

See discussions, stats, and author profiles for this publication at: <https://www.researchgate.net/publication/269930860>

ESPECIACIÓN QUÍMICA DE FÓSFORO EN SEDIMENTOS SUPERFICIALES DEL GOLFO DE PARIA Y EN LA COSTA ATLÁNTICA VENEZOLANA

ARTICLE · JANUARY 2014

READS

24

6 AUTHORS, INCLUDING:



Aristide Marquez

Instituto Oceanografico de Venezuela

48 PUBLICATIONS 46 CITATIONS

SEE PROFILE



William Senior

Universidad Estatal de la Península de Santa ...

78 PUBLICATIONS 153 CITATIONS

SEE PROFILE



Gregorio Martinez

Universidad de Oriente (Venezuela)

67 PUBLICATIONS 86 CITATIONS

SEE PROFILE

ESPECIACIÓN QUÍMICA DE FÓSFORO EN SEDIMENTOS SUPERFICIALES DEL GOLFO DE PARIA Y EN LA COSTA ATLÁNTICA VENEZOLANA

ARISTIDE MÁRQUEZ¹, LEOMARYS GUILLOT², WILLIAM SENIOR⁴, GREGORIO MÁRTINEZ¹, ÁNGEL GONZÁLEZ³

¹*Instituto Oceanográfico de Venezuela, Universidad de Oriente, Núcleo de Sucre, Venezuela, aristd@gmail.com*

²*Universidad Politécnica Territorial del Oeste de Sucre, Venezuela.*

³*Instituto Limnológico, Universidad de Oriente, Núcleo Bolívar, Venezuela*

⁴*Universidad Técnica de Machala. Facultad de Ciencias Agropecuarias. Escuela de Acuicultura. Provincia de El Oro, Ecuador*

RESUMEN. Se utilizó el método de extracción secuencial sedimentaria (SEDEX) modificado por ANDERSON & DELANEY (2000) para cuantificar cuatro reservorios de fósforo: (P-adsorbido o lábil más P-asociado a óxidos los cuales corresponden a la fracción [F1], P-autigénico [F2], P-detrítico [F3] y P- orgánico [F4], en el sedimento del golfo de Paria y la costa Atlántica venezolana. El origen marino y continental en los sedimentos fue determinado mediante la separación de la apatita detrítica (continental) y carbonato fluorapatita (CFA) de origen marino. Las concentraciones de fósforo total fueron bajas dentro del golfo de Paria y la costa atlántica venezolana (2,38 a 6,84 $\mu\text{mol P g}^{-1}$) en comparación con otras zonas costeras y se encuentra principalmente en forma detrítica (0,78 a 4,61 $\mu\text{mol g}^{-1}$) y orgánica (0,56 a 2,47 $\mu\text{mol g}^{-1}$). Las fracciones adsorbido + asociado a óxidos fue de 0,04 a 0,56 $\mu\text{mol g}^{-1}$ y la autigénica de 0,04 a 0,31 $\mu\text{mol g}^{-1}$. Las pruebas estadísticas de ANOVA ($P < 0,05$) indican discrepancias solo en la concentración de la fracciones adsorbido + asociado a óxidos, siendo menores los valores dentro del golfo de Paria. Los resultados sugieren que las fuentes principales son apatita litogénica terrestre proveniente de material erosionado de los cinturones orogénicos de las cordilleras de los Andes y de la Costa, Escudo Guayanés y de los Llanos venezolanos y colombianos, que luego son transportadas por las aguas del río Orinoco hasta su delta y de allí redistribuido. La contribución de material orgánico de origen autóctono y alóctono es la segunda fuente que controla la presencia en el sedimento. Los aportes de origen marinos son apreciados hacia el extremo noreste tipificado por la presencia de CFA, indicando procesos posdeposicionales que conducen a la transformación del fósforo dentro del sedimento.

Palabras claves. Especiación de fósforo, CFA, costa atlántica venezolana, golfo de Paria.

ABSTRACT. The sequential extraction method SEDEX (sedimentary extraction) modified by ANDERSON & DELANEY (2000) has been used to quantify separately four sedimentary phosphorus reservoirs in sediments of the gulf of Paria and the venezuelan atlantic coast: adsorbed or labile plus P-associated to oxides (F1), P-authigenic (F2), P-detrital (F3) and P-organic (F4). The marine and continental origin of the sediments was determined by separation of detrital apatite (continental) and carbonate fluorapatite (CFA) of marine origin. The total phosphorus concentrations are low within the gulf of Paria and the atlantic venezuelan coast in comparison with other coastal areas (2.38 $\mu\text{mol g}^{-1}$ to 6.84 $\mu\text{mol g}^{-1}$) and is mainly in detrital form (0.78 to 4.61 $\mu\text{mol g}^{-1}$). In decreasing order the concentrations are: organic (0.56 a 2.47 $\mu\text{mol g}^{-1}$), adsorbed or labile phosphorus plus associated oxides (0, 04 to 0. 56 $\mu\text{mol g}^{-1}$) > autigenic phosphorus (0.04 to 0.31 $\mu\text{mol g}^{-1}$). ANOVA statistical tests ($P < 0.05$) show discrepancies only in the concentrations of the adsorbed or labile phosphorus plus associated oxides fractions, values being lower in the gulf of Paria. The results suggests that the principal sources are terrestrial lithogenic apatite from eroded material of the orogenic belts of the coastal Andes and Guiana shield and venezuelan and colombian plains which was then carried by waters of the Orinoco river and redistributed there. The organic material contribution of native origin and aloctonal is the second factor that controls the presence of phosphorus in the sediment. The marine contributions are noted towards the northeast end typified by the presence of carbonate fluorapatite, indicating of transformation processes within the sediment.

Keywords. Phosphorus speciation, CFA, venezuelan atlantic coast, gulf of Paria.

INTRODUCCIÓN

El fósforo (P) es un macronutriente que existe en muchas formas en ambientes acuáticos. La producción primaria está relacionada con la cantidad de disponibilidad del

fósforo disuelto en las aguas superficiales de los océanos del mundo, el cual la controla en escalas de tiempos geológicas (TYRELL 1999; BENÍTEZ-NELSON 2000; MATIJEVIĆ 2008). En la mayoría de las zonas costeras y estuarinas, la productividad está limitada por fósforo (SMITH & ATKINSON

1984; SHORT *et al.*; 1985, 1990). El principal mecanismo por el cual el fósforo es introducido a los océanos es a través del P disuelto proveniente de las fuentes terrígenas como apatita y fosforitas (FROELICH *et al.* 1982; SUTULA *et al.* 2004). La cantidad de P inorgánico disuelto que se incorpora a los mares y océanos varía entre 3×10^{10} y 15×10^{10} mol año⁻¹ (BENÍTEZ-NELSON 1990; 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 en aguas costeras (por ejemplo, por fertilizantes de la agroindustria y por detergentes) es 10-100 veces más alta que en tiempos preindustriales (CARACO 1993). 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 (EPPEL & PETERSON 1979; BENÍTEZ-NELSON 2000; RAMÍREZ & BENÍTEZ 2000). Por lo tanto, es esencial que comprendamos el papel que juega el P en las zonas costeras y estuarinas y la forma como están asociados a los sedimentos. El fósforo es removido de las aguas por procesos fotosintéticos, e incorporado posteriormente fósforo orgánico. Parte del fósforo que interviene en el ciclo biogeoquímico, queda inmovilizado en los sedimentos en parte como fosfato de calcio o como fosfato asociado a hierro, también removido por procesos inorgánicos como adsorción sobre superficies reactivas como arcillas y oxihidróxidos de hierro, carbonatos y por la formación de fases minerales autigénicas como apatita (EIJNSINK *et al.* 2000).

El método de extracción sedimentaria (SEDEX), desarrollado por RUTTENBERG (1992), separa cinco fracciones importantes de P en el sedimento: P- ligeramente adsorbido o lábil intercambiable (F1), P- enlazado a hierro (P-Fe) de gran origen antropogénico [F2], carbonato fluorapatita de origen autigénico (CFA) + apatita biogénica (incluye el P de restos de los peces) + P- CaCO₃ (fosforo asociado a carbonato) [F3], P- detrítico -apatita (fosforo asociado a apatita) de orígenes litogénico e ígneos y metamórficos (F4), y P- orgánico (P de materia orgánica) [F5]. La separación entre la fase detrítica enlazada a apatita (origen terrestre) y la fase CFA (origen marino) es único en el procedimiento SEDEX y representa una importante distinción de estas formas. Todas estas fases dan información acerca de la cantidad y disponibilidad de la

porción inorgánica y orgánica del fósforo en el sedimento. Una de las ventajas del análisis de fracciones geoquímicas del fósforo en sedimentos es que no solamente permite hacer inferencias sobre la proveniencia del P, sino también inferir sobre el reacomodo posdeposicional.

En esta investigación se utilizó el método SEDEX modificado por ANDERSON & DELANEY (2000). Este utiliza una extracción de cuatro fracciones combinando la fracción adsorbida con la fracción asociada a óxidos que a las arcillas (F1= P-adsorbido + P-asociado a óxidos), P- autigénico, P-detrítico y P-orgánico) 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, hierro. Aunque puede haber algunos sitios disponibles para la adsorción sobre las arcillas, el carácter alcalino y la fuerza iónica alta del agua de mar y del agua intersticial indican que pocos sitios positivos estarán probablemente disponibles para la sorción sobre estas superficies (ANDERSON & DELANEY 2000, ANDERSON *et al.* 2001).

El esquema planteado en SEDEX ha sido utilizado para el estudio del ciclo del fósforo en sedimentos en ambientes cercanos a la costa como la Bahía de Tomales (VINK *et al.* 1997) y Long Island Sound (RUTTENBERG & BERNER 1993), en aéreas de plataforma costera tales como el Delta del río Mississippi (RUTTENBERG & BERNER 1993), estuario del río Amazonas y en sedimentos marinos del Océano Pacífico (FILLIPELLI & DELANEY 1996), en Atlántico Ecuatorial Occidental, en Márgenes de California en el Pacífico Oriental (ANDERSON & DELANEY 2000), así como en ambientes ultraoligotróficos como el Mar Mediterráneo (EIJNSINK *et al.* 2000).

El objetivo de esta investigación consistió en identificar las fracciones que constituyen el fósforo total en el golfo de Paria y en la costa atlántica venezolana, mediante un procedimiento de extracción secuencial. Esto con el propósito de poder entender el origen, distribución, transformación y la regeneración del fósforo desde los sedimentos.

Debido a que la zona bajo estudio presenta una geología compleja según lo señalado por GONZÁLEZ DE

JUANA *et al.* (1980), nuestra hipótesis está fundamentada en que la distribución de las diferentes fracciones del fósforo deben ser variables, y que las concentraciones deberían estar controladas en gran parte por la fracción detrítica. Esto debido a que la zona de estudio recibe aportes de las aguas del río Orinoco, el cual circunda una cuenca geológica muy compleja. La cuenca aporta material del drenaje de las provincias de: Imataca, Pastora, Cuchivero y Roraima, que se encuentran sobre el Escudo Guayanés, así como material proveniente de los Andes, la Cordillera de la Costa y la región de Los Llanos (VÁSQUEZ & WILBERT 1992). Las provincias están compuestas por rocas de origen sedimentario con grado de metamorfismo correspondiente a facies de granulita y anfibolita; rocas volcánicas metamorfasadas con grado de anfibolitas, esquistos verdes y rocas plutónicas y volcánicas del Proterozoico (GONZÁLEZ DE JUANA *et al.* 1980, GIBBS & BARRON 1983, YANES & RAMÍREZ 1988). Las regiones de los Andes y los Llanos, por su parte están compuestas por esquistos, gneises y granitos instructivos recubiertos de areniscas, lútitas, pizarras y calizas (GONZALES DE JUANA *et al.* 1980).

ÁREA DE ESTUDIO Y DISEÑO DEL MUESTREO

El área de estudio fue el golfo de Paria y la costa atlántica venezolana ubicada al sur de la Isla de Trinidad Tobago y al noreste-noroeste del delta del río Orinoco (Fig. 1). Morfológicamente, el área incluye golfos, estuarios y deltas que forman parte de la plataforma y que son de gran importancia en la deposición del material sedimentario, lo cual incide en la topografía del fondo (LASSO *et al.* 2004). El aporte fluvial que recibe la zona de estudio se atribuye predominantemente a la escorrentía directa del río Orinoco [$36.000 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$] (YÁNEZ & RAMÍREZ 1988) y $150 \times 10^6 \text{ t a}^{-1}$ de sedimentos suspendidos que son transportados posteriormente al Océano Atlántico (VÁSQUEZ & WILBERT 1992). Otros aportes provienen de los ríos de Guyana y de las aguas salobres transportadas por la corriente de Guayana desde el delta del río Amazonas (MARTÍN *et al.* 2007).

MATERIALES Y MÉTODOS

Se recolectaron 30 muestras de sedimentos superficiales utilizando una draga tipo Van Veen (modelo 214WB270) de $0,19 \text{ m}^2$ de área, en octubre de 2004 y junio de 2005 (Fig. 1). Las muestras se colocaron en frascos de polipropileno de 250 ml previamente rotulados y lavados con una solución ácida ($\text{HCl } 1 \text{ mol L}^{-1}$; Merck) y agua desionizada.

Posteriormente fueron preservados bajo congelación a $-20 \text{ }^\circ\text{C}$ hasta los análisis. Los sedimentos preservados fueron descongelados y secados a $60 \text{ }^\circ\text{C}$ en una estufa hasta obtener un peso constante. Luego se tamizaron para obtener la fracción menor a 2 mm según lo indicado en EIJNSINK *et al.* (2000) y MÁRQUEZ *et al.* (2007) 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.

Se cuantificaron 4 fracciones del fósforo total siguiendo las recomendaciones de ANDERSON & DELANEY (2000). Las fracciones fueron: adsorbido + fósforo asociado a óxidos (F1= extraído con 10 ml de mezcla citrato de sodio $0,22 \text{ M}$, ditionito de sodio $0,14 \text{ mol L}^{-1}$, bicarbonato de sodio 1 M a pH 7,6 y agitación durante seis horas y luego extraído con 10 ml de MgCl_2 1 mol L^{-1} a pH 8). Autigénico (F2 = extracción con 10 ml de acetato de sodio 1 M a pH 4 durante dos horas, luego adición de 10 ml de MgCl_2 1 mol L^{-1} a pH 8, durante dos h y 10 ml de MgCl_2 1 mol L^{-1} a pH 8, durante 2 h). Detrítico (F3= extracción con 13 ml de $\text{HCl } 1 \text{ mol L}^{-1}$ y agitación por 16 h). Orgánico (F4= extracción con 1 ml de MgNO_3 al 50% P/V secado a $80 \text{ }^\circ\text{C}$ e ignición a $550 \text{ }^\circ\text{C}$. Las cenizas remanentes se extrajeron posteriormente con 13 ml de $\text{HCl } 1 \text{ mol L}^{-1}$ con agitación durante 24 horas. El fósforo total se cuantificó haciendo la sumatoria de las cuatro fracciones extraídas. Para chequear la reproducibilidad del método de análisis de extracción secuencial del fósforo se utilizaron tres muestras de sedimentos escogidas al azar, las cuales correspondieron a las estaciones 23, 24 y 25 (E23, E24, E25 respectivamente). La reproducibilidad del método muestra confiabilidad tal como lo demuestran las desviaciones estándar bajas obtenidas (Tabla 1).

La cuantificación de la concentración de fósforo total, así como de las diferentes fracciones extraídas en el análisis de especiación, se realizó por colorimetría utilizando el método de MURPHY & RILEY (1962) 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. El material volumétrico de vidrio utilizado en el laboratorio fue de clase A; los reactivos de

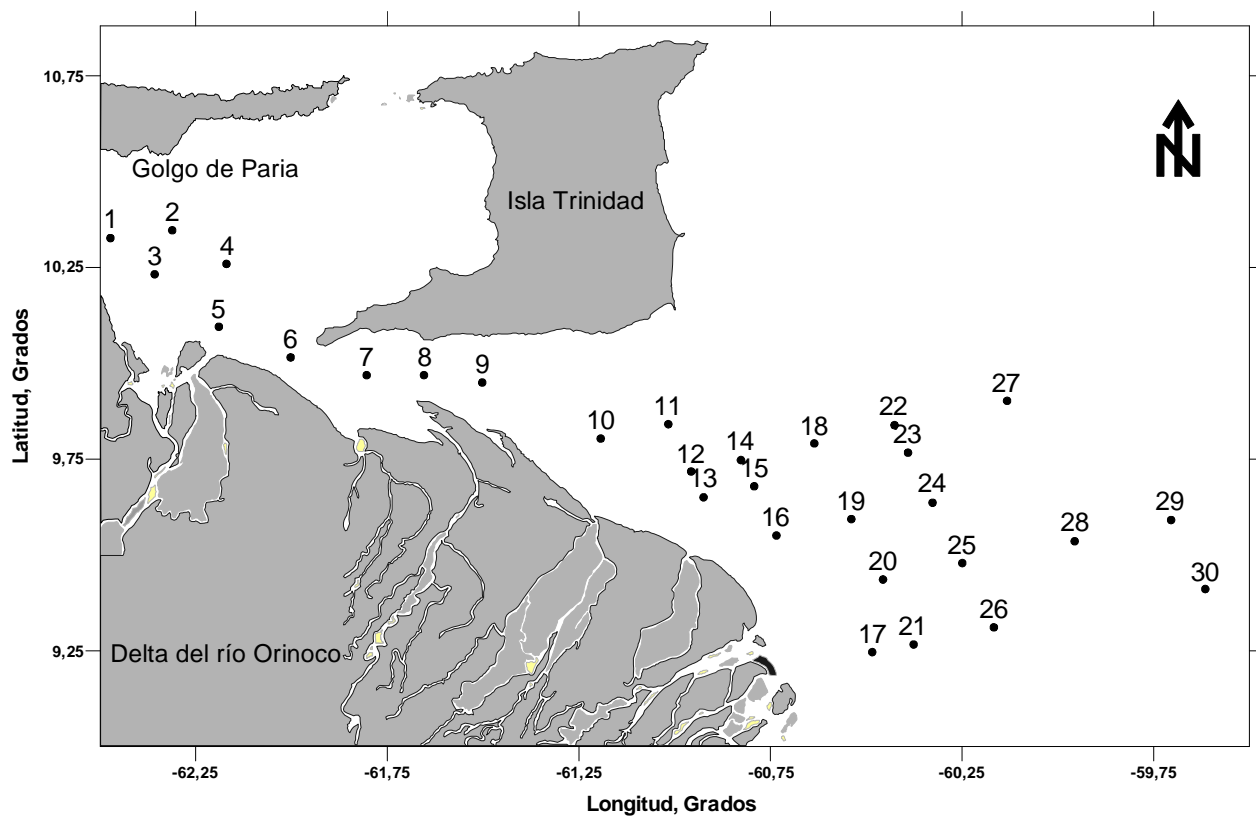


Fig. 1. Ubicación relativa de las estaciones muestreadas en el golfo de Paria y la Costa Atlántica Venezolana

clase analítica ultra pura y preparados con agua desionizada, calidad Nanopure de conductividad de $0,18 \text{ S m}^{-1}$, obtenida con un sistema NANOPURE UV, Marca Barnstead.

Análisis estadísticos

Para validar los datos y determinar diferencias en las concentraciones de las diferentes fracciones del fósforo en el sedimento del golfo de Paria y de la costa Atlántica Venezolana se aplicó la prueba de Factor de Kruskal-Wallis de Análisis de Variancia de una vía (SOKAL & ROHLF 1969), 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 (SOKAL & ROHLF 1969). En todos los análisis estadísticos de ANOVA se practicó la prueba de Cochran (SOKAL & ROHLF 1969) para chequear la homogeneidad de las variancias. Los análisis computarizados de toda la estadística fueron realizados utilizando el paquete Statgraphics Plus 5,1.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados son mostrados desde la figura 2A hasta la 2E. La fracción de fósforo adsorbido + asociado a óxidos (Fig. 2A) mostró sus valores máximos ($0,56 \mu\text{mol g}^{-1}$) hacia el extremo noreste de la zona de estudio, mientras que los valores mínimos se ubicaron más cercanos a la zona costera y dentro del golfo de Paria donde las concentraciones oscilaron desde $0,05$ hasta $0,15 \mu\text{mol g}^{-1}$. 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 *et al.* 1990; CARACO 1993). La distribución de fósforo biodisponible en los océanos no ha sido muy bien cuantificada debido a la incertidumbre del destino de fósforo asociado a FeOOH , de esta manera, la disolución

TABLA 1. Reproducibilidad del método de análisis de extracción secuencial del fósforo en el golfo de Paria y la costa atlántica venezolana. Todas las concentraciones en $\mu\text{mol P g}^{-1}$

	P-adsorbido+P-óxido	P-autigénico	P-detrítico	P-Orgánico	
Replica E23	0,23	0,07	2,27	1,57	
	0,20	0,09	2,27	1,59	
	0,25	0,06	2,26	1,54	
	Prom	0,23	0,07	2,27	1,57
	Min	0,20	0,06	2,26	1,54
Max	0,25	0,09	2,27	1,59	
Ds	0,03	0,02	0,01	0,03	
Replica E 24	0,30	0,04	2,67	2,06	
	0,34	0,06	2,65	2,10	
	0,31	0,04	2,67	2,05	
	Prom	0,32	0,05	2,66	2,07
	Min	0,30	0,04	2,65	2,05
Max	0,34	0,06	2,67	2,10	
Ds	0,02	0,01	0,01	0,03	
Replica E25	0,24	0,06	2,59	2,00	
	0,26	0,07	2,58	2,04	
	0,21	0,09	2,59	2,03	
	Prom	0,24	0,07	2,59	2,02
	Min	0,21	0,06	2,58	2,00
Max	0,26	0,09	2,59	2,04	
Ds	0,03	0,02	0,01	0,02	

E=estación; P=fósforo; Prom =promedio; Min=mínimo; Max=máximo
Ds=Desviación estándar

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)

Las concentraciones de la fracción autigénica (Fig. 2B), varió desde 0,04 hasta 0,31 $\mu\text{mol g}^{-1}$ hacia la dirección centro oriental en dirección a Guyana. Hacia el extremo sur de la Isla de Trinidad los valores oscilaron de 0,08 hasta 0,12 $\mu\text{mol g}^{-1}$, mientras dentro del golfo de Paria, los valores fueron menores, con concentraciones entre 0,04 - 0,08 $\mu\text{mol g}^{-1}$. En la periferia de la desembocadura del río Orinoco, y a lo largo de la zona más ceñida a la costa venezolana, los niveles variaron igualmente entre 0,04 hasta 0,08 $\mu\text{mol g}^{-1}$. Esta distribución refleja el grado o intensidad de las transformaciones del fósforo en el sedimento por procesos diagenéticos durante su enterramiento, especialmente en la diagénesis temprana. Numerosos estudios han indicado que una significativa reorganización diagenética del fósforo ocurre durante la etapa de enterramiento, especialmente en sedimentos de márgenes continentales (SUNDBY *et al.*

1992; RUTTENBERG & BERNER 1993; BERNER & RAO 1994; SLOMP *et al.* 1996; ANSCHUTZ *et al.* 1998; SCHENAU *et al.* 2000; FILIPPELLI 2001; SCHENAU & DE LANGE 2001). La salinidad afecta la química del fósforo refractario que es enterrado en el sedimento; es por ello que en aguas fluviales 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 salobres donde el Fe (II) se combina con los sulfuros (GÄCHTER & MÜLLER 2003). En aguas 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 & BERNER 1993).

La distribución espacial del fósforo detrítico (Fig. 2C) tuvo un mayor contenido en el centro de la zona norte de la descarga del río Orinoco, en un nódulo concéntrico que varió entre 3 hasta 4,50 mmol g^{-1} . Hacia el extremo oriental los valores descendieron entre 1,00 hasta 1,50 $\mu\text{mol g}^{-1}$, valores que se incrementaron homogéneamente hasta el interior del golfo de Paria, donde los valores alcanzaron cifras entre 2,00 hasta 2,50 $\mu\text{mol g}^{-1}$. Las concentraciones de P-detrítico fueron mayores a las reportadas para la zona de influencia de algunos grandes ríos como se muestra en la (Tabla 2).

La fracción de P-orgánico (Fig.2D) mostró sus concentraciones más altas (2,21 a 2,41 $\mu\text{mol g}^{-1}$) hacia el extremo noroeste, en dirección a la zona de Guyana. Los mínimos se registraron hacia el sector sureste de la desembocadura del río Orinoco y hacia el extremo centro occidental del golfo de Paria, donde los valores variaron entre 0,61 $\mu\text{mol g}^{-1}$ hasta 1,61 $\mu\text{mol g}^{-1}$. Las concentraciones de P-orgánico fueron menores a las reportadas para la zona de influencia de algunos grandes ríos (Tabla 2).

Las concentraciones de fósforo total (Fig.2E) mostraron un patrón bastante heterogéneo en comparación con la distribución observada en todas las fracciones del fosforo analizada. Las concentraciones oscilaron entre 2,38 $\mu\text{mol g}^{-1}$ hasta 6,84 $\mu\text{mol g}^{-1}$. Los valores más altos se determinaron en un nódulo concéntrico, coincidente con las mayores concentraciones del P-detrítico, en la zona centro norte al lado este de isla Trinidad. Esta observación reflejó la contribución de esta fracción al contenido de fósforo total. Los mínimos se ubicaron en dos frentes observados en el extremo noreste y sureste donde las concentraciones varían entre 3,05 y

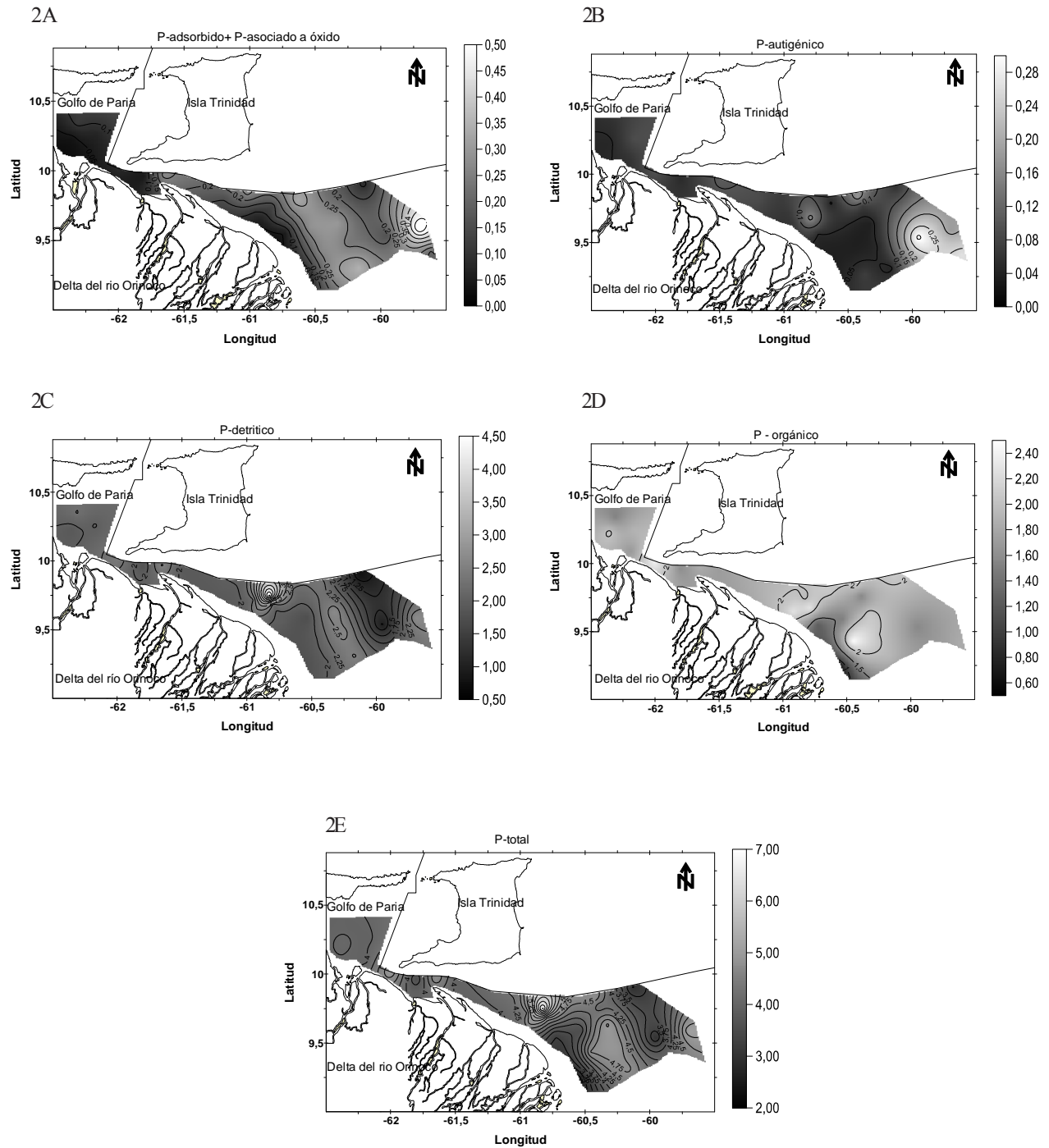


Fig.2. Distribución espacial de las concentraciones ($\mu\text{mol P g}^{-1}$) de fósforo en las fracciones: adsorbido + asociado a óxidos (2A), autigénico (2B), detrítico (2C)y, orgánico (2D), respecto al fósforo total (2E) en los sedimentos recientes del golfo de Paria y la costa atlántica venezolana

4,08 $\mu\text{mol g}^{-1}$. Hacia la zona occidental de la desembocadura del río Orinoco en dirección al golfo de Paria, los valores mostraron poca variación con concentraciones intermedias entre 4,01 y 5,09 $\mu\text{mol g}^{-1}$. Se observó que los valores de fósforo total determinados tanto para el golfo de Paria, así como para la zona atlántica venezolana, estuvieron controlados por el contenido P- detrítico transportado por el río Orinoco. Por otra parte, las concentraciones máximas son inferiores a las reportadas para otras zonas influenciadas por grandes ríos como, el Amazonas y Mississippi (Tabla 2), a pesar de que el tipo de partícula en el sedimento en la zona de estudio fue en su mayoría limos, tal como lo describe (MARTÍN *et al.* 2007). Es conocido que este tipo de partículas actúan como una trampa de retención de los elementos debido a su gran área superficial. En porcentaje, la contribución al fósforo total de cada una de las fracciones de fosforo determinadas en esta investigación fueron son: 0,96 a 10,84 % P-lábil + P-asociado a óxidos; 0,77 a 10,28 % P-autigénico; 26,27 a 73,26 % P-detrítico, 23,54 a 69,53 % P-orgánico.

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. GONZÁLEZ DE JUANA *et al.* (1980), GIBBS & BARRON (1983), YANES & RAMÍREZ (1988) y VÁSQUEZ & WILBERT (1992) han señalado que 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 (VÁSQUEZ & WILBERT 1992). Estas zonas aportan partículas de origen sedimentario con grado de metamorfismo correspondiente a granulita, anfíbolita, partículas volcánicas metamorfisadas de anfíbolitas, 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 depositacionales. El río Orinoco acarrea una proporción importante de sedimentos en función del volumen de su descarga líquida, de acuerdo a su ciclo estacional de ascenso y descenso, siguiendo un patrón bimodal. Otros tipos de partículas que llegan a la zona de estudio provienen de sedimentos finos del río Amazonas que

son transportados por la corriente marina de Guyana, y sedimentos que son acarreados de las cuencas tributarias de los caños Tigre, Morichal Largo, Simara, Uraoca y Guargapo, que drenan la formación Mesa (MARTÍN *et al.* 2007). En tal sentido, MEYBECK (1982) estimaron que la entrada anual de fósforo que entran a la zonas costeras proveniente de los ríos es de 4,08 $\times 10^{15}$ mol año⁻¹ y que está presente principalmente en la fase sólida, contabilizando entre 90 a 95 % del fósforo total, afirmación que es corroborada en JORDAN *et al.* (2008) y HARTZELL *et al.* (2010).

Según MARTÍN *et al.* (2007), en la zona de estudio hay un grupo de corrientes de diferentes velocidades que convergen (corriente del río Orinoco, río Amazonas, Esequibo y la Corriente de Guyana la cual penetra desde Sur América y entra al delta del Orinoco por el extremo noreste), estas corrientes podrían también estar influenciando en los mecanismos posdeposicionales del fósforo en el sedimentos.

La investigación demostró que la mayor contribución al fósforo total estuvo controlada por la fracción detrítica de origen litogénico continental o terrestre (fósforo asociado a apatita). Esta fracción geológicamente ha sido creada por procesos ígneos y metamórficos (COLLIS 2006). La segunda fracción de mayor contribución estuvo representada por el fósforo orgánico procedente del material orgánico de origen animal o vegetal. De hecho, globalmente, en la zona estudiada, el fósforo mostró una gradiente decreciente de concentración que siguió un orden: P-detrítico (0,78 - 4,61 $\mu\text{mol g}^{-1}$) > fósforo orgánico (0,56 - 2,47 $\mu\text{mol g}^{-1}$) > P- adsorbido + P-asociado a óxidos (0,78 - 4,61 $\mu\text{mol g}^{-1}$) > fósforo autigénico (0,04 - 0,31 $\mu\text{mol P g}^{-1}$) > autigénico (0,04 - 0,56 $\mu\text{mol g}^{-1}$). La fracción de fósforo orgánica fue comparativamente mayor que la fracción adsorbida + asociado a óxidos. Los valores de P-orgánico aunque más bajos que los reportados para otras zonas (Tabla 2), son importantes y pudiera sugerir que en la zona la producción orgánica es moderadamente alta (producción primaria) y que parte de ese fósforo podría estar siendo traslocado hacia oxihidróxidos de hierro tras la transformación de la materia orgánica tal como se indica en JORDAN *et al.* (2008).

La distribución observada en las diferentes fracciones del fósforo (lábil asociado a óxidos, autigénico y orgánica

TABLA 2. Distribución de fósforo ($\mu\text{mol P g}^{-1}$) en sedimentos de algunas zonas adyacentes a márgenes costeros.

	P-lábil	Fe-P	P-Org	P-Ca	P-Detr	PT	
Plataforma Golfo de del México	1,23	5,35	4,97	4,61	2,45	17,97	RUTTENBERT & BERNER 1993
Plataforma del rio Amazonas		7,52	4,29	3,61	1,00	16,39	BERNER & RAO 1994
Golfo Trinidad (Chile)						0,37-2,54	GÓMEZ <i>et al.</i> 1999
Lago Müggelsee (Alemania)						0,78-2,89	KLEEBERG & KOHL 1999
Golfo de Ancud(Chile)						5,81-7,75	GOLTERMAN 2001
Corriente de California y						>10	ANDERSON <i>et al.</i> 2001
Corriente de Benguela							
Golfo San Matías (Argentina)						2,55	KHOSHMANESH <i>et al.</i> 2002
Laguna de los Patos (Venezuela)						30,69	MÁRQUEZ <i>et al.</i> 2007
Rio Mississippi (USA)		3,48	10,94	4,39	5,16	26,74	SUTULA <i>et al.</i> ,2004
Laguna Thau (Francia)						30-50	ANSCHUTZ <i>et al.</i> 2007
Mar de China						13-22	FANG <i>et al.</i> 2007
Mar Báltico						30-80	LUKKARI 2008
Chesapeake Bay (USA)						28-69	HARTZEL <i>et al.</i> 2010
Golfo de México	1,19	3,45	2,90	7,26	3,52	18,37	
Costa Atlántica Venezolana		0,56	2,47	4,61		2,38-6,84	Presente estudio

P-labil+Fe-P =F1; P-Ca= F2; P-Detr= F3, P-Org

Fig.2A y Fig.2B, Fig.2D) muestran un patrón caracterizado por una franja de altas concentraciones en dirección noreste-oeste que penetra hacia el interior del delta del Orinoco y sus alrededores. Es probable que la fracción de fósforo autigénico presente en la zona sea de tipo CFA, la cual tiene un origen marino, si se considera la presencia de altas concentraciones de carbonato reportadas por MÁRTIN *et al.* (2007) para la zona. RUTTENBERG & BERNER (1993) y KOCH *et al.* (2001) indican que el CFA es considerado un sumidero diagenético primario, especialmente en sedimentos carbonáticos marinos. Por otra parte, FAUL *et al.* (2005) señalan al mismo tiempo que la fracción orgánica del fósforo puede reflejar el estado trófico del ecosistema.

Se podría sugerir, de acuerdo a las figuras 2A y 2C, que las contribuciones de la fracción del fósforo asociado a los óxidos, podría ser aportada por los sedimentos que penetran por el extremo noreste, mientras que la contribución del fósforo detrítico al transporte y deposición de sedimentos acarreados por las aguas del río Orinoco

sin embargo, la falta de estudios relacionados con este tema impiden corroborar tal afirmación. A pesar de todas estas observaciones, los resultados estadísticos obtenidos a partir de las ANOVA (Tabla 3) muestran que los sedimentos del golfo de Paria y la costa atlántica venezolana se diferencian exclusivamente en las concentraciones del fosforo adsorbido + asociado a óxidos, las cuales son menores dentro del golfo de Paria. Al representar estas fracciones la parte más lábil del fósforo total, se sugiere la existencia de fuentes diferentes de estas fracciones en ambas zonas, y al mismo tiempo, mecanismos intensos en la transformación de las fracciones adsorbido + asociado a óxidos dentro del golfo debido quizás, a la menor circulación y mayor tiempo de retención de las aguas.

El río Orinoco actúa como un mecanismo de transporte de partículas terrestres, debido a que el material detrítico trasportado por sus aguas está compuesto de materiales arcillosos y detrítico provenientes del drenaje de las

TABLA 3. Comparación (Student-Newman-Keuls) de las fracciones de fósforo ($p < 0,05$) en sedimentos del golfo de Paria y la costa atlántica venezolana.

Fracción	Zona	P	Prom	Grupos
F1	Golfo de Paria	0,0042	1,65	X
	Costa Atlántica		4,76	X
F2	Zona	0,41	Prom	Grupos
	Golfo de Paria		1,60	X
	Costa Atlántica	2,32	X	
F3	Zona	0,84	Prom	Grupos
	Golfo de Paria		2,12	X
	Costa Atlántica		2,18	X
F4	Zona	0,77	Prom	Grupos
	Golfo de Paria		1,83	X
	Costa Atlántica		1,88	X
FT	Zona	0,65	Prom	Grupos
	Golfo de Paria		4,14	X
	Costa Atlántica		4,32	X

F1=P-adsorbido o lábil más P-asociado a óxidos, F2 =, P-autigénico, F3=P-detrítico, F4=orgánico, FT= Fracción de fósforo total.

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 y también como fuente de aporte antropogénico de P-orgánico y óxidos, especial los de hierro que son considerados en parte de actividad antropogénica (GONZÁLEZ DE JUANA *et al.* 1980; YANES & RAMÍREZ 1988, VÁSQUEZ & WILBERT 1992). MATIJEVIĆ *et al.* (2006, 2008, 2008a) señalan que concentraciones altas fósforo asociado a hierro (P-Fe) proveen información de aéreas impactadas antropogénicamente, mientras que el asociado a apatita biogénica representa el más sensitivo indicador de la influencia de cultivos de peces sobre los sedimentos marinos. En la desembocadura del río Orinoco es conocida actividades relacionadas con cultivos de peces, lo cual podría estar corroborando un impacto antropogénico en la zona bajo estudio. El P-Fe, bajo conveniente condiciones redox, puede ser liberado de las aguas de los poros y estar disponible para la absorción biológica (COLLIS 2006).

Después de la liberación del fósforo, éste podría ser adsorbido sobre la superficie de los granos del sedimento o atrapado nuevamente por los oxihidróxidos. Es por ello que el CFA y la detrítica son entonces consideradas como refractarias del fósforo sedimentario y no son regeneradas (FANG *et al.* 2007).

CONCLUSIONES

La distribución de las diferentes fracciones del fósforo sigue un gradiente decreciente tipificado por una mayor presencia de fósforo detrítico, el cual se concentra en mayor proporción en las cercanías de la zona costera y en especial en el extremo sureste de la descarga del río Orinoco. El orden en concentración fue: P-detrítico ($0,78 - 4,61 \mu\text{mol P g}^{-1} > \text{P}^{-1}$), P-orgánico ($0,56 - 2,47 \mu\text{mol P g}^{-1}$), P-adsorbido + P-asociado a óxidos ($0,04 - 0,56 \mu\text{mol P g}^{-1} > \text{autigénico}$ ($0,04 - 0,31 \mu\text{mol P g}^{-1}$), lo cual representa en relación al fósforo total, porcentajes de: 26,27 - 73,26 % P-detrítico, 23,54 - 69,53 % P-orgánico, 0,96 - 10,84 % P-lábil+ P-asociado a óxidos y 0,77 - 10,28 % P-autigénico respectivamente. Los análisis estadísticos muestran que el golfo de Paria y la costa atlántica venezolana, solo se diferencian en las proporciones del fósforo adsorbido + asociado a óxidos. Al representar estas fracciones la parte más lábil del fósforo total, se sugiere la existencia de fuentes diferentes de estas fracciones en ambas zonas, y al mismo tiempo, mecanismos intensos en la transformación de las fracciones adsorbido + asociado a óxidos dentro del golfo debido quizás, a la menor circulación y mayor tiempo de retención de las aguas.

El fósforo total está controlado en su mayoría por las fuentes de tipo apatita litogénica terrestre que es de origen ígneo- metamórfico proveniente 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 las aguas del río Orinoco hasta su delta y de allí redistribuido y reacomodado dentro de la costa atlántica venezolana. Las excreciones de la fauna béntica, peces y del zooplancton, junto con la degradación bacteriana de materia orgánica, son otros factores que también juegan un papel importante en la distribución de las diferentes fracciones en el sedimento de la zona bajo estudio.

Los aportes de origen marino son apreciados hacia el extremo noreste tipificado por la presencia de

carbonato fluoroapatita, indicativo de mecanismos posdeposicionales dentro del sedimento. La presencia de P-autigénico sugiere mecanismos y reacciones en la cual el fósforo posiblemente es transformado en forma orgánica. Igualmente, el P-orgánico podría ser traslocado a oxihidróxidos de Fe durante la descomposición de la materia orgánica.

AGRADECIMIENTO

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*) y al TSU ANTONIO BENÍTEZ del Departamento de Oceanografía del Instituto Oceanográfico de Venezuela por toda la ayuda prestada en el diseño de las figuras.

REFERENCIAS

- ANDERSON, L, M. DELANEY 2000. Sequential extraction and analysis of phosphorus in marine sediments: streamlining of the SEDEX procedure. *Limnol. Oceanogr.* 45 (2): 509-515.
- _____ & K. FAUL. 2001. Carbon phosphorus ratios in sediments: implications for nutrient cycling. *Global Biogeochem. Cycles* 15:1:65-79.
- ANSCHUTZ, P, S. ZHONG. & B. SUNDY. 1998. Burial efficiency of phosphorus and the geochemistry of iron in continental margin sediments. *Limnol. Oceanogr.* 43: 53-64.
- _____, G. CHAILLOU & P. LECROART . 2007. Phosphorus diagenesis in sediment of the Thau Lagoon. *Estuar. Coast Shelf Sci.* 72: 447-456.
- BENÍTEZ -NELSON, C. R. 2000. The biogeochemical cycling of phosphorus in marine systems. *Earth Sci. Rev.* 51: 109-135.
- _____. 1990. El fósforo en las capas superficiales del océano. *Ciencia al Día* 3: 1-14.
- BERNER, R & J. RAO. 1994. Phosphorus in sediments of the Amazon River and estuary: Implications for the global flux of phosphorus to the sea. *Geochim. Cosmochim. Acta* 58: 2333-2339.
- BLAKE, L, N. HESKETH, S. FORTUNE, P. BROOKES. 2002. Assessing phosphorus 'change-points' and leaching potential by isotopic exchange and sequential fractionation. *Soil Use Manage* 2002; 18:199-207.
- BERNER, R & J. RAO. 1994. Phosphorus in sediments of the Amazon River and estuary: Implications for the global flux of phosphorus to the sea. *Geochim. Cosmochim. Acta* 58: 2333-2339.
- CARACO, N, J. COLE & G. LIKENS. 1990. A comparison of phosphorus immobilization in sediments of freshwater and coastal marine systems. *Biogeochem.* 9: 277-290.
- _____.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.
- COMPTON, J, D. MALLINSON, C. GLENN, G. FILIPPPELLI, K. FÖLLMI, G. SHIELDS & Y. ZANIN. 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.
- EIJSINK, L, M. KROM & B. HERUT. 2000. Speciation and burial flux of phosphorus in the surface sediments of the eastern Mediterranean. *Amer. J. Sci.* 300: 483-503.
- ELLISON, M. E & M. T BRETT. 2006. Particulate phosphorus bioavailability as a function of stream flow and land cover. *Water Res.* 40: 1258-1268.

- EPPLEY, R. W & B. J. PETERSON. 1979. Particulate organic matter flux and new production in the deep ocean. *Nature* 282: 677-680.
- FANG, T, J. CHEN & C. HUH. 2007. Sedimentary phosphorus species and sedimentation flux in the East China Sea. *Cont. Shelf Res.* 1465-1476.
- FAUL K. L, A. PAYTAN, & M. L. DELANEY. 2005. Phosphorus distribution in sinking oceanic particulate matter. *Mar. Chem.* 97: 307-333.
- FILIPPELLI, G & M, DELANEY. 1996. Phosphorus geochemistry of equatorial Pacific sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 60:1479-1495.
- _____. 2001. Carbon and phosphorus cycling in anoxic sediments of the Saanich Inlet, British Columbia. *Mar. Geol.* 174: 307-321.
- FROELICH P. N, M. L. BENDER, N. A. LUEDTKE, G. R. HEATH & T. DEVRIES. 1982. The marine phosphorus cycle. *Amer J. Sci.* 282: 474-511.
- GÄCHTER, R & A. MÜLLER. 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 & C. BARRON. 1983. The Guiana Shield reviewed. *Episodes* 21: 2. 7-14.
- GOLTERMANN, H.L. 2001. Phosphate release from anoxic sediments or "what did Mortimer really write?" *Hydrobiol.* 450:99-106.
- GÓMEZ, E, C. DURILLON, G. ROFÉS, & B. PICOT. 1999. Phosphate adsorption and release from sediments of brackish lagoons: pH, O₂ and loading influence. *Water. Res.* 33: 2437-2447.
- GONZÁLEZ DE JUANA, C, J. IRRUTALDE & X. PICARD. 1980. Geología de Venezuela y sus campos petrolíferos. In: FONINVES (Eds). Caracas, Venezuela. 105 pp.
- HARTZELL, J, T. JORDAN & J. CORNWELL. 2010. Phosphorus burial in sediments along the salinity gradient of the Patuxent river, a sub estuary of the Chesapeake Bay (USA). *Estuar. Coasts.* 33: 92-106.
- KHOSHMANESH, A, B. HART, A. DUNCAN. & R. BECKETT. 2002. Luxury uptake of phosphorus by sediment bacteria. *Water. Res.* 36: 774-778.
- JORDAN, T, J. CORNWELL, W. BOYNTON & T. ANDERSON. 2008. Changes in phosphorus biogeochemistry along an estuarine salinity gradient: The iron conveyor belt. *Limnol. Oceanogr.* 53(1): 2008, 172-184.
- KLEEBERG, A. & J. KOHL. 1999. Assessment of the long-term effectiveness of sediment dredging to reduce benthic phosphorus release in shallow Lake Müggelsee (Germany). *Hydrobiol.* 394: 153-161.
- KOCH, M, R. BENZ, & D. RUDNICK. 2001. Solid-phase phosphorus pools in highly organic carbonate sediments of Northeastern Florida Bay. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 52: 279-291.
- LASSO, C, A. LASSO, M. OSCAR, & C. POMBO. 2004. Composición, abundancia y biomasa de la ictiofauna béntica del Golfo de Paria y delta del Orinoco. *J. Marine. Res.* 52(1): 156-168.
- LUKKARI, K. 2008 *Chemical characteristics and behaviour of sediment phosphorus in the northeastern Baltic Sea*. 2008. Finnish Institute of Marine Research - Contributions. 17. Helsinki, Finland. 1-64
- MÁRQUEZ A, W. SENIOR, G. MARTÍNEZ & A. GONZÁLEZ. 2007. Concentraciones de nitrógeno y fósforo en sedimentos recientes de la Laguna los Patos, estado Sucre. Venezuela. *Bol Inst. Oceanogr. Venez.* 46 (2): 133-141.
- MARTÍN, A, L. MALAVÉ, D. SÁNCHEZ, R. APARICIO, F. AROCHA, D. BONE, J. A. BOLAÑOS, J. BOLAÑOS-JIMÉNEZ, J. CASTAÑEDA, J. J. CÁRDENAS, A. K. CARBONINI, Y. J. DÍAZ, H. J. GUADA, E. KLEIN, R. LAZO, A. LEMUS, M. LENTINO, C. LIRA, C. LODEIROS, R. LÓPEZ, B. MARÍN, G. MARTÍNEZ, B. MÁRQUEZ, A. MÁRQUEZ, R. MOLINET, F. MORALES, J. POSADA, A. PRIETO, A. RIERA, C. T. RODRÍGUEZ, A. RAMÍREZ, W. SENIOR, P. SOLANA, H. SEVEREYN, P. SPINIELLO, E. VALERA, C. YANES, & E. ZOPPI. 2007. Línea Base Ambiental Plataforma Deltana. En: A, MARTÍN, D. BONE (Eds.). *Petróleos de Venezuela, S. A.* Univ Simón Bolívar. Caracas, Venezuela, pp 176.

- MATIJEVIĆ, S., G. KUŠPILIĆ, & A. BARIĆ. 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.
- _____, Z. KLJAKOVIĆ-GAŠPIĆ, D. BOGNER, A. GUGLIĆ & I. MARTINOVIĆ. 2008. Vertical distribution of phosphorus species and iron in sediment at open sea stations in the middle Adriatic region. *Adriatic Acta* 49: 165–184.
- _____, G. KUŠPILIĆ, Z. KLJAKOVIĆ-GAŠPIĆ, & D. BOGNER. 2008A. Impact of fish farming on the distribution of phosphorus in sediments in the middle Adriatic area. *Mar. Pollu. Bull.* 56: 535-548.
- MEYBECK, M. (1982). Carbon, nitrogen, and phosphorus transport by World Rivers. *Amer. J. Sci.* 282: 401-450
- MURPHY, J & H. RILEY. 1962. A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. *An. Chim. Acta* 12: 162-170.
- RAMÍREZ, C & N. BENÍTEZ. 2000. The biogeochemical cycling of phosphorus in marine systems. *Earth-Science Rev.* 51:109-135.
- Ruttenberg K.C. 1992. Development of a sequential extraction method for different forms of phosphorus in marine sediments. *Limnol. Oceanogr.* 37: 1460-1482.
- _____, & R. BERNER. 1993. Authigenic apatite formation and burial in sediments from non-upwelling, continental margin environments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 57, 991–1007.
- SCHENAU, S., C. SLOMP & G. DE LANGE. 2000. Phosphogenesis and active phosphorite formation in sediments from the Arabian Sea oxygen minimum zone. *Mar. Geol.* 169: 1–20.
- _____, & G. DE LANGE. 2001. Phosphorus regeneration vs. burial in sediments of the Arabian Sea. *Mar. Chem.* 75: 201–217.
- SHORT, F. T., DAVIS M.W., R.A. GIBSON & C.F. Zimmerman. 1985. Evidence for phosphorus limitation in carbonate sediments of the seagrass *Syringodium filiforme*. *Est. Coast. Shelf Sci.* 20: 419-430.
- _____, W. C. DENNISON, & D. C. CAPONE. 1990. Phosphorus-limited growth of the tropical seagrass *Syringodium filiforme* in carbonate sediments. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 62: 169-174.
- SLOMP, C. P., E. EPPING, W. HELDER, & W. VAN RAAPHORST. 1996. A key role for iron-bound phosphorus in authigenic apatite formation in North Atlantic continental platform sediments. *J. Mar. Res.* 54: 1179-1205.
- SMITH, S.V & M. J. ATKINSON. 1984. Phosphorus limitation of net production in confined aquatic ecosystem. *Nature* 207: 626-627.
- SOKAL, R. J. ROHLF. 1969. *The principles and practice statistics in biological research*. In: *Biometry*. W. H. Freeman and Company Publications. USA. 776 pp.
- SUNDBY, B., C. GOBEIL, N. SILVERBERG, & A. MUCCI. 1992. The phosphorus cycle in coastal marine sediments. *Limnol. Oceanogr.* 37: 1129–1145.
- SUTULA, M., T. S. BIANCHI & B. A. MCKEE. 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.
- TYRELL, T. 1999. The relative influences of nitrogen and phosphorus on oceanic primary production. *Nature* 400: 525-531.
- VÁSQUEZ, E & W. WILBERT. 1992. *The Orinoco: Physical, biological and cultural diversity of major tropical alluvial river*. In: *The Rivers Handbook*. Vol 1. Blackwell Scientific Publications. Oxford, 510 pp.
- VINK S. R. M. CHAMBERS & S. V. SMILTH. 1997. Distribution of phosphorus in sediments from Tomales Bay, California. *Mar. Geol.* 139: 157-179.
- YANES, C & A. RAMÍREZ. 1988. Estudio geoquímico de grandes ríos venezolanos. *Mem. Soc. Cienc. Nat. La Salle.* 48: 41-58.

RECIBIDO: Abril 2013
 ACEPTADO: Febrero 2014