

PARAMETROS QUE CONTROLAN LOS NIVELES DE FOSFORO EN AGUAS Y SEDIMENTOS DE UNA LAGUNA COSTERA (LAGUNA DE TACARIGUA)

*D. LÓPEZ-HERNÁNDEZ, J. R. DOMÍNGUEZ & **N. A. DUARTE

**Laboratorio de Estudios Ambientales, IZT, Facultad de Ciencias
Universidad Central de Venezuela, Caracas, Venezuela*

***División de Química y Mineralogía, Ministerio de Energía y Minas,
Caracas, Venezuela*

RESUMEN: Se realizó un estudio sobre la capacidad que tienen los sedimentos de la Laguna de Tacarigua, una laguna costera de aguas someras, para retener e inmovilizar los fosfatos que le aportan las aguas de sus afluentes y las lluvias. La laguna fue dividida en 5 zonas con 54 estaciones de muestreo que representaban bien el ecosistema como un todo. Dominan en su composición sedimentos aluvionales entremezclados con arenas marinas. La zona de El Guapo muy afectada por los sedimentos del río, es el área donde se localizan los valores más altos de los parámetros asociados a la retención tales como: Fe, Al, Mn y P total, también presenta esta zona valores altos en el índice de retención (IBW). La zona de Laguna Arena con abundancia de arenas calcáreas, presenta los más bajos valores de IBW y de Fe, Al, Mn y P. Los análisis de las aguas intersticiales demuestran un efecto amortiguador de los sedimentos con relación a los niveles de P soluble, ya que la zona, con la menor capacidad de retención de P (Laguna Arena), es la que presenta los mayores valores de P-intersticial; en El Guapo y El Placer donde abundan sedimentos finos los niveles de P solubles fueron bajos. Los análisis estadísticos indican una estrecha asociación entre el comportamiento químico del fósforo con los metales de transición (Fe y Mn) ratificándose así la información de la literatura universal obtenida para sedimentos de lagos, estuarios y suelos sumergidos, en donde se sugiere, que el elemento que controla principalmente el proceso de absorción de P es el hierro, quizás a través de un complejo Fe-P inorgánico. En general se puede señalar que los sedimentos de la laguna operan como sumidero de iones fosfatos controlando la eutroficación de este cuerpo de agua, en un período de tiempo prudencial.

ABSTRACT: The present paper deals the capacity of sediments of Laguna de Tacarigua, a coastal lagoon of shallow waters, to retain and immobilize phosphate incorporated by affluents and rain waters. The lagoon was divided in 5 zones with 54 different sites of sampling, which represented the ecosystem as a whole. The sediments were dominated by integrated alluvial and marine calcareous materials. The zone of El Guapo dominated by alluvial fine material, is consequently the area with the highest values in both sorption capacity (IBW) and associated parameters (Fe, Al, Mn and total P). The zone of Laguna Arena with abundant calcareous shells, presents the lowest P sorption values and also lowest levels of Fe, Al, Mn and total P. Interstitial water chemistry shows a buffer role of sediments in relation to the water P level, so that, the zone with the lowest P sorption characteristic (Laguna Arena) presents the highest soluble P level, on other hand, El Guapo and El Placer where fine sediments are abundant present lower interstitial P values. Statistical analysis indicate a close association between the chemical behaviour of phosphate and transition metals (Fe and Mn). Such information corroborated with the data obtained for sediments of lakes, estuaries and flooded soils suggesting that the element which mainly control P adsorption process is iron, perhaps through a complex Fe-inorganic P. In general, the sediments of the lagoon operate as a sink of water P, repressing P eutrophication in short periods.

INTRODUCCION

Los niveles de fósforo y nitrógeno que se encuentran en un cuerpo de agua somero están afectados por múltiples factores de

carácter biótico y abiótico. Si los aportes de nutrientes no superan abiertamente a las salidas, en periodos de tiempos apreciables no ocurre una mayor acumulación de esos elementos en el ambiente y no se registra,

por tanto, una efectiva eutroficación del cuerpo de agua. Así el metabolismo interno del ecosistema permite un continuo reciclaje del elemento en los diferentes compartimientos sin que ocurra una acumulación significativa que afecte la calidad de las productividad del cuerpo de agua.

Las interrelaciones que establecen las formas iónicas de anión orto-fosfato (H_2PO_4 y HPO_4) en los diferentes compartimientos en el cuerpo de agua somero son de naturaleza compleja, en particular la asociación entre los sedimentos y los niveles de fósforo en las aguas son de la mayor importancia (Fig. 1). El fósforo a diferencia de otros nutrientes tiende a ser absorbido (adsorción específica) de manera bastante irreversible por los materiales componentes de las superficies activas de retención (LOPEZ-HERNANDEZ, 1977; LOPEZ-HERNANDEZ *et al.* 1982, 1984; HINGSTON *et al.* 1972) de manera tal que los sedimentos pueden jugar un papel relevante en el control de los niveles de fósforo que se encuentran en la interfase sedimento-agua intersticial-agua superficial (Fig. 1).

Los sedimentos tienen una capacidad para retener fosfatos que será función de la mayor o menor abundancia de superficies "activas" metálicas (M) que pueden aceptar al ligando H_2PO_4 o HPO_4 , M puede ser hierro, aluminio, manganeso o calcio.

En una laguna somera, tal es el caso de la Laguna de Tacarigua, los niveles de fosfato que permanecen en las aguas superficiales, serán, en cierta medida, afectados por la calidad (reactividad) del fondo (LISS, 1976). Estudios realizados en lagos y estuarios (HARTER, 1968; BORTLESON & LEE, 1974; WILLIAMS *et al.* 1971; UPCHURCH, 1974 LOPEZ-HERNANDEZ *et al.* 1980, 1984) han señalado que el proceso de retención de fósforo en sedimentos sumergidos permanentemente (lagos, estuarios) no difiere apreciablemente del proceso que ocurre en suelos, así datos preliminares le sugieren al hierro un papel preponderante en la fijación de P en estos ambientes (UPCHURCH, 1974; LO-

PEZ-HERNANDEZ *et al.* 1980, 1984), mientras que para muchos suelos bien aireados el aluminio juega quizás el rol principal en el proceso global de absorción.

En este trabajo se realiza una investigación sobre los niveles de fósforo en aguas y sedimentos de una laguna costera (Laguna de Tacarigua-Edo. Miranda). Particular énfasis se hará sobre los factores que afectan el proceso de retención de fósforo y el posible papel amortiguador de los sedimentos al proceso de eutroficación por fósforo.

MATERIALES Y METODOS

Descripción general del área de estudio

La Laguna de Tacarigua pertenece a la llamada llanura costera de Barlovento, encontrándose ubicada en la cuenca baja del río Tuy. Los alrededores de la laguna están formados por sedimentos aluvionales, así como también por arenas marinas, ambos depositados durante el cuaternario (GAMBOA *et al.* 1971).

Según GAMBOA *et al.* (1971) la laguna está separada del mar por una barra cuya anchura varía entre 300 y 1000 m. Esta laguna costera tiene una longitud de 28 km en dirección sureste-noroeste, con una anchura máxima de dirección norte-sur de unos 5

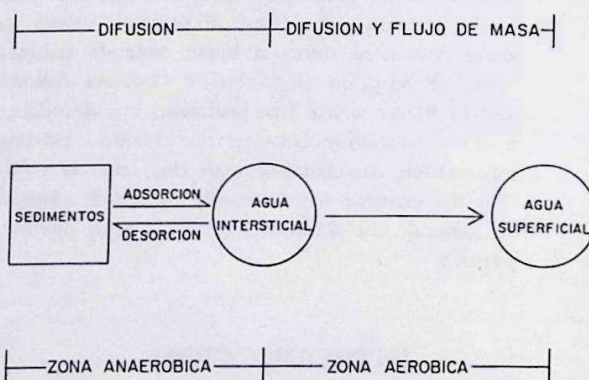


FIG. 1. INTERRELACION ENTRE EL SEDIMENTO Y LOS NUTRIENTES EN AGUAS SUPERFICIALES E INTERSTICIALES.

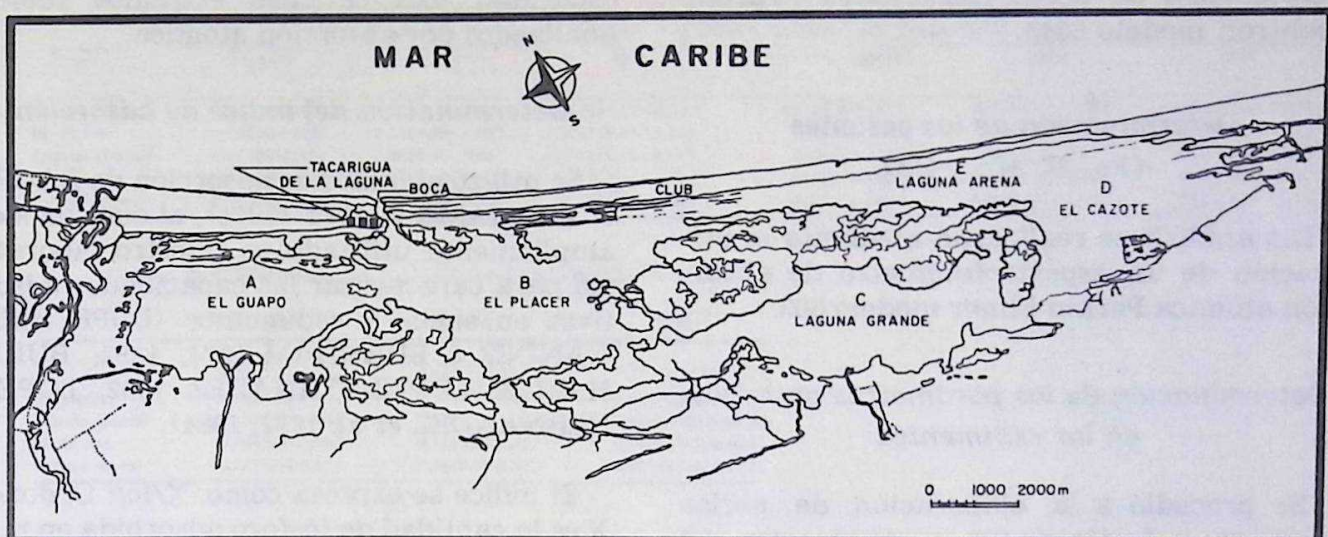


FIG. 2. ZONAS DE MUESTREO, LAGUNA DE TACARIGUA.

km. La laguna en general tiene poca profundidad (1,3 m promedio en el año de este estudio) y ha sido estimado por OKUDA (1968) que su área total, (incluyendo los manglares) es de 78 km², mientras que la superficie correspondiente al cuerpo de agua, sólo alcanza unos 63 km².

Localización de los lugares de muestreo

Las muestras de agua y de sedimentos fueron recolectadas durante el mes de noviembre de 1980; siguiendo la nomenclatura descrita por GAMBOA *et al.* (1971) se subdividió la laguna en 5 zonas (A-E) para facilitar su estudio. Estas zonas se indican en la fig. 2.

Recolección de las muestras de agua superficiales

Las muestras de agua fueron recolectadas (54 estaciones o sitios de muestreo) en frascos de vidrio con tapa de baquelita.

La determinación de pH, oxígeno disuelto y temperatura se realizó *in situ* mediante el uso de un equipo portátil de lectura directa para oxígeno, modelo 54 ARC; el pH y la temperatura utilizando un medidor SCT modelo 33.

Las muestras de agua fueron filtradas en el momento de su recolección a través de mallas de 100 mesh, se les ajustó el pH hasta aproximadamente 4 y se les añadió clorofórmico.

Recolección de las muestras de sedimentos

Los sedimentos fueron recolectados en frascos de vidrio, en cada uno de los sitios de recolección de agua superficial.

Conservación de las muestras

Las muestras de agua y sedimentos fueron preservadas en cavas con hielo y luego transportadas y almacenadas bajo refrigeración hasta proceder a su análisis. Una vez en el laboratorio se procedió a separar el agua intersticial de los sedimentos por centrifugación.

Determinación de los parámetros químicos en las aguas

ANÁLISIS DE FOSFORO

Se utilizó el método de MURPHY & RILEY (1962) el cual es de gran sensibilidad. Las mediciones fueron realizadas con un espec-

trofotómetro de doble haz marca Varian Techtron modelo 6345.

Determinación de los cationes (Fe, Al, Mn y Ca)

Los análisis se realizaron mediante la utilización de un espectrofotómetro de absorción atómica Perkin Elmer modelo 503.

Determinación de los parámetros químicos en los sedimentos

Se procedió a la elaboración de perlas mediante la fusión de 100 mg de muestra con metaborato de litio. La fusión se realizó en crisoles de grafito a 1050°C durante 15 minutos. La perla obtenida se disolvió con ácido nítrico. La determinación del fósforo se realizó mediante el método de FOGG & WILKINSON (1958).

Análisis de los cationes (Fe, Al, Mn y Ca)

Los sedimentos se llevaron a solución mediante la utilización de una mezcla ácida (HF, HNO₃) en crisoles de teflón. La mezcla se llevó a sequedad y luego se trató con ácido sulfúrico, hasta humos blancos, a fin de eliminar el ácido fluorhídrico remanente. Una vez aforada la solución (100 ml) se analizaron los cationes por absorción atómica. Los patrones utilizados, tanto para las muestras de agua, como de sedimentos, fueron preparados tomando en cuenta la matriz y las posibles interferencias entre los iones.

Extracción con oxalato

Los sedimentos fueron extraídos con oxalato como agente quelante siguiendo la metodología propuesta por McKEAGUE & DAY (1966). Se utilizó una solución de oxalato de amonio-ácido oxálico amortiguado a pH 2.8, la mezcla sedimento-solución extractora se agitó por cuatro horas en condiciones de

oscuridad. Los cationes extraídos fueron analizados por absorción atómica.

Determinación del índice de adsorción

Se utilizó el índice de adsorción de BACHE & WILLIAMS (IMW) (1971), el cual ha sido ampliamente utilizado en nuestro laboratorio para caracterizar las capacidades adsorptivas en suelos y sedimentos (LOPEZ-HERNANDEZ & BURNHAM 1974, 1982; BURNHAM & LOPEZ-HERNANDEZ 1982, LOPEZ-HERNANDEZ *et al.* 1982, 1984).

El índice se expresa como, $X/\log C$, donde X es la cantidad de fósforo adsorbida en mg/100g sedimento y C es la concentración después de la adsorción en $\mu\text{mol P/L}$.

Análisis estadístico

Para los análisis de correlación total y parcial, se utilizó el paquete estadístico para ciencias sociales (SPSS).

RESULTADOS

Contenido total de los elementos en los sedimentos

Los valores promedios de los elementos analizados se distribuyen de acuerdo con las diferentes zonas en la tabla 1, aquí sólo se reportan los valores promedios, los valores individuales se detallan en DOMINGUEZ & DUARTE (1983).

Fósforo total e índice de adsorción

La zona donde se encontró el mayor contenido de fósforo total es la de El Cazote-D (1018 ppm), mientras que los valores más bajos aparecen registrados para Laguna Arena-E (600 ppm) y Laguna Grande-C (751 ppm). En lo que concierne al índice de BACHE & WILLIAMS para la retención de fós-

Parámetros que controlan los niveles de fósforo en aguas y sedimentos de una laguna costera

TABLA 1a. INDICE DE ADSORCION Y CONTENIDO TOTAL DE ALGUNOS ELEMENTOS (P, Fe, Al, Mn Y Ca) EN SEDIMENTOS DE LA LAGUNA DE TACARIGUA

Zonas	P(ppm)	%Fe	%Al	Mn (ppm)	%Ca	IBW
El Guapo	871(110-1340)	6,50(2,50- 7,73)	13,20(4,87-16,23)	1275(380-1890)	0,43(0,19- 0,66)	43,1(14,0- 83,3)
El Placer	919(50-1460)	6,53(1,79- 9,05)	9,47(0,65-13,36)	927(280-1580)	4,30(1,08-28,44)	41,8(8,9-132,1)
Laguna Grande	751(220-1790)	6,40(0,46-10,65)	6,80(1,10-11,98)	992(040-1720)	1,81(0,35- 2,22)	103,4(11,4-187,8)
El Cazote	1018(500-2220)	4,30(0,38- 7,60)	9,70(0,38-15,85)	832(390-1090)	1,85(0,31- 3,72)	41,7(4,0-120,4)
Laguna Arena	600(220-1170)	2,56(0,38- 6,09)	6,60(0,31-14,98)	624(220-1480)	5,08(0,12-23,87)	20,9(1,4- 69,1)

TABLA 1b. NIVELES DE Fe, Al Y Mn EXTRAIDOS CON OXALATO

Zonas	%Fe	%Al	%Mn
El Guapo	2,11(1,26-2,70)	0,48(0,30-0,63)	0,037(0,014-0,055)
El placer	1,00(0,24-2,43)	0,25(0,04-0,46)	0,012(0,002-0,041)
Laguna Grande	0,62(0,02-1,47)	0,14(0,06-0,25)	0,008(0,001-0,018)
El Cazote	0,44(0,04-0,90)	0,12(0,02-0,24)	0,008(0,001-0,024)
Laguna Arena	0,26(0,04-0,85)	0,06(0,01-0,22)	0,007(0,001-0,037)

foro, el valor más alto fue encontrado en la zona de Laguna Grande (103.4), siendo el promedio registrado en Laguna Arena (20.9) muy por debajo del valor promedio global (50.1). Las otras tres regiones presentaron índice de adsorción bastante similares 41.8-43.1 y cercanos al promedio.

Aluminio total y hierro

En general el contenido de aluminio total para las diferentes zonas es superior a los valores encontrados para el hierro total. Exceptuando Laguna Arena, con un promedio de 2.6% y Cazote con 4.30%, el contenido de Fe total osciló alrededor de 6.50%. Mayor variabilidad se consiguió en el caso de aluminio total, aquí nuevamente el valor más bajo lo presenta Laguna Arena (6.60%) y el mayor corresponde a la zona de El Guapo (13.20%).

Calcio y manganeso total

También hay gran variabilidad por zonas en el contenido de calcio total (0.43-5.08%). Laguna Arena presenta el valor más alto (5.08%) y la zona de El Guapo el menor (0.43%). En cuanto al Mn total, El Guapo por el contrario presenta los sedimentos con el mayor contenido (1275 ppm) mientras que Laguna Arena anota el menor valor (624 ppm).

Hierro, aluminio y manganeso extraído con oxalato

La variabilidad por zonas en el contenido de los elementos extraídos con agentes quelantes es bien marcada, sobre todo para el hierro y el aluminio. Como en el caso de los contenidos totales se encontró la mayor proporción de Fe, Al y Mn en sedimentos de El Guapo, por otro lado los niveles de Laguna Arena son los más bajos. La zona de Laguna Grande, El Placer y El Cazote presentaron (Tabla 1.b), para todos los elementos, niveles intermedios.

Análisis del agua superficial e intersticial

Esta información se encuentra reportada como valores promedios en las Tablas 2a y 2b para las diferentes estaciones, igualmente los datos individuales se detallan en DOMINGUEZ & DUARTE, 1983.

Contenido de fósforo

La zona de El Guapo es la que presenta el valor más alto en el agua superficial (0.049 ppm) y la zona de El Placer, Laguna Grande y Laguna Arena la más baja (0.017, 0.021 0.022 ppm respectivamente). El agua intersticial no sigue la misma tendencia ya que en este caso el valor más elevado

TABLA 2a. pH Y CONTENIDO (ppm) DE P, Fe, Mn Y Ca EN AGUAS SUPERFICIALES DE LA LAGUNA DE TACARIGUA. VALORES EXTREMOS EN PARENTESIS

Zonas	pH	P	Fe	Al	Mn	Ca
El Guapo	7,4(6,5-7,9)	0,049(0,021-0,086)	18, 8(0,75-71,1)	1,58(0,16-4,83)	0,20(0,03-0,46)	147(65-252)
El Placer	8,1(7,7-8,4)	0,017(0,006-0,021)	0,54(0,21-0,92)	nd	0,26(0,03-2,28)	291(76-423)
Laguna Grande	8,0(7,6-8,1)	0,021(0,014-0,033)	0,32(0,12-0,84)	nd	0,06(0,03-0,08)	250(130-342)
El Cazote	8,0(7,4-8,2)	0,033(0,022-0,044)	0,19(0,09-0,30)	nd	0,06(0,06-0,08)	324(309-342)
Laguna Arena	7,9(7,6-8,4)	0,022(0,013-0,034)	0,23(0,04-0,30)	nd	0,12(0,03-0,45)	214(42-107)

nd: no detectado.

TABLA 2b. pH Y CONTENIDO (ppm) DE P, Fe, Al, Mn Y Ca EN AGUAS INTERSTICIALES DE LA LAGUNA DE TACARIGUA. VALORES EXTREMOS EN PARENTESIS

Zonas	pH	P	Fe	Al	Mn	Ca
El Guapo	7,6(7,0-8,0)	0,050(0,01-0,09)	nd	nd	1,54(0,47-3,82)	220(120-351)
El Placer	7,7(7,0-8,5)	0,080(0,02-0,17)	0,08(0,02-0,25)	nd	0,15(0,06-1,00)	257(179-364)
Laguna Grande	7,7(7,5-8,3)	0,189(0,02-0,41)	0,11(0,00-0,25)	nd	0,18(0,03-0,88)	321(244-512)
El Cazote	7,8(7,2-8-0)	0,448(0,04-1,35)	0,022(0,00-0,090)	nd	0,10(0,03-0,35)	323(221-464)
Laguna Arena	7,8(6,4-8,5)	1,083(0,01-4,53)	0,12(0,00-0,40)	nd	0,15(0,09-0,59)	267(182-368)

nd: no detectado

lo presenta Laguna Arena. (1.08 ppm) mientras que por el contrario, El Guapo es la zona que aparece con menor contenido de P intersticial (0.05 ppm). El Placer y El Cazote presentan valores intermedios (0.08-0.44 ppm).

pH y contenidos de Fe y Al

El pH del agua superficial no varió apreciablemente, aunque es cercano al neutro en la zona de El Guapo y alcalino (7.8-8.1) en el resto de las zonas. El agua intersticial también presenta un pH bastante constante, alrededor de 7.7.

El contenido de Fe soluble en agua presenta una gran variabilidad, sus valores más altos se obtienen en las zonas de El Guapo y El Placer, mientras que se registra una mínima concentración en la zona de El Cazote. Por contraste el análisis del contenido de hierro en el agua intersticial arroja valores muy bajos (>0.15 ppm) y en algunos casos no detectables.

Para el aluminio, se puede señalar como característica general de la laguna la inexistencia de formas de Al solubles en aguas (superficiales e intersticiales), no detectables, al menos con los métodos utilizados.

Calcio y manganeso en las aguas

En el agua superficial el mayor contenido de calcio lo registra El Cazote (324 ppm), mientras que El Guapo aparece con el menor nivel (147 ppm), igual situación se consigue en el caso de las aguas intersticiales.

Analizando el contenido de manganeso, para las aguas superficiales la mayor concentración la tienen las zonas de El Placer y El Guapo (0.26 y 0.20 ppm respectivamente), mientras que los niveles más bajos aparecen en Laguna Grande y El Cazote. En las aguas intersticiales, de nuevo El Guapo y El Placer tienen los niveles de Mn más altos (1.51 y 0.18 ppm), mientras que la zona de El Cazote resulta con la más baja concentración en ese elemento.

Adsorción de P (índice de BACHE & WILLIAMS, IBW) en relación a los otros parámetros

En la tabla 3 se presentan las correlaciones entre el índice de adsorción (IBW) y los diferentes parámetros asociados. Resalta la estrecha asociación entre el contenido de hierro total (0.722****) y los niveles de P adsorbidos; mientras que para el aluminio y el

TABLA 3. ANALISIS DE CORRELACION ENTRE EL INDICE DE BACHE Y WILLIAMS (IBW) Y LOS DIFERENTES PARAMETROS QUIMICOS RELACIONADOS CON LA ADSORCION DE P

	Fe	Al	Ca	Mn	P
Fe	—	0,609***	—0,173ns	0,289*	0,450***
Al	0,609***	—	—0,327**	0,244ns	0,337**
Ca	—0,173ns	—0,327**	—	0,208ns	—0,058ns
Mn	0,289*	0,244ns	—0,208ns	—	0,113ns
P	0,450***	0,337**	—0,058ns	0,113ns	—
IBW	0,722***	0,374**	—0,098ns	0,308**	0,333**
Fe-Ox	0,581***	0,618***	—0,277*	0,208ns	0,113ns
Al-Ox	0,400***	0,659***	—0,304**	0,211ns	0,047ns
Mn-Ox	0,289*	0,562***	—0,259*	0,268*	0,017ns

	IBW	Fe-Ox	Al-Ox	Mn-Ox
Fe	0,722***	0,580***	0,400***	0,289*
Al	0,374**	0,618***	0,659***	0,562***
Ca	—0,098ns	—0,277*	—0,304**	—0,259*
Mn	0,308**	0,208ns	0,211ns	0,268*
P	0,333**	0,115ns	0,047ns	0,017ns
IBW	—	0,353**	0,222ns	0,142ns
Fe-Ox	0,353**	—	0,858***	0,787***
Al-Ox	0,222ns	0,858***	—	0,822***
Mn-Ox	0,142ns	0,787***	0,822***	—

ns: significativo/*; **, ***; significantes al 10%; 5% y 1% respectivamente.

manganeso total las correlaciones son menores y apenas alcanzan significancia (P=6%).

La correlación parcial para el hierro disminuye si el efecto del aluminio y del manganeso son eliminados, mientras que si se elimina el efecto del hierro, las correlaciones del Al y Mn dejan de ser significativas (tabla 4). El cambio en las correlaciones como consecuencia de la eliminación del parámetro hierro, señala claramente que todos estos factores (Fe, Al y Mn) deben estar estrechamente ligados entre sí, como en efecto es reportado en la tabla 3 donde aparecen las correlaciones entre los contenidos de los diferentes elementos.

En lo que respecta a las formas acoplables con un agente quelante (oxalato) del Fe, Al y Mn resulta extraño que en este caso las correlaciones son mucho más bajas que las obtenidas respectivamente para el elemento total, alcanzando, por ejemplo, en el caso del hierro una significancia del 8% ($r=\phi.353$) mientras que la misma correlación

para el hierro total era del orden del 1% de significancia ($r=\phi.722$), el resultado no deja de ser sorprendente ya que en general en la literatura se reportan mejores correlaciones entre la adsorción y las formas acoplables, que entre los parámetros de adsorción y los contenidos total de (WILLIAMS, 1959; LOPEZ-HERNANDEZ *et al.* 1980). En efecto, LOPEZ-HERNANDEZ *et al.* 1984 para los sedimentos del estuario Maracaibo reportan una correlación de $\phi.36$ ns entre %Fe total e índice de B y W; correlación que incrementó a $\phi.91$ **** cuando se tomó en consideración el hierro extraíble con oxalato. Al parecer las formas quelatadas con oxalato del Fe, Al y Mn no constituyen un buen reflejo de la capacidad adsorptivas de estos sedimentos, quizás por su naturaleza calcárea (el calcio contribuye a acoplarse el oxalato, LOPEZ-HERNANDEZ *et al.* 1984b).

En contraste a la información presentada, KHALID *et al.* 1977 y LOPEZ-HERNANDEZ *et al.* 1984a para sedimentos más ácidos pre-

TABLA 4. CORRELACION PARCIAL DEL HIERRO, ALUMINIO Y MANGANESO
CON RESPECTO AL INDICE DE BACHE Y WILLIAMS
(IBW) CUANDO SE ELIMINA EL EFECTO:

a) del hierro total, b) aluminio y c) manganeso

Factor eliminado	Fe	Al	Mn
a) Fe	—	— 0,196ns	— 0,097ns
b) Al	0,690***	—	0,385***
c) Mn	0,608***	0,065ns	—

sentan una mejor correlación entre las formas quelatadas de esos iones y los índices de retención.

Contenido de P total en relación a otros parámetros

El fósforo total contenido en los sedimentos también se encuentran asociados a la presencia de hierro y aluminio (tabla 3), destacándose, la interrelación Fe total-P total (HERRERA, 1977), aunque en este estudio en particular la correlación Al total-P total fue también significativa ($P = \emptyset. \emptyset 16$).

La evidencia estadística acumulada señala que en el hierro es el factor que juega el papel más relevante en el proceso de adsorción de las formas solubles de fósforo por los sedimentos de la Laguna de Tacarigua, la cual es ecológicamente una típica laguna costera de aguas someras; esta evidencia coincide con investigaciones anteriores realizadas en lagos y estuarios (HARTER, 1968; UPCHURCH, 1974; WILLIAMS, 1971; LOPEZ-HERNANDEZ *et al.* 1980, 1984), al parecer el hierro de los sedimentos es capaz de retener el fosfato en formas de un complejo (Fe-P inorgánico), reacción que aparentemente controla el proceso de retención.

Contenido de P en las aguas superficiales e intersticiales, su relación con los otros parámetros

El fósforo que se encuentra en las aguas superficiales de la laguna proviene de la precipitación pluviométrica, así como de la

carga que llevan las aguas continentales. Después que ocurre el mezclado de las masas de agua (marinas y continentales), los niveles de fósforo alcanzan una cierta concentración que va a ser función de la interrelación sedimento-solución, aunque no es de descartar que factores bióticos (actividad de productores primarios y organismos descomponedores) afecten esos niveles. La química del fósforo en las aguas de las lagunas someras debe, sin embargo, ser dependiente de la mayor o menor abundancia de formas reactivas de Fe, Al, Ca y Mn. En efecto un análisis estadístico (tabla 5), es donde se relaciona la presencia del fósforo en las aguas superficiales con respecto a los parámetros arriba citados, indica: una clara dependencia del contenido de P en los niveles de Fe y Mn solubles en las aguas (0.575^{****} y 0.731^{****} respectivamente), la correlación con el calcio no resultó significativa y en el caso del aluminio la correlación no se consideró ya que fueron muy escasas las muestras que presentaron niveles detectables de este elemento (DOMINGUEZ & DUARTE, 1983).

Las altas correlaciones positivas que encontramos para el fósforo y sus cationes acomplejantes asociados (Fe, Al y Mn), sugieren que los niveles, de ese anión que pasan a la solución son parcialmente controlados por la solubilidad de esas formas complejas. De manera que si la disolución del complejo v.g. Fe-P o MN-P, ocurre congruentemente, es de esperar una estrecha asociación entre los niveles solubles de ambos elementos. De hecho, para el agua superficial también se encontró una estrecha relación entre los con-

TABLA 5. CORRELACIONES ENTRE LOS DIFERENTES PARAMETROS QUIMICOS-AGUAS SUPERFICIALES

	pH	P	Fe	Ca	Mn
pH	—————	-0,378**	-0,371**	0,576***	-0,401***
P	-0,378*	—————	0,575***	-0,168ns	0,731***
Fe	-0,371**	0,575***	—————	-0,402***	0,892***
Ca	0,576***	-0,168ns	-0,402***	—————	-0,280*
Mn	0,401***	0,731***	0,892***	-0,280*	—————

tenidos de Fe y Mn solubles (0.892****) que bien señala la similitud en la química de ambos elementos como ha sido ampliamente reportada en la literatura (LISS, 1976; KRAUSKOPK, 1956). Llama la atención que en el agua intersticial no se encontró relación entre el P intersticial con el hierro y manganeso, así como tampoco presenta significación la asociación entre los niveles de Fe y Mn intersticiales. A diferencia de lo reportado para el agua superficial se encontró una dependencia negativa entre los niveles de calcio en las aguas intersticiales y las formas solubles de fósforo, al parecer, parte del fósforo que es adsorbido (o precipitado, NORVELL, 1974) por los sedimentos ricos en materiales calcáreos lo hace a través de una unión Ca-P inorgánico, esta dependencia, como fue mencionado anteriormente, no pudo observarse cuando se relacionaron los índices B y W y los niveles de calcio en los sedimentos (tabla 3).

DISCUSION

De acuerdo a la escala de adsorción generada para el índice de BACHE & WILLIAMS (1971) presentada por BURNHAM & LOPEZ-HERNANDEZ (1982), los sedimentos de la Laguna de Tacarigua presentan en promedio (50.1) una alta capacidad de retención para el ortofosfato, conviene, sin embargo señalar la gran variabilidad (CV 94%) que presenta este resultado, con valores que oscilan entre 1.4 y 187.8 para las diferentes zonas estudiadas (Tabla 1). Un estudio similar, aunque con un muestreo menos intensivo, realizado por LOPEZ-HERNANDEZ *et al.*

(1980, 1984) en sedimentos del estuario Maracaibo, indica igualmente, una significativa variabilidad en la capacidad de retención de P por los sedimentos estuarinos (5.3-46.2). Los valores de adsorción acá reportados, sin embargo resultaron definitivamente superiores a los del estuario señalado (valor promedio del índice en el estuario Maracaibo 17.0).

No obstante, el contenido de fósforo total, es más bajo en la Laguna de Tacarigua (913 ppm) en comparación con la información reportada para Maracaibo (1167 ppm, ver HERRERA, 1978).

La gran variabilidad de estos resultados, aún dentro del universo de muestras de la misma zona (Tablas 1a y 1b), dificulta en grado sumo poder realizar en las diferentes zonas de la laguna, un análisis de la distribución del contenido de fósforo, índice de retención B.W. y parámetros relacionados. Estudiando los datos bajo esta perspectiva, sin embargo resulta que la zona que presenta los valores más bajos de P total, índice de retención y contenidos de hierro, aluminio y manganeso (totales y quelatados) es el área correspondiente a Laguna Arena, esta zona, por cierto es la menos afectada por la deposición de sedimentos finos que aporta el río Guapo. Por el contrario, los sedimentos de Laguna Arena son los que presentan el más alto valor de calcio total. La zona de El Guapo es la más afectada por el aporte de sedimentos finos del río del mismo nombre, en esa área igualmente se encontraron los mayores valores de los parámetros asociados con las superficies adsorptivas, tal es el caso del contenido de Fe, Al

TABLA 6. CORRELACION ENTRE LOS DIFERENTES PARAMETROS QUIMICOS-AGUAS INTERSTICIALES

	pH	P	Fe	Ca	Mn
pH	—————	0,404***	0,098ns	— 0,201ns	— 0,053ns
P	0,404***	—————	0,089ns	— 0,333**	— 0,275ns
Fe	0,098ns	— 0,089ns	—————	0,258ns	— 0,178ns
Ca	— 0,201ns	— 0,333**	0,258*	—————	0,159ns
Mn	— 0,053ns	— 0,275*	— 0,178ns	0,159ns	—————

y Mn, tanto en sus formas totales como quelatadas. Los sedimentos finos de la zona de El Guapo, presentan un alto índice promedio de retención de P (47.1), valor que no es más alto que el encontrado en el área de Laguna Grande (103.4). Las otras zonas en que se dividió la laguna: El Placer, Laguna Grande y El Cazote, presentan entre sí valores menos contrastantes del contenido de hierro, aluminio y manganeso (total y quelatado) que los valores extremos reportados para la zona de Laguna Arena y El Guapo.

Papel amortiguador de los sedimentos

Se ha señalado un posible papel amortiguador de los sedimentos del fondo con relación a los niveles de fosfatos que mantienen las aguas de lagos, lagunas y estuarios. Indudablemente, la mayor o menor capacidad para retener irreversiblemente el anión que presenta el sedimento, influirá sobre los niveles de P que puedan difundir a la lámina de agua (Fig. 1). El proceso sin embargo no es sencillo ya que además de la difusión del ión, bajo el gradiente de concentración que se establece entre el agua intersticial y superficial (Fig. 1) operan mecanismos de mezclamiento de la columna de agua por flujo de masa, la mayor o menor rapidez con que este último fenómeno ocurre va a afectar en sumo grado los niveles de P que finalmente se encuentran en las aguas superficiales (POMEROY *et al.* 1965). Sin embargo el tiempo de reacción para el intercambio sedimento-solución se considera que habitualmente no afecta en gran proporción el

proceso, por la relativa rapidez con que ocurre (NORVELL, 1974; ROTONDO, 1977). El contenido de fósforo en el agua superficial no difiere significativamente en las zonas de: El Placer, Laguna Grande y Laguna Arena; los valores promedios para estas áreas oscilan entre 0.020 y 0.022 $\mu\text{g/ml}$; valores muy cercanos a los que otros autores han señalado como el nivel que permanece en solución (0.022 $\mu\text{g/ml}$) luego que ocurre la acción amortiguadora (tampón) de los sedimentos sobre el nivel de fósforo que entra al estuario o laguna costera (POHEROY *et al.* 1965; BUTLER & TIBBITS, 1972; LISS 1976). Los valores de fósforo en solución para las zonas de El Cazote y El Guapo (0.033 y 0.049 $\mu\text{g/ml}$ respectivamente) son sin embargo ligeramente más alto que el promedio normalmente citado (0.020 $\mu\text{g/ml}$) en la literatura. Los niveles de fósforo en la zona de El Guapo deben estar en particular afectados por los aportes de las aguas del río Guapo. Resulta también muy remarcable que la distribución de los niveles de P que se encuentran en las aguas superficiales sean similar a los valores obtenidos por OKUDA en 1968, este autor igualmente reportó niveles más altos de fosfato en las aguas de la zona de El Guapo en comparación con el resto del área.

En lo que concierne a las aguas intersticiales resalta primeramente que estas aguas por su condición anaeróbica son más ricas en manganeso que las correspondientes muestras provenientes de la superficie (Tablas 2a y 2b). La mayor solubilidad del hierro y manganeso debido a su menor grado

de oxidación en ambientes sumergidos ha sido ampliamente documentada en la literatura (PONNAMPERUMA, 1972; LISS, 1976, MORTIMER, 1942). Como consecuencia de este fenómeno también la solubilidad del fósforo incrementa en estos ambientes debido a la reducción del Fe^{***} a Fe^{**} ; bajo esta reducción, parte del fosfato mantenido principalmente como complejo PO_4-Fe pasa a la lámina de agua (LOPEZ-HERNANDEZ *et al.* 1980, 1984).

En el caso de las aguas intersticiales si se puede observar en general una mejor correspondencia entre la capacidad para inmovilizar fosfatos y los niveles de P que permanecen en la solución intersticial, así la zona de Laguna Arena representada por sedimentos con atributos que le confieren menor capacidad de retención de P, tales como: menor índice B y W, menor contenido de hierro, aluminio y manganeso (total soluble) es la que presenta mayores niveles de P intersticial, por el contrario la zona de El Guapo y El Placer con sus más elevados contenidos de hierro, aluminio, manganeso y mayor capacidad de retención acusan, en todo caso, una menor concentración de los niveles solubles de P.

CONCLUSIONES

La conclusión a la que conlleva el estudio realizado es que los sedimentos de la Laguna de Tacarigua, al igual que muchas lagunas que reciben un aporte sustancial de iones fosfatos, operan como un sumidero de esos iones por lo que en un tiempo relativamente corto (pocos años) el cuerpo de agua no acusa una pronunciada eutroficación. La capacidad para que dicho mecanismo opere está definida principalmente por las formas reactivas del hierro, aunque las formas "activas" del aluminio, calcio y manganeso también tienen ingerencia en el proceso.

La información estadística de los análisis de agua y sedimentos de la Laguna de Tacarigua pone de manifiesto la estrecha asocia-

ción que existe entre el comportamiento químico de fósforo con el de los metales de transición (Fe, Mn). Al parecer la información de la química de las aguas superficiales indica que, junto a la disolución del hierro y el manganeso inducida por el ambiente reductor de los sedimentos, ocurre una solubilización simultánea de las formas más solubles del fosfato. En lo que al índice de retención y contenido de P en los sedimentos respecta, se ratifica la información de la literatura universal obtenida para sedimentos de lagos, estuarios y para suelos sumergidos, en donde se sugiere, que el elemento que controla principalmente el proceso de adsorción de P es el hierro, quizás a través de un complejo Fe-P inorgánico.

AGRADECIMIENTOS

Muy especialmente se quiere agradecer la colaboración del Geólogo Marino PAUL MOUNDAIN en la selección de las estaciones de muestreo y en la determinación *in situ* de parámetros y recolección de muestras. Queremos igualmente expresar nuestra gratitud al MSc. VICENTE GARCIA DODERO su valiosa ayuda en el análisis estadístico y uso de la computadora. Este trabajo recibió ayuda financiera del CONICIT (proyecto 0460) y del CDCH.

REFERENCIAS

- BACHE, B. W. & E. WILLIAMS. 1971. A phosphate sorption index for soils. *J. Soil Sci.* 22: 289-301.
- BURNHAM, C. P. & D. LÓPEZ-HERNÁNDEZ. 1982. Phosphate retention in different soil taxonomic classes. *Soil Sci.* 134: 373-380.
- BUTLER, E. I. & S. TIBBITS. 1972. Chemical survey of the Tamar Estuary. I. Properties of the waters. *J. Mar. Biol. Ass. U. K.* 52: 681-699.
- BORTLESON, G. C. & F. LEE. 1974. Phosphorus, iron and manganese distribution in sediment cores of six Wisconsin lakes. *Limnol. & Oceanogr.* 19: 794-801.

- DOMÍNGUEZ, & N. DUARTE. 1983. Parámetros que controlan los niveles de fósforo en aguas y sedimentos de la Laguna de Tacarigua. Trabajo Especial de Grado. Escuela de Biología UCV. Caracas, Venezuela.
- FOGG, D. N. & N. T. WILKINSON. 1958. The colorimetric determination of phosphorus. *Analyst* 83: 406-414.
- GAMBOA, R. B.; A. J. GARÍA; J. BENÍTEZ & T. OKUDA. 1971. Estudio de las condiciones hidrográficas y químicas en el agua de la Laguna de Tacarigua. *Bol. Inst. Oceanogr. Univ. Oriente*. 10: 55-72.
- HARTER, R. 1968. Adsorption of phosphorus by lake sediments. *Soil. Sci. Soc. Amer. Proc.* 32: 514-518.
- HERRERA, T. 1977. Adsorción y desorción de fosfatos en sedimentos del sistema de Maracaibo. I. Caracterización físico-química. Trabajo Especial de Grado. Escuela de Química, UCV, Caracas, Venezuela.
- KHALID, R. A., W. H. PATRICK, JR. & R. D. DELAUNE. 1977. Phosphorus sorption characteristic of flooded soils. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 41: 305-310.
- HINGSTON, F. I.; A. M. POSNER, & J. P. QUIRK. 1972. Anion adsorption by goethite and gibbsite. I The role of the proton in determining adsorption envelopes. *J. Soil Sci.* 23: 177-190.
- KRAUSKOP, F. K. B. 1956. Factors controlling the concentration of thirteen rare metals in sea-water. *Geochim. Cosmochim. Acta* 9: 1-32.
- LISS, P. S. 1976. Conservative and non-conservative behaviour of dissolved constituents during estuarine mixing. En *Estuarine Chemistry* pp 93-130. (Eds. J. D. Burton & P. S. Liss. Acad. Press, London.
- LÓPEZ-HERNÁNDEZ, D. 1977. La química del fósforo en suelos ácidos. Edic. Biblioteca Universidad Central de Venezuela. 123 pp.
- LÓPEZ-HERNÁNDEZ, D. & C. P. BURNHAM. 1974. The covariance of phosphate sorption with other soil properties in some British and Tropical soil. *J. Soil Sci.* 25: 196-205.
- LÓPEZ-HERNÁNDEZ, D.; T. HERRERA, & F. ROTONDO. 1980. Phosphate adsorption and desorption in a Tropical Estuary (Maracaibo System). *Mar. Env. Res.* 4: 153-163.
- LÓPEZ-HERNÁNDEZ, D. & C. P. BURNHAM. 1982. Phosphate retention in some tropical soils in relation soil taxonomic classes. *Commun. in Soil Sci. Plant Anal.* 13: 573-583.
- LÓPEZ-HERNÁNDEZ, D.; D. T. HERRERA & F. ROTONDO. 1982. El proceso de adsorción de fósforo en un estuario tropical (Sistema de Maracaibo) en relación con algunos otros parámetros. *Trop. Ecol.* 23 173-192.
- . 1984a. El proceso de adsorción en relación a la eutroficación por fósforo en un estuario tropical (Sistema de Maracaibo). *Acta Cient. Venezolana* 34: 278-284.
- LÓPEZ-HERNÁNDEZ, D.; J. V. RODRÍGUEZ & G. SIEGERT. 1984b. Competencia entre aniones orgánicos (malato y oxalato) con ortofosfato por los sitios de adsorción de suelos tropicales. *Turrialba* 34: 391-296.
- MACKEAGUE, J. & J. H. DAY. 1966. Dithionite and oxalate extractable Fe and Al as aids in differentiating various classes of soils. *Canad. Soil. Sci.* 46: 13-33.
- MORTIMER, C. H. 1942. The exchange of dissolved substances between mud and water in lakes. *J. Ecol.* 30: 147-201.
- MURPHY, J. & J. P. RILEY. 1962. A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. *Anal. Chim. Acte.* 27: 31-36.
- NORVELL, W. A. 1974. Insolubilization of inorganic phosphate by anoxic lake sediments. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 38: 441-445.
- OKUDA, T. 1968. Estudio comparativo de las condiciones hidrográficas de las lagunas de Unare y Tacarigua. *Laguna Nos.* 17 y 18: 15-24.
- POHEROY, L. R.; E. E. SMITH & C. M. GRANT. 1965. The exchange of phosphate between estuarine water and sediments. *Limnol. Oceanogr.* 10: 167-172.
- PONNAMPERUMA, F. M. 1972. The chemistry of submerged soils. *Adv. Agrom.* 24: 29-96.
- ROTONDO, T. F. 1977. Adsorción y desorción de fosfatos en sedimentos del Sistema de Maracaibo. II. Isotermas de adsorción y desorción. Trabajo Especial de Grado, Escuela de Química UCV, Caracas, Venezuela.
- UPCHURCH, J. B.; J. K. EDZWALD & R. O'MELIA. 1974. Phosphates in sediments of Pamlico Estuary. *Environ. Sci. Technol.* 8: 56-58.
- WILLIAMS, E. G. 1959. Influences of parent material and drainage conditions on soil phosphorus relationships. *Agrochimica.* 3: 279-309.
- WILLIAMS, J. D. H.; J. K. SH58.; D. E. ARMSTRONG & R. F. HARRIS. 1971. Characterization of inorganic phosphate in noncalcareous lake sediments. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 35: 556-561.

(Manuscrito recibido el 26 de noviembre de 1985)