, A., desyouni, G. (2008), Field study of phosphorous transport and retention in drainage reaches, *Journal of Hidrology*. 365, 46-55.
- Orozco, C., Pérez, A., González, M., Rodriguez, F., Alfayete, J. (2004), Contaminación Ambiental: Una visión desde la Química, International Thomson Editores Spain, Madrid, España. 678 p.
- PDVSA (1991), Venezuela, una Visión Espacial, *Petróleos de Venezuela S.A.* Caracas, Venezuela. 75p.
- Peeters, L. (1968), Origen y evolución de la cuenca del Lago de Valencia, Venezuela. *Instituto para la conservación del Lago de Valencia*, Caracas, Venezuela. 65 p.
- PHC (Prentice Hall Ciencia) (1994), Ecología: Las riquezas disponibles en el planeta. *Prentice Hall*, Englewood Cliffs, USA. 137 p.
- Rivera, A. (2008), Optimización de metodología analítica para la determinación de fósforo en sustratos geológicos, TEG, *Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela*. 64 p.
- SanClements, M., Fernandez, I., Norton, S. (2009), Soil and sediment phosphorus fractions in forested watershed ay Acadia National Park, ME, USA, *Forest Ecology and Management*. 258, 2318-2325.

- Skoog, D., Holler, F., Nieman, T. (2001), *Principios de Análisis Instrumental*, Quinta Edición , *Editorial McGraw and Hill Interamericana de España, S.A.U*, Madrid, España. 1028 p.
- Van der Leeden, F., Troise, F., Todd, D. (1990) *The Water Encyclopedia*, *Lewis Publishers*, Chelsea, USA. 808 p.
- Yang, J., Zhang, G., Shi, X., Wang, H., Cao, Z., Ritsema, C. (2009), Dynamic changes of nitrogen and phosphorus losses in ephemeral runoff processes by typical storm events in Sichuan Basin, Southwest China, *Soil & Tillage Research*. 105, 292-299.
- Wang, P., He, M., Lin, C., Men, B., Liu, R., Quan, X. y Yang, Z. (2009)a, Phosphorous distribution in the estuarine sediments of the Daliao river, China. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 84, 246-252.
- Wang, Y., Shen, Z., Niu, J., Liu, R. (2009)b, Adsorption of phosphorus in sediments from Three-Gorges Reservoir (China) and the relation with sediment compositions, *Journal of Hazardous Materials*. 162, 92-98.
- Wetzel, R. (1983), *Limnology*, *Saunders College Publishing*, Philadelphia, USA. 767 p.
- Xu, Y., Jaffé, R. (2008), Geochemical record of anthropogenic impacts on Lake Valencia, Venezuela. *Applied Geochemistry*, 24, 411-418.
- Zhang, R., Wu, F., Liu, C., Fu, P., Li, W., Wang, L., Liao, H., Guo, J. (2008), Characteristics of organic phosphorus fractions in different trophic sediments of lakes from the middle and lower of Yangtze River region and Southwestern Plateau, China, *Environmental Pollution*. 152, 366-372.
- Zhou, J., Wu, Y., Kang, Q., Zhang, J. (2007), 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.

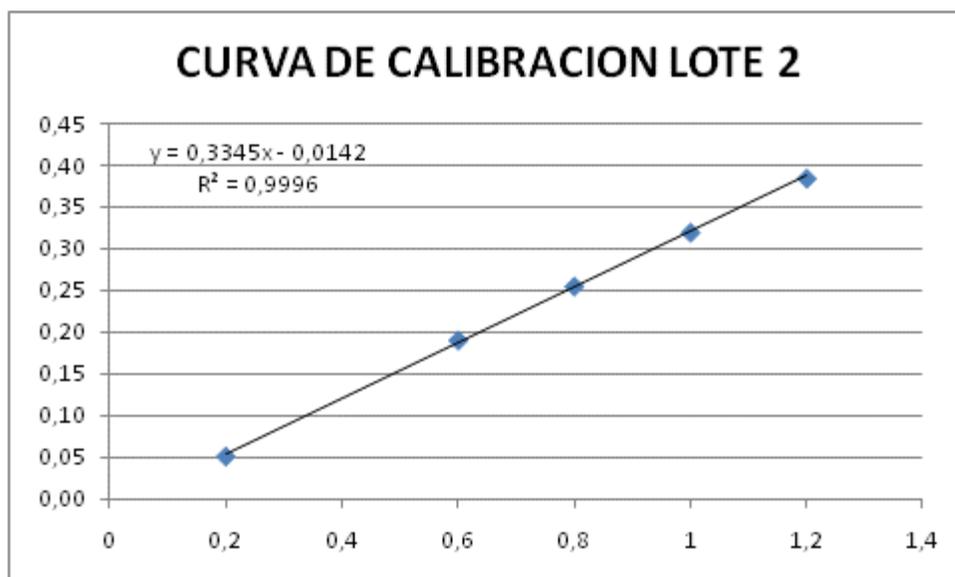
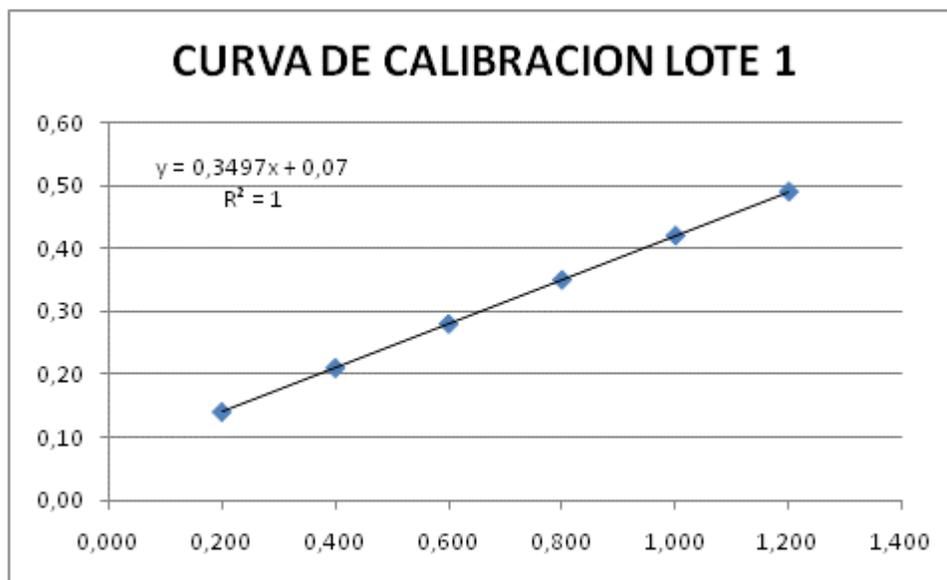
- Zhou, Q., Gibson, C., Zhu, Y. (2001), Evaluation of phosphorus bioavailability in sediments of three constrasting lakes in China and the UK, *Chemosphere*. 42, 221-225

## Apéndice A

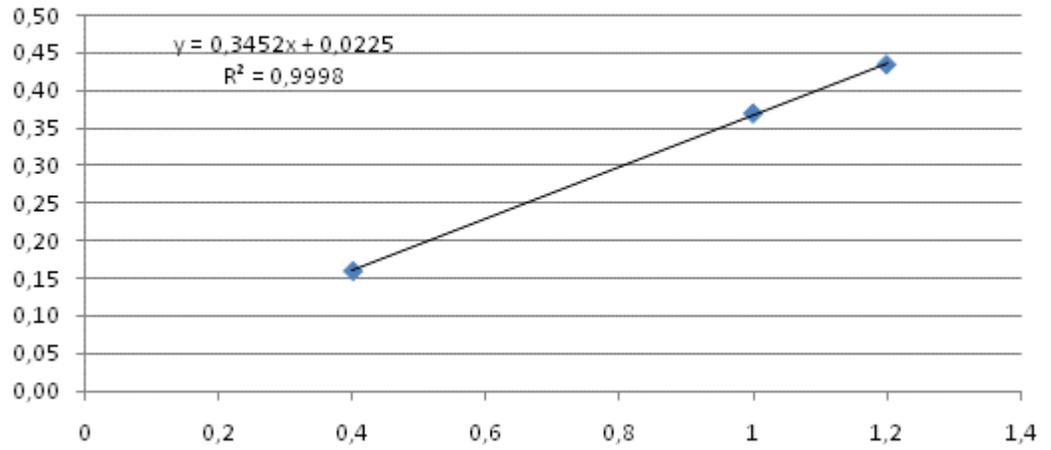
Lago de Valencia: Muestras de Sedimentos Superficiales (%)											
Estación	Profundidad (m)	G	AMG	AG	AM	AF	AMF	LG	F1	F2	F3
1	18		0,79	1,53	24,23	19,91	11,99	4,52	9,21	15,87	11,95
2	5		1,26	8,96	6,62	4,04	5,88	4,29	2,68	9,05	57,24
3	5	3,63	3,03	2,14	6,78	16,23	17,42	11,17	14,72	20,18	4,69
4	6	3,80	3,50	1,73	1,78	1,81	5,42	4,27	3,65	5,91	68,12
5	7		0,07	0,23	3,57	8,46	9,57	4,75	3,77	5,31	64,27
6	10		0,05	0,02	0,08	0,23	1,04	3,04	9,20		86,34
7	20			0,06	0,04	1,79	14,26	5,47	2,72	4,59	71,06
8	21				0,19	0,88	1,60	0,94	5,21	6,09	85,08
9	29					0,30	0,16	0,19	13,15		86,20
10	34					0,68	0,33	0,40	20,35		78,23
11	39				0,32	0,69	0,59	0,36	4,57		93,48
12	42					0,39	0,25	0,19	3,51		95,67
13	37					0,06	1,99	4,80	2,07		91,07
14	28					9,29	11,14	4,99	11,29	54,77	8,52
15	5	35,87	14,05	11,61	16,12	14,52	4,56	1,08	2,18		
16	6				9,58	2,16	10,16	2,85	1,12		74,13
17	32					0,91	21,23	9,05	1,54		67,27
18	39					4,96	7,19	5,09	3,58		79,19
19	40				0,36	3,83	5,10	0,92	2,11		87,68
20	40					4,30	9,19	4,66	2,86		79,00
21	42,5						0,18	0,18	3,20		96,45
22	37,5						1,91	0,31	1,82		95,95
23	30						0,36	0,57	3,58		95,48
24	23						0,66	0,42	7,07		91,85
25	3,5	1,86	0,71	0,83	31,41	60,13	4,46	0,34	0,26		
26	9,5					1,12	2,82	5,20	2,53		88,32
27	23,5						2,70	0,16	8,92		88,22
28	36,5						0,75	0,53	1,42		97,30
29	12						0,18	0,16	2,16		97,49
30	42,5					0,17	0,62	0,94	2,36		95,91
31	41,5						0,32	0,41	2,87		96,39
32	40							0,48	3,81		95,71
33	15				0,58	0,21	0,98	0,64	2,93		94,66
34	9				0,40	0,22	1,16	2,55	5,34	8,03	82,30
35	20,5				3,44	1,17	2,45	1,27	5,86	13,80	72,00
36	37,5						1,76	0,34	14,02	18,25	65,64
37	30					0,41	0,60	0,14	22,67	22,03	54,16
38	23						0,24	0,34	2,53		96,89
39	12				5,15	11,96	1,38	4,36	7,31	18,78	51,06
40	7,5				2,72	0,73	3,09	3,86	3,23	9,89	76,48
41	15					0,27	0,05	0,08	15,05	33,36	51,19

## Apéndice B

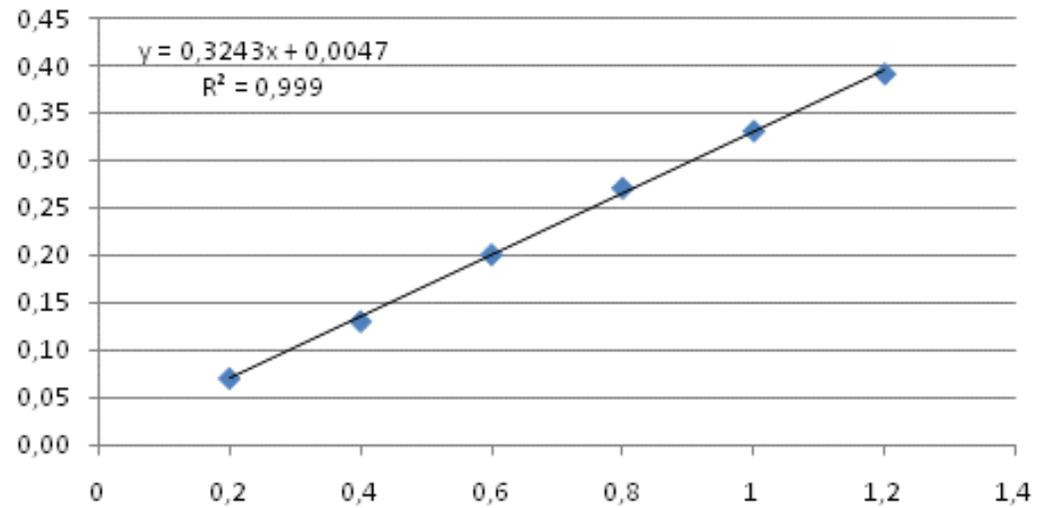
### Curvas de Calibración para determinación de fósforo.

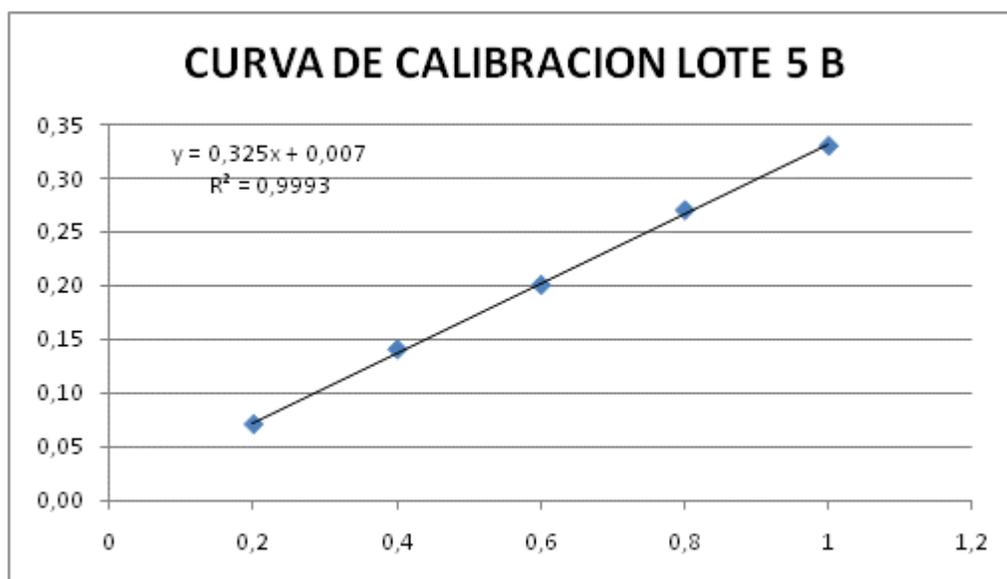
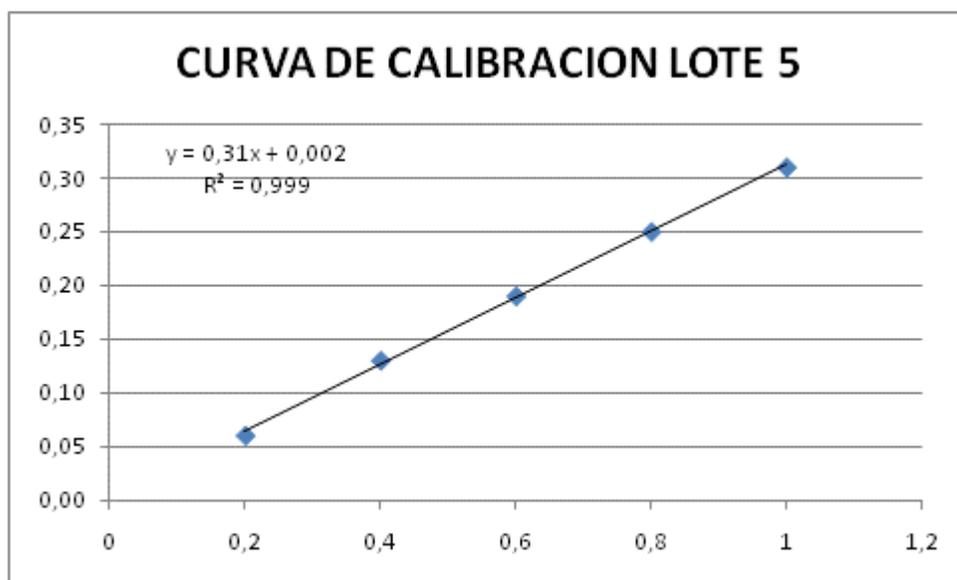


### CURVA DE CALIBRACION LOTE 3

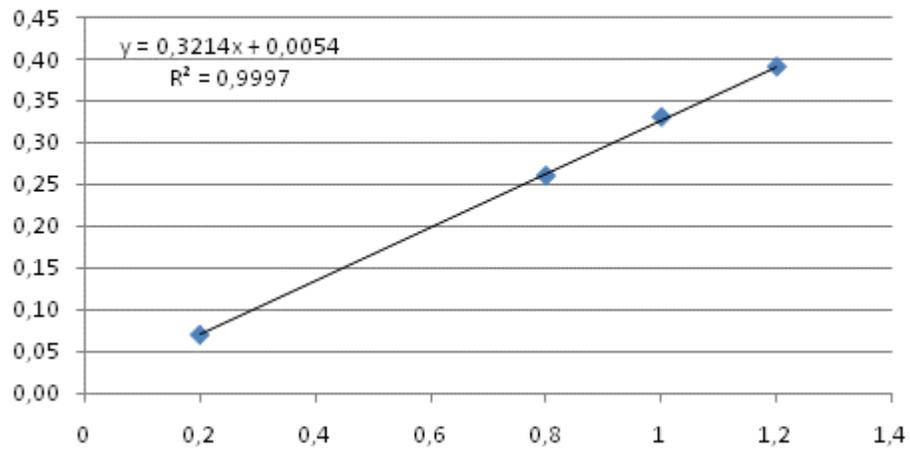


### CURVA DE CALIBRACION LOTE 4





### CURVA DE CALIBRACION LOTE 6



### CURVA DE CALIBRACION LOTE 7 (HNO3 Y REPETICION DE EXTRACTOS HCl)

