



**UNIVERSIDAD DE ORIENTE
NÚCLEO DE SUCRE
INSTITUTO OCEANOGRÁFICO DE VENEZUELA
DEPARTAMENTO DE OCEANOGRAFÍA**

**ENRIQUECIMIENTO DE NITRÓGENO Y FÓSFORO INORGÁNICO EN AGUAS
DEL ORINOCO MEDIO, VENEZUELA: PASADO, PRESENTE Y TENDENCIAS
FUTURAS**

Dr. Aristide Márquez

**Trabajo de Ascenso Presentado como Requisito Obligatorio para Optar a la Categoría
de Profesor Titular**

Cumaná, 2022

INDICE GENERAL

INDICE GENERAL	<i>i</i>
LISTA DE FIGURAS	<i>ii</i>
LISTA DE TABLAS	<i>iii</i>
RESUMEN	<i>iv</i>
1. INTRODUCCIÓN	1
2. MATERIALES Y METODOS	6
Área de estudio	6
Diseño del muestreo.	8
3. RESULTADOS	13
4. DISCUSIÓN	16
5. CONCLUSIONES	32
6. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	34
METADATOS	44

LISTA DE FIGURAS

	Pag
Fig.1. Área de estudio mostrando los sitios de muestreo en el Orinoco Medio.	7
Fig.2. Valores y concentraciones de los parametros fisicoquímicos del agua en el Orinoco Medio (A-B=temperatura, C-D=pH y oxígeno disuelto, E-F=transparencia, turbidez, solidos suspendidos)	17
Fig. 3. Concentraciones de los compuestos de nitrógeno y fósforo en el agua en el Orinoco Medio (A-B=nitratos, nitritos, amonio y nitrógeno total, C-D=fosfatos y fósforo total)	19
Fig.4. Fracciones de fósforo (%) en los sedimentos del Orinoco Medio (4A= fracciones de fósforo adsorbida+ fósforo en oxidos (F1), fósforo autigénico(F2), fósforo detrítico (F3), fósforo orgánico); 4B= comparaciòn entre las proporciones de fósforo orgánico e inorgánico.	23
Fig.5. Diagrama conceptual que muestran las diversas reacciones químicas y biológicas que determinan la presencia y liberación del P en las partículas del sedimento. A (Citado de Filippelli y Delaney, 1996), B, C, D (Citado de López, 2009)	24
Fig.6. Analisis de componentes principales (ACP) para los parametros fisicoquimicos del agua y sedimento del Orinoco Medio.	25

LISTA DE TABLAS

	Pag
Tabla. 1. Valores límites de la OECD (1992), APHA, (981) y Dodds <i>et al.</i> (1998) y Dodds y Smith (2016) para la clasificación trófica en lagos y ríos.	12
Tabla. 2. Valores y concentraciones (por estaciones) de los parámetros fisicoquímicos en el agua del Orinoco Medio, Venezuela; (E=estaciones), año 2017.	14
Tabla. 3. Valores y concentraciones mensuales de los parámetros fisicoquímicos en el agua del Orinoco Medio, Venezuela; (E=estaciones), año 2018.	14
Tabla 4. Fracciones de fósforo (%) en los sedimentos del Orinoco Medio (4A= fracciones de fósforo adsorbido+ fósforo en oxidos (F1), fósforo autigénico(F2), fósforo detrítico (F3), fósforo orgánico); 4B= comparación entre las proporciones de fósforo orgánico e inorgánico)	15
Tabla 5. Correlación de Pearson ($P < 0,050$) entre los parametros fisicoquímicos del agua y sedimentos del Orinoco Medio, Venezuela.	25

RESUMEN

Con el propósito de discernir acerca de los niveles de los compuestos nitrogenados y fosforados en el pasado, presente, y establecer posibles tendencias futuras en las aguas del Orinoco Medio, se utilizó metodología clásica para estudios limnológicos, para investigar las características fisicoquímicas y los niveles de los de estos compuestos en el agua y los sedimentos durante dos años de estudio (2016-2017). También se midió el pH, temperatura, transparencia, turbidez, y la concentración de oxígeno disuelto y sólidos suspendidos en el agua, como apoyo para la interpretación de los resultados en los niveles de los compuestos de nitrógeno y fósforo. Las concentración promedio osciló mensualmente entre, $0,54 \mu\text{mol PO}_4^{3-}/\text{L}$; $138 \mu\text{mol/L}$ en fósforo total (PT); $7,93 \mu\text{mol NO}_3^-/\text{L}$; $0,11 \mu\text{mol NO}_2^-/\text{L}$ en nitritos; $0,05 \mu\text{mol NH}_4^+/\text{L}$ en y $27,49 \mu\text{mol/L}$ en nitrógeno total (NT). Las contribuciones del fosfato al fósforo total y nitrato al nitrógeno total fueron de 34,96% y 27,55%, con una relación NT/PT de 23,03. Se determinó que P es el limitante en la zona estudiada. Las aguas del Orinoco muestran un incremento en las concentraciones de las formas reactivas solubles de nitrógeno y fósforo, en especial fosfato cuya concentración es cinco veces mayor a los valores reportados en la bibliografía para la década de los 90. El método de extracción secuencial SEDEX aplicado al sedimento reveló que el fósforo se encuentra en mayor proporción como fósforo inorgánico, siendo la fracción más representativa la detrítica de tipo refractaria. El orden gradiente decreciente en las concentraciones fue: $79,74 \mu\text{g/g}$ P-detrítico, $26,48 \mu\text{g/g}$ P-orgánico, $4,85 \mu\text{g/g}$ P- adsorbido más asociado a óxidos de hierro, y $3,92 \mu\text{g/g}$ P- autigénico. La relación NT/PT fue de 10,04. En el sedimento, la presencia de las formas orgánica, autigénica y asociada a óxidos cuyos porcentajes son cercanos al 20%, pueden liberar el fosfato al agua por la translocación entre estas diferentes fracciones, y causar un incremento en las concentraciones ya existentes, lo cual podría traducirse en cambios las condiciones mesotróficas que presenta el río a eutróficas con el transcurso del tiempo.

Palabras claves. Nutrientes, eutrofización, mesotrófico, agua, sedimento, Orinoco Medio.

1. INTRODUCCIÓN

El origen y desarrollo de la civilización humana está estrechamente relacionada con los asentamientos cerca de ríos (Mihov y Hristov 2011). Los ríos desempeñan un papel importante en el riego, el paisajismo y la regulación del clima, lo que proporciona un ambiente cómodo para las personas y garantiza el desarrollo sostenible de una ciudad (Xu et al. 2016, Beunsen et al. 2022), sin embargo, la descarga a largo plazo de aguas residuales industriales y agrícolas que transportan cantidades masivas de materia orgánica han conducido a un grave problema de eutrofización (Lu et al. 2018, Tang et al. 2022). La eutrofización es definida como un proceso natural y/o antropogénico que enriquece las aguas con nutrientes, a un ritmo tal que no puede ser compensado por la mineralización total, esto causa un crecimiento acelerado de algas y formas superiores de vida vegetal, produciendo una perturbación en el equilibrio de los organismos presentes en el agua y de la calidad de esta (OSPAR 2018, Chen-Yang et al. 2022). Las aguas que fluyen rápidamente reciben importantes aportes de nutrientes, nitrógeno (N) y fósforo (P), que provienen de muchas partes del mundo y de muchas fuentes. Los organismos vegetales que se desarrollan aceleradamente, al morir se depositan en el fondo de los ríos, embalses o lagos, generando residuos orgánicos que, al descomponerse consumen gran parte del oxígeno disuelto y de esta manera pueden afectar a la vida acuática y producir la muerte por asfixia de la fauna y flora, generando a la vez, eventos de anoxia en el agua (Filippelli 2001, Dodds 2007, Shou et al. 2022).

La ciencia de la eutrofización de ríos y arroyos se ha quedado atrás respecto a la de los lagos, por lo que es importante saber qué tan bien se transfiere nuestro conocimiento de los ecosistemas lénticos a los lóticos. Los resultados obtenidos en investigaciones realizadas en los lagos en muchos casos se han utilizado para dar información sobre la eutrofización de las aguas de los ríos y arroyos (Dodds y Smith 2016). Una controversia considerable ha ocurrido sobre los roles relativos de nitrógeno (N) y fósforo (P) como controladores de la eutrofización de los lagos. Esta controversia se deriva principalmente de las diferencias de opinión con respecto a una paradigma general desarrollado hace más de tres décadas sugiriendo que P limita la productividad principalmente las aguas dulces, y N en las aguas marinas, y que los hábitats estuarinos pueden ser transicionales (Hecky y Kilham 1988, Beunsen et al. 2022).

Más recientemente, sin embargo, la visión de que solo P limita la producción de algas en los lagos ha sido desafiada por los investigadores que argumentan que N también juega un papel importante (Howarth y Paerl 2008, Lewis y Wurtsbaugh 2008, Paerl 2009), mientras que otros señalan que solo la carga de P es suficiente para controlar la eutrofización (Schindler y Hecky 2008, Schindler et al. 2008, Schindler 2012, Beunssen et al. 2022).

La eutrofización antropogénica es ampliamente considerada como uno de los principales problemas que afectan tanto a los ecosistemas acuáticos interiores y costeros, y sigue siendo una causa global de degradación de la calidad del agua superficial asociada con exceso crecimiento de algas y otras plantas acuáticas con la posterior descomposición de la biomasa vegetal acumulada (Downing 2014, Ratmaya et al. 2019, Chen-Yang et al. 2022). Los cambios en condiciones físicas (régimen de flujo/escorrentía, temperatura del agua y luz), como resultado del cambio climático, la inestabilidad climática, cambio de uso del suelo, y modificaciones al ciclo hidrológico, impulsado por el aumento de la demanda de agua, también se espera que exacerbe eutrofización (Johnson et al. 2009, Carpenter et al. 2011, Jwaideh et al. 2022, Tang et al. 2022).

En el pasado, estudios de eutrofización fueron concentrados en aguas lenticas y transitorias como lagos y estuarios respectivamente, sin embargo, desde hace unos cincuenta años, la investigación los esfuerzos también se dirigen al enriquecimiento de nutrientes de los sistemas lóticos (Ugochukwu et al. 2019). Durante la época de los años 70 y 80, una gran serie de investigaciones fueron realizadas para comprender las causas y mecanismos subyacentes al proceso de eutrofización, especialmente en los lagos del hemisferio Norte, determinándose la gran importancia que tiene el fósforo sobre este fenómeno. A nivel mundial los debates sobre la identificación de los factores determinantes y los niveles de riesgo de eutrofización, buscan orientar las políticas públicas, por parte de los Ministerios de los diferentes países encargados del medio ambiente y agricultura (Le Moal et al. 2018).

El efecto del enriquecimiento de nutrientes de los sistemas lóticos como los ríos es más complicado que el de los sistemas lenticos por su naturaleza dinámica. En general, los mismos síntomas de crecimiento excesivo de fitoplancton y los cambios en la estructura de las

macrófitas siguen siendo efectos típicos de eutrofización con impacto adverso en el suministro de agua, pesca y conservación del ecosistema original (Dodds y Smith 2016). La mayor parte de sus efectos significativos surgen del enriquecimiento de los sistemas lóticos por fósforo o una combinación de nitrógeno y fósforo. El enriquecimiento de nitrógeno parece derivar de los compuestos disueltos de nitrógeno en la columna de agua, mientras que el enriquecimiento de fósforo está asociado tanto a los compuestos presentes en el agua, así como en los sedimentos (Shou et al. 2022, Tang et al. 2022). La implicación de esto para los efectos de eutrofización, es que reduciendo el enriquecimiento de nitrógeno se puede reducir la eutrofización en un período de tiempo relativamente corto, simplemente controlando las actividades que conducen a la entrada de N en los ecosistemas lóticos, esto es muy diferente al caso en el que se deben los efectos de la eutrofización por el enriquecimiento de fósforo, ya que se requeriría un período de tiempo más largo (Ugochukwu et al. 2019, Jwaideh et al. 2022).

Hoy en día la eutrofización está generalizada en muchos lagos y zonas costeras y los ríos del mundo. En algunas zonas, estas crisis ambientales se han convertido en un problema social urgente. La contaminación difusa de nitrógeno y fósforo son los principales impulsores de esta nueva ola de eutrofización que están originando anoxias en los ecosistemas (Rabalais et al. 2002, Smetacek y Zingone 2013, Le Moal et al. 2018; Shou et al. 2022). El papel vital de los ríos en el transporte de nutrientes desde la fuente hacia el mar es reconocido, así como la necesidad de mantener su capacidad retener y procesar entradas antropogénicas de nutrientes para salvaguardar ecosistemas aguas abajo (Seitzinger et al. 2010, Withers y Jarvie 2008). Para el manejo de cuencas hidrográficas, P es considerado como el principal nutriente limitante para el crecimiento de algas indeseables en las aguas dulces (Smith y Schindler 2009), y en los últimos 40 años, los insumos de P procedentes de aguas residuales (puntuales) y agrícolas (no puntuales) se han adoptado como fuentes y como una herramienta de gestión para controlar la eutrofización de agua dulce (Jarvie et al. 2013, Shou et al. 2022).

El propósito de realizar esta investigación radica en que, a nivel mundial hay una creciente demanda de protección de los recursos hídricos, especialmente de los ríos. La ciencia de la eutrofización para ríos y arroyos lamentablemente se ha retrasado respecto a la de los lagos, por lo que los resultados de los lagos han sido utilizados para pueden informar sobre en la

eutrofización de los ríos (Dodds y Smith 2016). En la actualidad persisten grandes incertidumbres sobre los principales impulsores de eutrofización en ríos (Dodds 2007); y la probable respuesta ecológica a escala de cuencas (Woodward et al. 2012, Jarvie et al. 2013). Los ríos constantemente drenan un área aguas arriba hacia aguas abajo, tanto durante las estaciones lluviosas y secas. Además transportan contaminantes que originan las actividades a lo largo de la cuenca (Bhuiyan et al. 2013). Las actividades antropogénicas, ya sea directa o indirectamente a lo largo del cuencas tales como la eliminación de desechos domésticos, la agricultura y las actividades industriales afectarán el nivel de contaminación por nutrientes en las aguas fluviales (Jwaideh et al. 2022, Tang et al. 2022). Las aguas abajo del río desembocan en el mar, por lo que la contaminación en la zona del río también se transferirá al mar (Owa 2013, Suteja y Purwiyanto 2018).

Un tema clave en la ciencia de la eutrofización es determinar las condiciones de referencia que existían antes de las modificaciones antropogénicas a gran escala, la modificación de los paisajes y la llegada de las pérdidas de nutrientes desde la agricultura moderna y el aumento de tasas de deposición de nutrientes atmosféricos (Beunssen et al. 2022). Algunas aproximaciones han sugerido enfoques para la determinación local de los niveles de nutrientes de referencia, estos implican comparaciones de las condiciones actuales, de referencia o ligeramente sistemas modificados. Desafortunadamente para el Orinoco se desconocen series de tiempo de referencias sobre la exportación de nutrientes y de deposiciones atmosféricas. El enfoque inicial desarrollado para definir concentraciones de nutrientes referencia implica delimitar áreas donde se espera que tengan naturalmente concentraciones más altas o más bajas de nutrientes. En el Orinoco Medio, estudios relacionados con este tópico son escasos y/o inexistentes.

Las aguas del río Orinoco tienen una gran importancia ya que junto con las del río Amazonas influyen estacionalmente a las del Mar Caribe. Sus plumas cubren la mayor parte de la cuenca del Caribe alcanzando la parte norte del archipiélago de Puerto Rico (López et al. 2013). La cuenca del Orinoco constituye un polo de desarrollo de gran importancia para el futuro de Venezuela. Este desarrollo ha comenzado a traer consigo una serie de efectos aislados y acumulativos, con carácter degradativo para el medio ambiente, en menor o mayor

grado (Márquez y Lemus 2020). Debido a lo expuesto, se hace necesario desarrollar investigaciones que permitan determinar las condiciones actuales respecto a las concentraciones de P y N, especialmente las formas reactivas inorgánicas en el Orinoco, compararlas con las condiciones pasadas y poder predecir tendencias futuras. Una serie de actividades industriales se vienen desarrolladas en las cercanías de las riberas del río Orinoco, como la construcción del tercer puente sobre el Orinoco, tramo Caicara del Orinoco-Cabruta, la explotación petrolera en la faja del Orinoco. y el dragado constante del canal principal del río. La empresa del aluminio Bauxilum, opera en los márgenes del Medio Orinoco, vertiendo a sus aguas, los desechos mineros producto de la explotación de la Bauxita (González et al. 2000, Márquez y Lemus 2020). Estas operaciones podrían modificar la hidroquímica del agua, los sedimentos y la biota de este ecosistema.

2. MATERIALES Y METODOS

Área de estudio

El río Orinoco se ha delimitado geográfica e hidrológicamente en Alto, Medio y Bajo Orinoco (Vila 1960, Vásquez y Wilbert 1992, Mora-Polanco et al. 2007). Alto Orinoco (desde su nacimiento en el cerro Parima 63°21'O y 2° 19'N hasta el río Atabapo 67°40'O y 4° 5'N dirección este-sur-este a norte-noroeste con recorrido 687 km, Medio Orinoco (desde confluencia del Atabapo-Guavire, en san Fernando, hasta la contigüidad de la boca del Apure 66°25'O y 7° 38' N, en dirección sur-norte y longitud de 525 km) y bajo Orinoco, tramo que culmina en su desembocadura en el Océano Atlántico (Weibezahn et al. 1990).

El río Orinoco ocupa el tercer lugar entre los ríos más caudalosos del mundo. Su cuenca cubre alrededor de $1,1 \cdot 10^6 \text{ km}^2$ del Norte de América del Sur. La longitud del Orinoco es de unos 2.060 km, y su drenaje abarca 35% el Escudo Guayanés, 15% Andes y Costa Montaña y 50% Llanos (Warne et al. 2002). Su elevada descarga promedio que es de $1,1 \times 1.0^{12} \text{ m}^3/\text{año}$ solamente es superada por los ríos Amazonas ($6,3 \times 1.0^{12} \text{ m}^3/\text{año}$) y Zaire ($1,3 \times 1.0^{12} \text{ m}^3/\text{año}$, (Milliman y Meade 1983). La descarga del río Orinoco combinada con la del Amazonas representa aproximadamente 16 % del aporte anual de agua dulce a los mares del globo (Muller-Karger y Valera 1990). Adicionalmente, la planicie aluvial del río Orinoco (97.000 km^2) representa uno de los humedales más importantes del neotrópico. En este sistema, tanto los procesos físicos como biológicos se encuentran bajo la influencia marcada del ciclo hidrológico anual. Este pulso anual de inundación determina en mayor o menor grado todos los procesos ecológicos que se dan en el sistema. Por ello, cualquier alteración de este régimen conduciría a cambios drásticos de serias repercusiones ecológicas, sociales y económicas (Cressa et al. 1993). La cuenca está compartida geopolíticamente por Venezuela y Colombia y abarca una superficie de $1.080.000 \text{ km}^2$, de los cuales Venezuela posee el 71% y Colombia el 29%. Los volúmenes de precipitaciones en la cuenca del río Orinoco y su Delta típicamente varían de 120 a 360 mm año, las temperaturas son uniformes y oscilan entre 25 hasta 28 °C. La Zona de Convergencia Intertropical (ZCIT) controla el clima de la cuenca del Orinoco. La ZCIT es el cinturón latitudinal a lo largo del Ecuador donde los vientos alisios del este de ambos hemisferios convergen y producen masas de aire cálido, húmedo e inestable que

generan grandes volúmenes de lluvia. Por su margen derecha, el Orinoco recibe los aportes de tributarios que drenan el Escudo Guayanés, mientras que por su margen izquierda recibe los ríos que drenan los Andes colombianos y venezolanos, al igual que los Llanos ubicados entre los Andes y el Escudo Guayanés (Cressa et al. 1993). Los hidrógramas del Orinoco muestran una descarga uní modal, caracterizada por un período de aguas altas que se extiende desde junio a noviembre, como consecuencia del régimen pluvial dominante en la zona sur de Venezuela, donde la lluvia constituye el principal elemento del clima (EDELCA 1984, Yáñez y Ramírez 1988). La descarga de sedimentos en el bajo Orinoco es bimodal, con un máximo durante el periodo abril-mayo, un mínimo durante el pico de máxima descarga de agua (agosto-septiembre), y un máximo secundario durante la recesión de la inundación entre los meses octubre-noviembre (Warne et al. 2002).

Para el desarrollo del presente estudio se implementó un plan de muestreo en aguas superficiales y sedimentos de fondo en un transecto de 76 km en el Medio Orinoco, en 14 estaciones ubicadas entre la desembocadura del río Apure hasta Caicara del Orinoco, Municipio Cedeño del estado Bolívar, durante los años 2016 y 2017 (Figura 1).

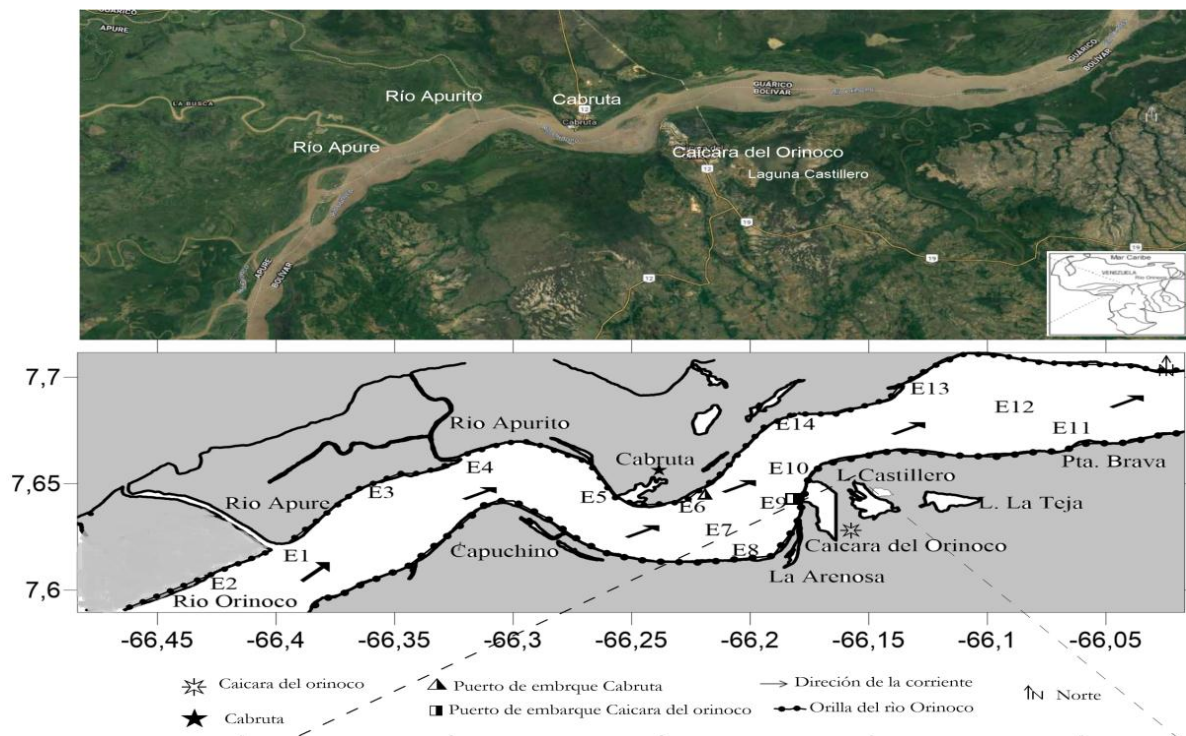


Fig.1. Área de estudio mostrando los sitios de muestreo (E) en el Orinoco Medio, Venezuela.

En este tramo el Orinoco presenta una red hidrográfica en donde los tributarios de la margen derecha provenientes del Macizo Guayanés son de poco caudal $< 300 \text{ m}^3/\text{s}$, siendo el más caudaloso aguas arriba, el río Sipapo. Por el margen izquierdo le descargan, el río Atabapo engrosado por el Guavire (primer tributario proveniente de los Andes y llanuras de Colombia, el río Vichada, Tuparro, Tomo, Meseta y el Meta, último tributario de este margen el cual tiene su nacimiento en los Andes Colombianos y que aporta la mayor cantidad de sólidos suspendidos al Orinoco. El río Apure es uno de los principales tributarios de la margen izquierda del río Orinoco ya que aporta el 6,7% ($7,3 \times 10^{10} \text{ m}^3/\text{año}$ de agua) de la descarga total de todos los tributarios de ese margen $110 \times 10^{10} \text{ m}^3/\text{año}$ (Millican y Meade 1983), lo cual tiene gran incidencia de aportes terrígenos ($20\text{-}25 \times 10^6 \text{ ton/año}$ de sedimentos suspendidos) y de vertidos líquidos al cauce principal del Orinoco. Otra característica especial de la zona estudiada es que, en las aéreas aledañas se está llevando a cabo en la actualidad, la construcción del tercer puente sobre el río Orinoco, el cual unirá a los estados Guárico y Bolívar, a través de las ciudades Cabruta y Caicara del Orinoco. También se encuentran los puertos de embarcaciones que comunican ambas ciudades.

Diseño del muestreo.

Los muestreos tuvieron una duración de 2 años (2016-2017). 14 estaciones fueron fijadas para la recolección mensual (24 muestreos) de muestras para agua de superficie y sedimentos del lecho del río (2 muestreos, febrero 2016 y abril 2017), cubriendo una distancia de aproximadamente 76 Km (Figura 1). Las muestras fueron tomadas de tal manera que se permitieran ver el comportamiento de cada parámetro, cerca de la desembocadura del río Apure y en los márgenes izquierdo, central y derecho del Medio Orinoco. Las coordenadas de la zona muestreada fueron obtenidas mediante un GPS marca Garmin Modelo 12 XL. Los muestreos de agua se realizaron mensualmente desde febrero del 2017 hasta diciembre del 2018. Se recolectaron 28 muestras de sedimentos superficiales en dos muestreos utilizando de una draga tipo Diez Laffont de área $0,02 \text{ m}^2$. Para evitar una posible contaminación y alteración de los resultados, las muestras de sedimentos fueron colocadas en envases secos de polietileno previamente lavados con HCl al 10% y abundante agua desionizada. Las muestras

fueron transportadas refrigeradas hasta los laboratorios y fueron mantenidas bajo congelación a -20°C , hasta su procesamiento.

Las muestras de agua superficiales fueron colectadas en envases de plástico de 20 L de capacidad para facilitar las medidas de pH, temperatura, oxígeno disuelto, conductividad, amonio y turbidez y que las medidas pertenecieran a la misma parcela de agua. Las medidas fueron realizadas utilizando una sonda múltipara métrica SOUVEYER, marca HIDROLAB. Las muestras luego fueron transvasadas a envases de 1L de polietileno previamente lavados con HCl 10 % y enjuagadas 3 veces con agua des-ionizada, y se filtraron al vacío las determinaciones de los compuestos de nitrógeno y fósforo. Los valores de transparencia se obtuvieron por medición con disco de Secchi, utilizando para las medidas una cinta métrica de $\pm 0,10$ cm de precisión. Las medidas de oxígeno fueron confirmadas en el laboratorio para las medidas de oxígeno disuelto por el método de Winkler el cual tiene una precisión de $\pm 0,03$ ml/L (Aminot y Chaussepied 1983) y amonio por el método de Koroleff (1969). El contenido de los sólidos en suspensión se determinó por filtración de las muestras a través de membranas de mezcla ester-celulosa con poros de $0,45\ \mu\text{m}$ y 47 mm de diámetro, utilizando un equipo Millipore. Los filtros fueron secados posteriormente en estufa y secados a peso constante (Senior 1987).

La concentración de nitrato se determinó mediante un sistema autoanalizador según el método descrito por Treguer y Le Corre (1975), el cual mide la suma de las concentraciones de los iones NO_2^- y NO_3^- , por sustracción de la concentración de nitrito, se obtiene la concentración de nitrato. La reducción de los iones nitrato a nitrito, se efectúa por el paso de la muestra a través de una columna que contiene cadmio granulado tratado con cobre (Wood et al. 1967). El método tiene una precisión de $\pm 0,10\ \mu\text{mol/L}$. Las concentraciones de nitrito se obtuvieron por el método Bendschneider y Robinson (1952). Los iones nitritos presentes en las muestras de agua forman un diazoico con la sulfanilamida en medio ácido ($\text{pH} < 2$). Luego el compuesto diazóico reacciona con n-naftil-etilendiamina para formar un colorante rosado, el cual tiene un máximo de absorción a 543 nm. El método presenta una precisión de $\pm 0,01\ \mu\text{mol/L}$. Para fosfato se utilizó el método de Murphy y Riley (1962), en el cual iones fosfato reaccionan con

el molibdato de amonio, en presencia de antimonio (III), para formar un complejo que es reducido posteriormente por el ácido ascórbico. Esta forma reducida de fósforo presenta una coloración azul, tiene un máximo de absorción a 885 nm. La gama de concentraciones medidas es muy extendida y comprende de 0,02 a 28 $\mu\text{mol/L}$. El método tiene una precisión de $\pm 0,01 \mu\text{mol/L}$.

Las concentraciones de nitrógeno total se determinaron por el método propuesto por Valderrama (1981). 0,035 g de sedimento seco, 50 ml de agua desionizada y 3 ml del agente oxidante (persulfato de potasio, ácido bórico e hidróxido de sodio 1 mol/L en una proporción 6:4:3,5) se colocaron en botellas de vidrio con tapas herméticas y fueron puestas a digestión en un autoclave durante media hora a 15 psi de presión y a 270 °C. La solución sobrenadante se decantó a Erlenmeyer para el posterior análisis del nitrógeno en la solución se tomó una alícuota de 2 ml de solución digestada y se hizo pasar por un autoanalizador modelo Autoanalyzer TechniconII y se determinó el nitrógeno total como nitrato; luego se calculó estequiométricamente el contenido total de nitrógeno en las muestras. Para el nitrógeno total, la precisión del método oscila alrededor del 4%.

Las fracciones de las diferentes formas del fósforo en el sedimento se determinaron por el método de extracción secuencial SEDEX modificado (Anderson y Delaney 2000), el cual utiliza una extracción de cuatro fracciones combinando la fase adsorbida, con la fracción asociada a óxidos y a las arcillas (F1=P-adsorbido o intercambiable + P-Fe o asociado a óxidos de Fe de origen químico y antropogénico), F2=P-autigénico o carbonato fluorapatita de origen autígeno (CFA) + apatita biogénica que incluye el P de restos de huesos y dientes) + P- CaCO_3 (fósforo asociado a carbonato), F3=P-detrítico derivado de los procesos de meteorización de las rocas, y F=P-orgánico o P proveniente de materia orgánica), basados en el hecho de la ya conocida, mayor desorción del fosfato sobre superficies de los óxidos que sobre las arcillas. Estos autores extraen las fracciones adsorbidas más la fracción asociado a óxidos en un solo paso, considerando el supuesto de que, la mayor parte del fósforo sorbido (combinación de adsorbido y/o coprecipitado) se asocia con aluminio y hierro. Aunque puede haber algunos sitios disponibles para la adsorción sobre las arcillas (Anderson y Delaney 2000, Anderson et al. 2001).

La fracción F1 fue extraída con 10 ml de mezcla citrato de sodio 0,22 mol/L, ditionito de sodio 0,14 mol/L, bicarbonato de sodio 1 mol/L a pH 7,6 y agitación durante seis horas y luego extraído con 10 ml de MgCl_2 1 mol/L a pH 8). P-autigénico (F2) se extrajo con 10 ml de acetato de sodio 1 mol/L a pH 4 durante dos horas, luego adición de 10 ml de MgCl_2 1 mol/L a pH 8, durante dos h y 10 ml de MgCl_2 1 mol/L a pH 8, durante 2 h). P-detrítico (F3), extracción con 13 ml de HCl mol/L y agitación por 16 h). P-orgánico (F4); extracción con 1 ml de MgNO_3 al 50% p/v, secado a 80°C e ignición a 550°C. Las cenizas remanentes se extrajeron posteriormente con 13 ml de HCl 1 mol/L con agitación durante 24 horas. El fósforo total se cuantificó haciendo la sumatoria de las cuatro fracciones extraídas. La cuantificación de las diferentes fracciones extraídas en el análisis de especiación, se realizó por colorimetría (Murphy y Riley 1964) después del ajuste del pH a 5,4 usando paranitrofenol como indicador. Todas las mediciones se realizaron de forma automatizada utilizando un auto analizador Technicon II Scientific Instruments ac-100. Para los análisis del fósforo total se utilizaron patrones certificados de clase analítica ultra pura, marine Nutrients Standards Kit. Los cálculos de todos los elementos nutritivos se obtuvieron por interpolación utilizando las curvas de calibración elaboradas para cada parámetro. El valor de absorbancia corregido de la muestra (Abs.medida-Abs.blanco) fue multiplicado por el valor de la pendiente de la curva de calibración y los resultados expresados en $\mu\text{mol/L}$. Las mediciones de las concentraciones de nitrato y fosfato se efectuaban utilizando un Espectronic 401 marca Milton Roy. Nitrato y silicato por su parte se determinaron de forma automatizada utilizando un auto analizador Technicon II. Para la determinación de la materia orgánica total (MO) en el sedimento se utilizó el método de pérdida por ignición LOI. 1 g muestra se calcinó a 540°C por 12 horas y luego se cuantificó el porcentaje por diferencia de peso (González y Ramírez 1995). El carbono orgánico se determinó mediante el método de combustión húmeda propuesto por Walkley y Black (1934) mediante la oxidación del carbono orgánico a CO_2 , con una mezcla oxidante de dicromato de potasio y ácido sulfúrico concentrado. La absorbancia fue medida un espectrofotómetro a la longitud de onda de 590 nm.

Estimación del status trófico. Algunos autores como APHA (1981) y la Organización para la Cooperación Económica y el Desarrollo y de (OECD 1992) establecen para lagos, la secuencia de categorías tróficas cimentado en las concentraciones de fósforo total (P-total), nitrato (NO_3^- -

N), y la transparencia del agua con el disco de Secchi. Para esta investigación se utilizarán la comparación de los valores de nitrógeno total (NT) y fósforo total (PT) obtenidos con los límites tróficos sugeridos a partir de los valores de fósforo total (P-total) y nitrógeno total (N-total), para los ríos (Dodds et al. 1998 y Dodds y Smith 2016), tal como se aprecia en la tabla 1.

Análisis estadísticos. Para la concentración y valores de los diferentes parámetros evaluados, se calcularon el (Max), mínimo (Min), promedio (Prom) y la desviación estándar (Ds) de los dos años de estudio en el agua y para los dos muestreos del sedimento. La asociación entre las distintas variables se realizó a través de análisis de correlación de Pearson y análisis de componentes principales (ACP). Todos los análisis fueron realizados utilizando los paquetes Excel 2010, XLStat-Pro v7.5.2, y Statgraphic Plus5.1.

Tabla 1. Valores límites de la OECD (1992), APHA, (1981) y Dodds *et al.* (1998) y Dodds y Smith (2016) para la clasificación trófica en lagos y ríos

Estado trófico	P-total [$\mu\text{g/L}$]	T(m)	NO_3N [$\mu\text{g/L}$]	N-total [$\mu\text{g/L}$]
Ultr oligotrófico	$<4= (<0,13 \mu\text{mol/L})$	>100		
Oligotrófico	$4 \pm 10 (0,13 \pm 0,32 \mu\text{mol/L})$ $<25 (0,85 \mu\text{mol/L})$	6 ± 3	$1 \pm 50 (0,016-0,806 \mu\text{mol/L})$	$<700 (<50 \mu\text{mol/L})$
Mesotrófico	$10 \pm 35 (0,32 \pm 1,13 \mu\text{mol/L})$ $25 \pm 75 (0,85-2,41 \mu\text{mol/L})$	$3 \pm 1,5$	$60 \pm 200 (0,968-3,226 \mu\text{mol/L})$	$700 \text{ a } 1500 (50 \text{ a } 107 \mu\text{mol/L})$
Eutrófico	$35 \pm 100 (1,13 \pm 3,23 \mu\text{mol/L})$ $>75 (>2,41 \mu\text{mol/L})$	$1,5 \pm 0,7$	$>200 (>3,226 \mu\text{mol/L})$	$>1500 (>75 \mu\text{mol/L})$
Hipertrofico	$>100 (>3,23 \mu\text{mol/L})$	$<0,7$		
	Fuente OECD (1992)		Fuente APHA (1981)	
Fuente en negritas valores de Dodds et al. (1998) y Dodds y Smith (2016) para ríos, en $\mu\text{g/L}$ y $\mu\text{mol/L}$ (paréntesis).				

3. RESULTADOS

Las temperatura del agua en las diferentes estaciones varió entre 26,77-29,18 °C; otros valores oscilaron entre 6,34-7,04 de pH, 5,74-8,53 mg/L de oxígeno disuelto, 0,18-0,28 m de transparencia, 226,45-652,35 NTU en turbidez, 53,02-178,83 mg/L en solidos suspendidos, 0,26-1,25 $\mu\text{mol/L}$ en fosfatos, 0,85-2,19 $\mu\text{mol/L}$ en fósforo total, 7,87-13,92 $\mu\text{mol/L}$ en nitratos, 0,06-0,19 $\mu\text{mol/L}$ en nitritos, 0,04-0,08 $\mu\text{mol/L}$ en amonio, 19,97-36,16 $\mu\text{mol/L}$ en nitrógeno total, oscilando la contribución del fosfato al fósforo total entre 23-17-57,82% y la del nitrato al nitrógeno total entre 34,42-42,45%. La relación nitrógeno total/fósforo total varió entre 16,51-28,89 y promedio de 23,10 (Tabla 2).

Los promedios de todos estos parámetros para toda la zona de estudio fueron de 26,80 °C en temperatura; 6,02 pH; 5,92 mg/L de oxígeno disuelto; 0,29 m de transparencia; 325,30 NTU de turbidez; 89,17 mg/L en solidos suspendidos; 0,54 $\mu\text{mol/L}$ en fosfatos; 138 $\mu\text{mol/L}$ en fósforo total; 7,93 $\mu\text{mol/L}$ en nitratos; 0,11 $\mu\text{mol/L}$ en nitritos; 0,05 $\mu\text{mol/L}$ en amonio; 27,49 $\mu\text{mol/L}$ en nitrógeno total. Las contribuciones del fosfato al fósforo y nitrato al nitrógeno total fueron de 34,96% y 27,55%, con una relación NT/PT de 23,03 (Tabla 3). En el sedimento, los promedios determinados en las fracciones (Tabla 4), fueron entre 4,85 mg/kg de fosforo adsorbido+óxidos, 3,92 mg/kg de fósforo autigénico, 79,74 mg/kg fósforo detrítico y 26,48 mg/kg de fósforo orgánico, por lo que, la especiación para los sedimentos del Orinoco Medio mostró una secuencia fósforo detrítico (F3)> orgánico (F4)> adsorbido a partículas+ fósforo adsorbido a óxidos (F1)>autigénico (F2).

Tabla. 2. Valores y concentraciones (por estaciones) de los parámetros fisicoquímicos para los años 2017 y 2018

E	T (°C)	pH	O ₂ (mg/L)	T (m)	Turbidez (NTU)	SS (mg/L)	μmol/L						% PO ₄ ³⁻	% NO ₃ ⁻	N/P
							PO ₄ ³⁻	PT	NO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	NH ₄ ⁺	NT			
1	28,71	6,86	5,76	0,22	500	143,46	0,55	1,12	11,17	0,06	0,07	32,44	49,39	34,42	28,89
2	28,87	7,04	5,94	0,18	652	178,83	1,25	2,19	13,92	0,19	0,07	36,16	57,20	38,51	16,51
3	28,80	6,83	5,76	0,23	527	152,17	0,96	1,66	13,24	0,09	0,08	35,83	57,82	36,96	21,56
4	26,77	7,01	8,53	0,27	529	130,20	0,75	1,46	11,96	0,16	0,07	31,71	51,22	37,73	21,76
5	29,17	6,93	5,83	0,25	477	133,41	0,63	1,58	11,70	0,13	0,06	27,56	40,01	42,45	17,45
6	29,18	6,89	5,74	0,25	457	112,96	0,59	1,25	11,29	0,15	0,06	27,31	46,88	41,32	21,77
7	28,77	6,72	6,47	0,28	371	92,64	0,40	1,13	10,41	0,13	0,05	25,68	35,45	40,55	22,70
8	28,73	6,50	6,55	0,34	252	55,56	0,33	0,85	10,08	0,13	0,05	24,09	38,48	41,85	28,40
9	28,81	6,42	6,45	0,33	237	55,02	0,33	0,86	7,87	0,13	0,04	19,97	37,75	39,42	23,10
10	28,88	6,40	6,34	0,33	267	53,02	0,32	1,00	9,46	0,11	0,05	23,72	31,64	39,87	23,72
11	28,84	6,43	6,32	0,45	226	53,22	0,31	0,85	8,35	0,10	0,04	23,14	36,49	36,08	27,08
12	28,83	6,36	6,71	0,31	285	62,97	0,35	0,92	8,46	0,09	0,04	23,73	37,86	36,04	25,67
13	28,89	6,34	6,69	0,29	336	88,19	0,26	1,12	8,53	0,12	0,05	23,05	23,17	37,03	20,61
14	29,04	6,43	6,69	0,28	343	89,57	0,27	0,93	9,03	0,13	0,05	22,34	29,54	40,41	24,11
Max	29,18	7,04	8,53	0,45	652,35	178,83	1,25	2,19	13,92	0,19	0,08	36,16	57,82	42,45	28,89
Min	26,77	6,34	5,74	0,18	226,45	53,02	0,26	0,85	7,87	0,06	0,04	19,97	23,17	34,42	16,51
Prom	28,74	6,65	6,41	0,28	389,91	101,20	0,52	1,21	10,40	0,12	0,06	26,91	40,92	38,76	23,10
Ds	0,58	0,27	0,71	0,05	133,52	42,71	0,30	0,39	1,89	0,03	0,01	5,17	10,27	2,45	3,65

Tabla. 3. Valores y concentraciones mensuales de los parámetros fisicoquímicos en el agua del Orinoco Medio, Venezuela; (E=estaciones)

Meses	T (°C)	pH	O ₂ (mg/L)	T (m)	Turbidez (NTU)	SS (mg/L)	μmol/L						% PO ₄ ³⁻	% NO ₃ ⁻	N/P
							PO ₄ ³⁻	PT	NO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	NH ₄ ⁺	NT			
E	28,04	8,02	7,28	0,33	333	118,64	0,48	1,78	11,34	0,11	0,03	26,17	26,89	43,34	14,73
F	26,87	7,22	7,55	0,45	272	50,79	0,96	1,68	12,43	0,14	0,06	25,34	57,09	49,04	15,11
M	28,64	7,08	7,10	0,45	228	51,98	0,93	2,36	9,00	0,13	0,11	25,69	39,21	35,04	10,89
A	29,31	6,82	7,03	0,26	613	108,25	1,06	1,79	8,85	0,13	0,06	23,04	59,08	38,41	12,89
My	29,79	7,04	5,46	0,15	811	237,32	0,51	2,19	10,53	0,17	0,07	37,17	23,22	28,33	16,94
J	28,91	6,09	5,42	0,18	362	144,43	0,60	1,53	6,99	0,13	0,05	36,43	38,92	19,19	23,74
Jl	29,15	5,59	5,82	0,40	280	53,38	0,70	1,28	6,20	0,09	0,05	25,14	54,88	24,66	19,59
Ag	28,88	5,31	5,10	0,42	225	38,36	0,14	0,60	2,67	0,06	0,03	19,38	23,66	13,76	32,20
S	29,34	6,08	5,56	0,27	231	66,79	0,24	0,72	3,94	0,12	0,04	35,10	33,73	11,23	48,52
O	29,80	6,26	6,20	0,23	109	70,11	0,17	1,01	8,43	0,14	0,06	25,87	17,16	32,60	25,61
N	29,75	6,34	6,45	0,28	258	85,65	0,25	1,04	9,62	0,11	0,05	26,95	23,79	35,68	25,96
D	29,39	6,16	7,35	0,32	374	90,83	0,71	1,52	11,22	0,12	0,06	45,93	46,51	24,44	30,15
Max	29,80	8,02	7,55	0,45	811,37	237,32	1,06	2,36	12,43	0,17	0,11	45,93	59,08	49,04	19,47
Min	26,87	5,31	5,10	0,15	108,52	38,36	0,14	0,60	2,67	0,06	0,03	19,38	17,16	11,23	10,89
Prom	26,80	6,02	5,92	0,29	325,30	89,17	0,54	1,38	7,93	0,11	0,05	27,49	34,96	27,55	23,03
Ds	7,92	1,88	1,78	0,12	192,50	54,77	0,31	0,60	3,40	0,04	0,02	9,89	15,86	13,39	10,58

En el sedimento la concentración de las diferentes fracciones de fósforo presente en el sedimento oscilaron entre 2,80-654 μg P/g para el adsorbido en superficie de partículas más óxidos, 1,90-5,69 μg P/g para el antigénico, 15,92-225,27 μg P/g de detrítico, 9,90-40,46 μg

P/g de orgánico, y el fósforo total entre 165,64-760,94 $\mu\text{g P/g}$. El contenido de P inorgánico en el sedimento varió entre 18-236 $\mu\text{g P/g}$ y el de nitrógeno total entre 165,64-760,94 $\mu\text{g N/g}$. Los porcentajes de materia orgánica a la vez oscilaron entre 0,50-5,17% y el de carbono orgánico entre 0,04-0,55%. La relación NT/PT fue de 10,04 y C/N de 6,59 (Tabla 4).

Tabla 4. Concentraciones de fósforo por fracciones, materia orgánica y carbono orgánico en sedimentos del Orinoco Medio, Venezuela

E	Fracciones de P en el sedimento ($\mu\text{g/g}$)						mol/mol					
	F1	F2	F3	F4	PT	FI	NT	MO%	CO%	N/P	C/N	C/P
1	4,59	4,77	108,66	30,64	153,43	118	409,08	3,23	0,36	5,90	10,25	60,53
2	4,17	2,85	33,27	22,02	65,16	40	379,65	0,84	0,09	12,90	2,64	34,10
3	4,33	5,05	112,37	24,25	151,05	122	426,01	3,42	0,24	6,24	6,68	41,73
4	5,24	5,29	225,27	40,46	281,55	236	602,61	5,17	0,52	4,74	9,97	47,25
5	5,87	5,69	82,40	30,64	130,29	94	452,82	2,35	0,21	7,70	5,53	42,53
6	6,54	5,32	83,48	35,31	135,97	93	165,64	1,86	0,18	2,70	12,33	33,25
7	5,49	5,08	62,27	31,48	109,40	73	183,38	0,84	0,05	3,71	3,34	12,40
8	5,45	4,80	51,64	33,43	100,12	62	493,58	2,40	0,26	10,92	6,24	68,12
9	5,92	4,03	105,95	32,35	152,28	116	471,97	3,17	0,34	6,86	8,40	57,68
10	4,29	2,32	73,27	24,15	106,35	80	760,94	3,78	0,46	15,84	6,98	110,52
11	4,27	2,60	125,53	28,83	163,83	132	423,75	4,70	0,55	5,73	15,00	85,94
12	3,67	1,90	18,48	15,26	41,21	24	330,93	0,69	0,04	17,78	1,27	22,57
13	5,22	2,42	18,29	11,96	40,31	26	381,32	0,66	0,05	20,95	1,55	32,36
14	2,80	2,69	15,52	9,90	33,60	18	281,16	0,50	0,05	18,53	2,07	38,44
Min	2,80	1,90	15,52	9,90	33,60	18,02	165,64	0,50	0,04	2,70	1,27	12,40
Max	6,54	5,69	225,27	40,46	281,55	235,81	760,94	5,17	0,55	20,95	15,00	110,52
Prom	4,85	3,92	79,74	26,48	118,90	88,16	411,63	2,40	0,24	10,04	6,59	49,10
Ds	1,01	1,37	56,05	9,04	65,17	57,37	154,17	1,57	0,18	6,08	4,24	25,90

F1=P-adsorbido +P-óxidos; F2=P-autigénico; F3=P-detritico; F4=P-orgánico; FI= P inorgánico

4. DISCUSIÓN

El río Orinoco presenta un ecosistema heterogéneo en toda su cuenca. La presencia de compuestos nitrogenados y fosforados sedimentos es compleja debido a la geología y mineralogía de su cuenca. Sus aguas reciben aporte del drenaje de las cuatro provincias que se encuentran sobre el Escudo Guayanés (Imataca, Pastora, Cuchivero y Roraima), así como de Los Andes, la Cordillera de la Costa y la región de Los Llanos (Vásquez y Wilbert 1992). Las tres primeras provincias, que tienen influencia más directa sobre el área estudiada en esta investigación, están compuesta por rocas de origen sedimentario con grado de metamorfismo correspondiente a facies de granulita y anfibolita para primera; rocas volcánicas metamórfisadas con grado de anfibolitas y esquistos verdes para la segunda y rocas plutónicas y volcánicas del Proterozoico (González de Juana et al. 1980; Gibbs y Barron 1983). La región de los Andes y los llanos por su parte están compuestos por esquistos, gneises y granitos instructivos recubiertos de areniscas, lútitas, pizarras y calizas (Gonzales de Juana et al. 1980), por otra parte, en ella se ubican grandes zonas de cultivos por lo que los aportes antropogénicos por aplicación de fertilizantes es importante.

La temperatura de las aguas del Orinoco Medio presentaron poca variabilidad en el transepto estudiado, excepto en el río Apurito (estación 4) donde los valores fueron mínimos con valores ligeramente a 26°C. Las temperaturas tienden a ser ligeramente superiores después de la descarga del río Apure (estación 2), mensualmente, los valores se incrementaron desde febrero hasta mayo y descendieron durante junio-agosto cuando el río alcanza su máximo nivel, luego se incrementaron nuevamente hasta valores superiores a los 29°C (Figuras 2A-2B), situación similar ha sido reportada por Márquez (2011). Los valores de pH mostraron un gradiente decreciente aguas abajo desde la descarga del río Apure hasta Caicara del Orinoco, situación contraria fue observada para las concentraciones de oxígeno disuelto quien las cuales revelaron un pico máximo de 8,50 mg/L en el río Apurito. Las aguas del Orinoco Medio son acidas en el período de guas altas y básicas en aguas bajas concordante a lo reportados por Lewis y Saunders (1990) y Depetris y Paulini (1991) para el río Apure.

Mensualmente tanto el pH como los niveles de oxígeno disuelto descendieron desde 8 mg/L hasta 5 mg/L desde enero hasta agosto cuando el río alcanza su máximo nivel, y ascienden nuevamente hasta diciembre (Figura 2C-2D). Este comportamiento entre el pH y el oxígeno está asociado al consumo del oxígeno para la degradación de la materia orgánica, la cual produce dióxido de carbono acidificando el medio. El descenso del pH en aguas altas sugiere un incremento en el transporte de sustancias húmicas y fúlvicas, compuestos que tienen capacidad de interactuar con los iones metálicos, óxidos e hidróxidos metálicos, sustancias orgánicas y minerales para formar complejos solubles o insolubles de estabilidad variable en el agua (Lewis y Saunders 1990).

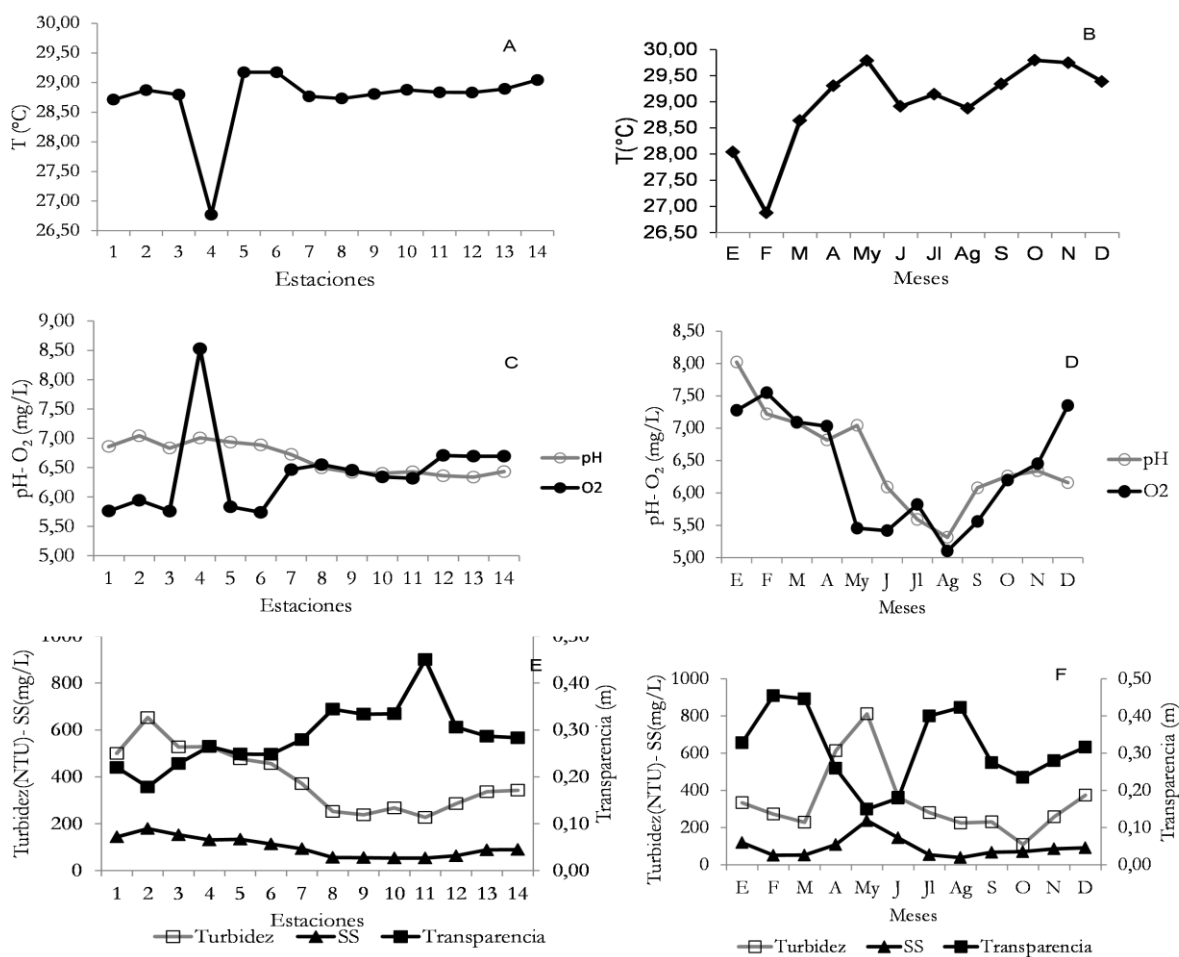


Fig.2. Valores y concentraciones de los parámetros fisicoquímicos del agua en el Orinoco Medio (A-B=temperatura, C-D=pH y oxígeno disuelto, E-F=transparencia, turbidez, sólidos suspendidos).

El aporte de las aguas del Apure introduce aguas que tienen una gran capacidad amortiguadora debido a la presencia de carbonatos. Las aguas de la zona de estudio son turbias con una transparencia muy baja, las cuales no superan los 0,50 m durante todo el estudio. Los valores mínimos se observaron cercanos a la descarga del río Apure y se incrementan una vez ocurrida la dilución de las mismas aguas abajo hasta Caicara del Orinoco. Tal situación está relacionada con la distribución inversa que presenta la turbidez y las concentraciones de los sólidos suspendidos (Figura 2E-F). Es bien conocido que el río Apure drena los llanos Venezolanos y aporta al Orinoco una gran carga de sedimentos terrígenos suspendidos, especialmente limos y arcillas (Millican y Meade 1983, Warne et al. 2002, Márquez et al. 2009, Márquez y Lemus, 2020). Meade et al. (1983) indican que los tributarios de la margen izquierda contribuyen sobre el 95% de la carga total de sedimentos suspendidos del río Orinoco, aunque el agua descargada es suministrada en cantidades aproximadamente iguales por el Escudo de Guyana y los Andes-Llanos. Los afluentes de margen izquierda muestran valores altos de pH, conductividad, cationes totales, alcalinidad, carga suspendida y turbidez, cuando se comparan con los afluentes de la margen derecha. Temporalmente la transparencia descendió desde febrero a mayo, asciende durante los meses de aguas altas, julio-agosto y desciende nuevamente hasta los meses finales del año. Este comportamiento está asociado a la presencia de sólidos suspendidos, minerales de hierro disuelto, y a la presencia de ácidos húmicos y fúlvicos, los cuales colorean el agua e incrementan la turbidez, especialmente en los meses de menor gasto del río. El material en suspensión en el agua generalmente está compuesto de arcillas minerales, hidróxidos de hierro y manganeso en adición con pequeñas cantidades de material orgánico las cuales actúan como área de adsorción de muchos elementos (Beeck et al. 1988).

Todas las concentraciones de los compuestos nitrogenados mostraron en las estaciones un gradiente de concentración decreciente desde la descarga del río Apure (estación 2) hasta las cercanías de Caicara del Orinoco (estaciones 12, 13, 14). Nitrito experimentó dos mínimos, en la estación 3 y en las 11 y 12, sin embargo, mensualmente la distribución fue más heterogénea. Los valores de nitrato decrecieron desde el período de aguas bajas, enero, hasta aguas altas, agosto, y luego se vuelven a incrementar desde allí, cuando el nivel del río comienza a disminuir nuevamente, situación similar es experimentada por las concentraciones de amonio.

Los valores de nitritos y nitrógeno total se comportaron de manera similar, crecen desde enero hasta mayo, coincidiendo con el período de aguas bajas y decrecen con el mayor nivel del río durante junio-agosto, luego vuelven a incrementarse hasta diciembre (Figuras 3A-3B).

Los valores de los compuestos nitrogenados como nitrato, en las aguas de los ríos que drenan los llanos venezolanos, tal como el Apure, son producto de la oxidación del nitrógeno presente en la materia orgánica vegetal, desechos fecales de la ganadería y fertilizantes utilizados en la agricultura (Meade et al.1990). El nitrito en los ecosistemas acuáticos es originado por reducción bacteriana del nitrato (Beeck et al. 1988, Macdonald et al. 1989).

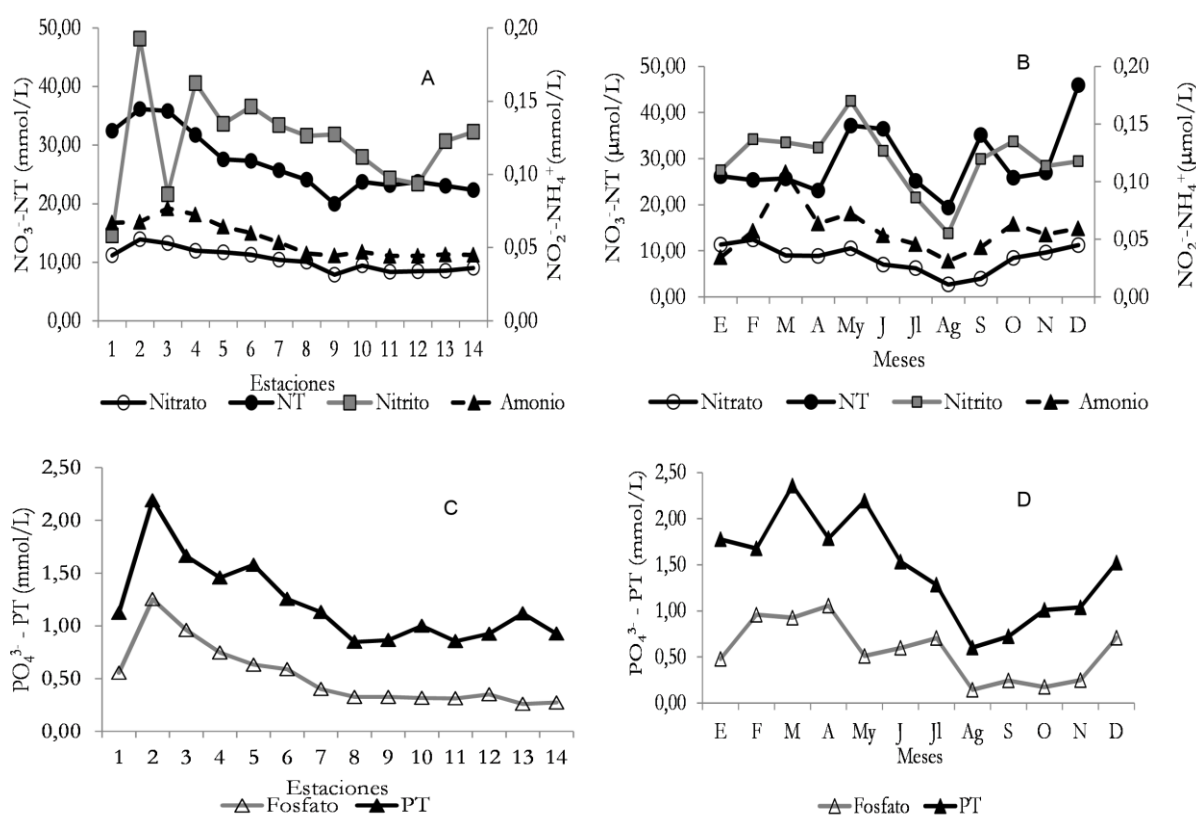


Fig. 3. Concentraciones de los compuestos de nitrógeno y fósforo en el agua en el Orinoco Medio (A-B=nitratos, nitritos, amonio y nitrógeno total, C-D=fosfatos y fósforo total).

Los ríos que drenan los Andes Venezolanos, tienen altos contenidos de nutrientes, debido a que circulan por zonas sometidas a procesos erosivos y de alta meteorización Weibezahn (1985). De manera similar a lo experimentado por los compuestos nitrogenados, las concentraciones de fosfato y fósforo total decrecen aguas abajo después de la descarga del río Apure sobre el Orinoco hasta Caicara del Orinoco, situación similar se observa de manera

temporal, los valores se incrementaron desde enero hasta marzo-abril y luego decaen hasta agosto, coincidiendo con el mayor nivel de las aguas, posteriormente se incrementan al descender nuevamente el nivel de las aguas a finales de año. Lewis et al. (1990a-1990b) estimó valores de 1,85 $\mu\text{mol/L}$ y 32,85 $\mu\text{mol/L}$ para el nitrógeno inorgánico soluble, y nitrógeno total, igualmente concentraciones de 0,11 $\mu\text{mol/L}$ y 2,06 $\mu\text{mol/L}$ para el fósforo inorgánico soluble y fósforo total en las aguas del río Orinoco. En la presente investigación los valores de N inorgánico soluble= 8,09 $\mu\text{mol/L}$ son superiores, pero los de NT=27,49 $\mu\text{mol/L}$ son ligeramente inferiores a los de Lewis et al. (1990). Los valores de fosfato= 0,54 $\mu\text{mol/L}$ obtenidos en esta investigación son cinco veces superiores y los de PT=1,38 son ligeramente inferiores a los reportados por estos autores. Los descensos en NT y PT quizás son originados por un descenso en las concentraciones de N y P orgánico soluble o por su incorporación al sedimento. Lewis y Sanders (1988) reportaron concentraciones para el Orinoco de 1,94 $\mu\text{mol/L}$ de amonio y 1,74 $\mu\text{mol/L}$ de nitrito, valores superiores a los reportados en este estudio. Sanders y Williams (1998) señalaron concentraciones de 6,06 $\mu\text{mol/L}$ en PT y 68,36 $\mu\text{mol/L}$ NT para el río Apure, concentraciones que son superiores a las del Orinoco Medio. Karl-Heinz y McGinnis (1981) reportaron concentraciones de 0,52 $\mu\text{mol/L}$ de fosfato, 8,5 $\mu\text{mol/L}$ nitrato/L and 0,15 $\mu\text{mol/L}$ de nitrito para el río Amazonas, concentraciones comparables a los reportados en esta investigación (0,54 $\mu\text{mol/L}$, 7,93 $\mu\text{mol/L}$ y 0,11 $\mu\text{mol/L}$ respectivamente). La presencia de bajas concentraciones de nitrógeno asociadas a una elevada concentración de fósforo puede promover el desarrollo de proliferaciones de cianofíceas que generan graves problemas para la utilización de las reservas hídricas (Wang et al. 2005). La relación N/P en el Orinoco Medio fue alta, en promedio superior a 20, lo cual es indicativo de una elevada fertilización por nutrientes de las aguas. Este valor es dos veces superior al valor de 9,20 reportado por Lewis et al. (2001).

El flujo de fósforo inorgánico disuelto (PID) de los ríos a nivel mundial (ortofosfato, H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , PO_4^{3-}) se estima que es 0,26 a 0,46 $\times 10^{12}$ g/año utilizando un valor de entre 7–10 $\mu\text{g/L}$ (0,23 $\mu\text{mol/L}$ -0,32 $\mu\text{mol/L}$) como la concentración promedio de fósforo en ríos no contaminados (Meybeck 1982-1993) y flujo de agua en los ríos de entre 3,7 a 4,6 $\times 10^{16}$ kg/año (Baumgartner y Reichel 1975, Holland 1978). La distribución y partición de los fosfatos en el agua puede ser suministrada a los ríos y los arroyos, por el flujo terrestre y por la

lixiviación del suelo, por material autóctono que incluye residuos planctónicos o de plantas superiores, por actividad antropogénica, que también pueden contribuir a la acumulación de P y a las reservas sedimentarias de P (Holtan et al. 1988). Los valores de fósforo inorgánico determinados para el Orinoco Medio son superiores a los reportados por estos autores.

Realizar una clasificación del nivel trófico de las aguas del Orinoco no es una tarea fácil, sin embargo, los valores de nitrógeno total y fósforo total determinados para PT y NT (Tablas 2 y 3) y comparados por los reportados por Dodds et al. (1998) y Dodds y Smith (2016) en la Tabla 1, permiten establecer que las aguas del Orinoco Medio podrían ser clasificadas como mesotróficas, y que el fósforo en el Orinoco Medio es el elemento limitante. Los resultados muestran que los valores actuales de las especies de N y P solubles se han incrementado respecto a la década de los 90 como se pudo apreciar, especialmente en los valores de fosfato que son cinco veces superiores.

Los materiales que llegan al sedimento pueden tener tres diferentes orígenes: materiales alóctonos, es decir aquellos procedentes de la cuenca por la meteorización del suelo y/o de la roca; materiales autóctonos biogénicos formados en el propio río como resultado de la actividad de los organismos; y materiales autóctonos precipitados abiótica en el propio río debido a cambios en el pH y/o el EH (Sagemans y Lyon 2004). Los aportes alóctonos corresponden a materiales formados en la cuenca que son transportados por el río y sedimentan al reducirse la velocidad del agua. Parte de este tipo de material se transforman o degradan rápidamente durante el transporte fluvial. Otra parte de estos materiales son generalmente de carácter refractario, como en el caso el proveniente de las cuencas silíceas, como sectores de la cuenca del Orinoco, donde predominan los silicatos (cuarzo o arcillas), aunque también se encuentran presentes de forma minoritaria otras fases minerales (López 2009).

Las concentraciones de materia orgánica y carbono orgánico en el sedimento del Orinoco Medio fueron bajas en la mayoría de todas las estaciones muestreadas no llegando a superar el 6% y 0,6% respectivamente. Esto debido a que el contenido de arenas es alto en toda la zona según lo reportado por Márquez et al. (2012). En cuanto a la materia orgánica de origen

alóctonos, puede reconocerse en parte por su elevado cociente C/N dado que se trata mayoritariamente de restos de vegetación terrestre parcialmente degradada durante el transporte fluvial (López 2009), tal situación no se aprecia en el Orinoco, en promedio C/N de 6,59, no supera el valor 7 (Tabla 4). De acuerdo a las concentraciones de MO obtenidas, no se evidencian grandes aportes de MO de tipo antropogénico, según lo sugerido por Páez -Osuna et al. (1986) quienes indican, que las zonas impactadas por el hombre tienen valores superiores a 20% de MO. Las algas suelen tener relaciones atómicas C/N entre 4 y 10, mientras que las plantas vasculares tienen relaciones C/N >20. Esta distinción surge de la ausencia de celulosa en las algas y su abundancia en las plantas vasculares. La degradación selectiva de los componentes de la materia orgánica durante la diagénesis temprana tiene el potencial para modificar las proporciones de C/N en la materia orgánica de los sedimentos. Lewis et al. (2001) reportaron que la producción neta de fitoplancton calculado sobre la totalidad de las cantidades de llanuras de inundación del Orinoco es aproximadamente $1,6 \cdot 10^8$ kg C/año, en comparación con $1,5 \cdot 10^{11}$ kg C/año transportados por el río Orinoco.

La disminución de las relaciones C/N se ha observado en suelos por la inmovilización microbiana de material nitrogenado acompañado de la remineralización del carbono. La señal C/N parece ser conservada, sin embargo, en sedimentos sub-acuático (Meyer 1994). Para algunos lagos de Norte América, Hecky et al. (1993) han reportado relaciones C/N < 8,3 cuando existe un crecimiento algal en un ambiente donde el N no es un limitante fisiológico. Convencionalmente, se ha establecido que los valores de C/N para los diferentes tipos de materia orgánica MO del fitoplancton, están situados generalmente por debajo de 10-12 (Meyers 1994). En los ríos en donde hay un gran aporte de pastos y plantas superiores, esta proporción se ve alterada por la mayor proporción del carbono. Por otra parte, la relación N/P fue de 10,04 lo cual indica que al igual que lo apreciado en el agua, el fósforo es el limitante, según lo sugerido por Rinaldi et al. (1992) quienes indican que una relación NP>10 es propia de ambientes en los cuales el P es elemento limitante.

En la mayoría de los productos orgánicos producidos, el carbono eventualmente se remineraliza en CO₂, una pequeña parte del carbono orgánico es eliminado de este ciclo biológico a corto plazo por el entierro; de este modo entra en el largo plazo al ciclo geológico

del carbono. La preservación del carbono orgánico en los sedimentos depende de muchos factores ambientales (tasas de sedimentación, tamaño de grano de los sedimentos, actividad de la fauna, etc.) y la eficiencia de las vías de mineralización (Ferro 2003). En el carbono disuelto del agua (DOC y DIC) de los tributarios de margen izquierda del Orinoco, predomina el carbono inorgánico (es decir, una alta alcalinidad) mientras que en los de margen derecha, el carbono orgánico es más importante (es decir, valores altos de DOC y color) las sustancias ácido húmicas y fúlvicas (peso molecular bajo) es dominante (Vegas et al. 1988).

El contenido en porcentaje de fósforo en los sedimentos del Orinoco es en su mayoría de tipo inorgánico (Tabla 4; Figura 4A-4B). En el sedimento, los promedios determinados en las fracciones fueron entre 4,85 mg/kg de fosforo adsorbido+óxidos, 3,92 mg/kg de fósforo autigénico, 79,74 mg/kg fósforo detrítico y 26,48 mg/kg de fósforo orgánico, por lo que, la especiación para los sedimentos del Orinoco Medio mostró una secuencia fósforo detrítico (F3)> orgánico (F4)> adsorbido a partículas+ fósforo adsorbido a óxidos (F1)>autigénico (F2). Correspondiendo los porcentajes más altos alrededor del 80%, superiores al fósforo detrítico, y alrededor de 20% al fósforo orgánico (Fig.4A).

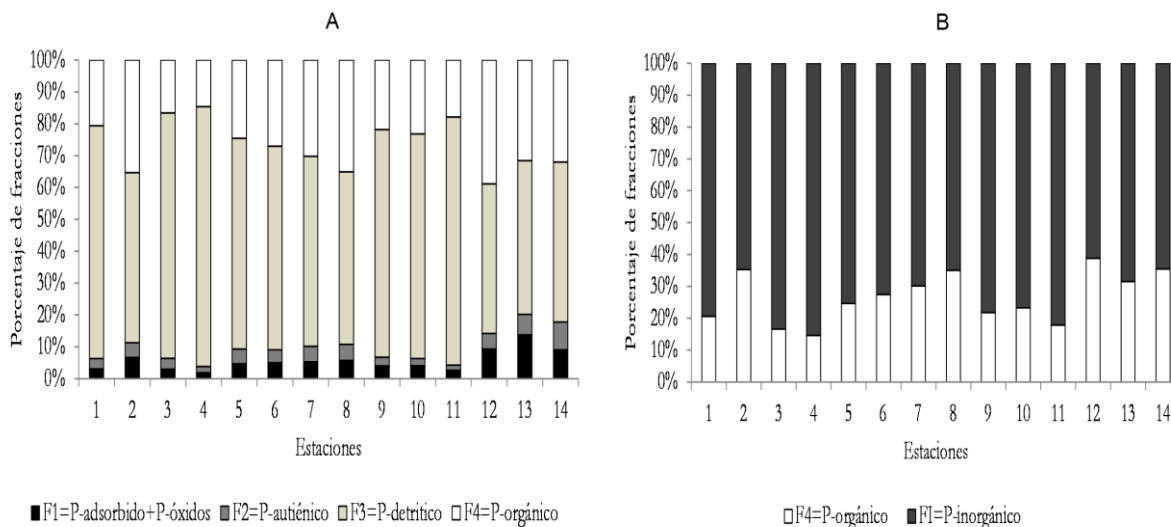


Fig.4. Fracciones de fósforo (%) en los sedimentos del Orinoco Medio (4A= fracciones de fósforo adsorbido+ fósforo en oxidos (F1), fósforo autigénico(F2), fósforo detrítico (F3), fósforo orgánico); 4B= comparación entre las proporciones de fósforo orgánico e inorgánico)

El flujo de partículas de fósforo inorgánico (PIP) incluye fósforo detrítico y fósforo adsorbido. Tanto las fracciones asociadas a óxidos, como las orgánicas y autigénicas, cuyos porcentajes en

conjunto están cercanos al 10%, pueden ser traslocadas entre sí, pudiendo liberar el fosfato en las aguas del Orinoco, quedando esté disponible para la productividad en el agua, tal como se señala en Filippelli (2002), López (2009), Márquez et al. (2014); esto por su puesto se traduce en otra fuente de fósforo inorgánico soluble que pueden enriquecer las aguas del Orinoco Medio. Los mecanismos que rigen estas transformaciones pueden, observarse en la figura 5 .

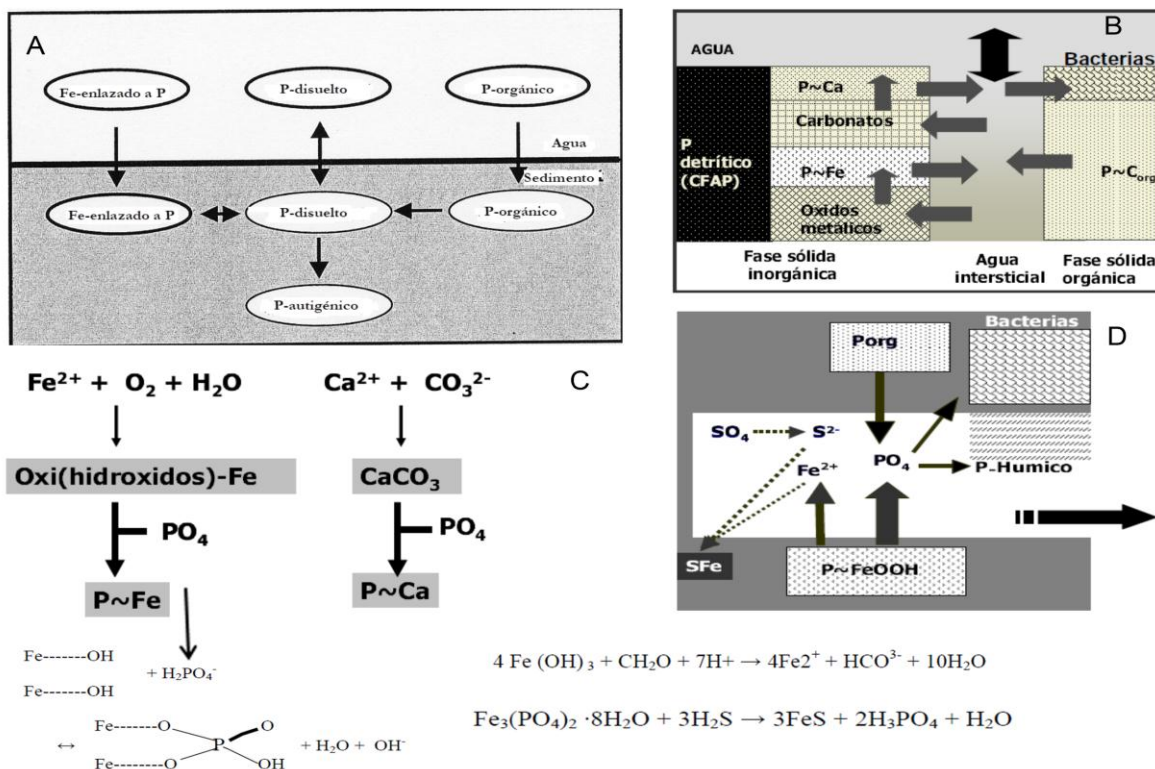


Fig.5. Diagrama conceptual que muestran las diversas reacciones químicas y biológicas que determinan la presencia y liberación del P en las partículas del sedimento. A (Citado de Filippelli y Delaney, 1996), B, C, D (Citado de López, 2009)

La correlación de Pearson (Tabla 5) y el análisis de ACP (Figura 6) confirman lo apreciado en las figuras 2, 3 y 4. Se observa una correlación inversa altamente significativa entre la transparencia con los sólidos disueltos y la turbidez, debido a que la misma disminuye con el aumento de la cantidad de sólidos lo cual se traduce en mayor turbidez ($r=-0,98$; $r=-0,96$; $r=0,99$). Hay asociación inversa entre el O_2 disuelto con la temperatura, debido a que la solubilidad desciende con las altas temperaturas ($r=-0,86$); los altos valores de pH están

asociado a la cantidad de sólidos en degradación y a la cantidad de compuestos de nitrógenos y fósforo oxidados (nitratos y fosfatos) transportados por las aguas ($r=0,89$ y $r=0,91$, $r=0,84$).

Tabla 5. Correlación de Pearson ($P<0,050$) entre los parámetros fisicoquímicos del agua y sedimentos del Orinoco Medio, Venezuela

	SS	Tr	NTU	T	O ₂	pH	NO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	NTag	NH ₄ ⁺	PO ₄ ³⁻	FTag	F1	F2	F3	F4	PTsed	NTsed	MOsed	COsed		
SS	1,00																					
Tr	-0,98	1,00																				
NTU	0,99	-0,96	1,00																			
T	-0,13	0,02	-0,24	1,00																		
O ₂	-0,23	0,30	-0,12	-0,86	1,00																	
pH	0,89	-0,82	0,91	-0,31	-0,09	1,00																
NO ₃ ⁻	0,90	-0,84	0,92	-0,20	-0,19	0,91	1,00															
NO ₂ ⁻	0,29	-0,25	0,37	-0,23	0,30	0,39	0,35	1,00														
NTag	0,90	-0,86	0,92	-0,28	-0,16	0,85	0,94	0,14	1,00													
NH ₄ ⁺	0,90	-0,81	0,91	-0,37	-0,08	0,91	0,92	0,14	0,93	1,00												
PO ₄ ³⁻	0,88	-0,84	0,90	-0,20	-0,18	0,84	0,93	0,41	0,92	0,85	1,00											
FTag	0,89	-0,85	0,91	-0,12	-0,17	0,81	0,90	0,52	0,85	0,80	0,95	1,00										
F1	0,07	0,02	0,05	-0,06	-0,07	0,30	0,10	0,26	-0,05	0,16	0,01	0,05	1,00									
F2	0,45	-0,33	0,42	-0,24	-0,06	0,68	0,53	0,09	-0,40	0,62	0,32	0,27	0,67	1,00								
F3	0,19	-0,04	0,23	-0,75	0,43	0,45	0,26	-0,01	0,32	0,52	0,34	0,12	0,32	0,52	1,00							
F4	0,13	0,00	0,16	-0,45	0,14	0,52	0,30	0,15	0,22	0,40	0,30	0,08	0,70	0,76	0,75	1,00						
PTsed	0,20	-0,04	0,24	-0,72	0,39	0,49	0,29	0,02	0,32	0,53	0,25	0,12	0,41	0,61	0,99	0,83	1,00					
NTsed	-0,22	0,32	-0,14	-0,41	0,32	-0,11	-0,02	-0,07	0,01	0,04	-0,01	-0,03	-0,08	-0,13	0,41	0,18	0,37	1,00				
MOsed	-0,07	0,22	-0,04	-0,54	0,27	0,17	0,07	-0,22	0,16	0,29	0,07	-0,07	0,17	0,28	0,88	0,63	0,86	0,66	1,00			
COsed	-0,18	0,31	-0,15	-0,48	0,25	0,06	-0,05	-0,21	0,04	0,14	-0,04	-0,17	0,13	0,16	0,80	0,60	0,78	0,69	0,97	1,00		

En negrita, valores significativos (fuera diagonal) al umbral $P=0,050$ (prueba bilateral); Tr=transparencia, NTU=turbidez, SS=sólidos suspendidos, NTag=nitrógeno total en agua, NTsed=nitrógeno total en sedimentos, FTag=fósforo total en agua, PTsed=fósforo, NTsed=nitrógeno total en sedimentos, FTag=fósforo total en agua, FTsed=fósforo, COsed=carbono orgánico en sedimentos, total, MOsed=materia orgánica en sedimento en sedimentos.

	C1		C2	
Valor propio	9,09	5,41		
% varianza	45,46	27,03		
% acumulado	45,46	72,49		

Contribuciones de las variables (%):					
	C1		C2		
SS	9,17	2,33	PO ₄ ³⁻	8,92	1,17
Tr	7,52	4,61	Ptag	8,08	2,41
NTU	9,60	1,70	F1	0,62	1,82
T	1,62	7,79	F2	4,26	1,54
O ₂	0,03	5,23	F3	2,79	12,76
pH	10,35	0,03	F4	2,44	8,58
NO ₃ ⁻	9,76	0,83	PTsed	3,07	12,61
NO ₂ ⁻	1,31	0,40	NTsed	0,00	6,65
Ntag	9,30	0,53	MOsed	0,69	14,54
NH ₄ ⁺	10,32	0,00	COsed	0,17	14,48

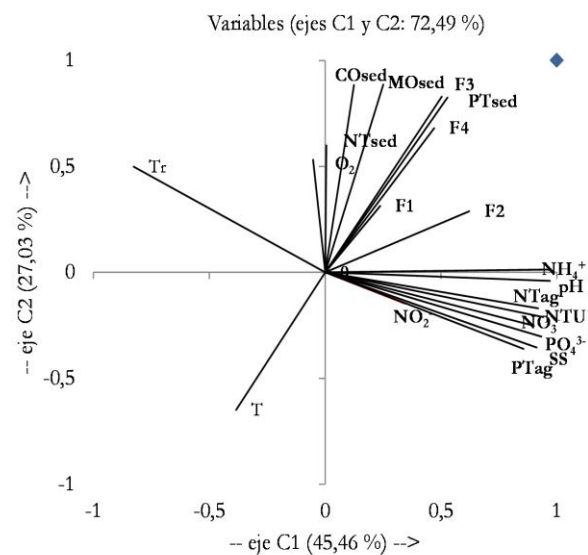


Fig.6. Analisis de componentes principales (ACP) para los parámetros fisicoquímicos del agua y sedimento del Orinoco Medio.

Nitrato está asociado a los fosfatos y nitrógeno total ($r=0,93$; $r=0,94$), y este último de manera positiva con PT ($r=0,85$). PT y NT se asocian de manera similar a los sólidos suspendidos, lo cual es indicativo que tanto el nitrógeno y el fósforo provienen en su mayoría de materia orgánica particulada de composición homogénea, la cual es degradada posteriormente debido al consumo de oxígeno e incremento en las temperaturas. Las correlaciones del PT y NT con estos dos parámetros son de tipo negativa (Tabla 5).

Se aprecian otras asociaciones como F2-pH ($r=0,68$); F2-F1 ($r=0,67$); F4-F1; F4-F2, F4-F3 ($r=0,70$; $r=0,76$; $r=0,75$). MO-CO ($r=0,97$); MO-F3-F4 ($r=0,88$, $r=0,63$); MO-PT-NT ($r=0,86$; $r=0,66$), situación similar presenta el carbón orgánico con estas fracciones y con el NT y PT en los sedimentos. Esto es indicativo de que parte del fósforo y el nitrógeno es de origen orgánico, y que el fosfato adsorbido en F1 puede liberarse y precipitar sobre carbonatos, oxihidróxidos de hierro y formar compuestos autigénicos (F2) y diagenéticos, o que el proceso sea inverso. La correlación positiva entre F4 con F1, F2 y es indicativo que estas fracciones puede ser traslocadas entre sí. El ACP (Figura 5) el cual tiene una varianza acumulada de 72,49%, muestra que el componente C1 es el de mayor variabilidad y permite explicar de mejor manera las relaciones de los diferentes parámetros en la zona de estudio. En este componente los sólidos y el pH tienen la mayor contribución dentro de las variables y condicionan lo observado en las asociaciones que experimentan los compuestos de nitrógeno y fósforo en el agua, ya que se asocian de manera positiva. En el segundo componente C2, aparecen correlacionados todos los parámetros del sedimento, aquí la materia orgánica y carbón orgánico, así como el fósforo de tipo detrítico son los que tienen la mayor contribución al análisis y condicionan la presencia del fósforo en las diferentes fracciones. Los minerales de apatita, son la fuente de P predominante de la meteorización, varían ampliamente en la química y la estructura, y pueden formarse en ambientes ígneos, metamórficos, sedimentarios y biogénicos (Filippelli 2002). Incluir figura 5.

NT y PT provienen de la MO, la relación N/P fue de 10,04 y C/N de 6,59 y a su vez el fósforo en el sedimento se encuentra en mayor asociación con las fracciones detríticas, fósforo asociado con apatita origen natural que no está disponible, y orgánicas (F3 y F4) como ya se había establecido. La mayor fracción de materia orgánica particulada transportado por el

Orinoco deriva de bosques y sabanas que se inundan durante el período de aguas altas., y también de vegetación macrófita desarrollada a lo largo del cauce del río. Las fuentes de carbono, nitrógeno y fósforo asociadas con estos sedimentos son fitoplancton, algas, plantas y árboles de carbono tipo C3 y pastos de tipo C4 (Medina et al. 2005).

Uno de los problemas asociados al sedimento es su comportamiento como fuente de nutrientes biodisponibles. Se considera que las diferentes fracciones en fase sólida consisten en formas lábiles que están fácilmente disponibles para transformaciones posteriores. Estas formas intercambiables incluyen en la fracción de fósforo reactivo disuelto (PRD) que son fácilmente desorbidos e interactúan con especies presentes en el agua de poro de los sedimentos. Aproximadamente el 95% del fósforo en los ríos es particulado, y aproximadamente el 40% de eso está unido dentro de los compuestos orgánicos. (Mackey et al. 2019). El fósforo está presente principalmente como el ion ortofosfato inorgánico PO_4^{3-} . Es la única especie estable en el campo de la estabilidad del agua y se presenta en fases solubles y sólidas. La distribución de las especies de fosfato soluble es dependiente del pH, predominan en el rango de pH (4-10) correspondiente a condiciones tanto ácidas como alcalinas (Holtan et al. 1988). Dentro del rango de pH típico de las aguas naturales, las especies aniónicas son capaces de formar complejos sólidos con cationes metálicos presentes en las superficies de las partículas o como flóculos suspendidos de precipitados metálicos. También pueden formarse minerales de fósforo inorgánicos en los sedimentos debido a la reacción del P soluble con los cationes metálicos precipitantes que se transforman en fases cristalinas. Algunas de estas asociaciones pueden ser responsables de la removilización diagenética del fosfato y su ciclo en los sedimentos o, alternativamente, la formación de minerales altamente insolubles secuestran permanentemente P en sedimentos marinos y de agua dulce (Mucci et al. 2000).

El fósforo orgánico es altamente reactivo y puede liberarse de material sólido y ser utilizado por las macrófitas acuáticas y algas en aguas superficiales. El retorno de fosfato disuelto desde el sedimento, (denominado como carga interna) ha sido asimismo ampliamente documentado desde hace décadas. En muchos casos, la carga interna de fósforo determina una eutrofización continuada incluso después de reducir los aportes externos (López 2009). Los compuestos de P unidos orgánicamente existen como sustancias orgánicas disueltas y están asociados con materia inorgánica y generalmente son muy lábiles. El P intercambiable se recicla y se

transfiere entre las fases sólidas y solubles dentro de los sedimentos, particularmente en la interface sedimento-agua (Wetzel 2000). El proceso de biomineralización libera gran parte del P lábilmemente unido a los compuestos orgánicos a medida que el material de sedimentación se hunde a través de la columna de agua. Si la mineralización es incompleta, P continúa liberándose en los sedimentos superficiales (Gachter y Mares 1985). El P en unido partículas que se considera no disponible se asocia generalmente con material inorgánico y es típicamente la fracción que se asienta con relativa rapidez a los sedimentos (Reddy et al. 1995).

La formación de minerales se produce tanto de forma autigénica como diagenética en el medio ambiente. Las formas detríticas o refractarias de P no son fácilmente intercambiables y es más probable que se asocien con minerales y se acumulen en profundidad. El fósforo detrítico se refiere al fósforo que se encuentra en los granos detríticos, principalmente apatitas ígneas, metamórficas y sedimentarias, así como trazas de elementos en otros minerales. El fósforo detrítico está generalmente unido covalentemente en estructuras minerales. Este fósforo puede llegar en forma de fluoroapatita $\text{Ca}_5\text{PO}_4\text{F}$, carbonato-fluorapatito detrítico, llamado también francolita (P-CFAP detrítico; $\text{Ca}_5\text{PO}_4(\text{OH})_3$) procedente de la erosión de la cuenca. Dentro de los detríticos también se encuentran Cloroapatita ($\text{Ca}_5\text{PO}_4\text{Cl}$) y Dalita ($\text{Ca}_5\text{PO}_4\text{CO}_3(\text{OH})_3(\text{OH})$). Por su estructura cristalina presentan una solubilidad muy baja y no pasa a la forma disuelta durante el transporte por el río, por lo que no está disponible para la absorción por la biosfera o por adsorción hasta que sea liberada por meteorización química (Filippelli 2002).

La formación de minerales autóctonos es la formación de precipitados insolubles (minerales auténticos) in situ en lugar de haber sido transportados o depositados en una asignación a través de procesos. P autigénico se produce más probable como fluorato de carbonato, también llamado Francolita de tipo autigénico o carbonato fluoroapatito (CFAP) y Apatita de origen biogénicos u Hidroxilapatita ($\text{Ca}_5\text{PO}_4(\text{OH})_3$), los cuales han sido formados predominantemente en sedimentos de margen continental bajo regiones de alta productividad primaria (Pettersen et al. 1988, Filippelli 2002). En contraste, la formación de minerales diagenéticos es la alteración de los minerales existentes por los cambios químicos que ocurren después de la fase

inicial o deposición de un mineral (es decir, durante o después del entierro y la litificación). En los suelos y sedimentos, los microbios convierten el fósforo orgánico fosfato, aumentando su concentración en los suelos drenados por los ríos y promoviendo la formación de minerales estables como la apatita. La composición fraccional de los sedimentos define qué componentes contienen las cantidades más sustanciales de P y, y cuales son más fácilmente liberables de todo el pool de P presente.

En resumen, el sedimento no es simplemente un compartimento inactivo en el que se acumulan materiales procedentes de la cuenca o del agua. Es también un sitio de numerosos procesos autogénicos, tanto químicos como biológicos, que determinan la transformación de los compuestos sedimentándose implican su inmovilización definitiva o por el contrario su retorno al compartimento acuoso. El fósforo inorgánico, asociado a calcio o a hierro en el sedimento, se encuentra en equilibrio con el fosfato disuelto en el agua intersticial. Además, en el sedimento el proceso de descomposición de la materia orgánica mediado por microorganismos bacterianos implica una liberación de fosfato disuelto, que pasa a incorporarse al agua intersticial. Dependiendo de las características de la matriz sedimentaria se establece a una concentración de equilibrio resultado de todos los procesos que actúan simultáneamente (descomposición, adsorción y precipitación (Fillippelli 2001). Cuando dicha concentración de equilibrio supera la concentración en el agua profunda, se produce un flujo de fosfato desde el sedimento hacia el agua por difusión (López 2009). Por el contrario si la concentración de equilibrio en el agua intersticial es inferior a la del agua profunda, el flujo por difusión se produce en el sentido desde el agua hacia el sedimento (Figura 6). En condiciones de anoxia hipolimnética la descomposición de la materia orgánica transcurre a través de vías anaeróbicas, utilizándose aceptores de electrones distintos al oxígeno. En presencia de NO_3^- la vía metabólica preferente es la desnitrificación que mantiene el potencial redox a un nivel moderadamente reductor. Una vez agotado el NO_3^- el potencial redox disminuye alcanzándose los valores que permiten la reducción del Fe^{3+} y la consiguiente solubilización de los oxido-hidróxidos de hierro (Figura 6). El resultado de esta reacción, es por una parte la imposibilidad de retención del fosfato liberado por la descomposición de la materia orgánica sobre partículas férricas, al mismo tiempo que el fosfato previamente adsorbido sobre este tipo de partículas retorna al agua.

Esta secuencia de reacciones de oxidación-reducción es la razón por la que la disponibilidad de elevadas concentraciones de nitrato en el sedimento actúa como limitante a la liberación de fosfato desde el sedimento (Bostrom et al. 1988, Felippelli 2002). Cuando el potencial redox alcanza valores muy reductores comienza la sulfato-reducción siempre que haya sulfato disponible. La existencia de elevadas tasas de reducción de sulfatos conlleva a su vez una consecuencia indirecta sobre el ciclo del fósforo, en presencia de hierro reducido (Fe^{2+}) y sulfuro (S^{2-}) se produce la precipitación de sulfuro de hierro amorfo que es altamente insoluble. Ello implica la inmovilización en el sedimento del hierro que ya no puede alcanzar el agua mediante el transporte por difusión. De esta forma se minimiza la posterior formación de oxihidróxidos férrico (cuando el Fe^{2+} alcanza la zona aeróbica) y la consiguiente retirada de fosfato disuelto por adsorción. Es por este motivo que, en general, se considera que el riesgo de eutrofización es mayor en los sistemas acuáticos ubicados en cuencas con abundante sulfato (Caraco et al. 1993, Felipelli 2002, López 2009). Sin embargo, el retorno de fosfato desde el sedimento puede verse reducido, aun en condiciones anóxicas, como consecuencia de otros factores. Así por ejemplo, en ciertos casos se ha observado una asimilación del fosfato procedente del sedimento por parte de la comunidad bacteriana de la interface sedimentaria (Gachter y Meyer 1993). Así mismo, en sistemas en los que existe una elevada concentración de materiales húmicos en la interfase agua/sedimento, estos pueden retener una fracción importante del fosfato en forma de coloides (López 2004-2009).

Existe una necesidad de reducir los aportes de nutrientes antropogénicos a los ecosistemas acuáticos para proteger los suministros de agua potable y la eutrofización, incluida la proliferación de algas nocivas, y reducir las zonas muertas en los ecosistemas marinos costeros, sin embargo, los costos de hacer esto son sustanciales. El nitrógeno, necesario para la síntesis de proteínas, y el fósforo es necesario para el ADN, el ARN y la transferencia de energía. Ambos son importantes para crecimiento de las plantas acuáticas y son los nutrientes limitantes claves en la mayoría de los ecosistemas acuáticos y terrestres. Sin embargo, se ha puesto en marcha un conjunto de consecuencias en cascada, que surgen de aumentos masivos en las adiciones fijas de N a la biosfera, en gran parte a través de la producción de fertilizantes y aumentos en las emisiones de combustibles fósiles, igualmente niveles de P también han

aumentado significativamente debido al uso de fertilizantes, como así como a partir de aguas residuales municipales e industriales.

5. CONCLUSIONES

Las aguas del Orinoco muestran un incremento en las concentraciones de los compuestos reactivos inorgánicos solubles de nitrógeno y fósforo, en especial fosfato cuya concentración se ha incrementado hasta cinco veces con respecto a los valores reportados para la década de los 90. De mantenerse estas tendencias, las aguas podrían cambiar sus condiciones actuales mesotróficas a eutróficas por el incremento de nutrientes, especialmente de compuestos fosforados inorgánicos solubles. Se apreció una fuerte influencia de las aguas del río Apure sobre la zona estudiada, especialmente en el aporte de sólidos suspendidos, los cuales junto a las concentraciones de nutrientes experimentan un proceso de dilución desde la descarga hasta la población de Caicara del Orinoco. Se determinó que tanto en el agua, como en el sedimento, del Orinoco Medio el fósforo es el elemento limitante. Por otra parte, de acuerdo a las concentraciones presentes de nitrógeno y fósforo total presentes en el agua, el río presenta características mesotróficas. Hay asociaciones inversa entre el O₂ disuelto con la temperatura, debido a que la solubilidad descende con las altas temperatura. Los altos valores de pH están asociado a la cantidad de sólidos en degradación y a la cantidad de compuestos de nitrógenos y fosforo oxidados (nitratos y fosfatos) transportados por las aguas. Nitrato está asociado a los fosfatos y nitrógeno total y este ultimo de manera positiva con PT. PT y NT se asocian de manera similar a los sólidos suspendidos, lo cual es indicativo que tanto el nitrógeno y el fosforo provienen en su mayoría de materia orgánica particulada de composición homogénea, la cual es degradada posteriormente debido al consumo de oxígeno disuelto e incremento en las temperaturas. La relación N/P en el Orinoco Medio fue alta, en promedio superior a 20, lo cual es indicativo de una elevada fertilización por nutrientes de las aguas

En el sedimento no se evidencian impactos antropogénicos por materia orgánica. Por otra parte, el fósforo se encuentra en su mayor proporción como fósforo inorgánico con una mayor concentración asociada a los minerales detríticos, sin embargo, la segunda concentración en orden corresponde a la fracción orgánica, además de existir fracciones menores de las formas autógenas y asociadas a óxidos de hierro.

El fósforo orgánico es altamente reactivo y puede liberarse de material sólido Estas tres últimas fracciones pueden ser traslocadas entre si liberando fosfato, lo cual puede contribuir a

un incremento en las concentraciones ya existentes en el agua, acelerando posibles procesos de eutrofización en el agua con el transcurrir del tiempo.

6. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

Aminot, A. y Chaussepied, M. 1983. Dosage del' Oxygéne dissous. En: Aminot, A., Chaussepied, M. (Eds), *Manuel des Analyses Chimiques en milieu Marin Centre National Pour L'Exploitation des Oceans*. (125 pp). France, CNEXO.

Anderson, L.D. y Delaney, ML 2000. Sequential extraction and analysis of phosphorus in marine sediments: Streamlining of the SEDEX procedure. *Limnology and Oceanography* 45:509-515

Anderson, L.D., Delaney. M.L. y Faul, K.L. 2001. Carbon to phosphorus ratios in sediments: Implications for nutrient cycling. *Global Biogeochemical Cycles*.15:65-79

APHA, 1981. *Standard methods for the examination of water and wastewater*, (15th Eds). American Water Work Association and Water Pollution Control. USA.

Baumgartner, A. y Reichel, E. 1975. *World Water Balance: Mean Annual Global, Continental and Maritime Precipitation, Evaporation and Run-Off*. Elsevier Academic Press, Amsterdam, Holland.

Beek, G., Bookes H., Rysbergen D. y Straatman, R. 1988. The threat to Netherlands waterworks of nitrate in abstracted groundwater as demonstrated by the vierlings beek wellfield. *Water Supply*. 6 (3): 313-318.

Bendschneider, K. y Robinson, R. 1952. A new spectrophometric determination of nitrite in sea water. *Journal of Marine Research*. 11:87-96.

Beusen, A., Doelman, J.C ., Van Beek L, Van Puijenbroek. P., Mogollón, J., Van Grinsven H.J., Stehfest, E., Van Vuuren, D.P y Bouwman, A.F. 2022. Exploring river nitrogen and phosphorus loading and export to global coastal waters in the Shared Socio-economic pathways. *Global Environmental Change*, 72 102426

Bhuiyan, A.B, Mazlin, B. Mokhtar,B., Toriman, M. E., Gasim, M. B., Ta G.C., Elfithri., R. y Razman, M.R. 2013. The Environmental Risk And Water Pollution: A Review From The River Basins Around The World. *American-Eurasian Journal of Sustainable Agriculture*. 7(2): 126-136.

Bostrom, B., Andersen, J.M., Fleischer, S. y Jansson, M. 1988. Exchange of phosphorus across the sediment -Water interface. *Hydrobiology*. 170: 229-244.

Caraco, N.F., Cole, J.J. y Likens, G.E. 1993. Sulfate control of phosphorus availability in lakes - A test and reevaluation of Hasler and Einsele model. *Hydrobiology*. 253: 275-280.

Carpenter, S.R., Stanley, E.H. y Van der Zanden, M.J. 2011. State of the world's freshwater ecosystems: Physical, chemical and biological changes. *Annual Review of Environment and Resources*. 36:75–99. Doi:10.1146/annurev-environ-021810-094524.

Cressa, C., Vásquez, L., Zoppi, E., Rincón, E. y López, C. 1993. Aspectos generales de la Limnología en Venezuela. *Interciencia*. 18(5): 237-248.

Depetris, P. y Paolini, J. 1991. Biogeochemical Aspects of South American Rivers (105-125 pp): The Paraná and the Orinoco. E.T. Degens, S. Kempe & JE. Richie (Eds). *Biogeochemistry of Major World Rivers*. John Wiley and Sons, New York.

Dodds, W. 2006. Eutrophication and trophic state in rivers and streams. *Limnology and Oceanography*. 51(1, 2): 671–680.

Dodds, W. 2007. Trophic state, eutrophication and nutrient criteria in streams. *Trends in Ecology & Evolution*. 22:669–676.

Dodds, W., Jones, J. R. y Welch, E. B. 1998. Suggested classification of stream trophic state: distributions of temperate stream types by chlorophyll, total nitrogen, and phosphorus. *Water Research*. 32: 1455–1462

Dodds, W. y Smith, V.H. 2016. Nitrogen, phosphorus, and eutrophication in streams. *Inland Waters*. 6: 155-164. DOI: 10.5268/IW-6.2.909

Downing, J. A. 2014. Limnology and oceanography: Two estranged twins reuniting by global change. *Inland Waters*. 4: 215–232. <https://doi.org/10.5268/iw-4.2.753>.

EDELCA. 1984. *Caracterización de la Cuenca Carona - Paragua*. C.V.G. Electrificación del Caroní, Informe interno.

Ferro, I. 2003. *Cycling of iron and manganese in freshwater, estuarine and deep-sea sediments*. Rijksuniversiteit Groningen. Germany.

Filippelli, G.M. 2001. Carbon and phosphorus cycling in anoxic sediments of the Saanich Inlet, British Columbia. *Marine Geology*. 174:307-321.

Filippelli, G.M. 2002. The global phosphorus cycle. In: Kohn M, Rakovan J, Hughes J (Eds). Phosphates: Geochemical, Geobiological, and Materials Importance. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*. 8: 391-425

Filippelli, G.M y Delaney M.L 1996. Phosphorus geochemistry of equatorial Pacific sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 60:1479-1495

Gachter, R. y Meyer, J.S. 1993. The role of microorganisms in mobilization and fixation of phosphorus in sediments. *Hydrobiology*. 253: 103–121.

Gibbs, A. y Barron, C. 1983. The Guiana Shield reviewed. *Episodes*. 21: 2. 7-14.

González de Juana, C., Irrutalde, J. y Picard, X. 1980. *Geología de Venezuela y sus campos petrolíferos*. FONINVES (Eds). Caracas, Venezuela.

González, A., Márquez, A. y Chung, K. 2000. Hierro y cobre en *Plagioscion squamosissimus* (Pisces:Sciaenidae) del río Orinoco, Venezuela. *Revista Biología Tropical*. 48 (1): 207-213.

González, H. y Ramirez, M.. 1995. The effect of nickel mining and metallurgical activities on the distribution of heavy metals in Levisa Bay, Cuba. *Journal of Geochemical Exploration*. 52 (1-2): 183-192.

Hecky, R. E., Campbell, P., y Hendzel, L.L.1993. The Stoichiometry of Carbon, Nitrogen, and Phosphorus in Particulate Matter of Lakes and Oceans. *Limnology and Oceanography*. 38(4): DOI: 10.4319/lo.1993.38.4.0709.

Hecky RE. y Kilham, P. 1988. Nutrient limitation of phytoplankton in freshwater and marine environments: a review of recent evidence on the effects of enrichment. *Limnology and Oceanography*. 33:796–822

Holland, H.D. 1978. *The Chemistry of the Atmosphere and Oceans*. Wiley Interscience (Eds), New York, USA.

Holtan, H., Kamp-Nielsen, L. y Stuanes, A.O. 1988. Phosphorus in soil, water and sediment: An overview. *Hydrobiology*.170, 19-34.

Howarth, R. y Paerl, HW. 2008. Coastal marine eutrophication: control of both nitrogen and phosphorus is necessary. *Proceedings of the National Academy of Sciences*. 105: E103.

Jarvie, H.P, Sharpley, A.N., Withers, P.J., Scott, J.T., Haggard BE. y Neal C. 2013. Phosphorus mitigation to control river eutrophication: murky waters, inconvenient truths, and “post normal” science. *Journal of Environmental Quality*. 42: 295 304.

Jwaideh, M.A., Sutanudjaja, E.H. y Dalin C. 2022. Global impacts of nitrogen and phosphorus fertiliser use for major crops on aquatic biodiversity. *The International Journal of Life Cycle Assessment*, 27:1058–1080

Johnson, L.T., Tank, J.L., Dodds, W.K. 2009. The influence of land use on stream biofilm nutrient limitation across eight North American ecoregions. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*. 66: 1081–1094.

Karl-Heinz, S. y McGinnis, D. 1981. Spatial Variability of River Plumes and Eutrophication. In: *SCOPE 42 - Biogeochemistry of Major World Rivers*. USA.

Koroleff, F. 1969. Direct determination of ammonia in natural water as indophenols blue. *International Council for the Exploration of the Sea*. C.M. 1969/C. 9: 19-22.

Le Moal M., Gascuel-Oudou, C., Ménesguen, A., Souchon, Y., Étrillard, C., Levain, A., Moatar, F., A. Pannard, Souchu, P., Lefebvre, A. y Pinay, G. 2018. Eutrophication: A new wine in an old bottle?. *Science of the Total Environment*. 651: 1–11

Lewis, W.M., Saunders, J.F. y Dufford, R. 1990a. Suspended organisms and biological carbon flux along the lower Orinoco, river (269-300 pp). En: *El Río Orinoco como Ecosistema*. F.H. Weibezahn, H. Álvarez y W.M. Lewis Jr. (Eds.) Editorial Galac, Caracas, Venezuela.

Lewis, W. M., Weibezahn, F. M., Saunders, J.F. y Hamilton, S. K. 1990b: The Orinoco River as an ecological system. *Interciencia*. 75: 346-357.

Lewis, W.M., Hamilton, S.K., Rodriguez, M.A., Saunders III, J.F. y Last, M.A. 2001. Food web analysis of the Orinoco floodplains based on production estimates and stable isotope data. *Journal of the North American Benthologic Society*: 20, 241–254.

Lewis, W.M. y J. Saunders. 1990. Chemistry and element transport by the Orinoco Main Stem and lower tributaries. En: *El río Orinoco como ecosistema*. Weibezahn, F; H. Álvarez, & W. Lewis (Eds). Editorial Galac, S.A. Caracas. 211-239 pp.

Lewis, W.M. y Wurtsbaugh, W.A. 2008. Control of lacustrine phytoplankton by nutrients: erosion of the phosphorus paradigm. *International Review of Hydrobiology*. 93:446–465.

López, R., López, J.M., Morell, J. E. Corredor, J. y Del Castillo, C. E. 2013. Influence of the Orinoco River on the primary production of eastern Caribbean surface waters. *Journal of Geophysical Research: Oceans*. 118: 4617-4632. doi:10.1002/jgrc.20342.

López, M.P. 2009. Los sedimentos y su incidencia en la eutrofización de los embalses. Caso del río Lozoya. *Ingeniería del Agua*. 16 (4).273-283.

López, P. 2004. Spatial distribution of sedimentary P pools in a Mediterranean coastal lagoon 'Albufera des Grau' (Minorca Island, Spain). *Marine Geology*. 203: 161–176.

Lu, G., Wang, B., Zhang, C., Li, S., Wen, J., Lu, G., Zhu, C. y Zhou, Y. 2018. Heavy metals contamination and accumulation in submerged macrophytes in an urban river in China. *International Journal of Phytoremediation*. 20 (8): 839–846. <https://doi.org/10.1080/15226514.2018.1438354>

Macdonald, A., Powlson D., Poulton, P. y Jenkinson, D. 1989. Unused fertilizer nitrogen arable soils its contribution to nitrate leaching. *Jour. Science Of food and agriculture*: 46: 407-416

Mackey, K.R.M, Van Mooy, B., Cade-Menun, B.J. y Paytan, A. 2019. Phosphorus dynamics in the Environment. *Elsevier Inc. USA*.

Márquez, A. y Lemus, A. 2020. Riesgos ambientales por metales pesados en los sedimentos del río Orinoco. En: D. Rodríguez-Olarte (Ed.), *Ríos en Riesgo de Venezuela. Volumen III*, 2020. 57-76 pp. Colección Recursos Hidrobiológicos de Venezuela

Márquez, A. 2011. *Descripción de las características fisicoquímica y concentración de metales pesados en de las aguas del Orinoco Medio, estado Bolívar, Venezuela*. Trabajo de ascenso a Profesor Asociado, Universidad de Oriente, Núcleo Sucre, Cumaná, Venezuela.

Márquez, A., Martínez, G., Senior, W, Castañeda, J. y González, A. 2009. Descripción de las características fisicoquímicas de las aguas del río Apure en su confluencia con el río Orinoco. *Boletín Instituto Oceanográfico de Venezuela*. 48 (1): 57-65.

Márquez, A., Guillot, L., Senior, W., Martínez, G. y González Á. 2014. Especiación química de fósforo en sedimentos superficiales del golfo de Paria y en la Costa Atlántica Venezolana. *Boletín Instituto Oceanográfico de Venezuela*. 53 (1): 111-122.

Márquez, A., García, O., Martínez, G., Senior, W. y González, Á. 2012. Distribución de metales pesados en sedimentos superficiales del Orinoco Medio, Venezuela. *Ciencias*. 20 (1): 60-73. DOI: 10.31219/osf.io/g2wyr.

Meade, R., Weibezahn, F.W, Lewis W., y Pérez-Hernández, D. 1990. Suspended-sediment budget for the Orinoco River (55-79 pp). En: *El río Orinoco como ecosistema*. Weibezahn, F.W., Álvarez, H. & Lewis, W (Eds). Editorial Garlac, S.A. Caracas, Venezuela.

Medina, E., Francisco, M., Sternberg, L. y Anderson, W.T. 2015. Isotopic signatures of organic matter in sediments of the continental shelf facing the Orinoco Delta: Possible contribution of organic carbon from savannas. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*. 63:527–536.

Meybeck, M. 1982. Carbon, nitrogen, and phosphorus transport by world rivers. *American Journal of Science*. 282:401–450

Meybeck, M. 1993. C, N, P and S in rivers: from sources to global inputs. Interactions of C, N, P and S biogeochemical cycles and global change. *Springer*, USA.

Meyers, P.A. 1994. Preservation of elemental and isotopic source identification of sedimentary organic matter. *Chemical Geology*. 114: 289-302. 291.

Mihov, S. y Hristov, I. 2011. *River Ecology*. WWF-DCPO, Geosoft EOOD, Austria.

Mucci, A., Richard, L., Lucotte, M., Guignard, C. 2000. The different geochemical behaviour of arsenic and phosphorous in the water column and sediments of the Saguenay Fjord Estuary, Canada. *Aquatic Geochemistry*. 6: 293-324.

Muller-Karger, F. y Valera, R. 1990. Influjo del Orinoco en el mar Caribe: Observaciones con el CZCS desde el espacio. *Memoria Sociedad Venezolana de Ciencias Naturales La Salle*. Tomo L.361-390.

Murphy, J. y J. Riley. 1962. A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. *Analytica Chimica Acta*. 12:162-170

OECD, 1992. La eutrofización de las aguas. <http://www.chebucto.ns.ca/ccn/info/Science/SWCS/TPMODELS/OECD/oecd.html>. Versión electrónica accedida 16-11-2017.

OSPAR, 2018. Eutrophication. En: <https://www.ospar.org/work-areas/hasec/eutrofización>). Versión electrónica accedida, 12-6- 2019.

Owa, F.D. 2013 Water Pollution: Source, Effects, Control and Management Mediterranean. *Journal of Social Sciences*. 4(8) 65-68.

Páez-Osuna, F., Botello, A. y Villanueva, S. 1986. Heavy metals in Coatzacoalcos estuary and Ostion Lagoon, México. *Marine Pollution Bulletin*. 34(2): 123-128.

Paerl, H.W. 2009. Controlling eutrophication along the freshwater– marine continuum: dual nutrient (N and P) reductions are essential. *Estuaries and Coasts*. 32:593–601.

Petterson, K., Bostrom, B. y Jacobsen, O. 1988. Phosphorus in sediments-speciation and analysis. *Hydrobiology*. 170: 91-101.

Rabalais, N.N., Turner, R.E. y Scavia, D. 2002. Beyond science into policy: Gulf of Mexico hypoxia and the Mississippi River. *Bioscience*. 52 (2): 129–142.

Ratmaya, W., Soudant, D., Salmon-Monviola, J., Plus, M., Cochennec-Laureau, N., Goubert, E., Andrieux-Loyer, F., Barillé, L. y Souchu, P. 2019. Reduced phosphorus loads from the Loire and Vilaine rivers were accompanied by increasing eutrophication in the Vilaine Bay (south Brittany, France). *Biogeosciences*. 16; 1361–1380. <https://doi.org/10.5194/bg-16-1361-2019>.

Reddy, K. R., Diaz, O.A., Scinto, L. J. Agami, M. 1995. Phosphorous dynamics in selected wetlands and streams of the lake Okeechobee Basin. *Ecological Engineering*. 5. USA.

Rinaldi, A., Montari, G., Ghetti, A., Ferrari, C. y Farari, A. 1992. Marine Coastal eutrophication. Eutrophy and dystrophy in the Goro lagoon (Italy). *Elsevier Science Publications*. USA.

Sageman, B.B. y Lyons, T.W. 2004. Geochemistry of fine-grained sediments and sedimentary rocks (115–158 pp). En: MacKenzie, F. (Eds), *Treatise on Geochemistry, Vol. 7, Elsevier Publications*. USA.

Sanders, J.F. y Williams, W.F. 1988. Transport of phosphorus, nitrogen, and carbon by the Apure River, Venezuela. *Biogeochemistry*. 5 (3): 323–342

Schindler, D.W. 2012. The dilemma of controlling cultural eutrophication of lakes. *Proceedings of the Royal Society B: Biological Sciences*. 279:4322–4333.

Schindler, D.W. y Hecky, RE. 2008. Reply to Howarth and Paerl: Is control of both nitrogen and phosphorus necessary? *Proceedings of the National Academy of Sciences*. 105:E104–E104.

Schindler, D.W, Hecky, R.E, Findlay, D.L, Stainton, M.P, Parker, B.R, Paterson, M.J, Beaty, K.G, Lyng, M. y Kasian, S. 2008. Eutrophication of lakes cannot be controlled by reducing nitrogen input: results of a 37-year whole-ecosystem experiment. *Proceedings of the National Academy of Sciences*. 105:11254–11258

Shou, C.Y., Tian Y., Zhou B., Fu X.J, Zhu, Y.J y Yue, F.J. The Effect of Rainfall on Aquatic Nitrogen and Phosphorus in a Semi-Humid Area Catchment, Northern China. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 19, 10962.

Seitzinger, S.P., Mayorga, E., Bouwman, A.F., Kroeze, C., Beusen, A.H., Billen, G., Van Drecht, G., Dumont, E., Fekete, B.M., Garnier, J. y Harrison, J. A. 2010. Global river nutrient export: A scenario analysis of past and future trends. *Global Biogeochemical Cycles*. 24(4):123-142.

Seitzinger, S., Harrison, J. A., Bohlke, J. K., Bouwman, A. F., Lowrance, R., Peterson, B., Tobias, C. y Van Drecht, G. 2006. Denitrification across landscapes and waterscapes: a synthesis. *Ecological Applications*. 16: 2064–2090. [https://doi.org/10.1890/1051-0761\(2006\)016\[2064:DALAWA\]2.0.CO;2](https://doi.org/10.1890/1051-0761(2006)016[2064:DALAWA]2.0.CO;2).

Senior, W. 1987. *Manual de Métodos de Análisis de Agua de Mar*. Instituto Oceanográfico de Venezuela, Universidad de Oriente, Cumaná, Venezuela.

Smetacek, V. y Zingone, A. 2013. Green and golden seaweed tides on the rise. *Nature*. 504 (7478): 84–88.

Smith, V.H. y Schindler, D.W. 2009. Eutrophication science: Where do we go from here? *Trends in Ecology & Evolution*. 24: 201–207 10.1016/j.tree.2008.11.009. doi:10.1016/j.tree.2008.11.009

Suteja, Y. y Purwiyanto, A.I. S. 2018. Nitrate and phosphate from rivers as mitigation of eutrophication in Benoa bay, Bali-Indonesia. IOP Conf. Series: *Earth and Environmental Science*.162. 012021, doi :10.1088/1755-1315/162/1/012021.

Tang, X., Li, Z., He, S., Yang, B., Zhang, Z., Li, B. y Zhao, Y. 2022 Effect of Nitrogen and Phosphorus Distribution in Overlying Water and Sediment of Major Rivers in Changchun City on Water Quality. *Applied Sciences*. 12. 10291.

Treguer, P. y Le Corre, P. 1975. *Manual d'analyses des sels nutritifs dans l'eau de mer. Utilisation de l' Auto-Analyzer II. Techicon*. LOC-UBO. (2th Eds). France.

Ugochukwu, U.C, Onuorah, A.L, y Onuora, O.H. 2019. Eutrophication Potential of Nutrients in Oji River of Enugu, Nigeria. *Journal of Environmental Studies*. 4(1): 1-4.

Valderrama, J. 1981. The simultaneous analysis of total nitrogen and total phosphorus in natural waters. *Marine Chemical*. 10: 109-122.

Vásquez, E. y Wilbert, W. 1992. The Orinoco: physical, biological and cultural diversity of major tropical alluvial river (pp 448-471.). En: Blackwell Scientific Publications (Eds). *The Rivers Handbook*. Vol. 1. Oxford, England.

Vegas-Vilarrubia., T., Paolini, J. y García-Miragaya, J. 1988. Differentiation of some Venezuelan black water rivers based upon physicochemical properties of their humic substances. *Biogeochemistry*. 6:59-77.

Walkley, A., y Black, I.A.. 1934. An examination of the Degtjareff method for determining soil organic matter, and a proposed modification of the chromic acid titration method. *Soil Science*: 29-38.

Warne, A.G., Meade, R.H., White, W.A., Guevara, E.H., Gibeaut, J., Smyth, R.C., Aslan, A. y Tremblay, T. 2002. Regional controls on geomorphology, hydrology, and ecosystem integrity in the Orinoco Delta, Venezuela. *Geomorphology*. 44: 273–307.

Wang, S.H., Dzialowski, A.R., Meyer, J.O., de- Noyelles, F., Lim, N.C., Spotts, W.W. y Huggins, D.G. 2005. Relationships between cyanobacterial production and the physical and chemical properties of a Midwestern Reservoir, USA. *Hydrobiology*. 541: 29–43.

Weibezahn, F.1985. *Concentraciones de especies químicas disueltas y transporte de sólidos suspendidos en el Alto y Medio Orinoco y sus variaciones estacionales (Feb.1984-Feb. 1985)*. Informe Convenio MARN-PDVSA, Caracas, Venezuela.

Weibezahn, F., Álvarez, H. y Lewis, W. 1990. *El río Orinoco como ecosistema*. Edelca. USB. CAVN. F.E.A.C.V.

Wetzel, R. G. 2000. *Limnology*. 5th Eds. Philadelphia, USA.

Withers, P.J.A. y Jarvie, H.P. 2008. Delivery and cycling of phosphorus in UK rivers: Implications for catchment management. *Science of the Total Environment*. 400: 379-395. Doi:10.1016/j.scitotenv.2008.08.002

Wood, E., Armstrong, F. y Richards, L. 1967. Determination of nitrate in sea water by cadmium and copper reduction nitrite. *Journal of the Marine Biological Association of the United Kingdom*. 47: 23-31

Woodward, G., Gessner, M.O., Giller, P.S., Gulis, V., Hladyz, S., Lecerf, A., Malmqvist, B., McKie, B.G., Tiegs, S.D., Cariss, H., Dobson, M., Eloise, A., Ferreira, V., Graca, M.A.S., Fleituch, T., Lacoursiere, J.O., Nistorescu, M., Pozo, J., Risnoveanu, G., Schindler, M., Vadineanu, A., Vought, L.B.M., y Chauvet, E. 2012. Continental scale effects of nutrient pollution on stream ecosystem functioning. *Science*. 336:1438–1440. doi:10.1126/science.1219534.

Xu, Y., Guo, C.S., Luo, Y., Lv, J.P., Zhang, Y., Lin, H.X., Wang, L. y Xu, J. 2016. Occurrence and distribution of antibiotics, antibiotic resistance genes in the urban rivers in Beijing, China. *Environmental Pollution*. 213: 833-840. Doi: 10.1016/j.envpol.2016.03.054.

Yáñez, C. y Ramírez, 1988. A. Estudio geoquímico de grandes ríos venezolanos. *Memoria Sociedad Venezolana de Ciencias Naturales La Salle*. Tomo XLVIII, N°. 130: 41-59

METADATOS

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 1/6

Título	ENRIQUECIMIENTO DE NITRÓGENO Y FÓSFORO INORGÁNICO EN AGUAS DEL ORINOCO MEDIO, VENEZUELA: PASADO, PRESENTE Y TENDENCIAS FUTURAS
Subtítulo	

Autor(es)

Apellidos y Nombres	Código CVLAC / e-mail	
MÁRQUEZ ARISTIDE	CVLAC	08641927
	e-mail	aristd@gmail.com
	e-mail	
	CVLAC	
	e-mail	
	e-mail	
	CVLAC	
	e-mail	
	e-mail	

Palabras o frases claves:

Nutrientes, eutrofización, mesotrófico, agua, sedimento, Orinoco Medio

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 2/6

Líneas y sublíneas de investigación:

Área	Sub área
CIENCIAS	Química
	Oceanografía Química

Resumen (abstract):

Con el propósito de discernir acerca de los niveles de los compuestos nitrogenados y fosforados en el pasado, presente, y establecer posibles tendencias futuras en las aguas del Orinoco Medio, se utilizó metodología clásica para estudios limnológicos, para investigar las características fisicoquímicas y los niveles de los de estos compuestos en el agua y los sedimentos durante dos años de estudio (2016-2017). También se midió el pH, temperatura, transparencia, turbidez, y la concentración de oxígeno disuelto y sólidos suspendidos en el agua, como apoyo para la interpretación de los resultados en los niveles de los compuestos de nitrógeno y fósforo. Las concentración promedio osciló mensualmente entre, $0,54 \mu\text{mol PO}_4^{3-}/\text{L}$; $138 \mu\text{mol/L}$ en fósforo total (PT); $7,93 \mu\text{mol NO}_3^-/\text{L}$; $0,11 \mu\text{mol NO}_2^-/\text{L}$ en nitritos; $0,05 \mu\text{mol NH}_4^+/\text{L}$ en y $27,49 \mu\text{mol/L}$ en nitrógeno total (NT). Las contribuciones del fosfato al fósforo total y nitrato al nitrógeno total fueron de 34,96% y 27,55%, con una relación NT/PT de 23,03. Se determinó que P es el limitante en la zona estudiada. Las aguas del Orinoco muestran un incremento en las concentraciones de las formas reactivas solubles de nitrógeno y fósforo, en especial fosfato cuya concentración es cinco veces mayor a los valores reportados en la bibliografía para la década de los 90. El método de extracción secuencial SEDEX aplicado al sedimento reveló que el fósforo se encuentra en mayor proporción como fósforo inorgánico, siendo la fracción más representativa la detrítica de tipo refractaria. El orden gradiente decreciente en las concentraciones fue: $79,74 \mu\text{g/g}$ P-detrítico, $26,48 \mu\text{g/g}$ P-orgánico, $4,85 \mu\text{g/g}$ P- adsorbido más asociado a óxidos de hierro, y $3,92 \mu\text{g/g}$ P- autigénico.

La relación NT/PT fue de 10,04. En el sedimento, la presencia de las formas orgánica, autigénica y asociada a óxidos cuyos porcentajes son cercanos al 20%, pueden liberar el fosfato al agua por la translocación entre estas diferentes fracciones, y causar un incremento en las concentraciones ya existentes, lo cual podría traducirse en cambios las condiciones mesotróficas que presenta el río a eutróficas con el transcurso del tiempo.

Palabras claves. Nutrientes, eutrofización, mesotrófico, agua, sedimento, Orinoco Medio.

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 3/6

Contribuidores:

Apellidos y Nombres	ROL / Código CVLAC / e-mail	
	ROL	C <input type="checkbox"/> A <input type="checkbox"/> S <input type="checkbox"/> T <input type="checkbox"/> U <input type="checkbox"/> JU <input checked="" type="checkbox"/>
	CVLAC	
	e-mail	
	e-mail	
	ROL	C <input type="checkbox"/> A <input type="checkbox"/> S <input type="checkbox"/> T <input type="checkbox"/> U <input type="checkbox"/> JU <input checked="" type="checkbox"/>
	CVLAC	
	e-mail	
	e-mail	
	ROL	C <input type="checkbox"/> A <input type="checkbox"/> S <input type="checkbox"/> T <input type="checkbox"/> U <input type="checkbox"/> JU <input checked="" type="checkbox"/>
	CVLAC	
	e-mail	
	e-mail	

Fecha de discusión y aprobación:

Año Mes Día

x	x	x
---	---	---

Lenguaje: SPA _____

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 4/6**Archivo(s):**

Nombre de archivo	Tipo MIME
T.A-Márquez Aristide 2022.doc	Application/word

Alcance:

Espacial: _____ (Opcional)

Temporal: _____ (Opcional)

Título o Grado asociado con el trabajo:**Para Optar a la Categoría de Profesor Titular**
_____**Nivel Asociado con el Trabajo: Profesor Titular**
_____**Área de Estudio: Oceanografía Química**
_____**Institución(es) que garantiza(n) el Título o grado: Universidad de Oriente**

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 5/6



UNIVERSIDAD DE ORIENTE
CONSEJO UNIVERSITARIO
RECTORADO

CU Nº 0975

Cumaná, 04 AGO 2009

Ciudadano
Prof. JESÚS MARTÍNEZ YÉPEZ
Vicerrector Académico
Universidad de Oriente
Su Despacho

Estimado Profesor Martínez:

Cumplo en notificarle que el Consejo Universitario, en Reunión Ordinaria celebrada en Centro de Convenciones de Cantaura, los días 28 y 29 de julio de 2009, conoció el punto de agenda **"SOLICITUD DE AUTORIZACIÓN PARA PUBLICAR TODA LA PRODUCCIÓN INTELECTUAL DE LA UNIVERSIDAD DE ORIENTE EN EL REPOSITORIO INSTITUCIONAL DE LA UDO, SEGÚN VRAC Nº 696/2009"**.

Leído el oficio SIBI – 139/2009 de fecha 09-07-2009, suscrita por el Dr. Abul K. Bashirullah, Director de Bibliotecas, este Cuerpo Colegiado decidió, por unanimidad, autorizar la publicación de toda la producción intelectual de la Universidad de Oriente en el Repositorio en cuestión.

UNIVERSIDAD DE ORIENTE
SISTEMA DE BIBLIOTECA

RECIBIDO POR *Martínez*

FECHA *5/8/09* HORA *5:30*

Comunicación que hago a usted a los fines consiguientes.

Cordialmente,

JUAN A. BOLAÑOS CUNVELO
Secretario

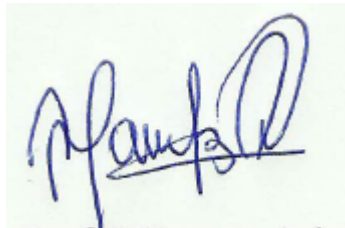


C.C: Rectora, Vicerrectora Administrativa, Decanos de los Núcleos, Coordinador General de Administración, Director de Personal, Dirección de Finanzas, Dirección de Presupuesto, Contraloría Interna, Consultoría Jurídica, Director de Bibliotecas, Dirección de Publicaciones, Dirección de Computación, Coordinación de Telemática, Coordinación General de Postgrado.

JABC/YGC/marija

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso- 6/6

Artículo 41 del REGLAMENTO DE TRABAJO DE PREGRADO (vigente a partir del II Semestre 2009, según comunicación CU-034-2009) : “los Trabajos de Grado son de la exclusiva propiedad de la Universidad de Oriente, y sólo podrán ser utilizados para otros fines con el consentimiento del Consejo de Núcleo respectivo, quien deberá participarlo previamente al Consejo Universitario para su autorización”.

FIRMA DEL AUTORA handwritten signature in blue ink, appearing to read 'Márquez Aristide', is centered on a light green rectangular background.

Prof. MÁRQUEZ ARISTIDE
AUTOR