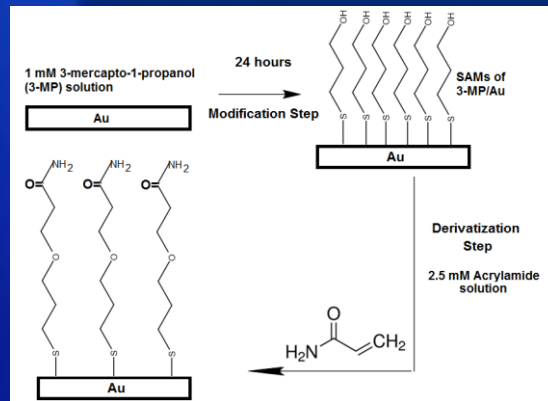
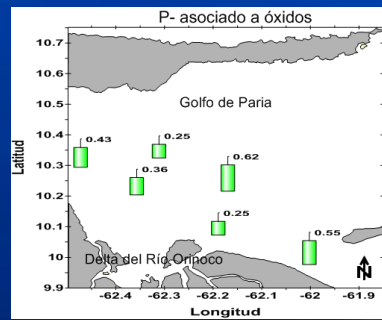
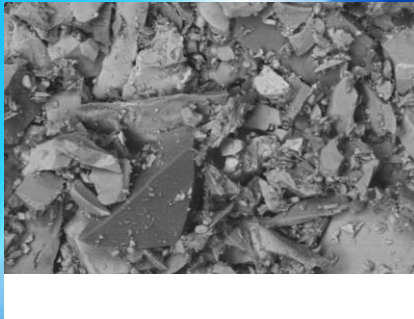


EQUILIBRIUM

Revista de Ciencias Naturales
Journal of Natural Sciences

Editor
Rolando J. Tremont

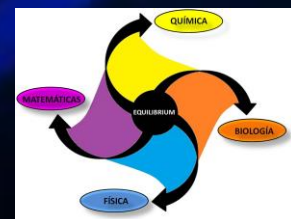
*Important Plants for Urban Birds in Puerto Rico,
After the Impact of a Severe Hurricane*



<http://www.upr.edu/humacao/equilibrium>



International Scientific Indexing



EQUILIBRIUM

Revista de Ciencias Naturales
Journal of Natural Sciences

VOLUMEN 2

2018

UPR
H U M A C A O

EQUILIBRIUM

Revista de Ciencias Naturales
Journal of Natural Sciences

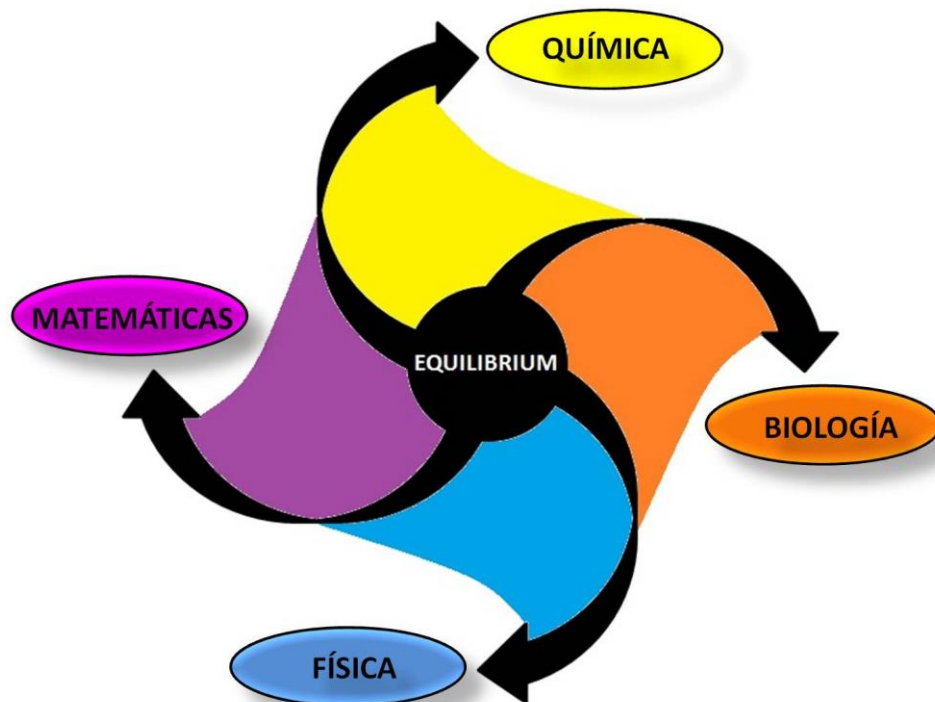
Universidad de Puerto Rico en Humacao
University of Puerto Rico at Humacao

Volumen 2

(2018)

Editor

Dr. Rolando Tremont



EQUILIBRIUM – 2018, Vol. 2

Copyright: EQUILIBRIUM,
Revista de Ciencias Naturales
Journal of Natural Sciences
Universidad de Puerto Rico en Humacao
University of Puerto Rico at Humacao

ISSN: 2470-1998

Las publicaciones en esta revista
no podrán ser reproducidas de
ninguna forma sin el consentimiento
de esta editorial. Se solicitará
una contribución económica para
reproducciones.

Publications can not be reproduced in any form
without the permission of this Journal. A fee will
apply for permissions.

EQUILIBRIUM

Dr. Rolando Tremont
Editor/Editor-in-Chief UPRH

Departamento de Química
Universidad de Puerto Rico en Humacao
Call Box 860, Humacao, PR 00792

Dr. Héctor A. Ríos Maury, Rector Interino/ Interim Chancellor UPRH

Dr. Rosa Reyes Borges/ Decana Interina de Asuntos Académicos/
Interim Dean of Academic Affairs

Dr. Rolando Tremont, Editor-in-Chief

Departamento de Química/Department of Chemistry

Diseño y Arte del logo: Dr. Euclides J. Velazco Rivero,

Universidad de Oriente, Núcleo de Sucre, Venezuela.

Fondo de Portada recuperada de <http://www.freepik.es/>

EQUILIBRIUM

Revista de Ciencias Naturales
Journal of Natural Sciences

Dr. Rolando Tremont, UPR-Humacao
Editor / Editor-in-Chief

JUNTA EDITORIAL / EDITORIAL BOARD

Profa. Bárbara L. Santiago Figueroa
Departamento de Matemática, Universidad de
Puerto Rico en Humacao

Dra. Belinda Rosario Castro
Departamento de Química, Universidad de
Puerto Rico en Humacao
Facultad de Ciencias y Tecnología, Universidad
Interamericana de Puerto Rico, Recinto
Metropolitana

Dr. Héctor Ayala del Río
Departamento de Biología, Universidad de
Puerto Rico en Humacao

Dr. Nicolás Pinto
Departamento de Física y electrónica,
Universidad de Puerto Rico en Humacao

Dr. Raymond Tremblay
Departamento de Biología,
Universidad de Puerto Rico en Humacao

INFORMACIÓN GENERAL

EQUILIBRIUM es una publicación periódica arbitrada en las áreas de Ciencias Naturales, producida en la Universidad de Puerto Rico en Humacao. *EQUILIBRIUM* está diseñada para publicar trabajos originales y revisiones en las áreas de Biología, Física, Matemáticas, Química y campos relacionados. Además, publica artículos tanto en español como en inglés. El texto debe estar en Word, a doble espacio, en letras "Garamond" tamaño 12, color de letra: negro. Deben estar enumeradas Todas las páginas en secuencia. Las figuras deben estar en un formato aceptable (TIFF o JPEG) y con la resolución correcta de al menos 300 dpi. Las tablas deben estar numeradas consecutivamente con números arábigos de acuerdo con su aparición en el texto. Los trabajos se enviarán por correo electrónico al editor (equilibrium.uprh@upr.edu). Información más detallada la encontrará en nuestra página de internet: <http://www.upr.edu/humacao/equilibrium>.

GENERAL INFORMATION

EQUILIBRIUM is a peer reviewed journal in the fields of natural sciences, produced at the University of Puerto Rico at Humacao. Equilibrium is designed to publish both original works and reviews in the areas of Biology, Physics, Mathematics, Chemistry and related fields. Also, publishes articles in both Spanish and English. The text should be in Word, double spaced, in words "Garamond" size 12, font color: black. All must be numbered pages in sequence. Figures should be in an acceptable format (TIFF or JPEG) and the correct resolution of 300 dpi. Tables should be numbered consecutively with Arabic numerals according to their appearance in the text. The works will be sent by email to the editor (equilibrium.uprh@upr.edu). More detailed information can be found on our website: <http://www.upr.edu/humacao/equilibrium>.

EQUILIBRIUM
Revista de Ciencias Naturales
Journal of Natural Sciences

Vol. 2 (2018)

Tabla de contenidos
Table of Contents

Reconocimiento a los ganadores del Premio Nobel de Química 2016. Editorial	9
Important Plants for Urban Birds in Puerto Rico, After the Impact of a Severe Hurricane. Raúl A. Pérez-Rivera	20
Análisis por Espectroscopía de Energía Dispersiva de Rayos-X de Muestras de Minerales de Niobio y Tantalio del Sector los Gallitos del Municipio Cedeño del Estado Bolívar, Venezuela. María G. Amundaraín, Pablo R. Hernández, Euclides J. Velazco	35
Especiación Química y Biodisponibilidad del Fósforo en Sedimentos Recientes del Golfo de Paria, Venezuela. Aristide Márquez, Leomarys Guillot, Deudedit Hernández, Antonio Benítez, William Senior, Ivis Fermín, Ricardo de la Cruz, Ángel González	50
Chemical derivatization of self-assembled 3-mercaptopropanol at gold surfaces with acrylamide: a spectroscopic and electrochemical study Natalia N. Olmeda-Viera, Jennifer Camacho-Lugo, Rolando J. Tremont, Rosa D. Brito- Gómez	67

Especiación Química y Biodisponibilidad del Fósforo en Sedimentos Recientes del Golfo de Paria, Venezuela.

^{1*}Aristide Márquez, ²Leomarys Guillot, ¹Deudedit Hernández, ¹Antonio Benítez, ¹William Senior, ¹Ivis Fermín, ¹Ricardo de la Cruz, ³Ángel González.

¹Instituto Oceanográfico de Venezuela, Universidad de Oriente, Cumaná, Venezuela, Apto. Postal. 6101.

²Universidad Politécnica Territorial del Oeste de Sucre, Clodosbaldo Russian, Cumaná, Venezuela.

³Instituto Limnológico, Universidad de Oriente, Caicara del Orinoco, estado Bolívar, Venezuela.

Resumen

En esta investigación se determinaron las fracciones P-adsorbida o lábil (F1), P-autigénica (F2), P-asociada a óxidos (F3), P-detrítica (F4) y P-orgánica (F5), y la biodisponibilidad del fósforo en los sedimentos del Golfo de Paria, Venezuela. La concentración de fósforo total (PT) osciló entre 3,93-4,97 $\mu\text{mol P/g}$, y se encuentra principalmente en forma detrítica y orgánica. Se evidencian diferentes mecanismos de transporte y mecanismos posdeposicionales de partículas de composición química variable, que inducen a un gradiente decreciente en las concentraciones de las fracciones con respecto al fósforo total: P-detrítico (47,02% - 56,95%) > P-orgánico > (38,87% - 50,74%) > (1,14% - 2,28%) > P-autigénico P-asociados a óxidos (0,25% - 0,62%). Las fuentes principales del fósforo detrítico y orgánico, están asociadas a la apatita litogénica terrestre proveniente de material erosionado de los cinturones orogénicos de las Cordilleras de los Andes, de la Costa, Escudo Guayanés y de los Llanos venezolanos y colombianos. La materia orgánica compuesta de árboles (C3) y gramíneas (C4) provenientes de las sabanas que es transportada por el río Orinoco hasta su Delta y de allí redistribuido hacia el Golfo de Paria. Porcentaje de fósforo entre 0,50 % - 2,64 %, es fácilmente biodisponible para la biota, entre 39,12% y 51,36 % es potencialmente y entre 48,17 % - 58,43 es refractario.

Palabras claves: Fósforo, especiación, biodisponibilidad, sedimentos, Golfo de Paria

*Autor de Correspondencia: Dr. Aristide Márquez, Universidad de Oriente Núcleo de Sucre, Instituto Oceanográfico de Venezuela, Departamento de Oceanografía, Av. Universidad Cerro Colorado, Cumaná, estado Sucre, Venezuela. Apto. Postal 6101. E-mail: aristd@gmail.com

Chemical Specification and Bioavailability of Phosphorus in Recent Sediments of the Gulf of Paria, Venezuela

^{1*}Aristide Márquez, ²Leomarys Guillot, ¹Deudedit Hernández, ¹Antonio Benítez, ¹William Senior, ¹Ivis Fermín, ¹Ricardo de la Cruz, ³Ángel González.

¹Instituto Oceanográfico de Venezuela, Universidad de Oriente, Cumaná, Venezuela, Apto. Postal. 6101.

²Universidad Politécnica Territorial del Oeste de Sucre, Clodosbaldo Russian, Cumaná, Venezuela.

³Instituto Limnológico, Universidad de Oriente, Caicara del Orinoco, estado Bolívar, Venezuela.

Abstract

In this investigation, the fractions P-adsorbed or labile (F1), P-autigénic (F2), P-associated to oxides (F3), P-detrital (F4) and P-organic (F5), and the bioavailability of phosphorus in the sediments of the Gulf of Paria, Venezuela, were determined. The total phosphorus (PT) concentration ranged from 3.93-4.97 $\mu\text{mol P/g}$, and is mainly found in detrital and organic form. Different transport mechanisms and post-depositional mechanisms of particles of variable chemical composition are evidenced, which induce a decreasing gradient in the concentrations of the fractions with respect to the total phosphorus: P-detritic (47.02% - 56.95%) > P-organic (38.87% - 50.74%) > P-authigenic (1.14% - 2.28%) > P-associated with oxides (0.25% - 0.62%). The principal sources of detrital and organic phosphorus are associated with terrestrial lithogenic apatite from eroded material from the orogenic belts of the Andes and Coastal, Escudo Guayanés, and Venezuelan and Colombian plains. The Organic matter consists of trees (C3) and grasses (C4) from the savannas that is transported by the Orinoco river to its Delta and from there redistributed to the Gulf of Paria. Percentage of phosphorus between 0.50% - 2.64%, it is easily bioavailable for biota, between 39.12% and 51.36% is potentially and between 48.17% - 58.43 is refractory.

Key words: Phosphorus, speciation, bioavailability, sediments, Gulf of Paria

* Corresponding author: Dr. Aristide Márquez, Universidad de Oriente Núcleo de Sucre, Instituto Oceanográfico de Venezuela, Departamento de Oceanografía, Av. Universidad Cerro Colorado, Cumaná, estado Sucre, Venezuela. Apto. Postal 6101. E-mail: aristd@gmail.com

1. Introducción

A pesar de que las aguas costeras representan menos de una décima parte de la superficie de los océanos del mundo, éstas son responsables de 20-40% de la producción de materia particulada marina que exporta desde la superficie oceánica (Benítez-Nelson, 2000). Las entradas fluviales de nutrientes son las fuentes más importantes para las regiones costeras, mientras que la deposición atmosférica es la más significativa para el océano abierto (Mahowald *et al.*, 2008). En la mayoría de las zonas costeras y estuarinas la productividad está limitada por fósforo (Short *et al.* 1985), sin embargo en el ecosistema marino, no todo el aporte de P está directamente disponible biológicamente para los organismos, ya que la biodisponibilidad es dependiente del grado de solubilidad de P (Anderson *et al.*, 2010; Myriokefalitakis *et al.*, 2016). La cantidad de fósforo inorgánico disuelto que se incorpora a los mares y océanos varía entre 3×10^{10} y 15×10^{10} mol/año aproximadamente (Delaney, 1998). Sin embargo, los índices han aumentado desde el siglo pasado debido a la erosión y a los aumentos acelerados de las fuentes antropogénicas en los suelos de los continentes (Blake *et al.* 2002). En áreas altamente pobladas de las costas del mundo, el aporte antropogénico de P a aguas costeras (por ejemplo, por fertilizantes de la agroindustria y por detergentes) es 10-100 veces más alta que en tiempos preindustriales (Caraco *et al.* 1993).

Más del 90% del fósforo transportado por los ríos a los estuarios y aguas costeras, está asociado con los sedimentos suspendidos (enlazado a Fe, Mn, Al, Ca y C) y a fuentes terrígenas como apatita y fosforitas (Jordan *et al.* 2003, Sutula *et al.* 2004). El fósforo es removido de las aguas por procesos fotosintéticos e incorporados posteriormente como fósforo orgánico. Parte del fósforo que intervienen en el ciclo biogeoquímico, queda inmovilizado en los sedimentos en parte como fosfato de calcio o como fosfato férrico, también removido por procesos inorgánicos como adsorción sobre superficies reactivas como arcillas y oxi-hidróxidos de Fe (FeOOH), carbonatos, y por la formación de fases minerales autigénicas como apatita (Eijsink *et al.* 2000). Las diferentes fracciones de fósforo son operacionalmente analizadas mediante extracciones secuenciales (Ruttenberg, 1992). Esta investigación tuvo como objetivo cuantificar a través del método SEDEX los porcentajes de fósforo adsorbido o lábil (F1), asociado a óxidos (F2), autigénico (F3), detrítico (F4) y orgánico (F5), en los sedimentos del Golfo de Paria, Venezuela. También determinar los porcentajes de biodisponibilidad del fósforo (fácilmente, potencialmente y refractario) para la biota.

La fracción F1 representa el fósforo intercambiable, F2 es de gran origen antropogénico, F3 es fósforo proveniente de carbonato fluorapatita (CFA) + apatita biogénica (incluye el P de restos de los peces) + P- CaCO₃ (fósforo enlazado a carbonato), F4 es fósforo enlazado a apatita de origen litogénico (ígneos y metamórficos), y F5, el cual proviene de la materia orgánica (Ruttenberg, 1992; Ruttenberg y Berner, 1993).

2. Materiales y métodos

2.1. Área de estudio.

El Golfo de Paria (Fig.1) es uno de los centros pesqueros más importantes de Venezuela. Es un mar interior poco profundo ($14,4 \pm 8$ m) que se encuentra al extremo oriental del territorio venezolano, al norte de la región deltana, y se extiende desde la costa meridional de la península de Paria, de la isla de Patos y del extremo noroccidental de Trinidad en el norte hasta Boca de Serpiente en el sur. Al este, la costa de Trinidad; y al oeste, la tierra firme de Guariquén y Guanoco, que se comunica con el Delta del Orinoco. Cubre una extensión de 7800 Km² de los cuales 5.000 km² está en el territorio venezolano el resto está en territorio de la Isla Trinidad. El Golfo de Paria está conectado con el mar del Caribe al norte a través del Boca Dragón (amplitud ± 20 km) entre la península de Paria de Venezuela y la península de Chaguaramas, y al canal de Columbus al sur a través del Boca Serpiente (amplitud ± 13 km) entre la península de Cedros y el delta del Orinoco (Señaris, 2004). El río Orinoco y sus tributarios, como el río San Juan descargan, el aporte continental que junto con el agua oceánica bajo la influencia de las corrientes de marea constituye una mezcla de agua dulce y salobre en las capas superficiales y de agua oceánica en el fondo (Colonnello, 2004). Los sedimentos predominantes en el Golfo de Paria son del tipo: lodo (arcillas - limosas) de color gris- negro - verdoso en el centro; color gris marrón en la parte baja del delta, la plataforma y en los estuarios (Colonnello, 2004; Martin *et al.* 2007).

2.2. Recolección de muestras.

Se recolectaron 6 muestras de sedimentos superficiales utilizando una draga tipo Van Veen (modelo 214WB270) de 0,19 m² de área. (ver Fig. 1). Las muestras se colocaron en frascos de polipropileno de 250 ml previamente rotulados y lavados con una solución ácida (HCl 1 M) y agua desionizada, calidad Nanopure de conductividad de 18 MΩ/cm. Las muestras luego se preservaron bajo congelación a -20 °C hasta los análisis. Los sedimentos preservados fueron descongelados y

secados a 60 °C en una estufa hasta obtener un peso constante, luego se tamizaron para obtener la fracción menor a 2 mm según lo indicado en Eijsink *et al.* (2000) y se pulverizaron en un mortero de porcelana. Posteriormente fueron almacenados en envases de polietileno herméticamente cerrados hasta los análisis. Todos los análisis fueron realizados en el Laboratorio de Química Marina del Departamento de Oceanografía, Instituto Oceanográfico de Venezuela.

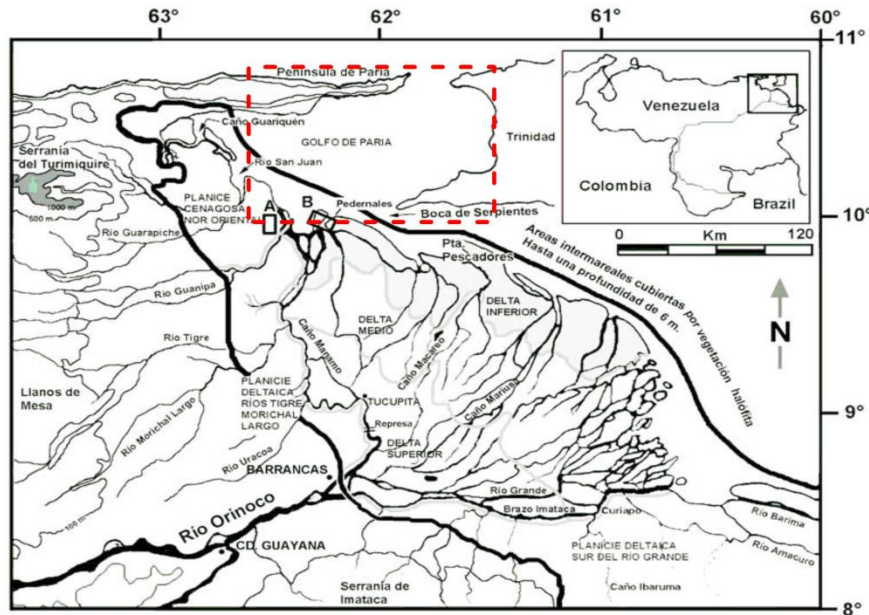
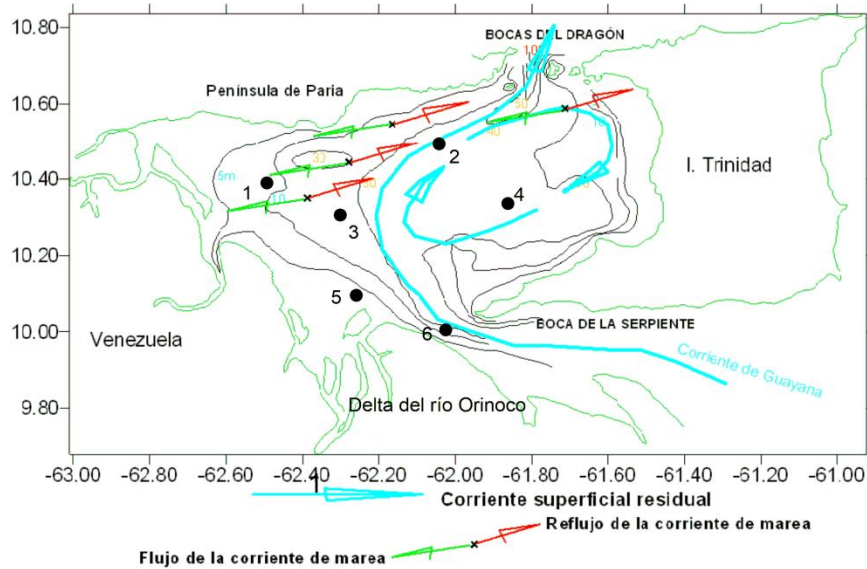


Figura. 1. Localización de los puntos de muestreo en Golfo de Paria, Venezuela. En flechas azules, verdes y rojas, se muestra la dirección de las corrientes marinas en la zona.

2.3. Análisis de laboratorio.

La especiación del fósforo se realizó mediante el método descrito SEDEX, publicado por Ruttenberg (1992) y Ruttenberg y Berner (1993). Una muestra de 1 g de sedimento fue extraído con 10 ml de $MgCl_2$ 1M a pH 8, el líquido sobrenadante fue separado y utilizado para cuantificar la fracción F1 (P-intercambiable). El sólido remanente fue tratado con 10 mL de mezcla citrato de sodio 0,22 1M, ditionito de sodio 0,14 1M, bicarbonato de sodio 1M a pH 7,6. Luego se agitó durante 6 h y, finalmente, se añadió 10 mL de $MgCl_2$ 1M a pH 8. El líquido sobrenadante se decantó y se utilizó para cuantificar la fracción F2 (P- asociado a óxidos). Al sólido proveniente del paso anterior se añadieron 10 ml 1 1M de acetato de sodio a pH 4 durante 2 h, luego se adicionaron 10 mL de $MgCl_2$ 1M a pH 8, se agitó durante 2 h, y posteriormente se añadió 10 mL de $MgCl_2$ 1M a pH 8 con agitación durante 2 h. El líquido sobrenadante se decantó y se utilizó para determinar la fracción F3 (P-autigénico). El residuo sólido proveniente del paso anterior fue extraído con 13 ml de HCl 1M y agitación por 16 h, la fase líquida fue decantada para cuantificar la fracción, F4 (P-detrítico), y el sólido remanente fue extraído con 1 mL de $MgNO_3$ al 50% v/v, luego secado a 80°C e ignición a 550°C. Las cenizas remanentes se extrajeron posteriormente con 13 mL de HCl 1M con agitación durante 24 h para extraer la fracción F5 (P-orgánico).

El fósforo total se determinó por la sumatoria de las cinco fracciones extraídas, y se confirmó por el método de Valderrama (Valderrama, 1981) para verificar su exactitud. Para ello, a 0,03 g aproximadamente de sedimento seco contenidos en botellas de vidrio con tapas herméticas, se agregó 50 ml de agua desionizada y 3 ml de agente oxidante (persulfato de potasio, ácido bórico e hidróxido de sodio 1 1M en una proporción 6:4:3,5) y se colocaron en digestión en un autoclave durante media hora a 15 psi de presión y a 270 °C. La solución del agente sobrenadante se decantó y se determinó el contenido de fósforo total (PTv). La precisión del método oscila alrededor del 0,20%. La cuantificación de las diferentes fracciones extraídas, así como el fósforo total, se realizó por colorimetría después del ajuste del pH a 5,4 usando paranitrofenol como indicador (Murphy y Riley, 1962). 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. La reproducibilidad del método de extracción fue calculada a partir del porcentaje de recuperación (%), haciendo el cociente entre la sumatoria de todas las fracciones y el PTv. El método muestra confiabilidad tal como se indica en la tabla 1, en la cual se aprecian porcentajes de recuperación superiores a 98,10%.

Para estimar la biodisponibilidad del fósforo, se tomaron en consideración las sugerencias de Ellison y Brett (2006) y Collis (2006) quienes establecen tres categorías: Fácilmente biodisponible, representada por la fracción altamente reactiva lábil o adsorbida (P-lábil), potencialmente biodisponible en escalas de tiempo geológicos (dadas condiciones redox adecuadas), esta fracción se componen de las fracciones reactivas de P-Fe³⁺ + P-orgánico (F2+F5), y por último, fósforo refractario el cual representa la fracción menos reactiva posible y la menos disponible para la biota ya que es enterrada por largos períodos geológicos. Esta última se compone del P-detritico y la fracción P- CaCO₃ (F3+F4).

2.3. Análisis estadístico.

Se utilizó análisis de ANOVA de una vía para determinar la existencia de diferencias estadísticas en las concentraciones de las diferentes fracciones del fósforo en las diferentes estaciones del Golfo de Paria. Se aplicó la prueba de Factor de Kruskal- Wallis probándose la significancia a un nivel $P < 0,05$. Se utilizó adicionalmente, la prueba de margen múltiple Student-Newman-Keuls a un nivel del $P < 0,05$ para identificar los grupos homogéneos. En el análisis de ANOVA se practicó la prueba de Cochran para verificar la homogeneidad de las variancias. Los análisis computarizados de toda la estadística fueron realizados utilizando el paquete Statgraphics Plus 5,1. Las tablas y gráficos fueron hechas en Excel y Surffer 11, respectivamente. La discusión para los resultados para todas las fracciones de fósforo fue hecha en porcentajes de cada fracción respecto a la cantidad de fósforo total.

3. Resultados y discusión.

Las concentraciones de fósforo total fueron bajas, oscilaron entre 3,93-4,97 $\mu\text{molP/g}$, con promedio de 4,15 $\mu\text{molP/g}$. La distribución mostró un gradiente de concentración decreciente este-oeste (tabla 1). Concentraciones que son inferiores a los valores de 12,50-17,30 $\mu\text{molP/g}$ reportadas por Medina *et al.* (2005) para la plataforma continental frente al delta del río Orinoco. El orden decreciente determinado en las concentraciones de las diferentes fracciones de fósforo para el Golfo de Paria fue: P- detritico > P-orgánico > P-autigénico > P-adsorbido o intercambiable > P-óxido (tabla 1; figuras 2A - 2E). El porcentaje de P- adsorbido osciló entre 0,50 % - 2,64% con promedio de 1,24

% (Fig. 2A). Los valores tienden a decrecer en la mayoría de las estaciones desde la zona este (estación 6) hasta la occidental, como producto del proceso de dilución y floculación causado por la mezcla del agua dulce y agua de mayor salinidad.

Tabla 1. Concentración ($\mu\text{mol P/g}$ y %) de fósforo en las diferentes fracciones en los sedimentos del Golfo de Paria, Venezuela.

Estación	F1	F2	F3	F4	F5	PT	PTv	%Rec
	$\mu\text{molP/g}$	$\mu\text{molP/g}$	$\mu\text{molP/g}$	$\mu\text{molP/g}$	$\mu\text{molP/g}$	$\mu\text{molP/g}$	$\mu\text{molP/g}$	
1	0,04	0,02	0,05	2,07	1,76	3,94	3,96	99,50
2	0,10	0,01	0,06	2,26	1,53	3,96	3,98	99,50
3	0,02	0,01	0,05	1,91	2,04	4,03	4,05	99,50
4	0,05	0,02	0,09	1,98	1,9	4,04	4,12	98,10
5	0,04	0,01	0,06	2,13	1,69	3,93	3,95	99,50
6	0,05	0,03	0,09	2,42	2,38	4,97	4,98	99,80
Mín	0,02	0,01	0,05	1,91	1,53	3,93	3,95	99,50
Máx	0,10	0,03	0,09	2,42	2,38	4,97	4,98	99,80
Prom	0,05	0,02	0,07	2,13	1,88	4,15	4,17	99,30
DS	0,03	0,01	0,02	0,19	0,30	0,41	0,40	0,62

Estación	F1	F2	F3	F4	F5	F2+F5	F3+F4
	%	%	%	%	%	%	%
1	0,98	0,43	1,29	52,25	44,80	45,25	53,54
2	2,64	0,25	1,48	56,95	38,90	39,12	58,43
3	0,50	0,36	1,14	47,03	50,70	51,1	48,17
4	1,17	0,62	2,28	47,35	48,70	49,36	49,63
5	1,05	0,25	1,54	54,03	43,10	43,33	55,57
6	1,11	0,55	1,96	47,02	49,80	50,35	48,98
Mín	0,50	0,25	1,14	47,02	38,90	39,12	48,17
Máx	2,64	0,62	2,28	56,95	50,70	51,36	58,43
Prom	1,24	0,41	1,62	50,77	46,42	46,42	52,39
DS	0,73	0,15	0,43	4,26	4,59	4,74	4,12

Leyenda:

(Mín=mínimo, Max=máximo, Prom=promedio, DS= desviación estándar, %Rec= porcentaje de recuperación, F1= P-adsorbido, F2 =P- óxidos, F3=P-autígeno, F4=detrítico, F5=P-orgánico, PT= sumatoria de las diferentes fracciones de fósforo, PTv= fósforo total determinado por el método de Valderrama.

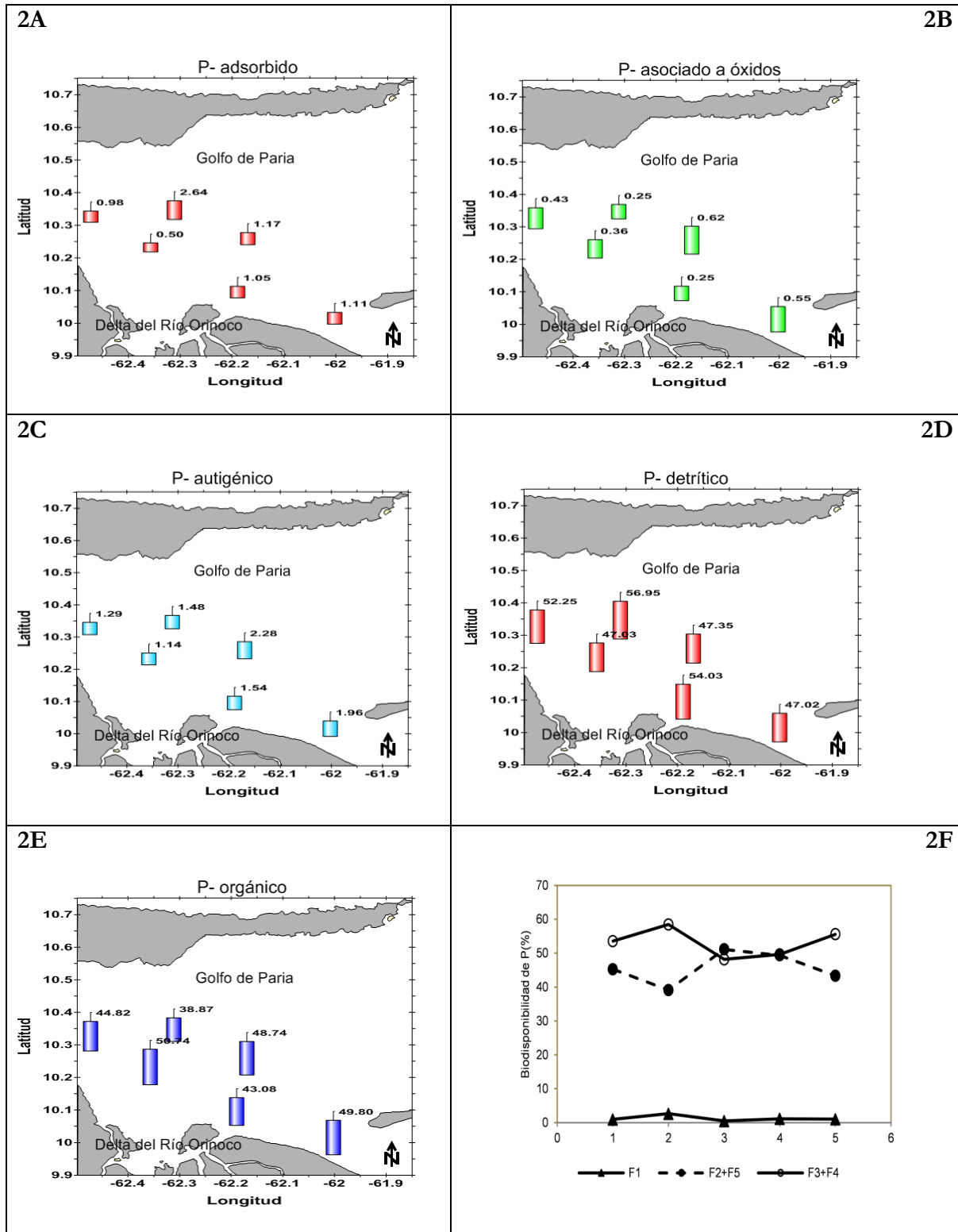


Figura 2. Distribución espacial de los porcentajes (%) de P-adsorbido (2A), P-asociado a óxidos (2B), P-autigénico (2C), P-detrítico (2D), P-orgánico (2E) y P-total (2F) en los sedimentos recientes del Golfo de Paria, Venezuela (Las fracciones están en % y P-total están expresados en $\mu\text{g/mol}$).

Tabla 2. Comparación (Student-Newman-Keuls) de las fracciones de fósforo ($p < 0,05$) en sedimentos del Golfo de Paria. Para todo el análisis, P arrojó valores de $P < 0,05$.

Fracción	Estación	Media	Grupos	Fracción	Estación	Media	Grupos
F1	3	0,02	X	F2	3	0,01	X
	5	0,04	X		5	0,01	X
	1	0,04	X		2	0,01	X
	6	0,05	X		1	0,02	X
	4	0,05	X		4	0,02	X
	2	0,10	X		6	0,03	X
F3	1	0,05	X	F4	3	1,91	X
	3	0,05	X		4	1,98	X
	2	0,06	X		1	2,07	X
	5	0,06	X		5	2,13	X
	6	0,09	X		2	2,26	X
	4	0,09	X		6	2,42	X
F5	2	1,52	X	PT	5	3,93	X
	5	1,69	X		1	3,94	X
	1	1,76	X		2	3,96	X
	4	1,90	X		3	4,03	X
	3	2,04	X		4	4,04	X
	6	2,38	X		6	4,97	X

Las concentraciones de P-óxidos varió entre 0,25%- 0,62% (promedio de 0,41%) (Fig.2B). El patrón de distribución fue bastante homogéneo ubicándose el máximo hacia la zona este en la estación 4. La variación de la concentración en fracción autigénica osciló entre 1,14% - 2,28% y promedio de 1,62% (Fig.2C). Al igual que la fracción F2, mostró sus máximos valores hacia la zona este (estación 4). La fracción detrítica (Fig. 2D) y orgánica (Fig. 2E) entre 47,02 % - 56,95% (50,77 % en promedio) y 38,87% -50,74% (45,60% en promedio) respectivamente. Los máximos valores de estas dos fracciones también se ubicaron hacia el extremo este (estación 6). Las distribuciones de las diferentes fracciones aunque muestran desviaciones estándar bajas, [P-adsorbido ($D_s=0,73$), P-asociado a óxidos ($D_s=0,15$), P-autigénico ($D_s= 0,43$), P-detrítico ($D_s= 4,26$), P- orgánico ($D_s=4,48$)] (tabla 1), presentan diferencias estadísticas significativas entre las estaciones de muestreos (tabla 2). Las características observadas en las distribuciones de todas las fracciones de fósforo en la zona de estudio, sugieren la influencia de diferentes mecanismos de transporte y mecanismos posdeposicionales de partículas de composición química variable, las cuales están influenciadas directamente por la descarga del río Orinoco y que luego son transportadas hacia la zona occidental por la corriente de Guayana tal como lo describe Martín *et al.* (2007).

La mayor contribución al fósforo total estuvo asociada a la fracción detrítica de origen litogénico continental o terrestre (fósforo asociado a apatita). Estas observaciones son corroboradas con lo señalado por Medina *et al.* (2005), quienes indican que las relaciones isotópicas $^{87}\text{Sr} / ^{86}\text{Sr}$ de los sedimentos de la plataforma continental frente al delta del río Orinoco muestran una un sólido promedio de 0,71 que es una huella característica de origen continental. Esta fracción geológicamente ha sido creada por procesos ígneos y metamórficos (Collis, 2006). La cuenca del Orinoco aporta material del drenaje de cuatro provincias que se encuentran sobre el Escudo Guayanés (Imataca, Pastora, Cuchivero y Roraima), los Andes, la Cordillera de la Costa y la región de los Llanos (Gibbs y Barron, 1983, Yanes y. Ramírez, 1988, Vásquez y Wilbert, 1992). Estas zonas aportan partículas meteorizadas de origen sedimentario con grado de metamorfismo correspondiente a granulita, anfibolita, partículas volcánicas metamorfisadas de anfibolitas, esquistos verdes, rocas plutónicas y volcánicas. También partículas de la región de los Andes y los Llanos que son derivadas de esquistos, gneises y granitos instructivos recubiertos de areniscas, lútitas, pizarras y calizas. Todas estas partículas que en su mayoría son detríticas llegan al delta del Orinoco y allí son depositadas y redistribuidas mediante mecanismos deposicionales (Vásquez y Wilbert, 1992).

Los sedimentos de la plataforma del delta del Orinoco, también tienen un aporte significativo de los sedimentos de la cuenca amazónica, ya que durante el Holoceno (6000-3000 años antes del presente), los sedimentos transportados por la corriente costera de Guayana se depositaron frente al delta del Orinoco y en el Golfo de Paria (Warne *et al.* 2002). La masa de sedimentos transportados por el río Amazonas en el océano Atlántico asciende a unos 9×10^8 ton/año, mientras que la contribución del Orinoco es alrededor de $1,5 \times 10^8$ ton/año. De la carga sedimentaria del Amazonas, alrededor de 3×10^8 ton/año se transportan hacia el norte a lo largo de la costa por la corriente de Guayana. De esta cantidad se depositan alrededor de 1×10^8 ton/año la plataforma frente al delta del Orinoco y el Golfo de Paria (Allison *et al.* 1995; Nittrouer *et al.* 1995). Los sedimentos transportados por los ríos Orinoco y el Amazonas provienen de cuencas hidrográficas de geología y vegetación contrastante. El río Amazonas drena la zona este los Andes y varios millones kilómetros cuadrados de selva tropical húmeda. El Orinoco drena una cuenca hidrográfica que incluye extensas zonas de bosques tropicales y la zona de Llanos, cubierta por sabanas dominadas por una cubierta continua de hierba, arbustos y árboles dispersos, resistentes al fuego (Lewis *et al.* 1995).

A pesar que durante el Holoceno, se depositó un importante volumen de sedimentos en el Golfo de Paria, las aguas del Golfo tienen una influencia directa de las del río Orinoco ($36.500 \text{ m}^3/\text{s}$), la cual produce una pluma de sedimentos en suspensión, así como aportes de sedimentos de fondo que modela la región del Golfo de Paria (Medina *et al.* 2005). Conocida la afinidad del fósforo con las partículas sólidas, entonces, en esta investigación asumimos que la concentración de sedimentos suspendidos transportados por el Orinoco, actualmente es el principal mecanismo de transporte de este elemento hacia el Golfo de Paria (Gibbs y Barron, 1983, Yanes y Ramírez, 1998; Vásquez y Wilbert, 1992, Medina *et al.* 2005; Martín *et al.* 2007). La desembocadura del río Orinoco implica un gran volumen de sedimentos terrígenos compuestos por limos y arcillas que se dispersan en bandas paralelas a la línea de costa (hasta 50-60 m de profundidad), tanto en función de la distancia de transporte y decantación, según el tamaño del grano, como por efectos de la floculación de las arcillas en contacto con el agua dulce-salada (Martín *et al.* 2007).

Las aguas del Orinoco aportan material orgánico producto de residuos de plantas terrestres y acuáticas, así como material orgánico de origen animal y antropogénico (Martín *et al.* 2007). Medina *et al.* (2005) determinaron que en sedimentos de la plataforma continental frente al Delta del río Orinoco, parte del fósforo total estaba asociado a la materia orgánica en la mayoría de las muestras

estudiadas, pero algunas revelaron deposición de sedimentos enriquecidos en fósforo. La presencia del P-orgánica en los sedimentos es atribuida en mayor parte a materia orgánica que contienen restos de árboles (C3), gramíneas (C4) provenientes de las sabanas por donde discurre principalmente el río Orinoco, y al fitoplancton de agua dulce y marina (Medina *et al.* 2005). Esta materia orgánica es la responsable del mayor contenido de P-orgánico en los sedimentos del Golfo de Paria.

Del fósforo total presente en los sedimentos del Golfo de Paria, entre 0,50 % -2,64 % es altamente reactivo o lábil y está fácilmente biodisponible para la biota (F1), cantidades entre 39,12% - 51,36 % es potencialmente biodisponible en escalas de tiempo geológicos (F2+F5), mientras que valores entre 48,17 % - 58,43 % corresponde al fósforo refractario (F3+F4), este último representa la fracción menos reactiva y la menos disponible, ya que es enterrada por largos períodos geológicos (tabla 1). Un aspecto importante observado, fue la distribución inversa entre las fracciones F2+F5 y F3+F4. Mientras F2+F5 disminuye, F3+F4 se incrementa sugiriendo mecanismos diagenéticos, de transformación especialmente durante la diagénesis temprana, desde la fracción potencialmente biodisponible hacia la refractaria (Fig. 2F). Esto sugiere que parte del fósforo presente en la materia orgánica que es moderadamente alto podría estar siendo traslocado hacia oxihidróxidos de hierro tras la transformación de la materia orgánica tal como se indica en Jordan *et al.* (2008).

Por otra parte, la salinidad afecta la química del fósforo refractario que es enterrado en el sedimento; es por ello que en aguas fluviales y menos salobres, el hierro y fósforo pueden ser enterrados como vivianita ($\text{Fe}(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) u otros compuestos férricos, los cuales no podrían formarse en aguas altamente salinas donde el Fe (II) se combina con los sulfuros (Gächter y Müller, 2003). Una tendencia parecida es apreciada en esta investigación, ya que en las estaciones más cercanas a la descarga del río Orinoco (estación 6), la concentración de fósforo presenta su mínimo valor (Fig.2D). En aguas más saladas donde la reducción de FeOOH bajo la capa óxica del sedimento libera fosfato y fluoruro dentro de la solución, conduce a la formación de carbonato fluoroapatita, un mineral que se acumula de los sedimentos (Ruttenberg y Berner, 1993).

El fósforo adsorbido o lábil puede ser intercambiable con facilidad y estar disponible para el plancton, sin embargo, su distribución en los océanos no ha sido muy bien cuantificada debido a la incertidumbre del destino de fósforo asociado a FeOOH. Una gran proporción del fósforo transportado en la fase sólida por los ríos a las zonas estuarinas y costeras puede estar como

FeOOH, una vez depositado en el sedimento puede liberarse en las capas anóxicas del sedimento según lo indica Compton *et al.* (2000). Cuando esto sucede el Fe^{2+} resultante puede difundir hacia las capas más superficiales oxigenadas del sedimento, es oxidado a FeOOH y se enlaza a PO_4^{3-} (Caraco, 1993). De esta manera, la disolución del P-FeOOH en los sedimentos estuarinos puede jugar un papel importante en el ciclo global del fósforo y en el de otros elementos como el carbono (Compton *et al.* 2000).

Por otra parte, la fracción del fósforo autigénico, es considerada como un sumidero diagenético primario, especialmente en sedimentos carbonáticos marinos (Ruttenberg y Berner, 1993, Koch *et al.* 2001). Según Stumm y Baccini (1978) la hidroxil-apatita y la fluor-apatita que forman parte del fósforo autigénico y refractario, suelen ser los compuestos de fosfato sólido más estables en condiciones aeróbicas, pH normal (6 - 9 unidades). La fracción P-orgánica puede también estar disponible para la inmediata absorción biológica (Spivakov *et al.* 1999; Faul *et al.* 2005), sin embargo, una porción puede ser trasladada hacia oxihidróxidos de hierro, lo cual conduce a la formación de fósforo refractario (Jordan *et al.* (2008). La fracción de fósforo asociada a óxidos, por otra parte, es una fuente de aporte antropogénico de óxidos, especialmente los de Fe^{3+} que son considerados en parte de origen antropogénico (Matijević *et al.* 2006, Matijević *et al.* 2008). El fósforo enlazado a óxido de hierro (P- Fe^{3+}), bajo convenientes condiciones redox de oxidación-reducción, puede ser liberado de las aguas de los poros y estar disponible para la absorción biológica (Matijević *et al.* 2006). Las contribuciones al fósforo asociado a los óxidos al fósforo total, podrían estar siendo aportadas por las aguas del río Orinoco que penetra por Boca Serpiente como lo muestran las figuras 2B.

4. Conclusiones

Las concentraciones del fósforo total en el Golfo de Paria son bajas, encontrándose mayoritariamente en las fracciones detrítica y orgánica, cuyas fuentes son de tipo apatita litogénica terrestre que es de origen ígneo-metamórfico proveniente principalmente de partículas de material erosionado de los cinturones orogénicos de los Andes, Cordillera de la Costa, Escudo Guayanés y de los Llanos venezolanos y colombianos, que son transportadas por el río Orinoco hasta su Delta y de allí redistribuido hacia el Golfo de Paria. Un aporte menos significativo podría derivarse desde la cuenca del río Amazonas. La fuente orgánica la constituye material alóctono y autóctono,

constituido de plantas terrestres (árboles C3, a las gramíneas C4 provenientes de las sabanas por donde discurre principalmente el río Orinoco) y al fitoplancton de agua dulce y marino, las excreciones de la fauna béntica, peces y del zooplancton. El fósforo en los sedimentos del Golfo de Paria, presenta poca biodisponibilidad para la biota (0,50 % - 2,64 % P-fácilmente disponible); en su mayoría está potencialmente biodisponible (39,12% - 51,36 %) y de forma refractaria (48,17 % - 58,43), esta última fracción no está disponible para la biota.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen al Consejo de Investigación de la Universidad de Oriente, por el financiamiento de esta investigación a través del proyecto C.I:2-030700-1310/06: *Fraccionamiento de fósforo en sedimentos recientes del Golfo de Paria y Costa Atlántica Venezolana*. Igualmente a PDVSA (*Proyecto Línea Base Plataforma Deltana*).

6. Referencias

- Allison M.A., Nittrouer C.A., & Kineke, G.C. 1995. Seasonal sediment storage on mudflats adjacent to the Amazon River. *Mar. Geol.*, 125: 303–328.
- Anderson, L. D., Faul, K. L., & Paytan, A. 2010 Phosphorus associations in aerosols: What can they tell us about P bioavailability?, *Mar. Chem.*, 120(1-4), 44–56, doi:10.1016/j.marchem.2009.04.008.
- Benítez -Nelson, C. R. 2000. The biogeochemical cycling of phosphorus in marine systems. *Earth Sci. Rev.*, 51:109–135.
- Blake, L., Hesketh, N., Fortune, S., & Brookes, P. 2002. Assessing phosphorus ‘change-points’ and leaching potential by isotopic exchange and sequential fractionation. *Soil. Use. Manage.*, 18: 199– 207.
- Caraco, N. F. 1993. Disturbance of the marine phosphorus cycle: a case of indirect effects of human activity. *Trends. Ecol. Evol.*, 8 (2): 51-54.
- Collis, H. 2006. Application of short-term sediment dynamics and particle-bound phosphorus fractionation methods (SEDEX) to estimate the benthic nutrient loading potential in upper Newport estuary, California. *Thesis Master of Science. B.S., Pacific University*. Pp 96.
- Colonnello, G. 2004. *Las planicies deltaicas del río Orinoco y Golfo de Paria: aspectos físicos y vegetación*. pp. 37-54. En: Lasso, C.A., Alonso, L.E., Flores, A.L., & LOVE, G. (Eds). *Evaluación rápida de la biodiversidad y aspectos sociales de los ecosistemas acuáticos del Delta del río Orinoco y Golfo de Paria, Venezuela*, pp. 103-113. Boletín RAP de Evaluación Biológica 37. Conservation International. Washington, D.C.

- Compton, J., Mallinson, D., Glenn, C., Filippelli, G., Föllmi, K., Shields, G., & Zanin, Y. 2000. Variations in the global phosphorus cycle. Marine authigenesis: *From global to microbial*, SEPM (Society for Sedimentary Geology) Special Publication. 66: 21–33.
- Delaney, M. L. 1998. Phosphorus accumulation in marine sediments and the oceanic phosphorus cycle. *Glob Biogeochem. Cycles*, 12: 562-572.
- Eijssink, L., Krom, M., & Herut, B. 2000. Speciation and burial flux of phosphorus in the surface sediments of the eastern Mediterranean. *Amer. J. Sci*, 300: 483-503.
- Ellison, M. E., & Brett, M. T. 2006. Particulate phosphorus bioavailability as a function of stream flow and land cover. *Water Res*, 40: 1258-1268.
- Faul, K.L., Paytan, A., & Delaney, M.L. Phosphorus distribution in sinking oceanic particulate matter. *Mar. Chem*, 97: 307-333.
- Gächter, R., & Müller, A. 2003. Why the phosphorus retention of lakes does not necessarily depend on the oxygen support to their sediment surface. *Limnol. Oceanogr. Notes* 48: 929–933.
- Gibbs, A., & Barron, C. 1983. The Guiana Shield reviewed. *Episodes*, 21: 2. 7- 14.
- González de Juana, C., Irrutalde, J., & Picard, X. 1980. *Geología de Venezuela y sus campos petrolíferos*. 105 pp. En: FONINVES (Eds). Caracas, Venezuela.
- Jordan, T., Cornwell, J., Boynton, W., & Anderson, T. 2003. Changes in phosphorus biogeochemistry along an estuarine salinity gradient: The iron conveyor belt. *Limnol. Oceanogr*, 53(1): 172– 184.
- Koch, M., Benz, R., & Rudnick, D. 2001. . Solid-phase phosphorus pools in highly organic carbonate sediments of Northeastern Florida Bay. *Estuar. Coast. Shelf Sci*. 52: 279-291.
- Lewis, W.M., Hamilton, S.K., & Saunders, J.F. 1995. *Rivers of northern South America*. In: Cushing C., & Cummins, K. (Eds). *Ecosystems of the World: rivers*. pp. 219–256. Elsevier, New York.
- Mahowald, N., Jickells, T. D., Baker, A. R., Artaxo, P., Benitez-Nelson, C. R., Bergametti, G., (...) & Tsukuda, S.: Global distribution of atmospheric phosphorus sources, concentrations and deposition rates, and anthropogenic impacts, *Global Biogeochem. Cycles*, 22(4), doi:10.1029/2008GB003240, 2008.
- Martín, A., Malavé, L., Sánchez, D., Aparicio, R., Arocha, F., Bone, D., (...), & Zoppi, E. *Línea Base Ambiental Plataforma Deltana*. pp 176. 2007. En: Martín, A., & Bone, D. (Eds). *Petróleos de Venezuela*, S. A. Univ. Simón Bolívar. Caracas, Venezuela.
- Matijević, S., Kljakovic-Gašpie, Z, Bogner, D., Gugie, A., Martinovic, I. 2008. Vertical distribution of phosphorus species and iron in sediment at open sea stations in the middle Adriatic region. *Adriat. Acta* 49: 165 – 184.
- Matijević, S., Kušpilić, G., & Barić, A. 2006. Impact of a fish farm on physical and chemical properties of sediment and water column in the middle Adriatic Sea. *Fresenius. Environ. Bull*, 15(9): 1058-1063.

- Medina, E., Francisco, M., Sternberg, L., & Anderson, W. T. 2005. Isotopic signatures of organic matter in sediments of the continental shelf facing the Orinoco Delta: Possible contribution of organic carbon from savannas. *Estuar. Coast. Shelf Sci.*, 63: 527–536.
- Murphy, J., & Riley, H. 1962. A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. *An. Chim. Acta*, 12: 162-170.
- Myriokefalitaki, S., Nenes, A., Baker A.R., Mihalopoulos, N., & Kanakidou, M. 2016. Bioavailable atmospheric phosphorous supply to the global ocean: a 3-D global modelling study. *Biogeosciences Discuss.*, doi:10.5194/bg-2016-215.
- Nittrouer, C.A., Brunskill, G.J., & Figueiredo, A.G. 1995. The importance of tropical coastal environments. *Mar. Geol. Lett.*, 15: 121–126.
- Ruttenberg, K.C. 1992. Development of a sequential extraction method for different forms of phosphorus in marine sediments. *Limnol. Oceanogr.*, 37: 1460-1482.
- Ruttenberg, K.C., & Berner, R.A. 1993. Authigenic apatite formation and burial in sediments from nonupwelling, continental margin environments. *Geoch. Cosmochim. Acta*, 57: 991–1007.
- Señaris, J.C. 2004. *Herpetofauna del Golfo de Paria y Delta del Orinoco, Venezuela*. En: Lasso, C.A., Alonso, L.E., Flores, A.L., & LOVE, G. (Eds). *Evaluación rápida de la biodiversidad y aspectos sociales de los ecosistemas acuáticos del delta del río Orinoco y Golfo de Paria, Venezuela*, pp. 103-113. Boletín RAP de Evaluación Biológica 37. Conservation International. Washington, D.C.
- Short, F.T., Davis, M.W., Gibson, R.A., & Zimmerman, C.F. 1985. Evidence for phosphorus limitation in carbonate sediments of the seagrass *Syringodium filiforme*. *Est. Coast. Shelf Sci.*, 20: 419-430.
- Spivakov, B., Maryutina, T. A., Muntau, H. 1999. Phosphorus speciation in water and sediments. *Pure. Appl. Chem.*, 71:11, 2161-2176.
- Stumm, W., & Baccini, P. 1978. Man-made perturbation of lakes. In *Lakes-chemistry, geology and physics*. pp. 91–126. A. Lerman (Eds.), Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York.
- Sutula, M., Bianchi, S., & Mckee, B. A. 2004. Effect of seasonal sediment storage in the lower Mississippi River on the flux of reactive particulate phosphorus to the Gulf of Mexico. *Limnol. Oceanogr.*, 49 (6): 2223-2235.
- Valderrama, J. 1981. The simultaneous analysis of total nitrogen and phosphorus in natural water. *Mar. Chem.*, 10: 109 – 122.
- Vásquez, E., & Wilbert, W. 1992. *The Orinoco: Physical, biological and cultural diversity of major tropical alluvial river*. In: *The Rivers Handbook*. 510 pp. Vol 1. Blackwell Scientific Publications, Oxford.
- Warne, A.G., Guevara, E.H., & Aslan, A., 2002. Late quaternary evolution of the Orinoco Delta, Venezuela. *J.of Coast. Res.*, 18: 225–253.
- Yanes, C., & Ramírez, A. 1988. Estudio geoquímico de grandes ríos venezolanos. *Mem. Soc. Cienc. Nat. La Salle*, 48: 41-58.