



UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

Trabajo de Tesis Doctoral

**VARIACIONES ESTACIONALES E INTERANUALES DE LA EMISIÓN DE
METANO EN UNA LAGUNA DEL HUMEDAL PAMPEANO**

Lic. Victoria Susana Fusé

Directora Dra. M. Paula Juliarena

Codirectora Dra. Laura Massolo

Año 2016

AGRADECIMIENTOS

Son muchas las personas que, de alguna manera, me ayudaron a que hoy esté terminando mi trabajo de tesis. Es por eso que no quiero dejar de agradecerle a cada una de ellas:

Al Dr. Roberto Gratton que me dio la oportunidad de trabajar en su grupo, depositando su confianza en mí e incentivándome cada día para crecer a nivel académico y profesional. Sus ganas de aprender y de enseñar, su capacidad y ese entusiasmo tan característico de él, fueron un aporte invaluable para el desarrollo de mi doctorado y mi trabajo de tesis. Fue un gran honor poder trabajar con él.

A la Dra. Paula Juliarena por su dirección y guía durante esta investigación, por brindar claridad a los temas abordados y por cada una de las correcciones y sugerencias para este trabajo de tesis. Gracias por la confianza depositada en mí y por seguir alimentando esa confianza en cada uno de los que formamos parte del grupo, para poder seguir creciendo.

A la Dra. Laura Massolo por facilitarme el desarrollo de este trabajo doctoral y por atender a cada una de mis inquietudes.

Al Profesor Sergio Guzmán por cada gran aporte a este trabajo de tesis, por atender mis dudas y por estar siempre dispuesto a dar una mano. Gracias por todos los viajes y rescates de la Barrancosa.

A cada uno de mis compañeros de grupo, José, Karen, Euge, Andre y Mery, con quienes el trabajo se hizo siempre más llevadero y porque nunca dejamos de trabajar como un gran equipo. Gracias por la ayuda brindada, la buena onda y el aliento, sobre todo durante este último tramo. A Jo por enseñarme a manejar el retículo de vacío, limpiar tubos, trasvasar muestras y a Euge por la ayuda que me dió con todas las muestras para DQO.

A todos los que disfrutaron o sufrieron conmigo “La Barrancosa”, dentro o fuera del agua. A Euge, Karen y José, mis grandes capitanes de bote por la ayuda invaluable en cada campaña de muestreo. A Paula y Sergio por el trabajo desde la orilla y por cada viaje hasta la laguna.

A Claudio Santiago y al programa Scouts de la Ciencia por cada campaña realizada y cada aporte, siempre pensando en mejorar los muestreos.

Al Instituto de Física Arroyo Seco y al CIFICEN (CONICET – UNCPBA – CICPBA) donde he desarrollado mis actividades y en especial, a aquellos integrantes que estuvieron pendiente este último tiempo de cómo avanzaba este trabajo de tesis.

Al CONICET (Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas) por financiar el desarrollo de mi doctorado.

Al Servicio Meteorológico Nacional por los datos meteorológicos suministrados.

A los profesores Pablo Sanzano y Fabián Grosman por estar siempre atentos a nuestro trabajo y colaborar con la logística y sus datos.

A la Dra. Natasha Picone por su ayuda en los cálculos e interpretación de los IPE.

A la Dra. Graciela Canziani y a la Ing. Rosana Ferrati por su ayuda en la obtención de las imágenes satelitales y a la Lic. María Laura Maestri por brindarme ayuda en los primeros pasos de manejo del software ENVI.

A mis amigos por estar siempre para alentarme y festejar conmigo cada alegría.

A Nico por el aguante durante todo este tiempo donde su aliento, compañía y confianza en mi fueron de mucha ayuda durante todo el trayecto. Gracias por estar siempre a mi lado.

A mi familia por el apoyo y el incentivo en todo momento y en especial a mis papás Susana y Luis, a quienes les debo lo que soy. A Juli por ser esa bonita persona que alegra todas mis mañanas antes de ir trabajar y por alegrarnos día a día.

iii A TODOS, MUCHÍSIMAS GRACIAS!!!

*Victoria
Marzo de 2016*

INDICE	iv
LISTA DE ABREVIATURAS Y ACRÓNIMOS	vii
RESUMEN	1
PRÓLOGO	2
CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN	4
1.1. Gases de efecto invernadero	4
1.1.1. Fuentes y sumideros de metano.....	7
1.2. Flujos de metano en humedales	10
1.2.1. Producción y consumo de metano: metanogénesis y metanotrofia.....	10
1.2.2. Mecanismos de emisión de metano	15
1.2.3. Técnicas para determinar la emisión de metano	17
1.3. Razones para medir la emisión de metano en humedales.....	20
1.3.1. Mediciones de flujos de metano en humedales del mundo	20
1.3.2. Humedales en Argentina y lagunas Pampeanas.....	23
1.4. Fundamentación del trabajo	25
1.4.1. Emisiones antropogénicas de metano en Argentina	25
1.4.2. ¿Por qué medir los flujos de metano en fuentes naturales?	26
1.5. Objetivos de la tesis	28
1.5.1. Objetivo general.....	28
1.5.2. Objetivos específicos.....	28
CAPITULO 2: MATERIALES Y METODOLOGIA EMPLEADA	30
2.1. Caracterización del sitio de estudio.....	30
2.2. Desarrollo de campañas de muestreo	32
2.3. Medición de flujo de metano mediante cámara estática flotante	35
2.3.1. Protocolo de muestreo.....	36
2.3.2. Cálculo de flujos de metano	38
2.4. Medición de metano atmosférico	39
2.4.1. Material de muestreo.....	39
2.4.2. Estaciones de muestreo	42
2.5. Medición de la concentración de metano disuelto en agua.....	43
2.6. Medición de otros parámetros relacionados.....	45
2.6.1. Parámetros meteorológicos	45
2.6.2. Parámetros fisicoquímicos	46

2.6.3. Parámetros morfológicos	46
2.7. Batimetría y transecta.....	47
2.8. Análisis cromatográficos de las muestras de aire	47
2.8.1. Curvas de calibración	48
2.9. Procesamiento y análisis estadísticos de los datos	49
CAPÍTULO 3: RESULTADOS Y DISCUSIÓN	52
3.1. Aspectos metodológicos	52
3.1.1. Muestras de agua para la determinación de metano disuelto	53
3.1.2. Muestras de aire para la determinación de metano atmosférico.....	53
3.1.3. Flujos de metano: Difusión vs. Ebullición	56
3.1.4. Determinación del punto de muestreo de metano en agua.....	58
3.2. Parámetros meteorológicos de la región de estudio	63
3.3. Variaciones de los parámetros morfológicos y fisicoquímicos de la laguna: influencia de las condiciones meteorológicas	67
3.3.1. Parámetros morfológicos de la laguna.....	67
3.3.2. Parámetros fisicoquímicos del agua de la laguna.....	70
3.4. Flujos de metano y concentraciones de metano en agua y en aire.....	73
3.4.1. Variaciones estacionales e interanuales	75
3.4.2. Correlaciones del flujo de metano y concentraciones de metano en agua y aire	77
3.5. Influencia de los parámetros ambientales sobre la emisión de metano.	79
3.5.1. Metano disuelto y parámetros fisicoquímicos del agua	81
CAPITULO 4: CONCLUSIONES Y PROYECCIONES	92
4.1. Acerca de la metodología empleada	92
4.2. Sobre la producción y el consumo de metano en la laguna	93
4.3. Conclusiones generales	95
4.4. Estudios futuros.....	96
5. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS.....	99
ANEXO 1: PREPARACION DEL MATERIAL PARA MUESTREO	111
1.1. Tubos de acero inoxidable para la recolección de muestras de aire	112
1.1.1. Análisis de la estanqueidad	112
1.1.2. Prueba de válvula abierta (recipientes con válvula esférica – CASUCCI).....	113
1.2. Restrictores de ingreso de aire.....	114
1.2.1. Prueba en retículo de vacío	115
1.2.2. Prueba en recipientes de acero inoxidable	116

1.3. Limpieza de material.....	117
ANEXO 2: Tablas de mediciones	119

LISTA DE ABREVIATURAS Y ACRÓNIMOS

- A_L : área de la laguna
- ANOVA: Análisis de varianza
- CE: Conductividad eléctrica del agua
- CH₄: Metano
- CO₂: Dióxido de carbono
- CV: Coeficiente de variación
- DQO: Demanda química de oxígeno
- Db: coeficiente de difusión
- DS: Desvío estándar
- Eh: potencial redox
- FID: Detector de ionización de llama
- FM: Flujo de metano
- GEIs: Gases de efecto invernadero
- h: altura de la cámara estática
- IPCC: Panel intergubernamental de Cambio Climático
- IPE: Índice de precipitación estandarizado
- IPE-6: Índice de precipitación estandarizado calculado a partir de un acumulado de 6 meses
- IR: Radiación infrarroja
- ISA: interfaz superficie (agua) - atmósfera
- MA: Concentración de metano en aire
- msnm: metros sobre el nivel del mar
- MW: Concentración de metano disuelto en agua
- MWs: Concentración de metano disuelto en agua en los primeros 30 cm de profundidad
- MWp: Concentración de metano disuelto en agua en el fondo de la laguna
- n: número de muestras válidas
- N₂: Nitrógeno gaseoso
- N₂O: óxido nitroso
- NA: nivel del agua o profundidad de la laguna
- NE: noreste
- NO: noroeste
- O₂: oxígeno gaseoso

OD: oxígeno disuelto

OH: oxidrilos (radicales libres)

p: nivel de significancia de los test estadísticos de correlación de Pearson y ANOVA

PCG: potencial de calentamiento global (GWP en inglés)

pH: grado de acidez o alcalinidad del agua

RI: restrictor de ingreso de aire

SE: sudeste

SF₆: Hexafluoruro de azufre

SMN: Servicio Meteorológico Nacional

SO: sudoeste

TA: temperatura del aire

T_d: tiempo de desarrollo de la cámara estática

TW: temperatura del agua

Ts: temperatura de la superficie terrestre

V: velocidad del viento

Z: profundidad del disco de Secchi

Z_b: espesor de la capa límite

λ : Longitud de onda

La presente tesis doctoral reporta mediciones sistemáticas de flujos de metano (CH_4) en la interfaz agua – atmósfera en una laguna de la provincia de Buenos Aires (Argentina). Las mediciones se realizaron mediante la técnica de la cámara estática en campañas de muestreo de carácter estacional llevadas a cabo durante el período Abril 2011 – Marzo 2015. Simultáneamente, se tomaron muestras de agua para la determinación de la concentración de CH_4 disuelto, se midieron ciertos parámetros fisicoquímicos del agua y se registraron las condiciones meteorológicas. A su vez, durante este período y en algunas campañas realizadas previamente, se midieron las concentraciones de CH_4 atmosférico mediante la obtención de muestras integradas de aire en períodos de recolección de 15 días.

Los resultados indican que la laguna se comporta principalmente como una fuente de CH_4 ; sin embargo, existió una alta variabilidad tanto estacional como interanual de las concentraciones de CH_4 en el agua y en el aire y de los flujos de CH_4 desde la laguna de acuerdo a las diferentes condiciones ambientales registradas. Los mayores flujos se midieron en estaciones cálidas y precedidas por períodos de bajas precipitaciones. Durante estas campañas se registraron los menores contenidos de oxígeno disuelto y los mayores valores de materia orgánica y turbidez del agua. Este último fue el parámetro que mejor representó la variabilidad de las precipitaciones y su influencia sobre la morfología de la laguna, fisicoquímica del agua y por lo tanto, sobre la producción y emisión de CH_4 . En este sentido, la medida de la turbidez del agua, junto al registro de la temperatura del agua, podrían ser parámetros indicativos de las variaciones estacionales y del estado de la laguna y, por lo tanto, sugieren si su comportamiento es de fuente o de sumidero de CH_4 .

Estos estudios se ubican entre las primeras experiencias en nuestro país sobre mediciones directas de flujos de CH_4 desde cuerpos de agua. Los resultados obtenidos muestran la necesidad de extrapolar el estudio a otras lagunas del país con el fin de evaluar las metodologías sugeridas y aportar datos que sean de utilidad en el conocimiento de la magnitud de las emisiones de CH_4 por fuentes naturales dentro del territorio argentino.

Dentro de la problemática general del Cambio Climático global, sin duda tiene considerable importancia la emisión y el secuestro de los Gases Efecto Invernadero (GEIs) entre los cuales el metano (CH_4) participa fuertemente.

El perfil de las emisiones antropogénicas de GEIs de Argentina es diferente al de la generalidad de los países industrializados, con menor peso relativo del dióxido de carbono (CO_2) y mayor participación del CH_4 . Esto se debe tanto a menores emisiones provenientes de la quema de combustibles fósiles como a la alta participación del sector agropecuario en las emisiones consideradas (principalmente fermentación entérica en ganado vacuno). A estas emisiones se suman los flujos de CH_4 desde fuentes naturales, siendo la principal los humedales, con emisiones comparables a las provenientes desde el sector ganadero.

De acuerdo al Convenio de Ramsar cuya finalidad es contribuir a la conservación de los humedales, “son humedales las extensiones de marismas, pantanos y turberas o superficies cubiertas de aguas, sean éstas de régimen natural o artificial, permanentes o temporales, estancadas o corrientes, dulces, salobres o saladas, incluidas las extensiones de agua marina cuya profundidad en marea baja no exceda los seis metros”. En Argentina, existe una gran diversidad y riqueza de humedales, siendo las lagunas uno de los ambientes más característicos. La emisión global de CH_4 desde estos cuerpos de agua es estimada en 6 – 16 % de las emisiones totales provenientes de fuentes naturales.

La emisión de CH_4 desde lagunas es resultado del balance de dos procesos: la producción de CH_4 en condiciones anaeróbicas (metanogénesis) y la oxidación del CH_4 producido (metanotrofia). Ambos procesos son regulados por muchos factores fisicoquímicos y ambientales como la temperatura del agua y del sedimento, la disponibilidad de oxígeno, el contenido de materia orgánica, la profundidad de la laguna, entre otros. A su vez, estos parámetros son susceptibles a las variaciones temporales de factores climáticos como la temperatura del aire y las precipitaciones. Como consecuencia de ello, los flujos de CH_4 desde lagunas tienen un pronunciado patrón estacional que es, sin embargo, en gran medida afectado por variaciones interanuales.

Es necesario un buen conocimiento de los flujos de CH_4 debido a fuentes naturales dado que ejercen una influencia dominante sobre la variabilidad interanual de las concentraciones atmosféricas de CH_4 . Particularmente, en la región pampeana dicha

contribución cobra mayor importancia debido a la existencia de centenares de lagunas que cubren una superficie de 100.000 Km² de la planicie de las Pampas.

El trabajo aquí expuesto es el resultado de un conjunto de tareas de campo, trabajos en laboratorio y análisis estadísticos que permitieron determinar los flujos de CH₄ en la interfaz agua - atmósfera y las concentraciones de CH₄ en agua y en aire durante un período de 5 años en una laguna de la provincia de Buenos Aires (Argentina), perteneciente al Humedal Pampeano.

Los diferentes aportes de este trabajo de tesis, se resumen de la siguiente manera:

En el *capítulo 1* se presenta una descripción general de los principales GEIs, destacando el efecto del aumento de sus concentraciones en la atmósfera sobre la regulación de la temperatura de la superficie terrestre. Seguidamente, se mencionan las principales fuentes y sumideros de CH₄, haciendo hincapié en la importancia de las lagunas sobre sus contribuciones a las concentraciones de CH₄ global en la atmósfera. A partir de ello, se detallan los mecanismos principales de emisión de CH₄ desde cuerpos de agua y las condiciones generales del medio que limitan la producción de CH₄. Por último, se describe el perfil de emisiones de GEIs de la República Argentina, en donde cobra especial atención la emisión de CH₄ desde lagunas por su importancia relativa en el territorio de nuestro país.

En el *capítulo 2* se describe el sitio de estudio y la metodología elegida para la cuantificación de los flujos de CH₄ desde la laguna y las concentraciones de CH₄ en agua y en aire. Se presentan los períodos de estudio y los parámetros meteorológicos, fisicoquímicos y morfológicos de la laguna estudiados en cada campaña de muestreo. A continuación, se presentan los análisis de laboratorio y los cálculos estadísticos realizados para el procesamiento de los datos obtenidos.

En el *capítulo 3* se presentan los resultados obtenidos y se realiza la discusión de los mismos. Se describen los principales aspectos metodológicos que se contemplaron durante la ejecución de las campañas. Luego se analiza la influencia de las condiciones meteorológicas sobre los parámetros morfológicos de la laguna y los parámetros fisicoquímicos del agua. Finalmente, se estudian las variaciones temporales, estacionales e interanuales, de los flujos de CH₄ desde la laguna y de las concentraciones de CH₄ en agua y en aire.

En el *capítulo 4* se resumen las principales conclusiones emergentes del trabajo realizado y se mencionan los posibles trabajos futuros que de él se proyecten.

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN

En este capítulo se describen las principales fuentes y sumideros de gases de efecto invernadero (GEIs), haciendo un mayor hincapié en las emisiones y secuestros de metano (CH_4) y desatancando la importancia de los humedales en sus contribuciones a la concentración global de este gas en la atmósfera. A continuación, se estudian los mecanismos principales de emisión de CH_4 desde cuerpos de agua y las condiciones generales del medio que limitan o favorecen su producción. Finalmente, se destaca la importancia del estudio de las emisiones de CH_4 de las lagunas en la provincia de Buenos Aires y se enumeran los objetivos a alcanzar durante el desarrollo del presente trabajo de tesis.

1.1. Gases de efecto invernadero

La radiación proveniente del Sol abarca un intervalo amplio de longitudes de onda (λ), con máxima intensidad a alrededor de 550 nm. Una fracción de la radiación solar entrante, conocida como albedo, es directamente reflejada hacia el espacio. Esta fracción es variable en tiempo y espacio, pero se asume un valor promedio adecuado a la Tierra actual de 0,3. La fracción restante (igual a 0,7) es absorbida por el sistema Tierra – Atmósfera. La superficie terrestre re-emite principalmente radiación infrarroja (IR) en un rango de λ que abarca desde ~ 6 hasta $18 \mu\text{m}$, razón por la que se conoce como de onda larga.

La transparencia de la atmósfera en el IR es un factor regulador importante de las condiciones imperantes en el entorno de la superficie. Esta región es parte de un sistema extremadamente complejo que se ajusta para asegurar un equilibrio medio en escala planetaria entre los flujos de radiación entrante y saliente al tope de la atmósfera (Salby, 2012). Dicha complejidad hace que no pueda tratarse matemáticamente en su integridad; sin embargo puede estimarse el efecto de pequeñas variaciones de la transparencia de la atmósfera en el IR sobre, por ejemplo, las temperaturas en el entorno de la superficie a paridad de otros factores.

El nitrógeno (N_2) y el oxígeno (O_2), los componentes principales de la atmósfera, son transparentes a la radiación de onda larga emitida por la superficie terrestre, excepto para λ muy cortas (ultravioleta). En cambio, GEIs como el vapor de agua, el dióxido de carbono

(CO₂) y otros constituyentes menores como el CH₄, el óxido nitroso (N₂O), el ozono (O₃) y aerosoles absorben una fracción de esta radiación, afectando la transparencia de la atmósfera en la región de onda larga.

El análisis simplificado muestra que los aumentos de las concentraciones atmosféricas de los GEIs producen incrementos de la temperatura en el entorno de la superficie (Ts). Si la Tierra no tuviera atmósfera Ts sería aproximadamente 30º menor que el del promedio global de la superficie (Ts = 15 °C). A las diferencias de temperaturas de la superficie terrestre con o sin atmósfera se le da el nombre de Efecto Invernadero. Un mayor detalle sobre los procesos físicos involucrados en el efecto invernadero se presenta en Priano, 2014. El aumento de las concentraciones de GEIs en la atmósfera promueve el incremento de Ts, fenómeno conocido como calentamiento global (Antonio, 2010).

El principal GEI es el vapor de agua. Sin embargo, dado que su concentración en la atmósfera es sumamente variable en función de la posición geográfica, la altura y el tiempo, no se considera, al menos directamente, controlable por el hombre. Toda superficie líquida es potencialmente una fuente o un sumidero, dependiendo de la temperatura y de la presión.

Los GEIs presentes en la atmósfera provienen tanto de fuentes naturales como antropogénicas. Sin embargo, el incremento de las concentraciones ambientales de GEIs como CO₂, CH₄, N₂O, hexafluoruro de azufre (SF₆), clorofluorocarbonos (CFC), hidrofurocarbonos (HFC) y perfluorocarbonos (PFC) está asociado principalmente a las actividades humanas (Forster et al., 2007). El CO₂, CH₄ y N₂O participan fuertemente en el perfil de las emisiones antropogénicas de Argentina (República Argentina, 2007). Las mediciones, a nivel global, indican que desde la era preindustrial hasta el año 2005 las concentraciones de estos gases presentaron notables aumentos con valores de alrededor del 35, 148 y 18 % respectivamente, atribuidos principalmente al uso de combustibles fósiles y cambios en el uso del suelo (Forster et al., 2007).

Cuando se comparan entre sí las emisiones de estos tres GEI con el fin de evaluar su impacto sobre las variaciones de la temperatura media de la superficie de la Tierra, y determinar su importancia relativa, es preciso establecer equivalencias: la emisión de masas iguales de CO₂, CH₄ y N₂O producen efectos disímiles. El impacto de los GEIs sobre el sistema climático se determina en términos del potencial de calentamiento global (PCG o GWP en inglés), que consiste en una medida de la capacidad de una sustancia para contribuir al efecto invernadero. El PCG para un gas en un intervalo de tiempo determinado se calcula

teniendo en cuenta la vida del gas en la atmósfera y su capacidad de absorción de radiación infrarroja (Forster et al., 2007). Por lo general, se calcula en intervalos de tiempo de 20, 100 y 500 años, y se expresa como un factor del CO₂ al que se asigna por convenio un valor de PCG igual a 1.

El efecto sobre el calentamiento global crecerá con el tiempo para aquellos gases con tiempo de vida superior a la del CO₂. En cambio, aquellos gases que aun provocando mucho más calentamiento que el CO₂ desaparecen de la atmósfera más rápidamente que éste, disminuirán su efecto sobre el calentamiento global con el intervalo de tiempo considerado. Por ejemplo, para el CH₄, el PCG a 20 años es de 72 y el PCG a 100 años es de 25, lo que significa que si la misma masa de CH₄ y de CO₂ se introducen en la atmósfera, el CH₄ producirá efectos equivalentes a la de una masa 72 veces mayor de CO₂ durante los primeros 20 años y 25 veces mayor de CO₂ durante los 100 años. Por recomendación del Panel intergubernamental de Cambio Climático (IPCC) se suelen adoptar valores de PCG de 25 y 298 para el CH₄ y el N₂O, respectivamente (PCG en 100 años) (Forster et al., 2007).

El CO₂ constituye el primer GEI en importancia después del vapor de agua. La concentración media actual de CO₂ en la atmósfera está en continuo crecimiento y se acerca a 400 ppm (Denman et al., 2007). Su principal fuente es la quema de combustibles fósiles; ésta explica más del 75 % de las emisiones de CO₂ de origen antrópico (con una pequeña contribución de los procesos de fabricación del cemento) (Denman et al., 2007). Por otro lado, los cambios en el uso del suelo, principalmente por deforestación, pueden generar pérdidas del reservorio constituido por la biomasa a favor del reservorio atmosférico, o viceversa (Van der Werf et al., 2009).

El CH₄ se encuentra actualmente en la atmósfera en bajas concentraciones que presentan cierta variabilidad espacio - temporal alrededor de un valor medio cercano a 1,75 ppm (Wuebbles y Hayhoe, 2002). Si bien constituye un componente minoritario de la atmósfera, es el segundo GEI en importancia debido a su alta capacidad de absorción de radiación IR. Proviene principalmente de procesos de degradación anaerobia de materia orgánica (la descripción de fuentes y sumideros de CH₄ se presenta en la sección 1.1.1).

Finalmente, entre los GEIs principales también se considera al N₂O. Este gas se libera en una etapa intermedia de los procesos microbianos de nitrificación del amonio (oxidación) y desnitrificación de nitratos (reducción) que se producen tanto en suelos como en océanos (Smith et al., 2003). Su concentración media global a nivel de superficie fue de 319 ppb en 2005 (Forster et al., 2007), siendo las actividades agropecuarias las responsables de la mayor

parte de la emisión de este gas (6,3 Tg N/año) (Ehhalt et al., 2001). Estas emisiones dependen de la extensión y tipo de cultivo y del uso de fertilizantes que aumentan la disponibilidad de nitrógeno (N) en el suelo (Buchkina et al., 2010).

1.1.1. Fuentes y sumideros de metano

La concentración atmosférica de CH₄ es regulada por el balance entre emisiones y secuestros directos hacia y desde la atmósfera, junto a su destrucción química en la atmósfera misma. En la tabla 1.1 se enumeran las principales fuentes y sumideros del CH₄ atmosférico. Por lo general, los flujos reportados se obtienen extrapolando a gran escala datos provenientes de mediciones locales, aunque realizadas en muchos lugares de la Tierra, razón por la que todas las cifras están afectadas por notables incertezas.

Las fuentes pueden clasificarse en antropogénicas o naturales de acuerdo a su origen. Es claramente distinguible en la tabla 1.1 la gran incidencia de procesos en los que el hombre interviene (cultivos de arroz por anegamiento, rellenos sanitarios, minería de carbón, mantener rodeos de herbívoros domésticos). Las emisiones de CH₄ provenientes de actividades antropogénicas (264 – 428 Tg/año) duplican en conjunto a las emisiones desde fuentes naturales (145 – 260 Tg/año).

Con la calificación “biogénica” (tercer columna de la tabla 1.1) se expresa que la emisión o el secuestro de CH₄ es debida a la acción directa de microorganismos. El CH₄ liberado a la atmósfera se origina principalmente a partir de procesos de degradación de materia orgánica en ambientes anóxicos mediante la actividad de microorganismos metanogénicos (Hernández, 2010) (un mayor detalle de este punto, se puede encontrar en la sección 1.2). Estas bacterias se encuentran en ambientes muy diversos como humedales, plantaciones de arroz, rellenos sanitarios, tracto gastrointestinal de animales e insectos, sedimentos marinos, entre otros (Stams y Plugge, 2010).

Tanto en los arrozales como en los rellenos sanitarios, las emisiones de CH₄ son el resultado de la presencia de bacterias metanogénicas. En los arrozales, donde los suelos permanecen inundados por un largo período, se genera un medio anaeróbico en el cual los compuestos orgánicos son fermentados a acetato, hidrógeno (H₂), CO₂ o CH₄, favoreciendo la emisión de CH₄ (Neue, 1993), siendo el flujo global de CH₄ hacia la atmósfera de 31 a 112 Tg/año. En el caso de los rellenos sanitarios o basurales, las condiciones propicias para la producción de CH₄ son el resultado de la combinación de diversos factores como la humedad

del medio, la presencia de material orgánico y la compactación de los residuos que generan un ambiente anóxico (Mønster et al., 2015).

Fuentes / Sumideros	Emisión de CH ₄ (Tg/año)	Naturaleza
Fuentes antropogénicas	264 - 428	
Minería de carbón	30 - 48	
Escapes de gas (industria de gas y petróleo)	52 - 68	
Rellenos sanitarios y basurales	35 - 69	Biogénica
Rumiantes	76 - 92	Biogénica
Arrozales	31 - 112	Biogénica
Quema de biomasa	14 - 88	
Fuentes naturales	145 - 260	
Humedales	100 - 231	Biogénica
Termitas	20 - 29	Biogénica
Océanos	4 - 15	Biogénica
Hidratos	4 - 5	
Fuentes geológicas	4 - 14	
Animales salvajes	15	Biogénica
Incendios forestales	2 - 5	
Sumideros	492 - 581	
Oxidación en la tropósfera (OH [·])	428 - 511	
Oxidación en la estratósfera	30 - 45	
Oxidación en suelos	26 - 34	Biogénica

Tabla 1.1. Fuentes y sumideros de metano (CH₄) (Denman et al., 2007)

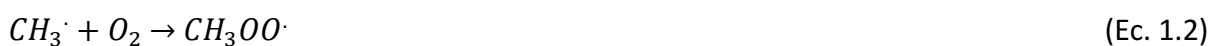
Las principales fuentes naturales de CH₄ son los humedales (este término incluye un diverso conjunto de cuerpos de agua y suelos inundados –lagos, lagunas, mallines, esteros, etc.). Su emisión global se estima entre 100 y 231 Tg/año (Denman et al., 2007). La gran incertidumbre se debe a que existe una amplia variedad de humedales sometidos a distintos regímenes meteorológicos, con importantes variaciones de sus extensiones. Estas variaciones promueven cambios en los parámetros fisicoquímicos del ambiente y, por lo tanto en los flujos de CH₄ en la interfaz superficie - atmósfera (ISA), refiriéndonos con superficie a la superficie del agua o de los sedimentos (Segers, 1998).

Tanto en los rumiantes, en los animales salvajes como en las termitas, la producción de CH₄ ocurre en los sistemas digestivos de estos seres vivos, como consecuencia de la

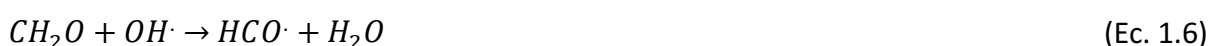
digestión de celulosa y otros polisacáridos a azúcares simples, con la asistencia de bacterias (fermentación entérica) (Jamali et al., 2011; Moss et al., 2000).

En el resto de las fuentes, y a diferencia de los procesos de emisión de CH₄ de naturaleza biogénica, las emisiones de CH₄ se deben a otras causas. En los incendios forestales y en la quema de biomasa, la emisión de CH₄ es resultado de la combustión incompleta de materia orgánica (Levine, 2010). En la minería de carbón y en la industria del petróleo y gas natural, el CH₄ es liberado principalmente durante las actividades de producción y de transporte (Heede y Oreskes, 2016). En las fuentes geológicas, el CH₄ proviene de zonas profundas de la Tierra donde se acumula como producto de la degradación térmica y el aplastamiento de material orgánico debido a las altas presiones y temperaturas (Houweling, 2000).

En cuanto a los sumideros de CH₄, la mayor eliminación (entre 428 y 511 Tg/año) se produce en la tropósfera por reacciones de oxidación con el radical OH· (Ec. 1.1) (Houweling, 2000). El formaldehído representa el primer producto estable obtenido (CH₂O) (Ec. 1.4), de acuerdo a las siguientes reacciones:



El mecanismo no está completo aún, ya que el CH₂O es una molécula reactiva en la atmósfera y, al cabo de unos días, se descompone fotoquímicamente por absorción de radiación UV-A dando lugar a la rotura del enlace C-H con la consiguiente formación de dos radicales (Ec. 1.5). Algunas pocas moléculas de CH₂O reaccionan con el radical OH· (Ec.1.6).



El radical HCO· reacciona con una molécula de O₂ (Ec.1.7) para finalmente transformarse en CO₂, que contiene a su átomo de carbono en su máximo estado de oxidación, siendo el producto final de la vía de oxidación del CH₄ (Ec.1.9).



Una parte relativamente pequeña del CH₄ ingresa en la estratósfera, donde también ocurren estos procesos junto a reacciones del CH₄ con iones de cloro (por ejemplo, provenientes de CFCs) (Ec.1.10) y átomos de oxígeno (Ec.1.11) (Ehhalt et al, 2001). Estas reacciones representan en total una pérdida de CH₄ entre 30 y 45 Tg/año.



En el ambiente terrestre, la eliminación de CH₄ está dada por la presencia en los suelos de bacterias metanotróficas que oxidan el CH₄ a CO₂ (un mayor detalle sobre la oxidación de CH₄ en suelos, sedimentos y agua se presenta en la Sección 1.2.1) En general, en suelos no saturados de agua los flujos de CH₄ son negativos, resultando en un secuestro global promedio entre 26 y 34 Tg/año (Curry, 2007; Dutaur y Verchot, 2007) y cuya actividad está condicionada a la presencia de O₂, entre otros factores (Le Mer y Roger, 2001).

1.2. Flujos de metano en humedales

La emisión de CH₄ desde humedales es resultado del balance entre la producción (metanogénesis) y el consumo (metanotrofia) y de los diferentes mecanismos de transporte del gas desde los sedimentos hacia la atmósfera.

1.2.1. Producción y consumo de metano: metanogénesis y metanotrofia

La producción de CH₄ en humedales es resultado de procesos de degradación de materia orgánica mediados por la actividad de microorganismos metanogénicos, proceso conocido como metanogénesis. Dado que estos microorganismos son estrictamente anaeróbicos, la producción de CH₄ generalmente ocurre en columnas de agua anóxicas o en los sedimentos de un cuerpo de agua, bajo condiciones extremadamente reductoras. Los

requerimientos para que se generen dichas condiciones son: 1) ausencia de O₂, 2) presencia de materia orgánica degradable y 3) actividad de microorganismos anaeróbicos (Hernández, 2010).

Cuando un suelo es sumergido en agua, tal como es el caso de los sedimentos de un lago o laguna, el intercambio de gases entre el sólido y el aire es reducido drásticamente. En general, en la columna de agua al igual que en la capa superficial del sedimento (generalmente de unos pocos milímetros de espesor), la concentración de O₂ puede ser alta. Sin embargo, por debajo de esta capa su concentración cae abruptamente a cero (Ponnamperuma, 1972), siendo los sedimentos saturados de los humedales a menudo anóxicos, debido a que el oxígeno difunde mucho más lentamente a través del agua que del aire, y al consumo por microorganismos. Estas condiciones generan gradientes de oxidación-reducción que influyen fuertemente en el destino y las transformaciones de la materia orgánica.

La oxidación de la materia orgánica en un suelo sumergido ocurre de manera aproximada siguiendo una secuencia predicha por la termodinámica (Sigg, 2000). Esta secuencia se puede observar en la tabla 1.2, en la cual se muestran los principales oxidantes de la materia orgánica para cada valor medio de potencial redox (Eh).

Aceptor de electrones	Proceso	Reacción de reducción	Eh (V)
O ₂	Respiración aeróbica	O ₂ + 4H ⁺ → 2H ₂ O	+0,812
NO ₃ ⁻	Desnitrificación	2NO ₃ ⁻ + 6H ⁺ + 6e ⁻ → N ₂ + 3H ₂ O	+0,747
Mn ⁴⁺	Reducción de Mn(IV)	MnO ₂ + 4H ⁺ + 2e ⁻ → Mn ²⁺ + 2H ₂ O	+0,526
Fe ³⁺	Reducción de Fe(III)	Fe(OH) ₃ + 3H ⁺ + e ⁻ → Fe ²⁺ + 3H ₂ O	-0,047
SO ₄ ²⁻	Reducción de SO ₄ ²⁻	SO ₄ ²⁻ + 10H ⁺ + 8e ⁻ → H ₂ S + 4H ₂ O	-0,221
CO ₂	Metanogénesis	CO ₂ + 8H ⁺ + 8e ⁻ → CH ₄ + 2H ₂ O	-0,244

Tabla 1.2. Secuencia de reacciones de reducción catalizadas por microorganismos en la degradación de materia orgánica (Schlesinger y Bernhardt, 2013)

El O₂ es el principal oxidante de la materia orgánica. Una vez que el O₂ presente en el agua o en el sedimento es totalmente consumido, quedando el sólido sumergido prácticamente desprovisto de oxígeno molecular, microorganismos facultativos y anaerobios obligados utilizan nitratos (NO₃⁻), Mn(IV), Fe(III), sulfatos (SO₄²⁻), CO₂, N₂ y eventualmente iones de H⁺, como aceptores de electrones en su respiración (Sigg, 2000).

La metanogénesis se lleva a cabo cuando las concentraciones de SO_4^{2-} y NO_3^- son bajas requiriendo potenciales redox por debajo de -200 mV (Le Mer y Roger, 2001). Constituye la última fase del proceso de degradación anaerobia de materia orgánica y es precedida por la hidrólisis y la acidogénesis (Stams y Plugge, 2010). En la hidrólisis, la materia orgánica compleja (de alto peso molecular) se degrada en compuestos más sencillos (de cadena más corta). En la acidogénesis, tales compuestos son convertidos principalmente en ácidos grasos (acético, propanoico, butírico, láctico, succínico), hidrógeno, anhídrido carbónico, etanol.

Tanto la hidrólisis como la acidogénesis son mediadas por microorganismos facultativos, mientras que en la metanogénesis, el CH_4 es producto del metabolismo de diversos microorganismos (metanogénicos), archaeas estrictamente anaerobias. En esta fase, los sustratos como formiato (HCOO^-), monóxido de carbono (CO), piruvato (CH_3COOCOH), metanol (CH_3OH), acetato (CH_3COO^-), CO_2 y otros compuestos que tengan solo un átomo de carbono son convertidos directamente a CH_4 o a CO_2 . Otros compuestos como ácidos grasos con más de dos átomos de carbono, alcoholes con más de un átomo de carbono, compuestos aromáticos, son degradados por un segundo grupo de bacterias, las acetogénicas. Estas bacterias convierten sus sustratos en acetato, H_2 y CO_2 , compuestos que serán utilizados sucesivamente en la metanogénesis.

La reacción de metanogénesis que se muestra en la tabla 1.2 es una forma simplificada de representar este proceso (reacción global). A continuación se presentan las principales reacciones, clasificadas de acuerdo a los sustratos utilizados: del tipo CO_2 (Ec.1.12, Ec.1.13, Ec.1.14), con grupo metilo (Ec.1.15, Ec.1.15, Ec.1.17) y con acetato (Ec.1.18).

a) Sustratos del tipo CO_2



b) Sustratos con grupo metilo





c) Sustrato acetato



En la mayoría de los humedales naturales con pH neutro, la metanogénesis a partir de acetato constituye la principal vía de producción de CH_4 , seguida de la reducción del CO_2 con H_2 (Torres-Alvarado et al., 2005).

Los factores que influyen sobre la producción de CH_4 pueden dividirse en dos grandes grupos: aquellos que afectan la disponibilidad de los sustratos en las fases de hidrólisis y acidogénesis y, aquellos que inhiben directamente la actividad de los microorganismos metanogénicos (Borrel et al., 2011). En este sentido, las tasas de la metanogénesis dependen de la disponibilidad de sustratos provenientes de los procesos de fermentación que, a su vez, son el resultado de las tasas de fermentación y del contenido de material orgánico (Valentine et al., 1994). Por otro lado, factores como la temperatura, el pH y el potencial redox del ambiente, entre otros, influyen directamente sobre la actividad de los microorganismos metanogénicos (Valentine et al., 1994). La dependencia de la producción de CH_4 con la temperatura es también un reflejo del impacto de esta variable sobre los procesos microbianos implicados en la producción de sustratos (Torres - Alvarado et al., 2005).

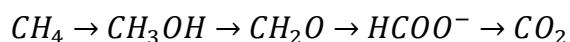
La emisión de CH_4 a la atmósfera en los humedales no sólo depende de su producción, sino también de su consumo u oxidación (Segers, 1998). Tanto en la columna de agua como en los sedimentos existen microorganismos que oxidan entre el 30 y el 99 % del CH_4 producido a CO_2 (metanotrofia) (Bastviken et al., 2008) y que, por lo tanto, juegan un rol fundamental en la regulación de las emisiones de CH_4 .

La metanotrofia ocurre en presencia moderada de O_2 (oxidación aerobia) (Schubert et al., 2010) y en ausencia de O_2 (oxidación anaerobia) (Hinrichs y Boetius, 2003; Valentine, 2002).

La oxidación aerobia de CH_4 es llevada a cabo por bacterias metanotróficas y por bacterias nitrificantes. El CH_4 es oxidado usando O_2 como aceptor de electrones, de acuerdo a la Ec.1.19.



El metanol, formaldehído y formiato constituyen productos intermedios de la reacción (Borrel et al., 2011), de acuerdo a la siguiente secuencia:



Las tasas más altas de consumo aeróbico de CH_4 ocurren en la interfase óxica/anóxica de un cuerpo de agua, donde los flujos de CH_4 y O_2 son opuestos (Borrel et al., 2011). Particularmente, existe una alta oxidación de CH_4 en las raíces y en la región de los rizomas en las plantas, donde hay O_2 disponible procedente de la atmósfera que se transporta desde las hojas a las raíces. Como consecuencia de ello, la oxidación aeróbica de CH_4 es fuertemente influenciada por cambios en la actividad de las plantas debido al predominio de un estado de reposo en otoño frente a un nuevo crecimiento en primavera, lo cual modifica el área superficial disponible para la colonización de las bacterias metanotróficas (Torres – Alvarado et al., 2005).

La oxidación anaerobia se realiza principalmente en los humedales con agua salobre por varios grupos de Archaea, en la zona de transición de reducción de SO_4^{2-} y metanogénesis (profundidad en el sedimento donde la reducción de SO_4^{2-} da paso a la metanogénesis) (Torres-Alvarado et al., 2005), de acuerdo a la siguiente reacción:



La eficiencia de la metanotrofia depende fuertemente de los mecanismos de transporte del CH_4 en el cuerpo de agua, tal como se muestra en la Figura 1.1. Los principales mecanismos de transporte a través de la columna de agua en la interfaz agua – atmósfera y/o sedimento – atmósfera son: la ebullición (burbujas), la difusión y la difusión pasiva a través de las plantas (Bastviken et al., 2004). La difusión es el mecanismo más susceptible de oxidación biológica del CH_4 (Borrel et al., 2011). A estos tres mecanismos nos referiremos en la siguiente sección.

Finalmente, la emisión de CH_4 a la atmósfera es el resultado del balance entre la metanogénesis y la metanotrofia. Ambos procesos dependen fuertemente de los

parámetros fisicoquímicos del ambiente (Segers, 1998), que regulan la actividad de los microorganismos (Borrel et al., 2011). Cuando prevalece el proceso metanogénico hay una emisión neta de CH_4 a la atmósfera (flujo positivo). Por el contrario, cuando prevalece el proceso metanotrófico, hay un secuestro del CH_4 atmosférico por parte del humedal (flujo negativo).

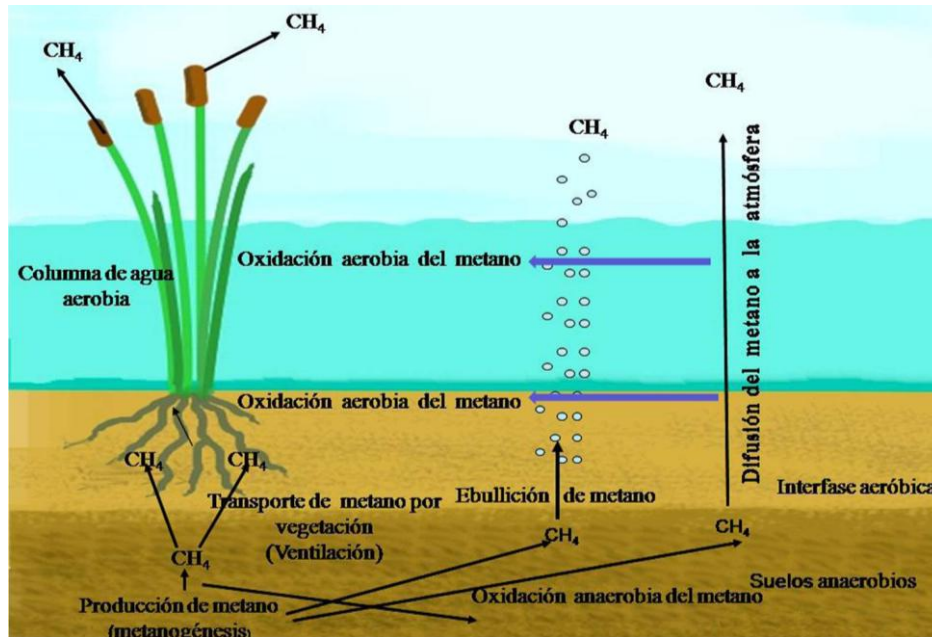


Figura 1.1. Esquema simplificado de la producción, oxidación y transporte a la atmósfera de CH_4 en los humedales (Hernández, 2010).

1.2.2. Mecanismos de emisión de metano

Tal como se mostró en la figura 1.1, el CH_4 formado en suelos inundados o sedimentos bajo cuerpos de agua puede migrar hacia la superficie y ser emitido a la atmósfera mediante los tres mecanismos que se detallan a continuación: 1) Ebullición o burbujas, 2) Difusión y 3) Ventilación.

La **ebullición o burbujas** consiste en un flujo directo de CH_4 desde el sedimento a la atmósfera, con limitado impacto de la oxidación sobre el CH_4 a lo largo de la columna de agua (Borrel et al., 2011). Este flujo está relacionado principalmente con la tasa de producción neta de CH_4 en los sedimentos (tasa bruta de producción de CH_4 en los sedimentos menos el potencial de oxidación de CH_4) y de la presión hidrostática que tiene que ser superada por las burbujas para migrar desde el sedimento.

La **difusión** a través del agua es resultado del gradiente de concentraciones de CH₄ entre el fondo de la laguna y la superficie (máximas en el fondo y mínimas en la superficie) y entre el agua y la atmósfera (Bastviken et al., 2004). Como resultado del transporte difusivo desde el sedimento, el CH₄ ingresa a la columna de agua. En este mecanismo, una fracción significativa de CH₄ se pierde por oxidación en la columna de agua. El CH₄ que escapa de la oxidación y alcanza la zona de mezcla de la columna de agua se emitirá por flujo difusivo en función de la tasa de intercambio entre el aire y el agua.

La **ventilación** se refiere a la difusión pasiva de CH₄ a través de las plantas (Marinho et al., 2015). El transporte de CH₄ a través de las plantas es por medio de la aerénquima que son espacios vacíos que las hidrófitas poseen para transportar O₂ de las hojas a la raíz, que también pueden funcionar como vía de escape para el CH₄.

La contribución relativa de cada uno de los mecanismos de transporte a los flujos netos de CH₄ desde la laguna dependerá de las características tanto morfológicas de la laguna como fisicoquímicas del agua y de los sedimentos (Bastviken et al., 2004; Grinham et al., 2011).

La emisión de CH₄ por ebullición ha sido positivamente correlacionada con la temperatura del sedimento y el contenido de carbono orgánico e inversamente correlacionada con la profundidad del lago (Zhu et al., 2016). Las burbujas de CH₄ en sedimentos bajo una columna de agua de poca profundidad tendrán menos presión hidrostática que superar previo a su liberación a la atmósfera; sin embargo, los cambios en la presión del aire tendrán un impacto proporcionalmente mayor en los sedimentos más superficiales (Bastviken et al., 2004). Una presión atmosférica baja en el entorno puede facilitar una mayor ebullición de CH₄ (Zhu et al., 2016).

La ebullición parece ser la principal ruta de emisión de CH₄ desde los sedimentos hacia la atmósfera en muchos lagos (Bastviken et al., 2004), pero no en todos. En algunos lagos del mundo, la difusión es el mecanismo predominante de emisión de CH₄ (Miller y Oremland, 1988; Smith y Lewis, 1992; Marinho et al., 2015). Los resultados reportados en Smith y Lewis (1992) explicaron que un 40 % de la variabilidad de los flujos de CH₄ en la ISA se debe a cambios en las concentraciones superficiales de CH₄ en agua. En general, los cuerpos de agua más profundos y con una baja densidad de hidrófitas están dominados por flujos difusivos de CH₄ (Grinham et al., 2011; Marinho et al., 2015).

La dinámica de la vegetación puede afectar las variaciones espaciales y temporales en las tasas de emisión de CH₄ mediante la regulación de la calidad y cantidad de sustratos

orgánicos disponibles para la metanogénesis durante la descomposición (Gondwe y Masamba, 2014, Marinho et al., 2015). En este sentido, los flujos de CH₄ resultantes del transporte mediado por plantas disminuyen con el aumento del área de la laguna al disminuir la proporción del área cubierta por plantas emergentes (Bastviken et al., 2004). A su vez, la presencia de vegetación acuática en lagunas puede favorecer la oxidación del CH₄ producido en los sedimentos al incrementar los contenidos de O₂ que ingresan desde la atmósfera a la rizósfera (King, 1994).

1.2.3. Técnicas para determinar la emisión de metano

En este trabajo de tesis se reportan resultados de las mediciones de los flujos de CH₄ por difusión por lo que, en esta sección, se describen las principales técnicas que se utilizan a nivel mundial para sus mediciones. Estos flujos pueden estimarse a partir de la medición de: a) la concentración de CH₄ disuelto en agua (modelo de difusión de capa límite) y/o b) la variación de la concentración de CH₄ en la ISA (diferentes tipos de cámaras flotantes).

a. Modelo de difusión de capa límite

El modelo de difusión de capa límite (llamado “thin boundary layer” en la literatura inglesa) establece que la resistencia al transporte de gas a través de la ISA es la difusión molecular. El flujo de gas a través de la ISA es determinado por el gradiente de concentración de gas entre el agua y el aire y la velocidad de transferencia del gas a través de la interfaz (k) (Liss y Slater, 1974). Este método no mide directamente el flujo de CH₄ a través de la ISA, sino que calcula el flujo de este gas a partir de ecuaciones semi – empíricas. La ecuación 1.21 describe el flujo de CH₄ (FM) a través de la ISA.

$$FM = k(MW_s - MWe) \quad (\text{Ec.1.21})$$

donde k es la velocidad de transferencia del gas a través de la ISA, MW_s es la concentración de CH₄ en agua en los primeros 30 cm de profundidad y MWe es la concentración de CH₄ en la superficie del agua en equilibrio con la atmósfera. MWe es calculada por la Ley de Henry, donde la constante de Henry es ajustada con la temperatura superficial del agua (Wiesenburg y Guinasso, 1979).

La diferencia entre MW_s y MW_e nos da una primera noción de si el cuerpo de agua se comporta como fuente o sumidero de CH_4 . Una MW_s menor a MW_e indica la disolución del CH_4 atmosférico en la fase acuosa (sumidero), mientras que una MW_s mayor a MW_e (sobresaturación) sugiere la emisión de CH_4 desde la fase de agua a la atmósfera (fuente) (Bange, 2006).

El valor de k puede determinarse mediante (i) el uso de un gas trazador como el SF_6 o mediante (ii) relaciones empíricas con la velocidad del viento (Matthews et al., 2003):

i) El SF_6 es introducido en el cuerpo de agua donde es biológicamente y químicamente inerte. Con el tiempo, la concentración del SF_6 disuelto disminuye como consecuencia de escapes de este gas hacia la atmósfera. La tasa a la que ocurre la pérdida del gas en el cuerpo de agua permite la estimación del valor de k (Wanninkhof et al., 1985).

(ii) Para la estimación del valor de k existen diversas relaciones empíricas. Una de las más utilizadas es la descrita en Kling et al., 1992, que permite estimar el valor de k a partir del cociente entre el coeficiente de difusión (D_b) en cm^2/s (Ec.1.22) y el espesor de la capa límite (Z_b) en μm (Ec.1.23). D_b y Z_b se calculan a partir de siguientes ecuaciones:

$$D_b = (1,33 + 0,055TW_s) \times 10^{-5} \quad (\text{Ec.1.22})$$

$$Z_b = 10^{(2,56 - 0,133V)} \quad (\text{Ec.1.23})$$

donde TW_s es la temperatura del agua en $^{\circ}C$ medida en los primeros 30 cm de profundidad del cuerpo de agua y V es la velocidad del viento en m/s medida a 10 m de altura. De la Ec.1.22 se ve como V es un factor determinante sobre la estimación del flujo. Este método no es válido para estimar los flujos de CH_4 en casos de bajas o altas velocidades del viento ($<5 m/s$ y $>10 m/s$).

b. Cámaras flotantes

La técnica de cámaras flotantes permite estimar los flujos de CH_4 en el entorno de la ISA a partir de la medición de la variación de la concentración de CH_4 en una cámara abierta en su parte inferior y semihundida, cuya base es la misma superficie del agua. El diseño de las cámaras varía de acuerdo al sistema recolector que se utilice (cámaras estáticas o dinámicas), y al método de medición de la concentración del gas (análisis de laboratorio o en tiempo real) (Lambert y Fréchette, 2005).

La principal diferencia de las cámaras estáticas respecto de las dinámicas se basa en la continuidad del flujo de aire. Mientras que en las primeras no existe intercambio ni flujo de aire con el exterior, las segundas funcionan como sistemas con flujo continuo. Sin embargo, en las cámaras estáticas se puede proporcionar mezcla para homogenizar los gases y asegurar la representatividad de la muestra tomada, mediante el empleo de diferentes dispositivos como bombas de recirculación o ventiladores (Schrier-Uijil et al., 2011; Xing et al., 2005).

La cámara estática o cámara no estacionaria es la metodología más ampliamente utilizada a nivel mundial y es la técnica elegida en este trabajo. Existen varios motivos que justifican su elección, entre los cuales se menciona la posibilidad de medir flujos pequeños, ser de sencillo empleo y de bajo costo. Por lo general, su parte superior consta de una tapa removible a la que se adosa una válvula para la recolección de muestras de aire. Luego de la colocación de la tapa (cerrado de la cámara), la cámara conforma un volumen fijo en el cual las concentraciones de GEIs pueden aumentar o disminuir en función del tiempo, dependiendo si el cuerpo de agua emite o secuestra (consume) el gas bajo estudio. Esto se verifica con la extracción periódica de muestras de aire (al menos tres) durante un breve intervalo que se conoce como tiempo de desarrollo (T_d) y que, por lo general, no debe superar una hora. El diseño de la cámara debe ser tal que las variaciones de concentración del gas bajo estudio sean detectables y, a la vez, permita asumir una tasa de variación constante durante el T_d . Las concentraciones del gas de las muestras se determinan mediante técnicas cromatográficas (análisis de laboratorio).

En las cámaras dinámicas se utilizan sistemas de bombeo (bombas de vacío o de succión) que propician el movimiento e intercambio del aire a través de la cámara. El aire es conducido mediante una cañería hacia un analizador para la determinación de la concentración del gas bajo estudio, y después es devuelto a la cámara. Usualmente en este tipo de cámaras se emplean analizadores en línea que hacen la determinación de la concentración de los gases de interés en tiempo real, permitiendo una medición continua frente a un número limitado de muestras. Generalmente este sistema se utiliza para CO_2 , cuyas concentraciones, relativamente altas, pueden medirse mediante un analizador de gas infrarrojo como NDIR (infrarrojo no dispersivo) o FTIR (infrarrojo por transformada de Fourier) (Lambert y Fréchette, 2005). El flujo del gas se calcula a partir de la diferencia de concentración entre entrada y salida, de la velocidad del flujo, y del área cubierta por la cámara. En Grinham et al., 2011, se utilizó un sensor OMD (optical methane detector) para la

determinación de los flujos de CH₄. Este instrumento opera en el infrarrojo y es capaz de detectar CH₄ atmosférico de hasta 1 ppm, aunque suele utilizarse con curvas de calibración de 2 a 60 ppm. Principalmente, esta metodología se utilizó para detectar flujos por burbujas. La tasa de emisión por este mecanismo fue combinado con las tasas de emisión por difusión mediante mediciones utilizando cámaras estáticas.

1.3. Razones para medir la emisión de metano en humedales

Son muchas las razones que llevan al estudio de las emisiones de CH₄ en lagunas. El desarrollo de esta línea de investigación busca, en principio, comprender los mecanismos principales involucrados en la producción y emisión de este gas, y el cómo factores externos (por ejemplo, condiciones meteorológicas) y las actividades humanas determinan las emisiones de CH₄ desde estos cuerpos de agua. En particular, en el mundo existe una gran diversidad de humedales, siendo las lagunas en Argentina uno de los ambientes más característicos. Estos cuerpos de agua ocupan una superficie importante del territorio del país pudiendo ser sus emisiones de CH₄ significativas respecto de las emisiones globales desde otras fuentes.

1.3.1. Mediciones de flujos de metano en humedales del mundo

A nivel internacional existen numerosos estudios de emisiones de CH₄ en diversos tipos de humedales de diferentes regiones climáticas. Sin embargo, estudios de flujos de CH₄ en otros cuerpos de agua son menos frecuentes. Esto puede apreciarse en la tabla 1.3. en la que se reportan las emisiones de CH₄ más favorables en diversos cuerpos de agua, de acuerdo a la recopilación de datos reportada en Ortiz-Llorente y Alvarez-Cobelas, 2012. Tales autores toman la clasificación de humedales propuesta por Brinson (Brinson, 2011) en la que estuarios, lagos, océanos y ríos no son considerados humedales. El número de estudios reportados (n) en humedales supera ampliamente a los registrados para los demás cuerpos de agua.

Los flujos de CH₄ reportados presentan un amplio intervalo de variación de acuerdo al tipo de cuerpo de agua, con valores desde algunos ng hasta centenares de mg por m² y por hora.

Dato	Emisión CH ₄ más favorable (mg/m ² /h)				
	Estuario	Lago	Océano	Rio	Humedal
Promedio	3,29	18,14	1.45	10,51	13.65
DS	11,04	35,91	9.14	19,7	26.61
Mediana	0,116	5,5	0.001	3.13	5
Máximo	45,97	300	64.87	83.33	288.0
Mínimo	0,002	0,009	1.49E-5	0,008	0.001
n	18	143	51	22	317

Tabla 1.3. Emisiones de CH₄ en diversos cuerpos de agua y humedales (Ortiz Llorente y Alvarez-Cobelas, 2012): parámetros estadísticos – Promedio, DS desvío estándar, mediana, mínimo, máximo y n número de estudios reportados.

Las menores emisiones de CH₄ se registraron en océanos. Los sedimentos en océanos tienden a contener mucho menos material orgánico respecto de los sedimentos en cuerpos de agua de tierras continentales (Valentine, 2002). En particular, los sedimentos con bajo contenido de materia orgánica tienden a no agotar su suministro de oxidantes, y por lo tanto, dan lugar a una menor producción de CH₄. Por otro lado, en las aguas y sedimentos marinos existe una mayor proporción de SO₄⁻² respecto de otros ambientes acuáticos. Si bien los SO₄⁻² no ejercen un efecto inhibitor sobre las bacterias metanogénicas, los microorganismos sulfatorreductores compiten con las poblaciones metanogénicas por los mismos sustratos (acetato e H₂) (Le Mer y Roger, 2001). Aun así, hay evidencias de formación de CH₄ en sedimentos con concentraciones elevadas de SO₄⁻² (5 - 60 mM) y lo suficientemente ricos en carbono orgánico como para que este no sea un sustrato limitante (Holmer y Kristensen, 1994). En el océano, los principales precursores de CH₄ son el metanol, la trimetilamina o la metionina, apenas utilizadas por los microorganismos reductores de SO₄⁻² (por ejemplo, la trimetilamina es producto de la excreción de los animales marinos) (Oremland y Polcin, 1982).

Respecto de estuarios y ríos presentan, en promedio, emisiones de CH₄ intermedias comparadas con los otros cuerpos de agua. Las emisiones de CH₄ en estuarios son el resultado del ingreso de material orgánico externo, por ríos y costas de mares y/o por la producción in situ (Upstill-Goddard et al., 2000). La concentración de CH₄ en agua de ríos es una función compleja de su hidrología, cubierta vegetal, actividad microbiana y tasas de re-aireación (Bakker et al., 2014). Se ha medido una disminución general de la concentración de CH₄ disuelto en las aguas de ríos con el aumento de su caudal (Upstill-Goddard et al.,

2000). Por lo general, es de esperar que las altas tasas de oxigenación de sus aguas, mucho mayores respecto a lagos y humedales, inhiban la actividad de los microorganismos metanogénicos, estrictamente anaerobios.

Las mayores emisiones de CH₄ se registraron en lagos y humedales. En estos ambientes, los tiempos de residencia del agua suelen ser más altos respecto de los otros cuerpos de agua (Shaw et al., 2004). Esto permite que se generen las condiciones reductoras necesarias para la producción de CH₄ por los microorganismos metanogénicos (Hernandez, 2010).

En particular, las emisiones de CH₄ desde lagos son comparables a los flujos de este gas desde humedales (Ortiz-Llorente y Alvarez-Cobelas, 2012). Las emisiones globales de estos ecosistemas se estiman entre 4 y 48 Tg CH₄/año, equivalente al 6 - 16% del total de las emisiones naturales de CH₄ (Bastviken et al., 2004). Recientemente se han llevado a cabo estudios sobre emisiones de CH₄ desde lagos en diferentes regiones climáticas, incluyendo árticas, templadas y tropicales (Deborde et al., 2010; Furlanetto et al., 2012; Juutinen et al., 2009; Marani y Alvalá, 2007; Palma-Silva et al., 2013; Schrier-Uijil et al., 2011; Wagner et al., 2003; Walter et al., 2008; Xing et al., 2005; Zhang et al., 2007; Zhu et al., 2010). Sin embargo, la distribución global de éstos no es homogénea. Países como Estados Unidos, Brasil, Canadá, Finlandia y China reportan el 70 % de estudios de CH₄ en el mundo. En particular, el mayor número se registra en el Hemisferio Norte (Ortiz-Llorente y Alvarez-Cobelas, 2012; Blais et al., 2005; Deborde et al., 2010) probablemente debido a la mayor abundancia de cuerpos de agua y la disponibilidad de la infraestructura necesaria para la realización de las mediciones de CH₄. Por otra parte, son escasos los estudios en el Hemisferio Sur (Boon y Mitchell, 1995; Fonseca et al., 2004) y particularmente en la Argentina, sólo se han reportado resultados de estudios de producción de CH₄ en sedimentos del lago Caviahue, Neuquén (Koschorreck et al., 2008), siendo por lo tanto un aporte significativo los datos generados durante el desarrollo de esta tesis.

Los flujos de CH₄ de lagos de similares latitudes presentan una alta variabilidad, resultado de las diferencias de los contenidos de sustratos orgánicos, presencia y abundancia de hidrófitas, área del lago, salinidad, etc. Esto se refleja en el alto valor de DS reportando en la tabla 1.3. Los procesos microbianos que afectan la producción y emisión de CH₄ son regulados por muchos factores ambientales y fisicoquímicos como la temperatura del agua y del sedimento, la disponibilidad de oxígeno, el pH, la materia orgánica, la profundidad del lago, entre otros (Borrel et al., 2011; Segers, 1998; Sela-Adler et al., 2015).

Generalmente, los flujos de CH₄ desde lagos tienen un pronunciado patrón estacional y las máximas emisiones coinciden con los períodos de mayores temperaturas, resultado de la fuerte influencia de la temperatura del ambiente sobre la actividad de los microorganismos metanogénicos (Le Mer y Roger, 2001). Por otro lado, las variaciones temporales de estos flujos están relacionadas con otros factores climáticos como las precipitaciones, eventos de sequía, etc., que promueven cambios en la morfología y fisicoquímica del cuerpo de agua (Vincent, 2010). Como consecuencia de ello, muchos estudios muestran que los flujos de CH₄ desde lagos presentan ciclos anuales y no regulares (Duan et al., 2005; Deborde et al., 2010; Palma-Silva et al., 2013) que son, sin embargo, en gran medida afectados por variaciones interanuales (Chen et al., 2013; Kankaala et al., 2004; Li et al., 2015; Ringeval et al., 2010).

1.3.2. Humedales en Argentina y lagunas Pampeanas

La gran extensión de la República Argentina y su variación latitudinal y altitudinal determinan la existencia de una gran diversidad y riqueza de humedales, tal es el caso de las costas marinas, estuarios, lagos andino-patagónicos, lagunas pampeanas, bañados y esteros, ríos de llanura y lagos salinos de altura.

Desde el año 1992, Argentina es integrante del Convenio de Ramsar cuya finalidad es contribuir a la conservación de los humedales (Secretaría de la Convención de Ramsar, 2013). Los Sitios Ramsar de Argentina suman un total de 5.382.281 has, entre ellos los Esteros de Iberá (Corrientes), la Península de Valdés (Chubut), la Laguna de los Pozuelos (Jujuy), el humedal Laguna Melincué (Santa Fe) y la Bahía de Samborombón (Buenos Aires). Esta superficie representa un 0,011% de la superficie terrestre y un 9,0 % de la superficie total del territorio argentino cubierta por humedales (Kandus et al., 2008).

En la región Pampeana (centro - este de la República Argentina) existe un gran número de cuerpos de agua someros, permanentes o temporales, de variada extensión denominados “lagunas” (shallow lake en la literatura inglesa). Estas lagunas cubren una superficie de alrededor de 100.000 Km² del territorio argentino (Quirós, 2005).

Los aspectos geomorfológicos de las lagunas pampeanas, así como los parámetros fisicoquímicos de un número considerable de lagunas del humedal, han sido intensamente estudiados por investigadores argentinos desde fines del siglo XIX (Bohn et al., 2011; Dangavs, 2005; Díaz y Colasurdo, 2008; Diovisalvi et al., 2010; Quirós et al., 2002; Quirós, 2004; Quirós, 2005; Quirós y Drago, 1999; Sosnovsky y Quirós, 2006). Su distribución,

morfología y tipología se relaciona con el clima, el relieve y la geología del territorio que ocupan. En general, las lagunas pampeanas son poco profundas y ocupan cubetas originadas por procesos fluviales y eólicos de erosión y de deposición (Quirós, 2004). Sus aguas presentan amplitudes térmicas de algo más de 22 ° C, de pH generalmente básico y tiempos de residencia y salinidad altamente variables (Quirós y Drago, 1999; Díaz y Colasurdo, 2008).

Un aspecto notable de la región pampeana es la gran variación de las áreas inundadas entre períodos lluviosos y secos. En una zona de muestreo de poco más de 500.000 Ha, el área ocupada por las lagunas alcanzó el 19 % de la superficie total, aunque en épocas de sequía fue de sólo el 3 % (Dukatz, 2008). Esto se debe a que, en gran parte de la región, el drenaje en la cuenca es endorreico o arreico (Quirós et al., 2002) y, por lo tanto, las lagunas son básicamente el resultado del balance hidrológico entre la precipitación y la evaporación – evapotranspiración (Bohn et al., 2011). A su vez, el humedal se encuentra sometido a un régimen meteorológico que se caracteriza por la alternancia bastante irregular de períodos lluviosos y períodos secos de duración de algunos años (Diovisalvi et al., 2010). Se tiene en consecuencia una alta e irregular sucesión de diferentes condiciones hidrológicas (Quirós et al., 2002). No sólo cambian la extensión y profundidad media y máxima de las lagunas (Dangavs, 2005; Bohn et al., 2011) sino que son notables los cambios de la composición química, la abundancia de materia orgánica, el oxígeno disuelto, la turbidez, entre otros parámetros (Díaz y Colasurdo, 2008; Sosnovsky y Quirós, 2006).

La particular morfología de las lagunas pampeanas y su ubicación en drenajes con suelos ricos en nutrientes son las causas de su estado trófico original y su alta productividad biológica natural (Sosnovsky y Quirós, 2004). En general, son naturalmente eutróficas o hipertróficas (Quirós y Drago, 1999)

El tamaño de los ambientes lagunares bonaerenses se encuentra en un intervalo muy amplio, oscilando sus dimensiones entre 0,01 ha y 15.000 ha (Dangavs, 2005). Las más comunes son las pequeñas lagunas con superficies entre 0,05 y 10 ha, cuyo número aproximado es de 146.000. Las más trascendentes y conocidas son las lagunas mayores a 10 ha, cuyo número alcanza a 10.500. La lista se completa con unas 200.000 microcubetas de áreas entre 0,01 y 0,05 ha y un número indeterminable de charcas < 0,01 ha (100 m²).

Muchas lagunas de la pampa deprimida presentan un borde occidental irregular, mientras que el nororiental presenta una pequeña barranca con una elevación en forma de medialuna conformadas por material eólico. Las lagunas permanentes y temporarias tienen una forma superficial que va de subcircular a elíptica (Quirós, 2004).

1.4. Fundamentación del trabajo

Dentro de la problemática general del Cambio Climático global tiene considerable importancia la emisión y el secuestro de GEIs. Los aumentos de las concentraciones atmosféricas de estos gases desde la Era Industrial son evidentes y su principal causa son las actividades antropogénicas (República Argentina, 2007). La creciente preocupación sobre este incremento y sus impactos ha generado la necesidad de realizar estudios a escala global que permitan definir la magnitud de las fuentes y sumideros de GEIs, tanto naturales como antropogénicos y consiguientemente, establecer mecanismos de mitigación.

1.4.1. Emisiones antropogénicas de metano en Argentina

En su segunda comunicación nacional al IPCC, la República Argentina presentó su inventario nacional de emisiones de GEIs para el año 2000 (República Argentina, 2007). De acuerdo a dicha comunicación, el perfil de las emisiones antropogénicas de GEIs en Argentina se diferencia al de la generalidad de los países industrializados (Gere, 2012). Esto se debe tanto a menores emisiones provenientes de la quema de combustibles fósiles como a la alta participación del sector agrícola - ganadero en las emisiones consideradas. En consecuencia, las emisiones antropogénicas de CH₄ resultan comparables, e incluso mayores a las registradas para el CO₂. En el total de emisiones netas de GEIs, el 35,8 % corresponde al CH₄, seguidas por el CO₂ con el 35,4 %, el N₂O con el 28,3 % y el 0,5 % para el resto de los GEIs.

El 69,7 % de las emisiones totales de CH₄ en Argentina se originan en el sector *agropecuario*, principalmente por fermentación entérica en el ganado vacuno, razón por la que la atención se ha centrado fuertemente en el estudio de estrategias para reducir las emisiones del sector. Se han evaluado las emisiones de CH₄ del ganado vacuno sometidos a diferentes dietas y formas de alimentación (Bárbaro et al., 2008; Gere et al., 2012; Sánchez Chopa et al., 2009; Williams et al., 2010). A su vez, dada la fuerte expansión de la frontera agrícola de las últimas décadas, resulta necesario definir el impacto que estos cambios generan en el balance nacional de GEIs, siendo de particular importancia estudiar los flujos de CH₄ desde suelos por ser los únicos sumideros de CH₄ sobre los cuáles el hombre tiene incidencia y cuya magnitud es sensible a los cambios realizados en sus usos (Priano et al., 2014a, Priano et al., 2014b).

Al sector Agropecuario, le siguen en importancia los sectores *Desechos* y *Energía* en su contribución a las emisiones totales de CH₄ del territorio. Las emisiones de CH₄ desde el sector *Desechos* corresponden al 15,3 % de las emisiones totales de CH₄ en Argentina. Dicho porcentaje contempla las emisiones de CH₄ provenientes de residuos sólidos urbanos y de residuos orgánicos de las aguas residuales domésticas e industriales. En cuanto al sector *Energía*, el 14,3 % de las emisiones totales de CH₄ son originadas mayoritariamente en las actividades relacionadas con la extracción y utilización de gas y petróleo y sus derivados. Particularmente, el gas natural aporta la mitad de la energía primaria consumida en el país, siendo utilizado para la generación de electricidad, para calor domiciliario e industrial y en el transporte (República Argentina, 2007).

Los datos informados en el inventario de GEIs poseen grandes incertidumbres que se deben principalmente al desconocimiento general de los *factores de emisión* propios de las actividades responsables de dichas emisiones. Los factores de emisión son coeficientes que relacionan la cantidad del compuesto químico liberado a la atmósfera con la actividad asociada a dicha emisión. Se expresan generalmente como el peso del contaminante sobre una unidad de medida de la actividad emisora y se calculan como el promedio de un conjunto de datos sobre mediciones de dicha actividad y sus emisiones. Debido a la falta de factores de emisión medidos en Argentina, se utilizan generalmente aquellos sugeridos por el IPCC que mejor se aproximan a la realidad local.

1.4.2. ¿Por qué medir los flujos de metano en fuentes naturales?

Si bien en Argentina, la atención se ha centrado fuertemente en las emisiones de CH₄ debidas a actividades humanas y en particular, al estudio del aumento de las concentraciones atmosféricas y su mitigación en el sector agrícola – ganadero, el conocimiento de los flujos de CH₄ desde fuentes naturales y en particular, el estudio de las emisiones y secuestros en humedales es importante por varias razones.

Los monitoreos a gran escala posibles gracias a la información satelital constituyen una metodología esencial para estimar las concentraciones atmosféricas de CH₄ sobre diferentes escalas (Huarte et al., 2010). Sin embargo, con esta técnica, no es posible estimar el aporte diferenciado de cada una de las fuentes que producen aumentos de las concentraciones. Por el momento, sólo medidas de campo pueden proporcionar bases para cuantificar emisiones, debiendo existir un complemento entre las mediciones in situ y los

monitoreos satelitales. El estudio de sistemas naturales con escasa perturbación antrópica permite establecer líneas de base de la concentración de CH₄ y por lo tanto, evaluar tanto los aportes naturales de diferentes sistemas al balance atmosférico, como los cambios que introduce la acción humana sobre ellos. A partir de ello, la contribución natural puede ser descontada de la contribución del total de fuentes, y diferenciada así de la contribución antropogénica, con el fin de obtener factores de emisión propios de cada región o verificar la eficacia de cualquier estrategia de mitigación

Los flujos de CH₄ desde fuentes naturales ejercen una influencia dominante sobre la variabilidad interanual de las concentraciones atmosféricas de CH₄ (Bousquet et al., 2006). En particular, los humedales constituyen la principal fuente natural de CH₄. En el territorio Argentino las emisiones de CH₄ provenientes de humedales cobran mayor importancia debido a la gran extensión que ocupan sobre el territorio (23 % de la superficie de Argentina) (Kandus et al., 2008). En particular, en la región pampeana se han contabilizado centenares de lagunas, tanto permanentes como temporarias, que cubren una superficie de alrededor de 100.000 Km² de la planicie de las pampas (Quirós, 2005). A su vez, la ocurrencia de períodos con altas precipitaciones y los cambios en el uso del suelo en la región Pampeana y, particularmente, en la provincia de Buenos Aires ha dado lugar a que zonas que antes no se inundaban, actualmente estén cubiertas por agua.

Si bien se conocen los aspectos generales de los procesos que influyen sobre el flujo de CH₄ en la superficie de varios tipos de humedales, faltan estudios de los flujos en las superficies de los lagos someros característicos del extenso humedal pampeano (Argentina). En la región pampeana, donde la actividad agrícola - ganadera es altamente predominante, el impacto de las emisiones de CH₄ desde las lagunas podría ser muy significativa comparado con la emisión debida a la ganadería. En lagunas de otras zonas templadas se han medido en determinadas épocas del año flujos de CH₄ comparables e incluso mayores a los registrados para la actividad ganadera (Xing et al., 2005; Duan et al, 2005; Deborde et al, 2010, Lassey, 2007).

Finalmente, no es claro sí, y cómo, las actividades humanas repercuten sobre las fuentes naturales (Bó y Vicari, 2014). Los procesos biológicos que contribuyen fuertemente a la emisión y al secuestro de CH₄ dependen de los parámetros fisicoquímicos del ambiente, que pueden alternativamente favorecer la presencia de bacterias metanotrofas o metanogénicas incluso en el mismo lugar en diversas épocas del año (Borrel et al., 2011).

Por estas razones, el conocimiento de la magnitud de las emisiones de CH_4 por fuentes naturales dentro del territorio argentino y, en particular, la caracterización fisicoquímica de lagunas de la región pampeana, y su eventual correlación con la emisión de CH_4 es sin duda un tema relevante para un futuro control de las emisiones.

1.5. Objetivos de la tesis

1.5.1. Objetivo general

El objetivo principal de los estudios realizados en el marco de esta tesis es aportar datos acerca de los flujos de CH_4 desde una laguna de la provincia de Buenos Aires, y su eventual correlación con los distintos parámetros morfológicos y fisicoquímicos medidos en el cuerpo de agua y las condiciones ambientales del sitio de estudio. De esta manera, se espera contribuir al conocimiento general de las emisiones de CH_4 desde lagunas y de los potenciales efectos de la alternancia de ciclos de sequía - inundación característicos de la Región Pampeana sobre la producción y emisión de CH_4 en la ISA.

1.5.2. Objetivos específicos

En pos de encontrar parámetros de simple medición que permitan estimar el comportamiento de la laguna como fuente o sumidero de CH_4 , y la magnitud relativa de los flujos de CH_4 desde el cuerpo de agua, se proponen los siguientes objetivos específicos:

- Analizar el efecto de las condiciones meteorológicas (precipitaciones y temperaturas del aire) y su variación tanto estacional como interanual sobre los parámetros morfológicos de la laguna y los parámetros fisicoquímicos del agua.
- Estudiar la variación espacial de la profundidad de la laguna y las concentraciones de CH_4 disuelto en el agua sobre el ancho de la laguna con el fin de evaluar la representatividad de los sitios de muestreo elegidos para el monitoreo de las concentraciones de CH_4 en agua y los flujos de CH_4 en la ISA.
- Analizar las variaciones temporales de las emisiones de CH_4 y las concentraciones de CH_4 en aire y en agua, y cómo estas se correlacionan con las diversas condiciones ambientales.

- Evaluar qué parámetros fisicoquímicos del agua modifican la producción y emisión de CH₄ desde la laguna y a partir de ello, proponer aquellos parámetros fisicoquímicos de la laguna, de sencilla medición, que podrían utilizarse para evaluar el estado de la laguna y estimar la emisión de CH₄ en la ISA.
- Analizar la representatividad de las concentraciones de CH₄ atmosférico medidas a partir de recolecciones sistemáticas de muestras de aire integradas en el tiempo, en el interior y periferia de la laguna, respecto de los flujos de CH₄ desde la ISA y del comportamiento general de la laguna como fuente o sumidero de CH₄.
- Evaluar las metodologías utilizadas para el monitoreo de las concentraciones de CH₄ en agua y en aire y flujos de CH₄ en la laguna con el fin de proponer mejoras para su correcta medición.

CAPITULO 2: MATERIALES Y METODOLOGIA EMPLEADA

En este capítulo se presenta la metodología utilizada en este trabajo para la medición de los flujos de CH₄ en la interfaz agua – atmósfera (ISA) y de la concentración de CH₄ en el aire y en el agua de la laguna.

Se detallan las tareas involucradas en las diferentes campañas realizadas: recolección de muestras de aire sobre la superficie de la laguna, realización de cámaras estáticas para la determinación del flujo de CH₄, recolección de muestras de agua en distintas ubicaciones y profundidades. Además, se describen los procedimientos empleados para la determinación de la concentración de CH₄ de las muestras de aire y de agua y la medición de parámetros morfológicos de la laguna y fisicoquímicos del agua in situ y en el laboratorio. Por último, se especifican los procedimientos estadísticos y de análisis de datos aplicados en cada caso.

2.1. Caracterización del sitio de estudio

El sitio de estudio es la Laguna Barrancosa perteneciente al partido de Benito Juárez, provincia de Buenos Aires (37° 20' 8.28" S, 60° 6' 48.2" O) a 245 msnm. Se ubica en una zona de baja población y extensiva actividad agrícola - ganadera, a 40 Km de la ciudad de Benito Juárez y a 20 Km de la localidad de Chillar (Figura 2.1.b). Fue elegida como sitio de estudio por su área intermedia, ubicación bastante central y acceso relativamente simple.

La ciudad de Benito Juárez presenta un clima templado húmedo, con una temperatura media anual de 15,0 °C. Las temperaturas del aire registran una fuerte variación estacional, siendo las temperaturas máxima media de 31 °C y mínima media de 5 °C. El régimen de precipitaciones no es marcadamente estacional sino que presenta importantes variaciones interanuales. La precipitación anual total promedio durante el período 1995 - 2014 fue de 893,1 mm, con una precipitación mensual media de 76,3 mm (Datos suministrados por el Servicio Meteorológico Nacional, estación meteorológica de Benito Juárez). En la sección resultados se presenta un mayor detalle de los parámetros meteorológicos registrados durante el período de estudio.

La laguna Barrancosa pertenece a la cuenca alta del Arroyo Tapalqué (el área de la cuenca es de aproximadamente 1750,5 Km² y su perímetro es de 200,5 Km) (Figura 2.1.a) (Messineo, 2011). Desde el punto de vista hidrológico y de acuerdo a la clasificación

reportada en Shaw et al., 2004, es una laguna de tipo endorreica (seepage lake en la literatura inglesa) (Grosman y Sanzano, 2008a). No presenta aportes de aguas superficiales provenientes de cursos de agua, ni descargas apreciables de efluentes provenientes de actividades antropogénicas.

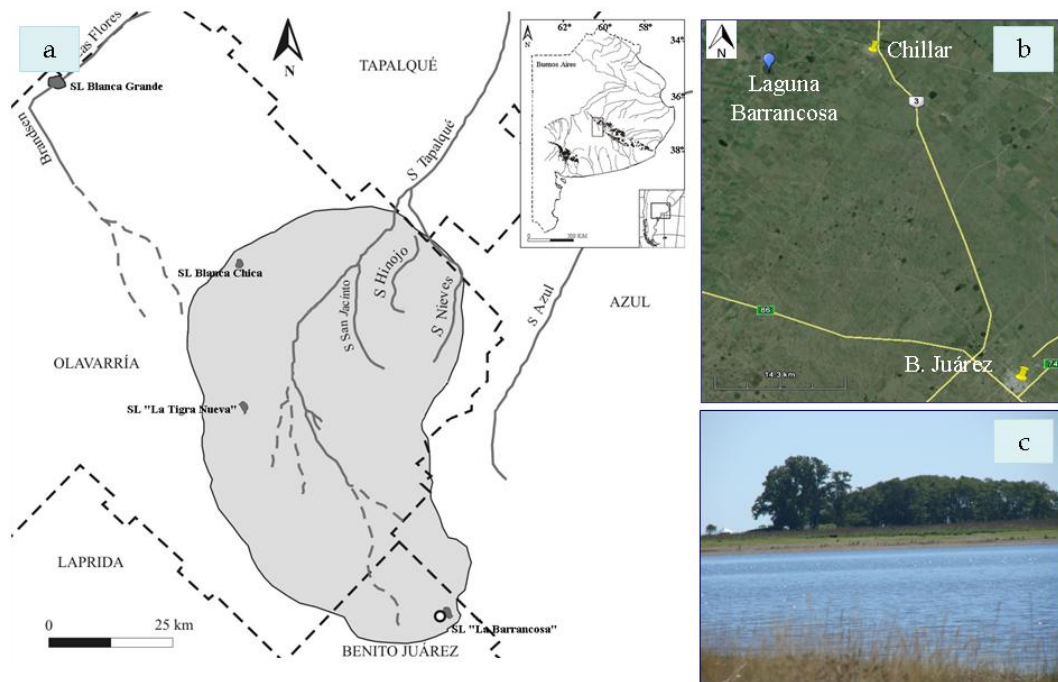


Figura. 2.1. a) Mapa de la cuenca del Arroyo Tapalqué: localización de la laguna Barrancosa y otras lagunas importantes en la cuenca (Messineo, 2011); b) Imagen satelital de la laguna Barrancosa y ciudades periféricas; c) Laguna Barrancosa (Imagen del 15 de marzo de 2012).

Si bien la superficie y la profundidad de la laguna presentan importantes variaciones interanuales, la laguna Barrancosa es de carácter permanente (Toresani et al., 1994). A su vez, dado que el mecanismo de vaciado dominante es la evaporación y/o evapotranspiración, se describe a la laguna como un humedal cerrado (Manzano et al., 2002). Sin embargo, las pérdidas de volumen de agua asociadas a la evapotranspiración son poco significativas debido a la escasa vegetación acuática presente en la laguna.

La superficie media de la laguna a lo largo de varios años fue de aproximadamente $1,9 \text{ km}^2$ (Dukatz, 2008) y su profundidad máxima promedio del orden de 2 m (resultados presentados en esta tesis). Sobre el extremo NO – NE de la laguna, se encuentran barrancas de regular altura con profundidades del agua comparables a las medidas en su área central. De acuerdo a su profundidad, se la define como una laguna somera o de baja profundidad (shallow lake en la literatura inglesa).

Los componentes vegetales predominante son los juncos y las lentejas de agua. En la base de esta vegetación se puede observar abundante cantidad de algas y spirogyras. Este tipo de vegetación presenta su mayor desarrollo sobre zonas bajas, sin embargo la laguna Barrancosa se hace profunda muy rápidamente (Batimetría, Sección 3.1.4), estimándose la región ocupada por vegetación en menos del 5 % del área total de la laguna.

2.2. Desarrollo de campañas de muestreo

Se llevaron a cabo un máximo de 4 campañas por año, de carácter estacional, durante los períodos Noviembre 2007 – Octubre 2008 y Abril 2011 - Marzo 2015. Cada campaña se dividió en dos períodos de 15 días, con muestreos al inicio y fin de cada uno. En cada campaña de 30 días, se realizaron las siguientes actividades:

- a- Recolección de 4 muestras de aire (dos en boyas cerca del centro de la laguna y dos sobre su periferia) para la determinación de la concentración de CH₄ atmosférico (MA). Las recolecciones de muestras se realizaron durante períodos de 15 días, mediante el uso de restrictores de flujo de aire.
- b- Recolección de muestras de agua para la determinación de la concentración de CH₄ disuelto (MW). Se recolectaron muestras de agua en los días 1, 15 y 30 de cada período.
- c- Realización de la técnica de cámara estática para la medición del flujo de CH₄ en la ISA (FM). Se midió el día 15.
- d- Medición in situ de parámetros fisicoquímicos del agua
- e- Recolección de muestras de agua para análisis de laboratorio.
- f- Registro de las condiciones meteorológicas y profundidad de la laguna.

Se realizó una transecta sobre el ancho de la laguna para analizar la variación del MW y definir así, el punto de muestreo. A partir de los resultados obtenidos (Sección 3.1.4, Capítulo 3), los muestreos de agua se limitaron a la región central de la laguna tal como proponen Gondwe y Masamba, 2014 y, en consecuencia, los FM se midieron en esa zona con el fin de evaluar sus variaciones temporales.

En la tabla 2.1, se muestran los parámetros morfológicos, fisicoquímicos y meteorológicos medidos en cada uno de los 49 muestreos realizados. Las tareas de campo comenzaron a fines del año 2007 con el objetivo de comparar las concentraciones

atmosféricas de CH₄ naturales resultado de la emisión en la laguna con las registradas en el sector ganadero (Argüello et al., 2008). En estas campañas sólo se realizaron mediciones de CH₄ en aire y se registraron las precipitaciones y temperaturas del aire y del agua. A partir del año 2011, y a medida que el grupo de trabajo fue progresivamente equipándose, las mediciones fueron más completas. Se realizaron mediciones de parámetros fisicoquímicos del agua con el fin de poder explicar las variaciones estacionales e interanuales de los flujos de CH₄ y de las concentraciones de CH₄ en agua y en aire.

Tabla 2.1. Muestréos en Laguna Barrancosa y parámetros medidos.

Mediciones de metano (CH₄): concentración de CH₄ en aire (MA), concentración de CH₄ disuelto en agua (MW), flujo de CH₄ a través de la ISA (FM). *Parámetros del agua:* grado de acidez o alcalinidad (pH), conductividad eléctrica (CE), oxígeno disuelto (OD), temperatura (TW), profundidad del disco del Secchi (Z), demanda química de oxígeno (DQO). *Otros:* velocidad del viento (V) y nivel del agua de la laguna (NA).

Año	Fecha	Metano (CH ₄)			Parámetros fisicoquímicos del agua						Otros		
		MA	MW	FM	pH	CE	OD	TW	Z	DQO	V	NA	
2007	29/11	√						√					
	15/12	√						√					
2008	03/04	√						√					
	18/04	√						√					
	25/06	√						√					
	10/07	√						√					
	24/09	√						√					
	10/10	√						√					
	20/03	√											
2011	04/04	√	√	√	√	√	√	√	√				
	20/06	√											
	05/07	√	√	√	√	√	√	√					
	11/09	√											
	27/09	√	√	√	√	√		√	√		√	√	
	25/11	√											
	07/12	√	√	√	√	√	√	√			√	√	
	26/02	√											
2012	15/03	√	√	√	√	√		√	√		√	√	
	20/06	√											
	04/07	√	√	√	√	√		√			√	√	
	15/07		√					√			√	√	
	24/09	√	√					√	√		√	√	
	10/10	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	
	20/10	√	√					√	√		√	√	
	03/11	√	√					√	√		√	√	
	20/11	√	√		√	√	√	√	√	√	√	√	
	02/12	√	√					√	√		√	√	
	27/12		√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	
	2013	22/02	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√
		03/03	√	√			√		√	√		√	√
17/03			√			√		√	√		√	√	
24/04		√	√	√	√	√	√	√	√	√		√	
05/05		√	√					√	√		√	√	
19/05			√					√	√			√	
09/06		√	√					√	√			√	
14/07		√	√					√	√			√	
19/08			√					√	√	√	√	√	
22/09		√	√					√	√		√	√	
10/10		√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	
26/11		√	√					√	√			√	
12/12		√	√	√		√	√	√	√	√	√	√	
22/12			√					√	√		√	√	
2014	08/06	√	√		√			√	√	√	√	√	
	22/06	√	√		√			√	√	√	√	√	
	10/07		√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	
	14/11	√	√	√	√	√		√	√	√	√	√	
	11/12	√	√	√		√	√	√	√	√	√	√	
	08/01	√	√	√		√	√	√	√	√	√	√	
2015	01/03	√	√	√		√	√	√		√	√	√	

2.3. Medición de flujo de metano mediante cámara estática flotante

La medición del flujo de CH_4 (FM) a través de la ISA se llevó a cabo mediante la técnica de cámara estática flotante (Lambert y Frechette, 2005). La cámara estática que se utilizó en este trabajo consta de un tramo de un cilindro de PVC de 16 cm de diámetro, abierto en ambos extremos, cuya base es la misma superficie del agua. El volumen de la cámara se determina en cada muestreo a partir de la medición de la altura por encima de la superficie del agua. En general, la altura de la cámara varió entre 10 a 35 cm.

La cámara se cierra en su parte superior con una tapa removible, la cual tiene adosada una válvula que permite la recolección de las muestras de aire. Además, cuenta en su interior con un pequeño ventilador de 12 V y dos pasantes metálicos (Figura. 2.2.c) para su conexión externa con una batería (batería de gel de 12 V y 1,3 A/h) (Figura 2.2.b). Su uso permite asegurar un mezclado homogéneo del aire dentro de la cámara (Schrier-Uijil et al., 2011), sin perturbación apreciable sobre la superficie del agua.

La flotación de la cámara se asegura mediante un anillo de flotadores externos (boyas), mientras que un anillo pesado (estructura de cemento) alrededor del extremo inferior mantiene vertical al eje del cilindro y permite que la cámara esté semihundida (Figura 2.2.a).

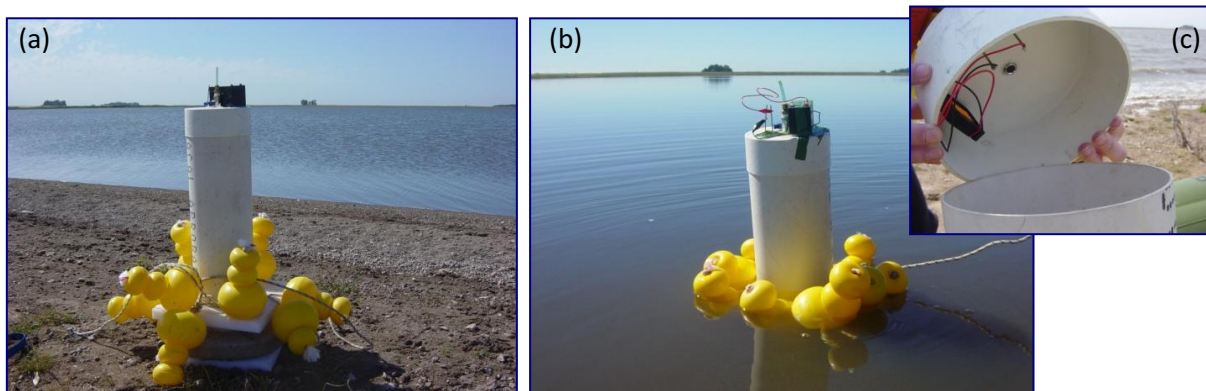


Figura 2.2. Primer diseño de cámara estática flotante: a) Estructura de la cámara estática, b) Cámara estática con conexión del ventilador a batería externa durante su uso en medición en laguna, c) Tapa de la cámara y ventilador en su interior

El espacio que ocupa el equipo para la medición de flujos es importante y por esto, no fue posible incluir otro equipo para obtener réplicas simultáneas de las mediciones de flujo. Consecuentemente, se planteó la necesidad de un nuevo diseño, priorizando la funcionalidad y el fácil traslado.

Una tabla de madera sobre la que se realizaron dos orificios de diámetro igual al diámetro de la cámara permitió realizar, en simultáneo, dos cámaras estáticas. Cada una de las cámaras fue introducida en el orificio de la madera manteniendo así una distancia de 67 cm una de la otra (Figura 2.3). El ajuste de las cámaras se logró mediante el uso de una abrazadera de metal colocada alrededor del tubo de PVC, que permitió asegurar la fijación de las cámaras, y variar su altura de manera conveniente. Por otro lado, la batería para la alimentación de los ventiladores fue colocada en un recipiente hermético adosado a la tabla entre medio de las dos cámaras.

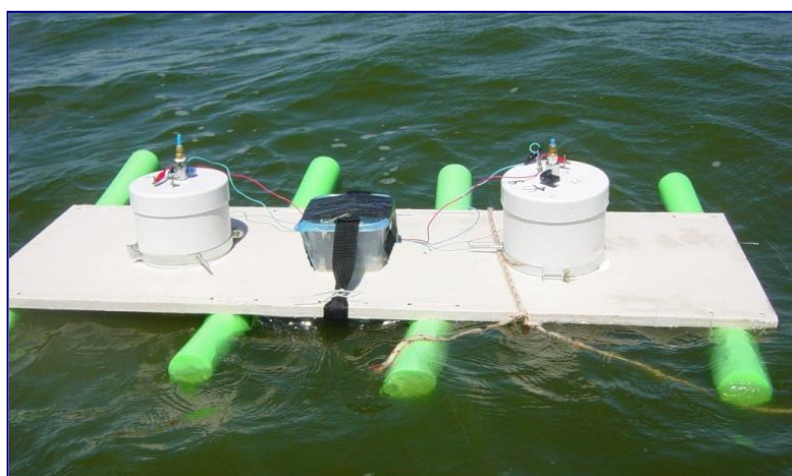


Figura 2.3. Nuevo diseño de cámara estática flotante

La flotación del sistema de cámaras se aseguró mediante la colocación de 4 cilindros de espuma de polietileno (Flota - Flota) de 80 cm de largo y 6,5 cm de diámetro, colocados en sentido transversal al lado de mayor longitud de la madera, alrededor de ambas cámaras.

2.3.1. Protocolo de muestreo

Las mediciones de flujos con cámaras estáticas se llevaron a cabo en simultáneo entre las 10:30 y las 14:30, siguiendo las recomendaciones horarias encontradas en la bibliografía (Schrier-Uijl et al. 2011). Los valores obtenidos para la emisión de CH_4 se consideran representativos de los promedios diarios (Duan et al., 2005).

La extracción de muestras de aire de la cámara estática se realizó desde un bote (Bote inflable Sevylor Fish Hunter HF 360). Fueron descartadas aquellas mediciones en las que el desarrollo de la cámara estática se realizó ingresando a la laguna a pie. Es importante

evitar cualquier perturbación sobre el sedimento durante el desarrollo del muestreo de modo de no romper la estructura del sedimento y favorecer la emisión por burbujas del CH₄ contenido en el mismo.

La extracción de las muestras de aire se realizó mediante recipientes de acero inoxidable de alta estanqueidad y de 0,5 l de volumen (Figura 2.4.a) (Sección 1.1 del anexo 1). Previo a cada campaña, los tubos de acero inoxidable fueron sometidos a un proceso de doble limpieza con nitrógeno gaseoso (N₂) de alta pureza (99,9 %) para asegurar la confiabilidad en los resultados, y vaciados hasta una presión de 0,5 mb mediante el uso de un retículo de vacío (Sección 1.3 del Anexo 1)

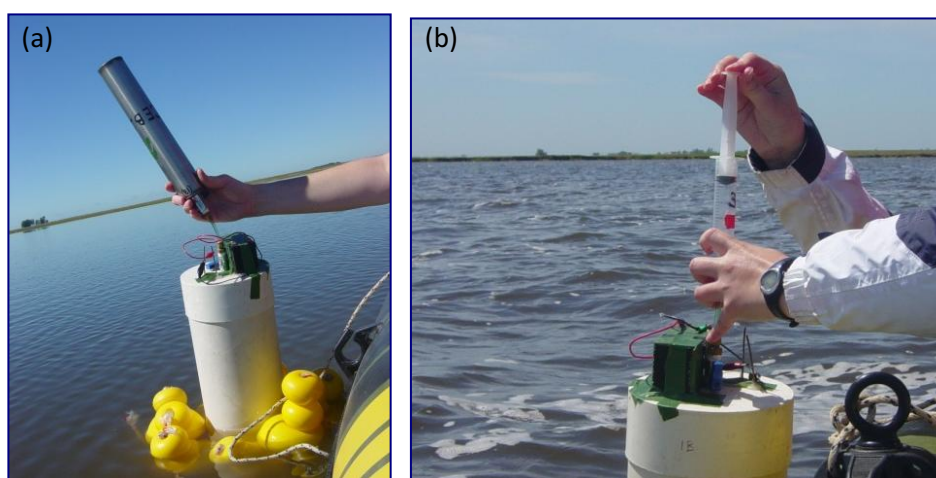


Figura 2.4. Toma de muestras de aire durante la cámara estática: reemplazo de (a) los recipientes de acero inoxidable de 0,5 l por (b) jeringas de polietileno de 25 ml de volumen

A partir de septiembre de 2013, frente a la posibilidad de realizar los análisis cromatográficos entre las 4 a 6 horas posteriores a la obtención de las muestras, los recipientes de acero inoxidable fueron reemplazados por jeringas de polietileno de 25 ml de volumen (Figura 2.4.b). Esto permitió obtener muestras de aire de volumen muy pequeño respecto del volumen de la cámara (menor al 1,5 %). Las jeringas fueron equipadas con válvulas de polietileno de tres vías, y sometidas a un proceso de doble limpieza con N₂ puro previo a cada campaña (Sección 1.3 del Anexo 1).

En general, se recolectaron 4 muestras de aire con intervalos de 20 min durante una hora, a partir de la colocación de la tapa (Lambert y Fréchette, 2005). La primer muestra de aire es colectada inmediatamente luego de colocada la tapa, correspondiente al tiempo cero. Cuando se utilizaron jeringas para la recolección de las muestras de aire, se tomaron muestras por duplicado. A su vez, segundos antes de cada recolección se realizó un

procedimiento de limpieza de la jeringa con el aire interior de la cámara estática (dos insufladas).

Las muestras fueron conservadas en las mismas jeringas cuando los análisis cromatográficos se realizaron inmediatamente después de la campaña y antes de las 48 hs. Para asegurar su estanqueidad, fueron colocadas dentro de un recipiente de plástico rígido que permitió conservarlas a una presión ligeramente mayor a la presión atmosférica para evitar el posible ingreso de aire atmosférico a través del émbolo.

Cuando los análisis debieron postergarse más de 48 hs, las muestras fueron trasvasadas a frascos de vidrios de 12 ml con septum de goma (Exeteiner, Labco s.a), previamente evacuados y limpiados con N₂ de alta pureza. En este caso se conservó un duplicado de cada muestra a una sobrepresión de aproximadamente 0,25 bar, mediante el trasvase de 15 ml de muestra, lo que facilita su extracción en el momento del análisis (Parkin y Venterea, 2010). La estanqueidad de estos recipientes ha sido verificada, lo que constituye un aspecto significativo, dada la necesidad de almacenar las muestras hasta su posterior análisis (Priano, 2014). Finalmente, las muestras de aire fueron analizadas cromatográficamente para la determinación de las concentraciones de CH₄.

2.3.2. Cálculo de flujos de metano

El FM se calcula analizando la variación de la concentración de CH₄ dentro la cámara en función del tiempo. Dicha variación se obtiene a partir de la pendiente de la regresión lineal que mejor ajusta los datos de concentración medidos durante la secuencia de muestras. De esta forma, el FM se estima mediante la siguiente ecuación:

$$FM = \frac{\rho a V}{A} = \rho a h \quad (\text{Ec.2.1})$$

donde ρ es la densidad del aire, a es el valor de la pendiente obtenida del ajuste lineal antes mencionado, V es el volumen de aire dentro de la cámara estática y A es la superficie de la cámara. Simplificando, el flujo se calcula considerando la altura (h) de la cámara (cuerpo de la cámara por encima del agua). Los valores de FM se expresaron en mg/m²/h. Se consideraron válidas aquellas cámaras estáticas con regresiones lineales de las concentraciones de CH₄ en función del tiempo con $R^2 > 0,85$ (Matthews et al. 2003).

El diseño de la cámara estática debe ser tal que las variaciones de concentración del gas bajo estudio sean detectables. Esta técnica tiene un límite de detección (mínimo flujo que genera una acumulación de gas detectable) determinado principalmente por la sensibilidad de la metodología analítica empleada y por el espaciado en las recolecciones de muestras de aire. La mínima diferencia de concentración de CH₄ detectable cromatográficamente (Cromatografo gaseoso del Grupo Físicoquímica Ambiental del IFAS, UNCPBA) es de aproximadamente 0,02 ppm. A partir de ello, y asumiendo una altura de la cámara de 0,15 m y un intervalo de recolección de las muestras de 20 min, el mínimo flujo de CH₄ detectable es de 0,007 mg/m²/h. Para flujos de CH₄ pequeños es posible extender los periodos sucesivos de recolección de muestras o disminuir la altura de la cámara, de manera que se produzca una mayor acumulación del gas en su interior.

2.4. Medición de metano atmosférico

Para la determinación de la concentración de CH₄ atmosférico (MA) en la laguna se realizaron recolecciones de muestras de aire durante dos períodos consecutivos de alrededor de 15 días cada uno sobre cuatro estaciones de muestreo (dos en boyas cerca del centro de la laguna y dos sobre su periferia). La recolección de muestras integradas en el tiempo permite un suavizado intrínseco respecto de fluctuaciones locales y poco significativas sobre tiempos breves. La concentración de CH₄ medida al cabo de los 15 días es aproximadamente igual al promedio real.

La elección de períodos de muestreo largos frente a muestreos diarios es aconsejable para la recolección de muestras en lugares de difícil acceso. La determinación de concentraciones de gases traza promediadas en el tiempo mantiene bajo el número de muestras a analizar, lo que significa una importante reducción de costo y también una importante simplificación logística en experimentos de campo.

2.4.1. Material de muestreo

Para la recolección de las muestras de aire se utilizaron recipientes de acero inoxidable de 0,5 l de volumen, fabricados por una empresa especializada en soldaduras de alta calidad (SOLYDES). Los tubos son de alta estanqueidad (verificada previo al muestreo) conservando por largos períodos el vacío que se efectúa en su interior (Sección 1.1.1, Anexo

1). Esto constituye un aspecto significativo frente a la necesidad de almacenar las muestras hasta que sea factible su análisis.

Se utilizaron dos modelos de recipientes de acero inoxidable que se diferencian por el tipo de válvula utilizada para la recolección de las muestras: (1) conectores rápidos (Quick Conector) SWAGELOK (Figura 2.5.a) y (2) válvulas esférica - CASUCCI (Figura 2.5.b).



Figura 2.5. Tubo de acero inoxidable y restrictor de ingreso de aire. Tubos de acero inoxidable con válvulas a) Quick Conector Swagelok y b) esférica - Casucci

Para la obtención de las muestras atmosféricas pueden utilizarse ambas válvulas tomando las precauciones pertinentes a cada caso: análisis de la estanqueidad, conexión de los restrictores de ingreso, verificación del buen funcionamiento de las válvulas, etc. (un mayor detalle sobre la elección del tipo de válvula a utilizar en los muestreos se presenta en la sección 1.1.2, Anexo 1).

Previo a cada muestreo, los tubos de acero inoxidable fueron sometidos a un proceso de doble limpieza con N_2 de alta pureza y vaciados hasta una presión de 0,5 mb.

Los recipientes de muestreo fueron dotados de restrictores de ingreso de aire (RI) que permiten la recolección de muestras acumuladas durante un periodo de tiempo fijado a priori (Gere y Gratton, 2010). La idea básica de los RI desarrollados se funda en apretar una bolilla de acero de 8 mm de diámetro contra los bordes de un orificio cilíndrico en una pieza de bronce mediante un tapón roscado del mismo material (Figura 2.6.a). Un mayor detalle sobre el armado y calibración de los RI se presenta en la Sección 1.2 del Anexo 1.

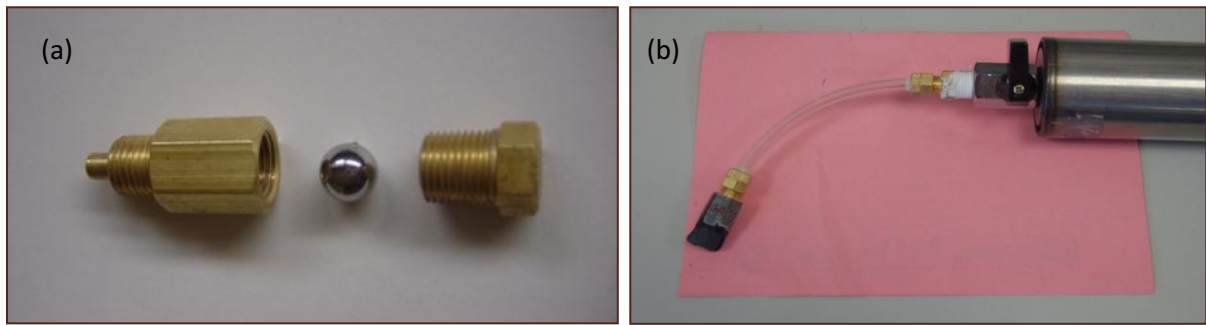


Figura 2.6. a) Piezas de los restrictores de ingreso de aire, b) Conexión de restrictor al recipiente de acero inoxidable, mediante manguera y rosca de bronce.

Para su uso en campo, es necesario proteger a los RI con un doble filtro: primero una capa interior de cinta hipoalergénica y luego una capa externa de tejido permeable hidrofóbica (Figura 2.6.b). Ambas capas permiten el paso del aire, pero protegen a los restrictores de sufrir daños por su uso en campo y exposición a factores climáticos (humedad, precipitaciones, vientos). En particular, los aerosoles de tamaño medio a grande arrastrados por el flujo de aire pueden obstruir los canales micrométricos que conducen el flujo. Además, el agua puede oxidar la bolilla de acero originando depósitos que pueden generar obstrucciones.

Los RI fueron calibrados para recolectar muestras de aire en períodos de 15 días. Durante el período de recolección, la presión de llenado de los recipientes varía desde un valor inicial menor a 0,5 mb (presión inicial de vaciado de los recipientes) hasta unos 500 mb. A medida que la diferencia de presión $p(t)$ disminuye, la tasa de flujo a través del RI disminuye, por lo que la relación de llenado de los recipientes puede representarse de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\frac{p(t)}{p_0} = 1 - e^{-Ct/V} \quad (\text{Ec.2.2})$$

donde p_0 es la presión atmosférica, C es la conductancia del RI y V es el volumen del recipiente.

El uso de RI más cerrados (menor presión final de llenado de los recipientes a los 15 días) permite que la variación de la presión de llenado en los recipientes sea aproximadamente lineal. Cuánto menores sean los apartamientos de la linealidad, las

concentraciones de CH₄ en las muestras de aire obtenidas al cabo de los 15 días resultarán aproximadamente igual a los promedios reales de los 15 días.

Al finalizar el período de 15 días, se mide la presión final de llenado de los recipientes mediante el uso del retículo de vacío y de manómetros adecuados. Son necesarias recolecciones mayores a los 400 mb para poder realizar la extracción de las muestras de los recipientes y los análisis cromatográficos de forma confiable. Sin embargo, si la cantidad de muestra recolectada excede los 600 mb, la recolección se aparta demasiado de la linealidad. En caso de apartamientos considerables (presiones de llenado << 400 mb o >> 600 mb) la muestra no es considerada válida.

Las muestras de aire se analizaron cromatográficamente para la determinación de la concentración de CH₄ en el aire colectado.

2.4.2. Estaciones de muestreo

En cada campaña se ubicaron cuatro estaciones de muestreo en el interior y periferia de la laguna (Tabla 2.2).

Atmosféricos	Sitio	Ubicación (Coordenadas)	
Boyas	1	37° 20' 7,2" S	60° 7' 4,1" O
	2	37° 20' 15,2" S	60° 7' 0,5" O
Periféricos	1	37° 20' 4,8" S	60° 6' 51,7" O
	2	37° 20' 8,8" S	60° 6' 48,2" O

Tabla 2.2. Ubicación de las estaciones de muestreo de aire en boyas y periféricos

Los recipientes de acero inoxidable se colocaron en tubos de plástico con tapa, los cuáles fueron modificados, mediante la realización de algunos cortes, para permitir el intercambio de aire y proteger al sistema completo de factores climáticos. Estos tubos fueron adheridos a postes sobre la periferia de la laguna (Figura 2.7) o colocados en boyas en el interior de la misma (Figura 2.8). El muestreo se realizó entre 1,0 a 1,7 m sobre el suelo y el agua.

Las boyas constan de una estructura de PVC de 16 cm de diámetro, que actúa de soporte de los recipientes de acero inoxidable. La flotación de las boyas se logra mediante un anillo de flotadores externos y un anillo pesado (estructura de cemento) alrededor del

extremo inferior del tubo que mantiene vertical al eje del cilindro y asegura la posición fija de la boya en la laguna (Figura 2.8.b). El anillo de cemento fue reemplazado posteriormente por un sistema de cuatro bloques de cemento (anclados) fijados a la boya y colocados alrededor de ella.



Figura 2.7. Estaciones de muestreo de aire atmosférico sobre la periferia de la laguna

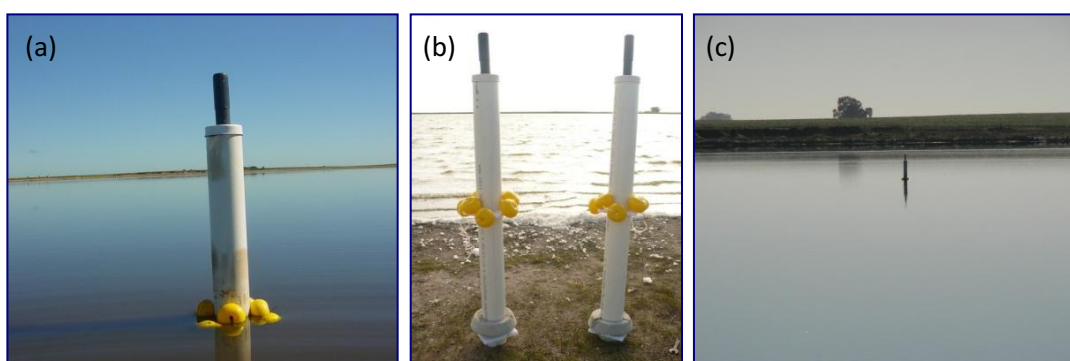


Figura 2.8. Boyas para la recolección de muestras de aire dentro de la laguna

2.5. Medición de la concentración de metano disuelto en agua

Se recolectaron muestras de agua en los primeros centímetros de profundidad (entre 0 a 30 cm) de la laguna para la determinación de la concentración de CH_4 disuelto (MWs) (Ojala et al., 2011). En algunas campañas se determinó también la concentración de CH_4 disuelto en profundidad (MWp) a partir de la recolección de muestras de agua sobre el fondo de la laguna. Para ello, se utilizó una bomba muestreadora de agua que permite obtener muestras a distintas profundidades (hasta 10 m). Los muestreos se realizaron cerca del mediodía en simultáneo con la realización de la técnica de cámara estática.

Para la recolección de las muestras de agua, se utilizaron frascos de vidrio de 50 ml de volumen cerrados con septums de gomas y sellados con precintos de aluminio (Figura

2.9). Previo a cada campaña, los frascos fueron sometidos a un proceso de doble limpieza con N_2 de alta pureza y finalmente evacuados y llenados con dicho gas hasta una presión de alrededor de 1100 mb. De esta manera, se puede asegurar que todo el CH_4 presente en la fase gaseosa del frasco (headspace por su nombre en inglés) es consecuencia del CH_4 presente en la muestra de agua.

En cada campaña, se recolectaron entre 2 a 7 muestras de agua de 25 ml de volumen aproximadamente. El volumen de cada fase se calculó a partir del registro de los pesos de los frascos utilizados previo al muestreo (vacío) y luego de recolectada la muestra de agua.

Para la recolección de las muestras de agua se utilizan dos agujas; una de ellas, colocada en la manguera del bombeador, permite la inyección del agua dentro del frasco mientras que la otra es pinchada en el septum de goma para permitir la salida de N_2 del frasco y de esta manera mantener la presión atmosférica en su interior (Figura 2.9).



Figura 2.9. Recolección de muestras de agua para la determinación de CH_4 disuelto

Para inhibir la actividad biológica, a las muestras de agua se les adicionó un conservante, 0,5 ml de una solución 4M de $ZnCl_2$ y fueron mantenidas bajo refrigeración en hielo hasta su procesamiento en el laboratorio (Fonseca et al., 2004) dentro de las 24 hs. Previo a su recolección, se agitaron vigorosamente durante 30 segundos para favorecer la mezcla con el conservante.

Antes de cumplirse las 24 horas de recolección de las muestras de agua y a temperatura ambiente de 20 °C, 10 ml de la fase gaseosa fueron extraídos del headspace del frasco e inyectados en el cromatógrafo gaseoso donde se midió la concentración de CH_4 . A partir de ella, y de acuerdo a la Ley de Henry que considera constante para cada temperatura al cociente de las masas de gas en ambas fases (U.S. EPA Region 1, 2002), se

determinó la concentración de CH₄ en el agua del frasco. Finalmente, MW es el resultado de la suma de las masas de CH₄ en las dos fases en relación al volumen de la fase líquida.

El límite de detección de MW es de 0,002 mg/l, estimado a partir de la mínima concentración de CH₄ detectable cromatográficamente.

2.6. Medición de otros parámetros relacionados

Como indica la tabla 2.1, en cada campaña se midieron algunos parámetros fisicoquímicos del agua con el fin de estudiar las correlaciones con los valores medidos de FM, MA y MW. A su vez, se registraron las condiciones meteorológicas, y se realizaron mediciones de la profundidad de la laguna. Por otro lado, se estimó la variación estacional del área de la laguna mediante el uso de imágenes satelitales.

2.6.1. Parámetros meteorológicos

En cada campaña de muestreo, se registraron la temperatura del aire (TA) y la velocidad del viento (V) mediante el uso de un anemómetro portátil (Marca KAISE, Modelo AR 816) (Figura 2.10). Estos parámetros se midieron cada 5 minutos durante una hora, en simultáneo con el desarrollo de la cámara estática.



Figura 2.10. Anemómetro portátil para la determinación in situ de la velocidad del viento y la temperatura del aire

Los datos de las precipitaciones mensuales totales y la temperatura del aire media mensual para el período de estudio fueron suministrados por el Servicio Meteorológico Nacional (SMN), estación meteorológica de B. Juárez (ubicada a 40 Km del sitio de estudio). A su vez, fueron obtenidos del SMN los datos horarios de la intensidad y velocidad del viento.

2.6.2. Parámetros fisicoquímicos

En cada campaña de muestreo, se realizaron mediciones in situ de pH, conductividad eléctrica (CE), oxígeno disuelto (OD) y temperatura del agua (TW) en los primeros 30 cm de profundidad. En algunas campañas también se realizaron mediciones de OD y TW en el fondo de la laguna. Para ello, se utilizó una sonda multiparamétrica (Hanna 9828), cuya calibración se realiza en campo previo a cada muestreo (Figura 2.11.a). A su vez, se midió en cada punto de muestreo, la profundidad de un disco de Secchi de 20 cm de diámetro (inversamente relacionada con la turbidez del agua) (Figura 2.11b).

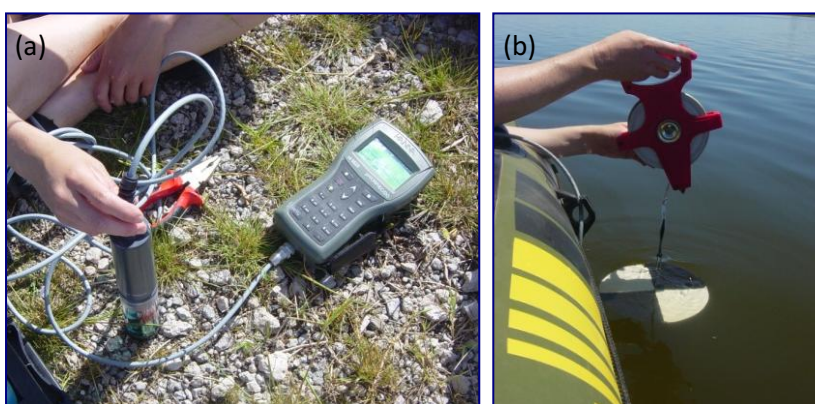


Figura 2.11. a) Calibración en campo de sonda multiparamétrica, b) Medición de la profundidad del disco de Secchi

Por otro lado, se tomaron muestras de agua para la determinación de la demanda química de oxígeno (DQO) mediante el método titulométrico de reflujos cerrados (Clesceri et al., 1992). Las muestras de agua fueron conservadas a pH 2 mediante el agregado de ácido sulfúrico y refrigeradas hasta su procesamiento en el laboratorio (Clesceri et al., 1992). Las muestras de agua se analizaron en el Laboratorio del Grupo de Fisicoquímica Ambiental, Instituto de Física Arroyo Seco, UNCPBA.

2.6.3. Parámetros morfológicos

Se midió la profundidad de la laguna (nivel del agua, NA) en el punto de muestreo. A su vez, se analizaron un total de 2 a 5 imágenes satelitales (LANDSAT 5, 7 y 8) por año con el fin de estudiar las variaciones estacionales e interanuales del área de la laguna (A_L).

2.7. Batimetría y transecta

Se realizó una batimetría de la laguna a partir de la medición del NA a lo largo de 4 transectas (tres en dirección NO - SE y una en dirección SO - NE) (Figura 2.12.a). Para ello, se realizaron mediciones cada 50 m mediante el uso de una ecosonda portable (Marca SCUBAPRO, Modelo PDS-2) (Figura 2.12.b) y se registraron, en cada punto de muestreo, las coordenadas mediante el uso de un GPS.

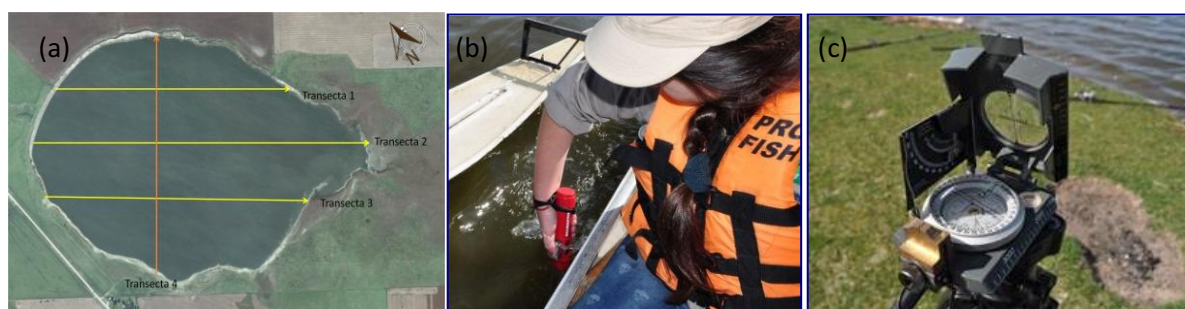


Figura 2.12. a) Transectas; b) Ecosonda para la medición de la profundidad de la laguna; c) Mira para la asistencia desde costa

Además, se realizó el análisis de la variación espacial de MWs y de algunos parámetros fisicoquímicos del agua sobre el ancho de la laguna (transecta N° 4). Se tomaron muestras de agua para la determinación de la MWs y de la DQO en 4 puntos de muestreo. A su vez, se midieron algunos parámetros fisicoquímicos del agua mediante el uso de la sonda multiparamétrica. En cada punto de muestreo, se registraron las coordenadas mediante el uso de un GPS.

2.8. Análisis cromatográficos de las muestras de aire

La determinación de la concentración de CH_4 en las muestras de aire obtenidas hasta julio 2011 se realizó en el INFIQC (Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba). Los análisis cromatográficos se realizaron en un cromatógrafo gaseoso (GC Agilent, 6890) con loop de 3 ml, columna HP-PLOT Q (Flujo gas carrier (He): 7,0 ml/min) y un detector FID ($T = 250\text{ }^\circ\text{C}$, $\text{H}_2 = 30\text{ ml/min}$, Aire = 400 ml/min, Make up (N_2) = 20 ml/min).

A partir de julio 2011, los análisis cromatográficos se realizaron en el cromatógrafo gaseoso (GC Agilent, 7890A) perteneciente al grupo de Fisicoquímica Ambiental (IFAS,

UNCPBA), equipado con detector FID y columna 1-8 m Poropak Q (80/100 mesh). Las temperaturas del horno, inyector y detector utilizadas fueron de 50 °C, 250 °C y 250 °C respectivamente. El flujo del gas carrier (N₂) fue de 30 ml/min. Los flujos de los gases inflamables (H₂ y O₂) fueron de 30 y 400 ml/min, respectivamente.



Figura 2.13. Cromatógrafo gaseoso GC Agilent 7890 A en el IFAS, UNCPBA

Hasta noviembre de 2013, el cromatógrafo contaba con un loop de 1 ml. Sin embargo, dada la escasa sensibilidad en la detección de pequeñas concentraciones de CH₄, se modificó el loop por uno mayor (de 3 ml) lo que permitió mejorar la detección para el CH₄.

2.8.1. Curvas de calibración

Para la preparación de las curvas de calibración se partió de una muestra patrón de 46 ppmv (mezcla constituida por aire sintético y CH₄ preparada y garantizada al 1 % por la empresa Air Liquide), y se la fue diluyendo progresivamente con N₂ de alta pureza hasta concentraciones del orden de las 0,8 ppm. Luego de la inyección de cada patrón, se calculó el área bajo la curva de cada pico de CH₄ (integral). Luego de graficar, se obtuvo una recta de calibración área del pico de CH₄ en función de la concentración de CH₄.

Se realizaron dos curvas de calibración: una de bajas concentraciones de CH₄ (desde 0,87 hasta 4,07 ppm) (Figura 2.14.a) y otra de altas concentraciones de CH₄ (desde 2,11 hasta 46 ppm) (Figura 2.14.b).

La curva de calibración obtenida para altas concentraciones se utilizó para determinar las concentraciones de CH₄ en la secuencia de muestras obtenidas de la cámara estática en campañas en las que las emisiones de CH₄ desde la laguna fueron altas. También,

se utilizó para la determinación de la concentración de CH₄ en el headspace de los frascos de vidrio cuando la producción de CH₄ en la laguna fue alta. Sin embargo, no resultó apropiada para la determinación de CH₄ en las muestras de aire atmosférico donde las concentraciones son del orden de las 2 ppm. En este caso, se utilizó la curva de calibración de concentraciones de CH₄ bajas.

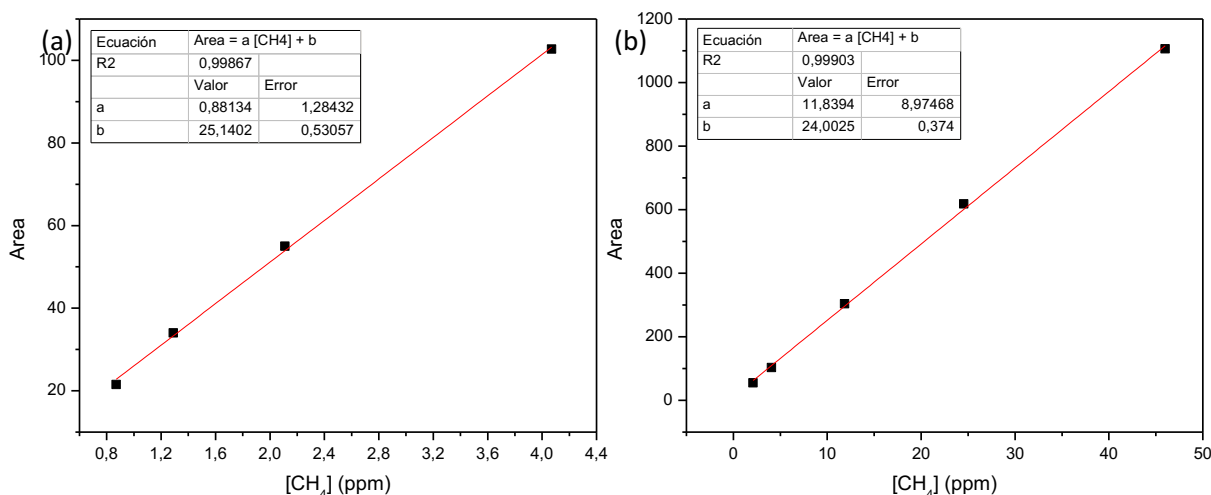


Figura 2.14. Curvas de calibración de CH₄ en cromatógrafo con loop de 3 ml a) bajas y b) altas concentraciones de CH₄

2.9. Procesamiento y análisis estadísticos de los datos

La caracterización climática de Benito Juárez se realizó a partir de un análisis estadístico estándar de los datos suministrados por el Servicio Meteorológico Nacional Argentino para el período de estudio 2007 - 2015.

Para estudiar la variabilidad de las precipitaciones de Benito Juárez se calculó el Índice de Precipitaciones Estandarizado (IPE o SPI, por sus siglas en inglés) que toma valores entre 4 y -4 (McKee et al., 1993). De acuerdo a Edwards (1997), el cálculo del IPE se hace en dos etapas. En la primera, el registro de precipitaciones a largo plazo (el período considerado conveniente es de 20 años o más) se ajusta a una distribución de probabilidades (generalmente, se utiliza la distribución de probabilidades Gamma). En la segunda, los parámetros de la distribución ajustada se usan para convertir la serie de precipitación de interés, en una distribución normal estandarizada, de modo que el IPE medio para el sitio y el período deseado sea cero. En la tabla 2.3 se muestra la clasificación de las condiciones de humedad de un período de tiempo determinado de acuerdo a los valores de IPE: los valores

más altos indican anomalías positivas de precipitaciones mientras que los más bajos coinciden con déficit de lluvias (McKee et al., 1993).

IPE	Período
-4,00 a -2,00	Extremadamente seco (sequía extrema)
-1,99 a -1,50	Muy seco (sequía severa)
-1,49 a -1,00	Moderadamente seco (sequía moderada)
-0,99 a -0,5	Ligeramente seco
-0,49 a 0,49	Normal
0,50 a 0,99	Ligeramente húmedo
1,00 a 1,49	Moderadamente húmedo (exceso moderado)
1,50 a 1,99	Muy húmedo (exceso severo)
2,00 o 4,00	Extremadamente húmedo (exceso extremo)

Tabla 2.3. Clasificación del Índice de Precipitaciones Estandarizado (IPE)

La escorrentía en los flujos de agua así como la variación de los niveles de lagos o de la napa freática ha sido bien descrita por medio del IPE a escala de 6 meses (IPE-6) (Organización Meteorológica Mundial, 2012). El IPE-6 compara la precipitación a lo largo de un período específico de 6 meses con los totales de precipitación del mismo período de 6 meses de todos los años incluidos en el registro histórico.

En este trabajo de tesis, los valores de IPE-6 fueron calculados mediante el software SPI SL 6 a partir de datos de precipitaciones mensuales en una serie temporal de 20 años (Abril 1995 – Marzo 2015). Si bien el IPE es apropiado para cuantificar los déficit o excesos de precipitación en múltiples escalas temporales, para el cálculo de IPE con períodos de tiempo acumulados menores a 6 meses debería contarse con registro de las precipitaciones in situ. Por el contrario, para el cálculo de IPE con períodos de tiempo acumulados mayores a 6 meses, debería disponerse de series temporales mucho mayores a 20 años (Organización Meteorológica Mundial, 2012).

Para el análisis de la evolución del área de la laguna (A_L) se contó con imágenes satelitales LANDSAT 5, 7 y 8, obtenidas del catálogo de imágenes de la Comisión Nacional de Actividades Espaciales (CONAE). El cálculo del A_L se realizó mediante el método de polígonos cerrados (método elegido por su simplicidad) utilizando el software ENVI 4.7. Se dibujó la

región de interés (ROI) alrededor de la laguna, delimitando su área y obteniendo así el número de píxeles dentro de ella (este procedimiento se realizó por triplicado/cuadruplicado para disminuir el error de la medida). Finalmente, el área se obtuvo conociendo el tamaño en m² del píxel en cada caso.

El software Origin Lab 6.0 fue utilizado para calcular las pendientes y los errores asociados de las regresiones lineales obtenidas de cada conjunto de datos de concentraciones de CH₄ en las muestras de aire extraídas de forma secuencial de cada cámara.

Para todos los procedimientos estadísticos se utilizó el programa Infostat statistical software. Se utilizó el coeficiente de correlación de Pearson para determinar relaciones significativas entre los valores de FM, MW y MA respecto de los parámetros meteorológicos, fisicoquímicos y morfológicos de la laguna. Se realizaron análisis de regresión lineal simple y múltiple con aquellas variables que presentaron correlaciones significativas ($p < 0,05$). Para detectar diferencias, tanto estacionales como interanuales, entre cada uno de los parámetros medidos se realizaron análisis de la varianza a través del Test ANOVA, LSD Fisher, a un nivel de significancia de $p < 0,05$. A su vez, se analizaron diferencias estadísticamente significativas entre los distintos parámetros fisicoquímicos medidos en los primeros centímetros de profundidad (entre 0 a 30 cm) de la laguna respecto de los registrados en el fondo de la misma.

CAPÍTULO 3: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan los resultados de campañas de muestreo realizadas durante 5 períodos anuales: Período 1 (Noviembre 2007 a Octubre 2008), Período 2 (Abril 2011 a Marzo 2012), Período 3 (Abril 2012 a Marzo 2013), Período 4 (Abril 2013 a Marzo 2014) y Período 5 (Abril 2014 a Marzo 2015).

En primer lugar, se describen los principales aspectos metodológicos que se contemplaron durante la ejecución de las campañas con el fin de asegurar la confiabilidad de los resultados obtenidos en cada muestreo (reproducibilidad de las muestras de aire y de agua, presencia de burbujas durante el desarrollo de la cámara estática, determinación de puntos de muestreo a partir de una batimetría de la laguna y del estudio de la variación espacial de la concentración de CH_4 disuelto en agua).

En segundo lugar, se presentan las variaciones estacionales e interanuales de los parámetros meteorológicos y se analiza cómo éstos se vieron reflejados en cambios en la morfología de la laguna y en los parámetros fisicoquímicos del agua. Seguidamente, se presentan los resultados de las mediciones de CH_4 en aire, CH_4 disuelto en agua y flujos de CH_4 en la interfaz agua - atmósfera durante todo el período de estudio y se analizan sus variaciones temporales. Finalmente, se estudia cómo los cambios registrados en la laguna (meteorológicos, morfológicos, fisicoquímicos) se vieron reflejados en las diferentes tasas de emisión de CH_4 desde la laguna y en las concentraciones de CH_4 en el agua y en el aire.

3.1. Aspectos metodológicos

En esta sección se describen los principales aspectos metodológicos que se contemplaron durante la ejecución de las campañas. En primer lugar, se analiza la variación de las concentraciones de CH_4 medidas en cada muestreo (muestras de agua y muestras de aire en boyas y periféricos). En segundo lugar, se detallan las consideraciones a tener en cuenta para el cálculo de los flujos por difusión de CH_4 a partir de los resultados obtenidos mediante la técnica de cámara estática. Por último, se presentan los resultados de la variación espacial de las concentraciones de CH_4 en agua y las conclusiones extraídas para la elección del punto de muestreo en la laguna.

3.1.1. Muestras de agua para la determinación de metano disuelto

Se realizaron un total de 35 muestreos en los que se midieron las concentraciones de CH_4 disuelto en agua superficial (MWs). En cada una de ellos se tomaron entre 2 a 7 muestras de agua sobre la superficie de la laguna (la variación temporal de MWs se presenta en la sección 3.4; todas las mediciones se recopilan en la Tabla 2.2 del Anexo 2). En la figura 3.1 se muestra el histograma de los coeficientes de variación (CV %) de las concentraciones de CH_4 medidas.

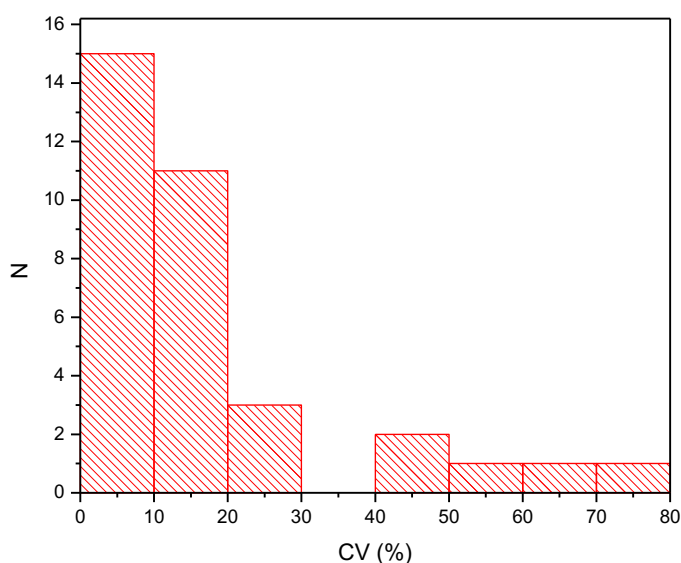


Figura 3.1. Histograma de los coeficientes de variación (CV %) de las concentraciones de CH_4 en agua superficiales (MWs) en cada muestreo.

En 26 de los 35 muestreos, los CV medidos resultaron menores al 20 %. Las dispersiones de MWs disminuyeron al aumentar el número de muestras de agua recolectadas por campaña, quedando por debajo del 20% en los casos en los que se recolectó un número de muestras mayor a 4.

3.1.2. Muestras de aire para la determinación de metano atmosférico

Se realizaron un total de 17 campañas en las que se recolectaron muestras de aire en dos períodos de 15 días en 4 estaciones de muestreo (2 en boyas en el interior de la laguna y otras 2 sobre la periferia de la laguna). Las variaciones temporales de las concentraciones de CH_4 en aire (MA) se presentan en la sección 3.4; las mediciones en cada una de las estaciones de muestreo se recopilan en la Tabla 2.1 del Anexo 2.

En la figura 3.2 se muestra la variación de MA medida en los recipientes recolectores ubicados en la periferia de la laguna (periféricos) respecto de los colocados en el interior de la laguna (boyas). Se obtuvo una buena correlación, estadísticamente significativa (Correlación de Pearson, $R^2 = 0,7058$, $p \ll 0,05$, $n = 36$ períodos), entre ambas concentraciones.

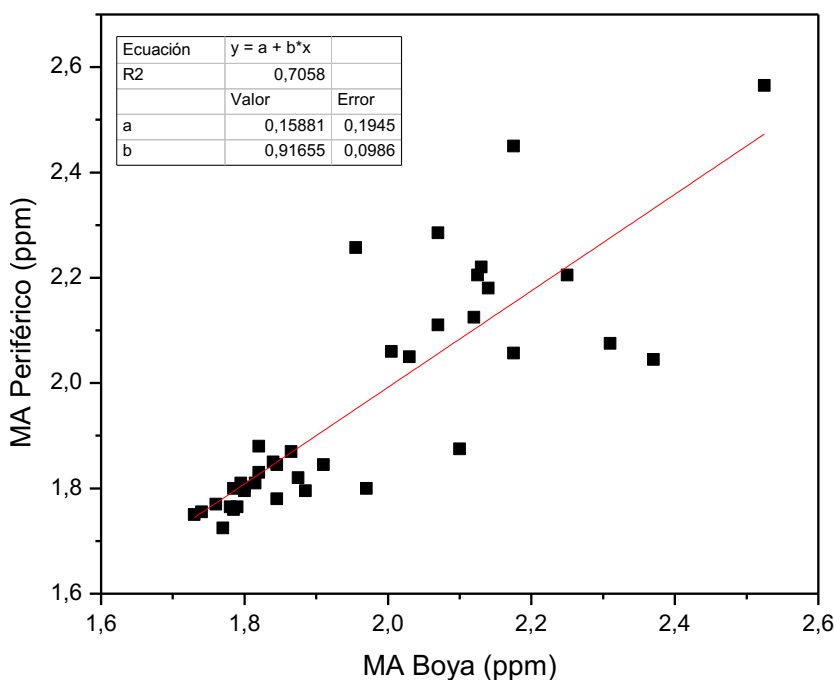


Figura 3.2. Concentraciones atmosféricas de CH₄ (MA) en periféricos y boyas

Los recipientes recolectores periféricos se encuentran ubicados al oeste – sudoeste de la laguna. El difícil acceso al lado este de la laguna imposibilitó la colocación de recolectores en ese sector. Si bien la correlación obtenida entre boyas y periféricos fue significativa, es de esperar que como consecuencia de la distribución no simétrica de los recipientes alrededor de la laguna y de las diferentes intensidades y direcciones del viento, la recolección de CH₄ en los recipientes periféricos durante todo el período no haya sido uniforme. Esto puede reflejarse en el valor de la pendiente del ajuste lineal realizado menor a 1 ($b = 0,92$) (Figura 3.2) significando en este caso, que las MA medidas sobre la periferia de la laguna resultaron menores a las registradas en los recipientes colocados en boyas. A su vez, que la pendiente del ajuste lineal no haya superado el valor de 1 nos permite asegurar que el CH₄ recolectado en los recipientes periféricos proviene del CH₄ emitido desde la laguna.

De acuerdo a la rosa de los vientos realizada para la zona de estudio durante todo el período de muestreo (Figura 3.9, sección 3.2), las direcciones del viento que favorecerían una mayor recolección de CH₄ en las muestras de aire (SE, E y NE) presentaron una frecuencia de ocurrencia relativamente alta. A su vez, las direcciones NO y O presentaron las menores frecuencias de ocurrencia. Si bien la distribución de los vientos fue relativamente uniforme, la alta probabilidad de ocurrencia del viento en dirección N y S hace que se pierda un porcentaje significativo del CH₄ en las muestras de aire recolectadas. En este sentido, se recomienda la colocación de los recipientes recolectores en las direcciones predominantes del viento o distribuidos de manera uniforme alrededor de la laguna. De esta manera las muestras de aire recolectadas y por lo tanto, las MA medidas sobre la periferia serán representativas de la concentración de CH₄ del aire sobre la laguna.

A partir de la buena correlación medida entre boyas y periféricos, se obtuvo para cada período de muestreo de 15 días un valor medio de CH₄ atmosférico, resultado del promedio de las MA medidas en cada una de las estaciones de muestreo. En la figura 3.3 se muestra el histograma de los CV % de los promedios calculados.

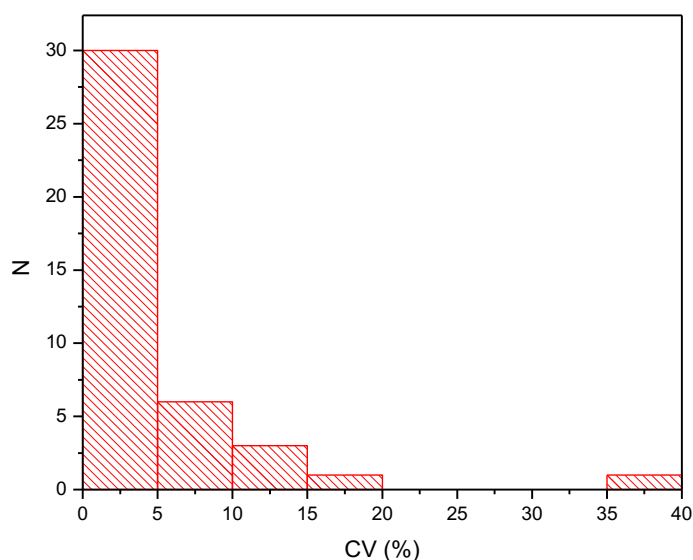


Figura 3.3. Histograma de los coeficientes de variación (CV %) de las concentraciones de CH₄ en aire en cada muestreo por período

En 35 períodos, los CV variaron entre 0 al 10 %. Sólo en un período, el CV superó el valor del 20 %. Estos resultados demuestran que es posible contar con un valor medio de la concentración de CH₄ atmosférico en la laguna para cada período de estudio.

3.1.3. Flujos de metano: Difusión vs. Ebullición

En la tabla 3.1 se muestran todas las campañas (mes/año) en las que se realizaron mediciones de flujos de CH₄ (FM) destacando la presencia o no de burbujas durante el desarrollo de la cámara estática (las concentraciones de CH₄ medidas en las muestras de aire obtenidas durante el desarrollo de cada cámara se muestran en la tabla 2.5 del Anexo 2). A su vez, se especifican las alturas (h) de las cámaras estáticas utilizadas. En sombreado se muestran las campañas en las que se utilizó el nuevo diseño de cámara de altura regulable.

Campaña	h (cm)	Difusión	Ebullición	R ² (difusión)	R ² (Todos los puntos)
04/2011	35	√		0,825	
07/2011	35	< ld			
09/2011	32	< ld			
12/2011	37	√		0,911	
03/2012	31	√		0,916	
07/2012	35	< ld			
10/1012	35	< ld			
12/2012	18	√		0,939	
02/2013	12	√	√	0,999	0,938
04/2013	18	√	√	0,987	0,836
10/2013	17	√		0,981	
12/2013	19	√	√	0,940	0,921
07/2014	10	√		0,989	
11/2014	12	√	√	0,994	0,877
12/2014	17	√	√	0,970	0,816
01/2015	20	√	√	0,925	0,765
03/2015	17	√	√	0,978	0,939

Tabla 3.1. Campañas de muestreo de flujos de CH₄: difusión y ebullición durante el desarrollo de la cámara estática (h: altura de la cámara estática, ld: límite de detección de la técnica de cámara estática)

La variación de la concentración de CH₄ dentro de la cámara puede atribuirse a la emisión de este gas tanto por difusión como por burbujas. Los aportes individuales de los distintos mecanismos de emisión pudieron diferenciarse sólo en aquellos casos en los que la concentración de CH₄ de alguna muestra se apartó de la linealidad en la variación de la concentración en función del tiempo. En 7 de las 18 campañas realizadas se detectaron burbujas durante el desarrollo de la cámara, coincidentes con la utilización del nuevo diseño

de cámara estática. Este cambio permitió operar la cámara a alturas menores y, de esta manera, mejorar el límite de detección de la técnica (el mínimo flujo detectable varió de 0,016 mg/m²/h a 0,007 mg/m²/h, resultado de disminuir la altura de alrededor de 35 cm a 15 cm). Sin embargo, es de esperar que al operar la cámara a menor altura, la perturbación por burbujas sobre el CH₄ acumulado en la cámara se haya vuelto más notable.

Si bien la presencia de burbujas no se vió reflejada en los R² de la regresión lineal de algunas cámaras (en todos los casos el R² fue mayor a 0,7), se analizó gráficamente la variación de la concentración de CH₄ en función del tiempo para decidir si pueden eliminarse algunos puntos para el ajuste o debe descartarse la cámara completa. Se consideran válidas sólo aquellas cámaras en las que al menos tres puntos consecutivos mantienen la linealidad, con un R² > 0,85 (Matthews et al., 2003). Se descartaron las cámaras en las que se observaron diferentes tasas de aumento de la concentración de CH₄ de un intervalo de tiempo a otro durante los tiempos intermedios (Figura 3.4a), y en otros, se descartaron los puntos sólo cuando los apartamientos fueron en la primera o última medida (Figura 3.4b).

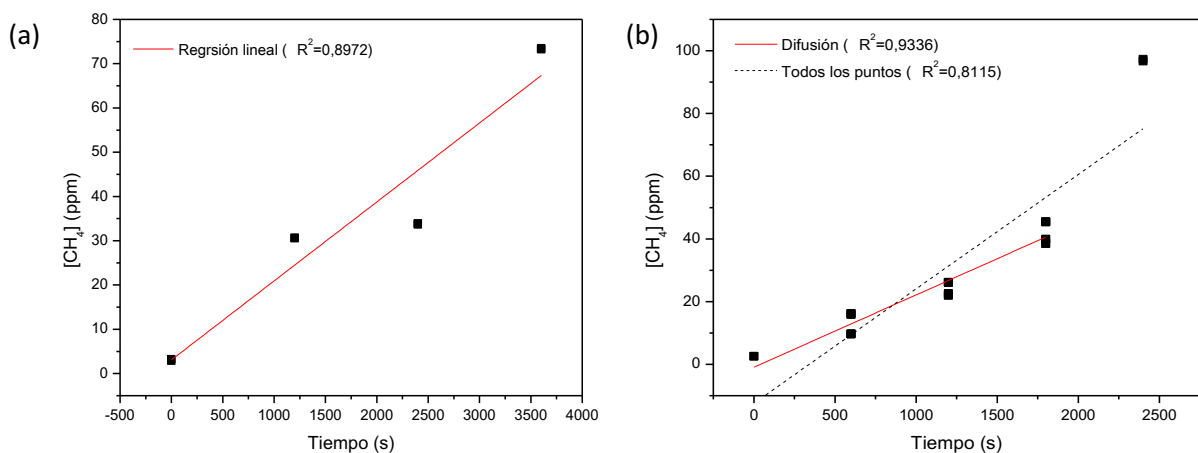


Figura 3.4. Ejemplos de aparición de burbujas durante el desarrollo de la cámara estática, a) tiempos intermedios (campaña 11-2014, cámara 1); b) al final de la cámara (campaña 01-2015, cámara 2).

En casos como el que muestra la figura 3.4.b, los FM se estimaron a partir de la pendiente de la variación de la concentración de CH₄ en función del tiempo previa o posterior a la perturbación por burbujas, tal como se sugiere en Matthews et al., 2003. Algunos autores toman como condición adicional que si la concentración de CH₄ en el tiempo cero en el interior de la cámara es relativamente mayor a la concentración atmosférica hay presencia de burbujas (Marani y Alvalá, 2007), y por lo tanto, descartan la

medición. Esta condición adicional no fue tomada en cuenta en los resultados aquí presentados.

En los casos en los que se esperaban altas emisiones de CH₄ y/o la presencia de burbujas, se redujo la frecuencia de muestreo de 20 a 10 minutos con mediciones durante cuarenta minutos y el consiguiente agregado de una muestra más por cámara. La implementación de una menor frecuencia en el muestreo fue posible también gracias al nuevo diseño de cámara, debido a que una menor altura de cámara permite la acumulación de CH₄ en un menor volumen, y por lo tanto, diferencias detectables de las concentraciones medidas.

3.1.4. Determinación del punto de muestreo de metano en agua

a) Batimetría

Se estudió la variación de la profundidad de la laguna (nivel del agua, NA) a lo largo de 4 transectas (Figura 3.5.f) (los niveles de agua medidos en cada punto de muestreo se muestran en la tabla 2.10 del anexo 2). En las figuras 3.5a, 3.5b, 3.5c y 3.5d se muestran los resultados de las transectas de manera individual, mientras que en la figura 3.5.e se muestra un gráfico de contorno para toda la laguna obtenido a partir de las 4 transectas (las líneas del gráfico de contorno conectan puntos interpolados de igual valor). Notar que la escala de NA va desde cero hasta valores negativos, lo que permite resaltar la forma de la laguna de acuerdo a la distancia desde la superficie del agua (nivel 0) hasta el fondo de la misma (los valores más negativos se corresponden con las mayores profundidades de la laguna). La escala de colores de la figura 3.5.e abarca un intervalo de NA desde 0 m (color gris) a -4.64 m (color negro).

En las figuras 3.5a, 3.5b y 3.5c se ve cómo las profundidades de la laguna disminuyen a medida que nos alejamos de la barranca (borde NO). A su vez, en la figura 3.5d, la profundidad aumenta hacia la barranca (lado NE). Las menores profundidades se midieron sobre los bordes SO y SE, mientras que en los bordes NO y NE donde se extiende la barranca, se midieron las mayores profundidades. En general, las lagunas pampeanas presentan un patrón tal que un 70 % de la superficie de una laguna relativamente grande tiene profundidades mayores a su profundidad media, con un 75 – 80 % de su volumen que se encuentra por encima de su profundidad media (Quirós, 2004). Esto se puede apreciar en la

figura 3.5.e, en la que los colores predominantes son el verde y el celeste (valores de NA alrededor de -2.9 m)

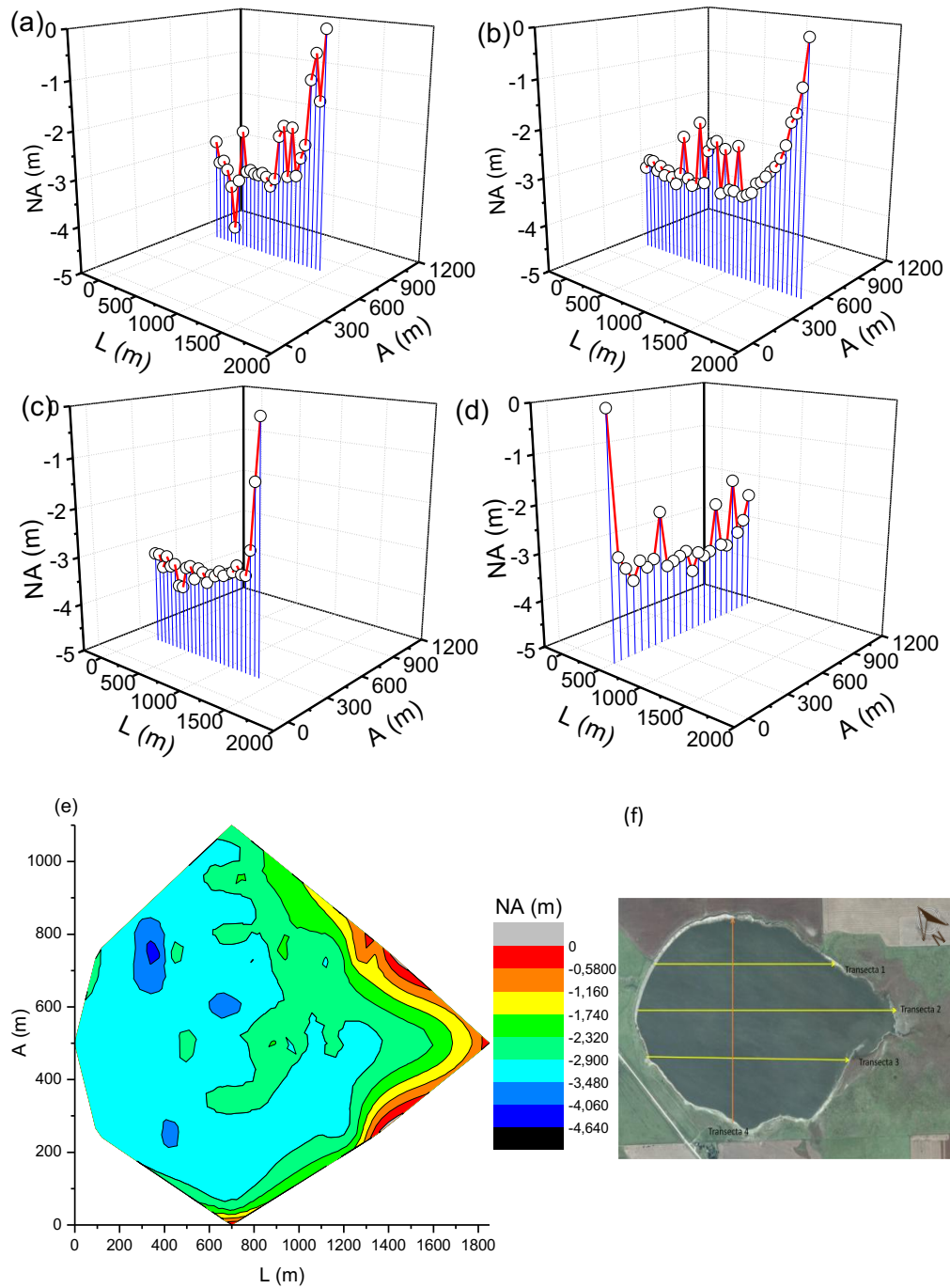


Figura 3.5. Medición del nivel del agua (NA) a lo largo de 4 transectas (L Lado más largo de la laguna; A Ancho de la laguna: a) transecta 1, b) transecta 2, c) transecta 3, d) transecta 4, e) Gráfico de contorno a partir de las 4 transectas realizadas, f) ubicación en la laguna de las transectas realizadas.

En la figura 3.5e se puede observar como la transecta 4 delimita dos regiones de la laguna de volúmenes aproximadamente iguales. A partir de estos resultados, la realización de los muestreos sobre la mitad de la transecta 4 podría ser una buena opción para

representar las condiciones medias del cuerpo de agua. Para ello, se analizó la variación de MW sobre el ancho de la laguna (transecta 4, Figura 3.5.f)

b) Transecta

La ocurrencia de diferencias espaciales de las tasas de emisión de CH₄ desde el cuerpo de agua pone de manifiesto la necesidad de monitorear diferentes regiones en la laguna con el fin de proporcionar una estimación precisa de los flujos medios. La técnica de cámara estática flotante permite la evaluación localizada del flujo de CH₄; sin embargo, pueden surgir errores significativos cuando se intenta la extrapolación a todo el cuerpo de agua, particularmente, cuando la ebullición o difusión pasiva por plantas pueden ser significativas (Grinham et al., 2011).

En Marinho et al., 2015, se reportan resultados del estudio de las variaciones espaciales de CH₄ en un lago de área y profundidad mucho menor a la Barrancosa. Las concentraciones de CH₄ en la columna de agua y los flujos de CH₄ por difusión no mostraron diferencias estadísticamente significativas ($p > 0,05$) entre las diferentes estaciones de muestreo (una zona limnética y dos zonas litorales, con diferente densidad de vegetación acuática). Los autores sugieren que al ser este tipo de lagos más susceptibles al mezclamiento por su baja profundidad, el CH₄ liberado por difusión de los sedimentos a la columna de agua puede ser transportado en sentido lateral desde zonas de sedimentos con altas concentraciones de CH₄ hacia regiones con menores concentraciones de CH₄. Las diferencias entre zonas se hicieron más notables cuando se analizaron los flujos de CH₄ por burbujas. En las zonas con baja densidad de macrófitas, la difusión fue el mecanismo predominante de transporte de CH₄ desde el sedimento a la atmósfera. En general, los sitios de agua más profundos están dominados por flujos difusivos de CH₄ (Grinham et al., 2011).

En la laguna Barrancosa, se pueden destacar tres zonas bien diferenciadas: 1) borde SO sin vegetación acuática, 2) borde SE con densidad media de vegetación y 3) borde NO - NE con barranca. Como consecuencia de esto, es de esperar que existan diferencias de MW y FM y de los mecanismos de transporte de CH₄ desde el sedimento hacia la atmósfera sobre toda el área de la laguna. Dado que se estima que el área ocupada por vegetación sobre el borde SE de la laguna no supera el 5 % de su área total, la contribución de esta zona a la variación espacial de los flujos de CH₄ podría no ser significativa respecto de los flujos promedios. En este sentido, se estudió la variación espacial de MWs y de algunos

parámetros fisicoquímicos del agua sólo en sentido SO – NE (transecta 4, Figura 3.5.f) con el fin de analizar las diferencias entre las zonas 1 y 3 (ambas sin presencia de vegetación acuática).

Las condiciones de tiempo adversas durante el desarrollo de la campaña, sumado al hecho de que no es conveniente usar el ancla de la embarcación durante el desarrollo de las mediciones para no alterar la concentración de MW en la columna de agua, resultaron en que sólo pudieran realizarse los muestreos sobre 4 puntos. Aún así, los resultados obtenidos permitieron extraer conclusiones significativas. En la figura 3.6 se muestran los 4 puntos de muestreo: 1) cercano a la barranca, 2) medio de la laguna, 3) cercano al borde de laguna y 4) sobre la orilla.



Figura 3.6. Puntos de muestreo en laguna Barrancosa para el análisis de la variación espacial de CH₄ en agua

En la tabla 3.2 se muestran los valores promedio de los parámetros fisicoquímicos medidos en cada punto de muestreo. Si bien, las diferencias de los parámetros fisicoquímicos del agua entre los cuatro puntos fueron pequeñas, éstas fueron estadísticamente significativas (LSD Fisher, $p < 0,05$). En particular, TW presentó la mayor variación. Las diferencias medidas del OD entre los cuatro puntos pueden atribuirse a la variación de la intensidad del viento desde el comienzo de la realización de la transecta hasta su finalización, la cual promovió diferentes grados de oxigenación del agua tal como ha sido reportado en otras lagunas de la provincia (Dangavs, 2005). Por otro lado, es de esperar que los fuertes vientos favorezcan un mayor mezclamiento del agua y, por lo tanto, una mayor homogeneidad de los parámetros fisicoquímicos del agua en toda la laguna (Marinho et al., 2015). Estudios en otras lagunas de la región pampeana, mostraron que los

parámetros fisicoquímicos del agua son prácticamente uniformes en toda la laguna, incluso en lagunas considerablemente más grandes que la Barrancosa (Bocanegra et al., 2013).

Parámetro	Punto de muestreo				Promedio ± DS
	1	2	3	4	
TW (°C)	20,37 ± 0,02	20,56 ± 0,02	20,69 ± 0,02	20,92 ± 0,04	20,64 ± 0,23
OD (%)	102,5 ± 1,6	102,1 ± 1,1	98,87 ± 0,94	114,3 ± 2,3	104,44 ± 6,77
CE (µS/cm)	2347,0 ± 2,7	2354,4 ± 19,8	2341 ± 2,68	2356,1 ± 23,0	2349,63 ± 6,98
DQO (mg/l)	182,9 ± 1,0	166,7 ± 1,0	184,5 ± 1,0	167,7 ± 1,0	175,45 ± 9,56

Tabla 3.2. Parámetros fisicoquímicos del agua en cada punto de muestreo: Temperatura del agua (TW), oxígeno disuelto (OD), conductividad eléctrica (CE) y demanda química de oxígeno (DQO) (Valores promedios ± desvíos estándar, DS)

En la figura 3.7 se muestra la variación de MWs (valores promedios y desvíos estándar) y de la profundidad de la laguna respecto de la distancia del punto de muestreo al borde SO de la laguna (las mediciones de MWs en cada punto de muestreo se muestran en la Tabla 2.4 del Anexo 2).

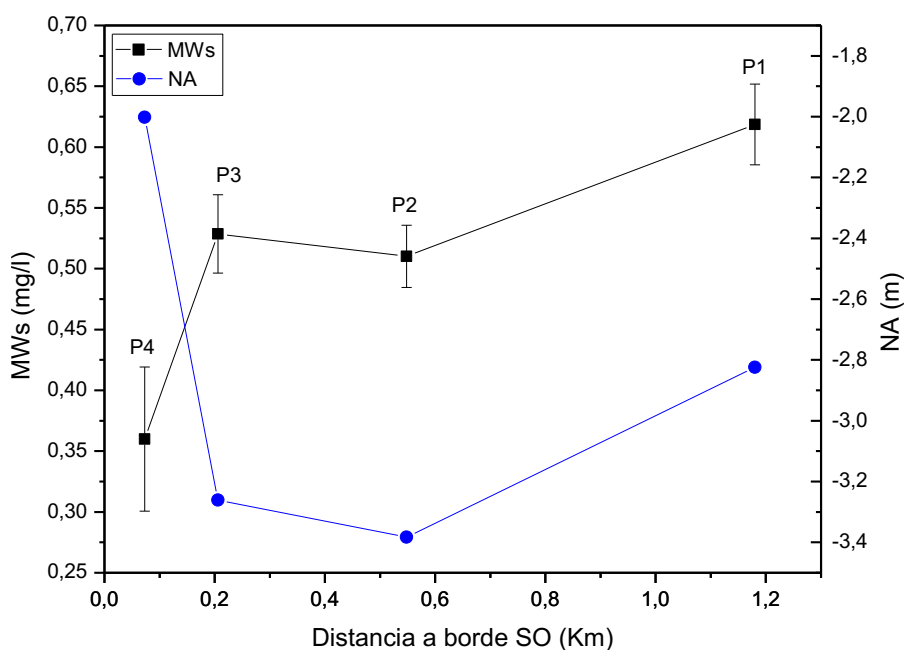


Figura 3.7. Variación de la concentración de CH₄ disuelto superficial (MWs) y nivel del agua (NA) sobre el ancho de la laguna para cada punto de muestreo (P) (Distancia a borde SO)

Las mayores concentraciones de MWs se registraron en P1, cercano a la barranca. Este punto de muestreo presentó el segundo valor más alto de DQO. Las mayores concentraciones de MWs medidas en este punto podrían atribuirse a una mayor acumulación de materia orgánica en los sedimentos al actuar la barranca como una pared que podría dificultar el mezclamiento.

En los puntos 2 y 3 se registraron concentraciones de MWs intermedias y similares a la concentración promedio de los cuatro puntos de muestreo (0,504 mg/l). Si bien, los puntos de muestreo fueron pocos, es de esperar que las MWs medidas en el centro de la transecta se aproximen a las concentraciones medias sobre el ancho de la laguna.

Los resultados obtenidos de la batimetría y de la transecta sugieren que los valores de WMs en el centro de la laguna podrían ser representativos de los valores promedios en toda la laguna. Sin embargo, para poder afirmar esto se deberían realizar mediciones de WMs y de algunos parámetros fisicoquímicos del agua en un mayor número de puntos sobre el ancho y largo de la laguna.

3.2. Parámetros meteorológicos de la región de estudio

En la figura 3.8 se muestra la variación temporal de la temperatura del aire mensual (TA) y la precipitación total mensual (P) de la ciudad de Benito Juárez para el período que se extiende desde Abril de 2007 a Marzo de 2015 (8 años completos que incluyen los 5 períodos de estudio). Los valores de TA y P correspondientes a cada mes se muestran en las Tablas 2.6 y 2.7 del anexo 2.

La ciudad de Benito Juárez tiene un clima templado. Durante el período Abril 2007 - Marzo 2015, la temperatura media anual fue de $13,9 \pm 5,3$ °C, con importantes variaciones estacionales. La temperatura media máxima fue de $24,6$ °C y la temperatura media mínima de $4,1$ °C. No se registraron diferencias estadísticamente significativas de TA entre todos los años (LSD Fisher, $p > 0,05$).

Los valores de P mostraron una distribución no simétrica respecto del valor medio mensual registrado para todo el período igual a 78,1 mm, con un régimen de precipitaciones que no es marcadamente estacional. Esto se debe a que se registraron importantes variaciones interanuales de las precipitaciones, con una precipitación total anual promedio de 948,7 mm.

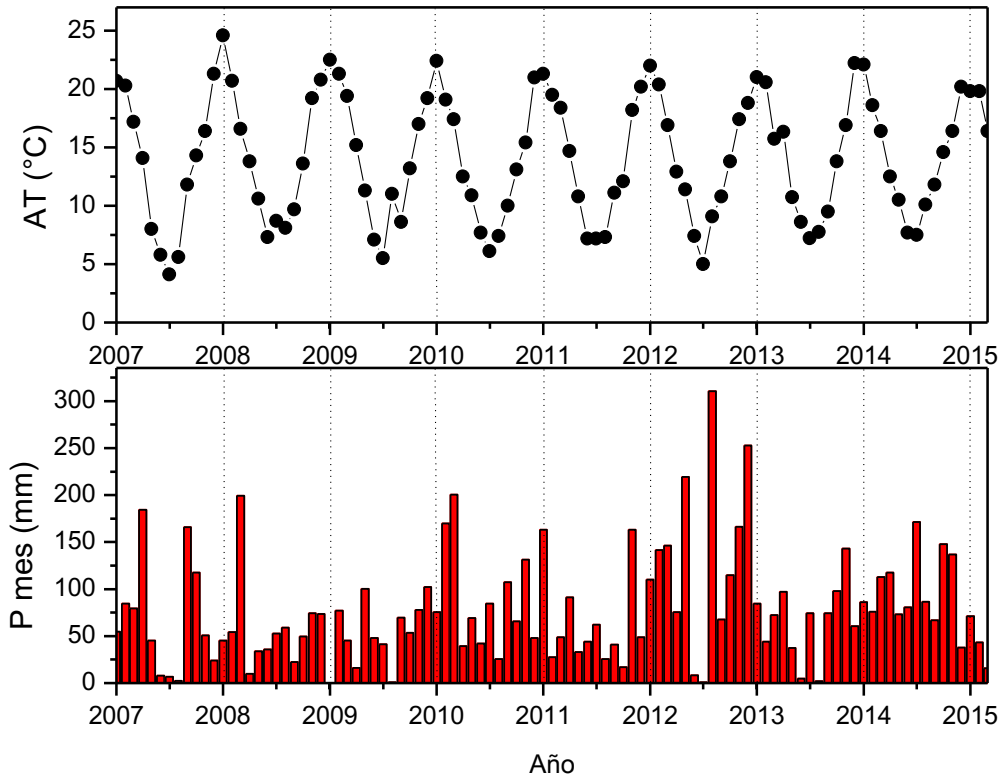


Figura 3.8. Variación temporal de la temperatura del aire (TA) y de las precipitaciones (P) en la ciudad de Benito Juárez. Fuente: Servicio Meteorológico Nacional. Elaboración propia.

En la figura 3.9 se muestra la rosa de los vientos elaborada para la ciudad de Benito Juárez, a partir de datos de dirección del viento en una serie temporal de 8 años (Abril 2007 - Marzo 2015).

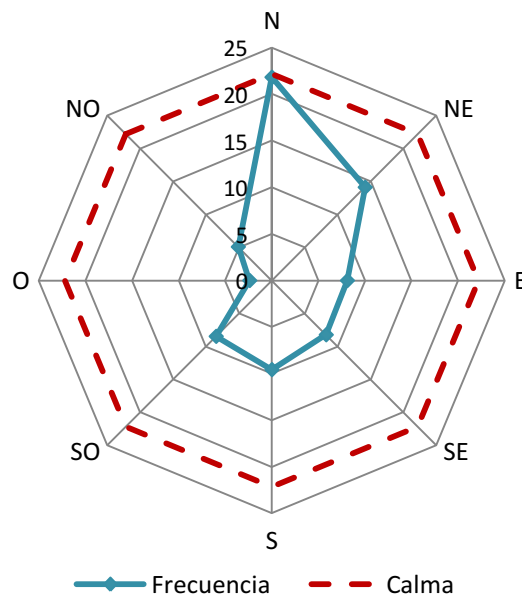


Figura 3.9. Rosa de los vientos para Benito Juárez, período Abril 2007 – Marzo 2015. Frecuencia por dirección en escala de 100 (%). Fuente: Servicio Meteorológico Nacional. Elaborado propia.

La velocidad promedio del viento durante el período de estudio Abril 2007 – Marzo 2015 en la ciudad de Benito Juárez fue de 13,1 Km/h, y las direcciones predominantes fueron de los cuadrantes N, NE y S, con una frecuencia de ocurrencia del 21.8 %, 14,1 % y 9,6 %, respectivamente. Los vientos del NO y del O presentaron las frecuencias más bajas (5,1 % y 2,4 %, respectivamente). En general, la distribución de los vientos fue relativamente uniforme, con predominancia de calmas que alcanzaron las frecuencias más altas de 22.2 %.

En la tabla 3.3 se presentan las precipitaciones totales anuales y las precipitaciones mensuales promedio de los 5 períodos de estudio.

Año	P mensual (mm)				Precipitación anual (mm)	Clasificación LSD Fisher ($p < 0,05$)
	Media	Mediana	Min	Max		
Período 1 (2007/2008)	53,1	47,5	9,9	199,5	637,2	A
Período 2 (2011/2012)	77,0	55,5	16,9	163,1	923,7	AB
Período 3 (2012/2013)	118,1	80,0	0,6	310,5	1416,8	B
Período 4 (2013/2014)	72,2	75,2	2,1	143,2	866,6	AB
Período 5 (2014/2015)	87,4	76,9	15,8	171,4	1048,7	AB

Tabla 3.3. Precipitaciones mensuales (P) y anuales de cada período de estudio durante el período 2007 – 2015: Parámetros estadísticos (Media, Mediana, *Min* Mínima, *Max* Máxima) y clasificación del test LSD Fisher a un nivel de significancia $p < 0,05$. Fuente: Servicio Meteorológico Nacional. Elaboración propia.

Se midieron diferencias estadísticamente significativas de P entre los 5 períodos (LSD Fisher, $p < 0,05$, Tabla 3.3). En particular, el período 3 (2012/2013) fue el más lluvioso, con una media mensual de 118,1 mm y las mayores precipitaciones registradas a partir de agosto de hasta 310,5 mm por mes. Por otra parte, los períodos menos lluviosos fueron el período 1, 2 y 4, con valores de P medios de 53,1 mm, 77,0 mm y 72,2 mm, respectivamente.

A partir de las diferencias registradas de las precipitaciones entre los 5 períodos y con el fin de identificar los períodos secos y húmedos, se calcularon los índices de precipitación estandarizados para 6 meses (IPE-6) a partir de datos de precipitaciones mensuales en una serie temporal de 20 años (Abril 1995 – Marzo 2015). En la figura 3.10 se muestran los valores de IPE-6 para el período de estudio 2007 – 2015.

Los valores obtenidos de IPE-6 permitieron analizar el impacto que la variación de las precipitaciones previas tuvo sobre la laguna y sobre los niveles de reserva de agua. A partir de su cálculo se destacaron aún más las diferencias de las precipitaciones entre los períodos.

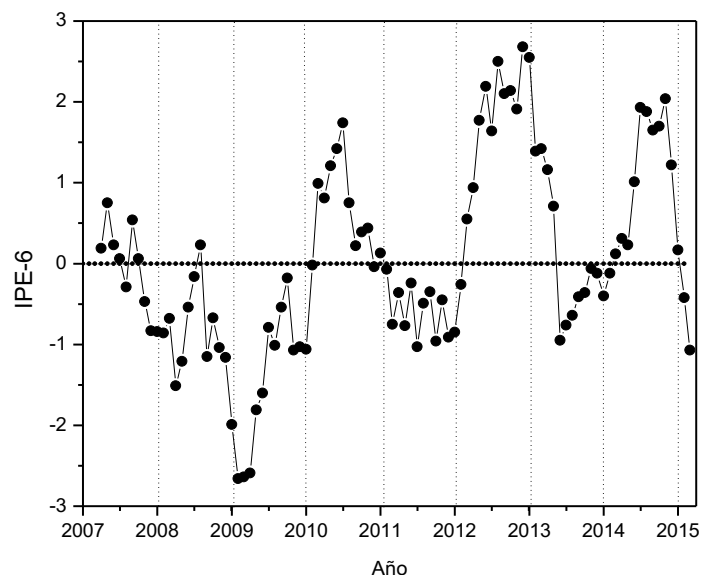


Figura 3.10. Índices de precipitación estandarizados para 6 meses (IPE-6) durante el período 2007 – 2015. Fuente: Servicio Meteorológico Nacional. Elaboración propia.

En promedio, ningún período presentó casos de extrema sequía o extrema humedad; los valores medios de IPE-6 fueron de -0,72, -0,51, 1,94, -0,15 y 0,89 para los períodos 1, 2, 3, 4, y 5, respectivamente. El período 3 presentó los mayores valores de IPE-6 (mucho mayores a cero), con diferencias estadísticamente significativas respecto de los demás períodos (LSD Fisher, $p < 0,05$). De acuerdo a la clasificación de los IPE reportada en McKee et al., 1993 (Tabla 2.3, Capítulo 2), este período presentó condiciones de humedad muy altas (período muy húmedo). Durante los períodos 1 y 2 se registraron los menores IPE-6 (en promedio, menores a 0) revelando condiciones de normales a ligeramente secas. En cuanto a los períodos 4 y 5, éstos mostraron condiciones de precipitación de normales a ligeramente húmedas, respectivamente.

La alternancia bastante irregular de períodos lluviosos y períodos secos de duraciones de algunos años es característica de la región pampeana (Quirós, 2005; Diovisalvi et al., 2010; Scarpati y Capriolo, 2011). Estos ciclos se reflejan profundamente en el funcionamiento del humedal pampeano y por lo tanto, en la estructura y el funcionamiento de las lagunas (Quirós, 2005). Es por esto que la gran mayoría de las lagunas pampeanas presentan una hidroquímica altamente variable (Quirós, 2002); no sólo varía su extensión y profundidad media y máxima (Bohn et al., 2011; Dangavs, 2005; Dukatz, 2008), sino que son notables los cambios de la composición química, como la abundancia de materia orgánica, la salinidad, etc. (Echaniz et al., 2013; Grosman y Sanzano, 2008b; Sosnovsky y Quirós, 2006). En la siguiente sección (Sección 3.3), se analiza cómo la variación registrada de las

precipitaciones en la región significó notables cambios de la morfología y de los parámetros fisicoquímicos del agua en la laguna en estudio.

3.3. Variaciones de los parámetros morfológicos y fisicoquímicos de la laguna: influencia de las condiciones meteorológicas

Con el objetivo de determinar qué factores podrían influenciar sobre la producción y el consumo de CH_4 en la laguna y por lo tanto, sobre las variaciones de las concentraciones de CH_4 en agua y en aire y de los flujos de este gas desde la laguna, se determinaron distintos parámetros de la laguna y del agua durante todas las campañas. La variación temporal de estos parámetros se presenta en las figuras 3.12 y 3.14. Tanto NA como los parámetros fisicoquímicos del agua fueron medidos en el centro de la laguna. A su vez, todos los parámetros fisicoquímicos fueron medidos en una porción superficial de la laguna, en los primeros 30 cm de profundidad mientras que, en algunas campañas también se realizaron mediciones de oxígeno disuelto (OD) y temperatura del agua (TW) en el fondo de la laguna.

Las variaciones estacionales e interanuales de los parámetros meteorológicos (temperatura del aire y precipitaciones) se vieron reflejadas en importantes cambios tanto de la morfología de la laguna (área y profundidad) como de los parámetros fisicoquímicos del agua de la laguna.

3.3.1. Parámetros morfológicos de la laguna

Como resultado de las intensas precipitaciones ocurridas sobre la región de estudio (hasta 310,5 mm durante agosto de 2012) se observaron notables variaciones del área (A_L) y del NA. Estas variaciones se pueden apreciar en las figuras 3.11a y 3.11b, fotografías de la laguna Barrancosa en Marzo y Diciembre 2012, respectivamente.

En la figura 3.12a se muestra la evolución temporal del A_L durante el período 2008 - 2014 y en la figura 3.12b se muestra la variación del NA durante el período Abril 2011 - Marzo 2015 (períodos 2, 3, 4 y 5). La escala de la figura 3.12b se extiende desde cero en la superficie del agua hasta 4 m por debajo de NA (-4 m). Los valores medidos de NA y de A_L en cada campaña de muestreo se muestran en las tablas 2.8 y 2.9 del anexo 2, respectivamente.

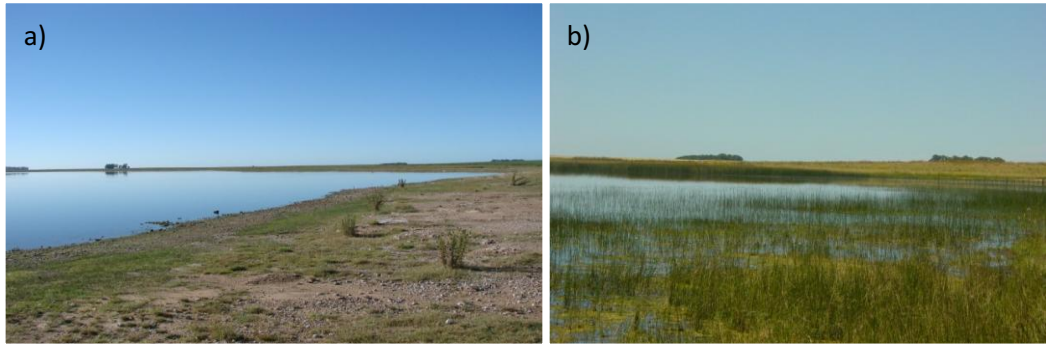


Figura 3.11. Fotografía de la laguna a) Marzo 2012, b) Diciembre 2012

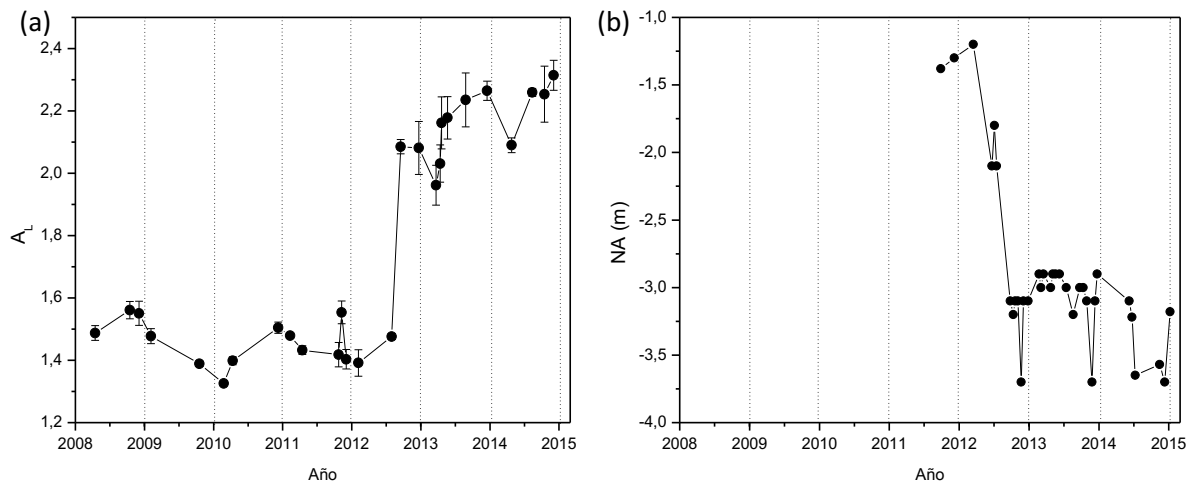


Figura 3.12. Variación temporal de: a) área de la laguna (A_L) y del nivel del agua (NA) de la laguna

Durante el período 2008 hasta mediados del año 2012, A_L se mantuvo relativamente constante, con pequeñas variaciones alrededor de un valor medio de $1,46 \text{ Km}^2$. A partir de septiembre de 2012, se observó un importante aumento de A_L con un máximo de $2,31 \text{ Km}^2$.

En la figura 3.13 se muestran tres imágenes satelitales de la laguna que la muestran en diferentes estadios (octubre de 2011, julio de 2012 y septiembre de 2012).

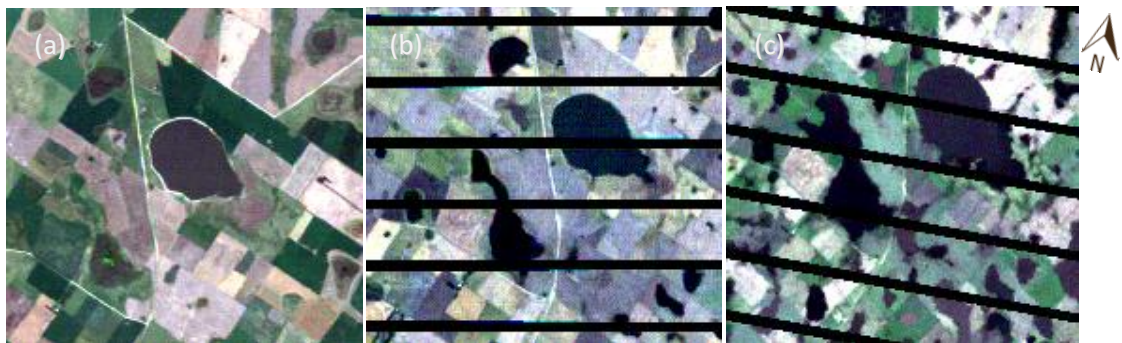


Figura 3.13. Imágenes satelitales de Laguna Barrancosa a) Octubre de 2011 – LANDSAT 5; b) Julio 2012 – LANDSAT 7; c) Septiembre de 2012 – LANDSAT 7

En la figura 3.13 se puede apreciar un notable aumento del A_L (de 1,42 Km^2 a 2,09 Km^2 de octubre 2011 a septiembre 2012 con un área de 1,48 Km^2 en julio 2012). A su vez, en las imágenes 3.13.b y 3.13.c se puede notar la aparición de un segundo cuerpo de agua, de carácter temporario, sobre el lado SO de la laguna.

El mismo comportamiento observado para A_L , se registró para NA, con una buena correlación, estadísticamente significativa entre ambos parámetros ($R^2 = 0,928$, $p < 0,001$, $n = 15$). Durante el año 2011 (período 2) hasta mediados del 2012 (comienzo del período 3), NA se mantuvo relativamente bajo. A partir de septiembre de 2012, se observó un importante aumento de NA con un máximo de 3,7 m. Luego del período 3 y hasta el final del periodo de estudio, tanto A_L como NA se mantuvieron aproximadamente constantes, con pequeñas variaciones alrededor de los valores medios de 2,11 Km^2 y 3,15 m, respectivamente (promedio de los períodos 3, 4 y 5).

Como lago de llanura, la cubeta de una laguna pampeana es generalmente pequeña con relación a la superficie de su espejo de agua (la relación superficie/volumen es alta) (Quirós, 2004). Ello conduce a que el tiempo de permanencia del agua en la laguna y, por lo tanto su profundidad, varíen directamente con el balance entre la precipitación y la evapotranspiración durante el ciclo de sequía - inundación. Durante períodos de intensas precipitaciones cuando NA alcanza su máximo, mayores ingresos de agua se traducen en desbordes de la laguna, y por lo tanto, en aumentos del área inundada. Por otro lado, durante los períodos de bajas precipitaciones, la evaporación juega un papel importante sobre la profundidad de la laguna (Winter, 1999).

A partir de estas consideraciones, se analizó la influencia de P sobre las variaciones de A_L y de NA durante los períodos abril 2008 - marzo 2013 y abril 2011 - marzo 2013 (luego de marzo 2013 tanto A_L como NA se mantuvieron relativamente constantes). No se obtuvo una buena correlación entre A_L y P y entre NA y P ($R^2 = 0,0812$, $p = 0,2623$, $n = 18$ y $R^2 = 0,04$, $p \gg 0,05$, $n = 15$, respectivamente). La correlación mejora cuando se considera el efecto de las precipitaciones previas. Se obtuvo una buena correlación, estadísticamente significativa de A_L y de NA respecto del IPE-6 ($R^2 = 0,4830$, $p < 0,001$, $n = 18$ y $R^2 = 0,550$, $p = 0,0015$, $n = 15$, respectivamente).

Mientras que algunas lagunas con aportes de aguas superficiales muestran el efecto de las precipitaciones inmediatamente, lagunas del tipo endorreica, como es el caso de la laguna Barrancosa, pueden no reflejar los cambios hasta algunos meses después (Shaw

et al., 2004). Este retraso es característico en cuerpos de agua donde la recarga del acuífero es importante (Almendinger, 1990).

3.3.2. Parámetros fisicoquímicos del agua de la laguna

En la figura 3.14 se muestra la variación temporal de los parámetros fisicoquímicos medidos en el agua de la laguna durante el período Abril 2011 – Marzo 2015 (períodos 2, 3, 4 y 5).

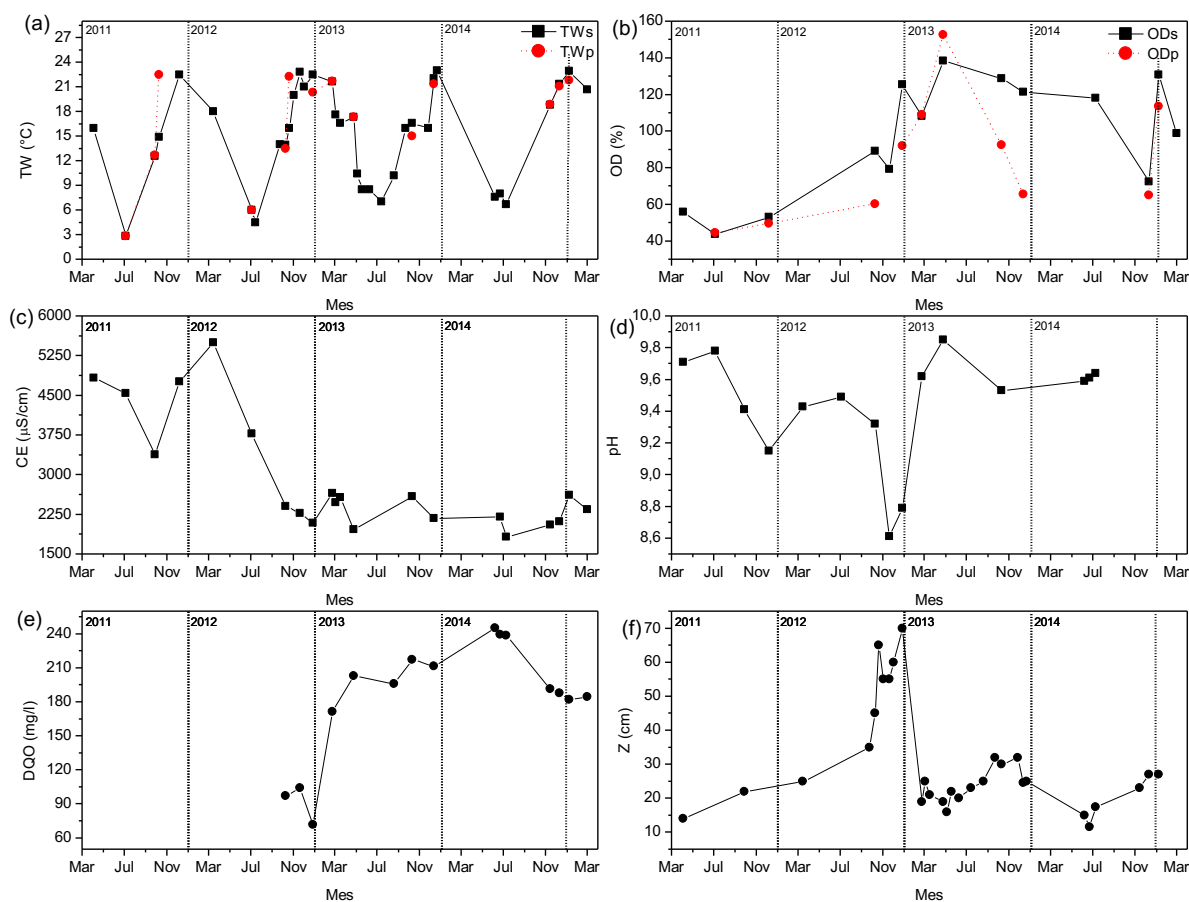


Figura 3.14. Variación temporal de los parámetros fisicoquímicos del agua de la laguna durante el período Abril 2011 – Marzo 2015: a) Temperatura del agua en los primeros 30 cm de profundidad (TWs) y temperatura del agua en el fondo de la laguna (TWp), b) oxígeno disuelto en los primeros 30 cm de profundidad (ODs) y oxígeno disuelto en el fondo de la laguna (ODp), c) conductividad eléctrica (CE), d) pH, e) demanda química de oxígeno (DQO), f) profundidad del disco de Secchi (Z).

Los valores registrados de cada uno de los parámetros fisicoquímicos medidos en el agua de la laguna en cada campaña de muestreo se muestran en la tabla 2.8 del anexo 2.

La temperatura del agua en los primeros 30 cm de profundidad (TWs) mostró importantes variaciones estacionales, con un valor promedio de 15,0 °C y una amplitud térmica de 20,2 °C. TWs siguió tanto la variación estacional como interanual de TA, con una correlación estadísticamente significativa entre ambos parámetros ($R^2 = 0,7927$, $p < 0,001$, $n = 38$).

En 14 campañas, se registraron los valores de TW en el fondo de la laguna (TWp), con diferencias estadísticamente significativas respecto de TWs (LSF Fisher, $p < 0,05$) y una buena correlación entre ambas mediciones ($R^2 = 0,9895$, $p < 0,001$, $n = 14$). Las mayores temperaturas en la porción superficial de la laguna son el resultado de un mayor calentamiento por la radiación solar.

El pH se mantuvo aproximadamente constante durante todo el período de estudio, siendo su valor promedio de $9,43 \pm 0,36$.

No se midieron diferencias estadísticamente significativas de la TWs y del pH entre los 4 períodos (LSD Fisher, $p > 0,05$). Por el contrario, los resultados del test de LSD Fisher si mostraron diferencias estadísticamente significativas de los demás parámetros fisicoquímicos entre los 4 períodos ($p < 0,05$).

Las altas precipitaciones y las variaciones de NA y A_L significaron cambios notables de las concentraciones de las sales disueltas en el agua (Figura 3.14c). La conductividad eléctrica del agua (CE) varió de un máximo de 5502,4 $\mu\text{S}/\text{cm}$ en marzo de 2012 (período 2) a 2407,2 $\mu\text{S}/\text{cm}$ en octubre de 2012 (período 3). A partir de este mes y hasta el final del periodo de estudio, la CE no presentó cambios importantes. Se obtuvo una buena correlación, estadísticamente significativa entre NA y CE (Correlación lineal, $R^2 = 0,8237$, $p < 0,001$, $n = 18$). Estos resultados están en concordancia con la bibliografía utilizada; Quirós (2005) dice que la salinidad de las lagunas pampeanas es altamente variable y sigue tanto a la variación anual como interanual de las precipitaciones.

Durante el período 2, P e IPE-6 fueron bajos (Figura 3.10 y Tabla 3.3) y por lo tanto, la evaporación jugó un rol importante sobre NA y por consiguiente, sobre EC (Echaniz et al., 2013; Quirós, 2005). En períodos secos, la evapotranspiración promueve la concentración de las sales disueltas (Custodio, 2010). Por otro lado, durante los períodos húmedos resultado de las intensas precipitaciones, ocurre el efecto de dilución de los componentes bióticos y abióticos del cuerpo de agua (Quirós et al., 2002).

El oxígeno disuelto en los primeros 30 cm de profundidad (ODs) varió desde 43,8 % a 138,4 % durante todo el período de estudio (Figura 3.14b). Los menores contenidos de OD se

registraron sobre el fondo de la laguna (ODp) como resultado de una menor influencia de factores externos (viento, precipitaciones), sumado a un mayor consumo del OD disponible. Se midió una buena correlación, a un nivel de significancia menor a 0,1, entre los contenidos de OD en la superficie y en profundidad, con los siguientes parámetros estadísticos $R^2 = 0,480$, $p = 0,0579$, $n = 8$.

Durante el período 2, los porcentajes de OD en el agua se mantuvieron relativamente bajos ($<< 100\%$), respecto de los demás períodos. En particular, durante los períodos de sequía en los cuales las lagunas presentan las menores profundidades y las mayores CE del agua, se producen los eventos de máxima disminución de la concentración de OD por encima de la interfaz agua – sedimento (Quirós et al., 2002). En general, las aguas de las lagunas pampeanas son normalmente subsaturadas en oxígeno, aunque por aireación se puede producir la saturación e incluso la sobresaturación (Dangavs, 2005). Las altas intensidades del viento y por lo tanto, el fuerte oleaje, promueven la oxigenación de las aguas. A su vez, durante períodos húmedos (alto NA y baja CE del agua), el ingreso de grandes volúmenes de agua altamente oxigenada por las altas precipitaciones promueve el aumento de los porcentajes de OD. A partir de estas consideraciones, se estudio la correlación entre CE y OD, obteniéndose una correlación estadísticamente significativa ($R^2 = 0,5882$, $p = 0,0014$, $N = 14$); ambos parámetros responden a la influencia de las precipitaciones.

Luego del período 3 y hasta el final del período estudiado, tanto CE y OD se mantuvieron aproximadamente constantes con pequeñas variaciones (menores al 18 %) respecto de los valores medios de 2382,8 $\mu\text{S}/\text{cm}$ y 110,1 %, respectivamente. Por el contrario, se midieron notables variaciones de la demanda química de oxígeno (DQO) y la profundidad del disco de Secchi (Z) del período 3 a los períodos 4 y 5 (Figura 3.14e y Figura 3.14f). El efecto de las altas precipitaciones ocurridas durante el período 3 se vió reflejado en la dilución del contenido orgánico del agua tal como se observó en otras lagunas de la región (Quirós et al., 2002; Pęczuła, 2014). Los mayores valores de DQO de 206,0 mg/l y 209,9 mg/l se midieron durante los períodos 4 y 5, respectivamente. Por el contrario, los menores valores de DQO se registraron durante el período 3, con un valor promedio de 111,1 mg/l. En cuanto a Z, los valores promedios variaron desde 55,0 cm en el período 3 a 23,8 cm y 20,2 cm en los períodos 4 y 5, respectivamente. El comportamiento de Z fue inverso respecto de la DQO, con una correlación lineal estadísticamente significativa entre ambos parámetros (R^2

= 0,8459, $p < 0,001$, $n = 14$). La disminución de la turbidez del agua podría ser resultado de una mayor concentración de materia orgánica disuelta (Quirós et al., 2002).

3.4. Flujos de metano y concentraciones de metano en agua y en aire

En esta sección se muestra la variación de la concentración de CH₄ en aire (MA), de la concentración de CH₄ en agua en los primeros centímetros de profundidad (entre 0 a 30 cm) de la laguna (MWs), de la concentración de CH₄ en agua en el fondo de la laguna (MWp) y los flujos de CH₄ (FM) durante todo el período de estudio. Durante el período 1 (2007/2008) sólo se midieron las MA.

En la figura 3.15 se muestra la variación durante los 5 años de estudio de las MA (promedio de las MA medidas en las 4 estaciones de muestreo). Notar que la escala temporal del período 1 es diferente respecto de las demás períodos; mientras éste se extiende desde noviembre de 2007 a octubre de 2008, los demás períodos abarcan los meses de abril a marzo del siguiente año.

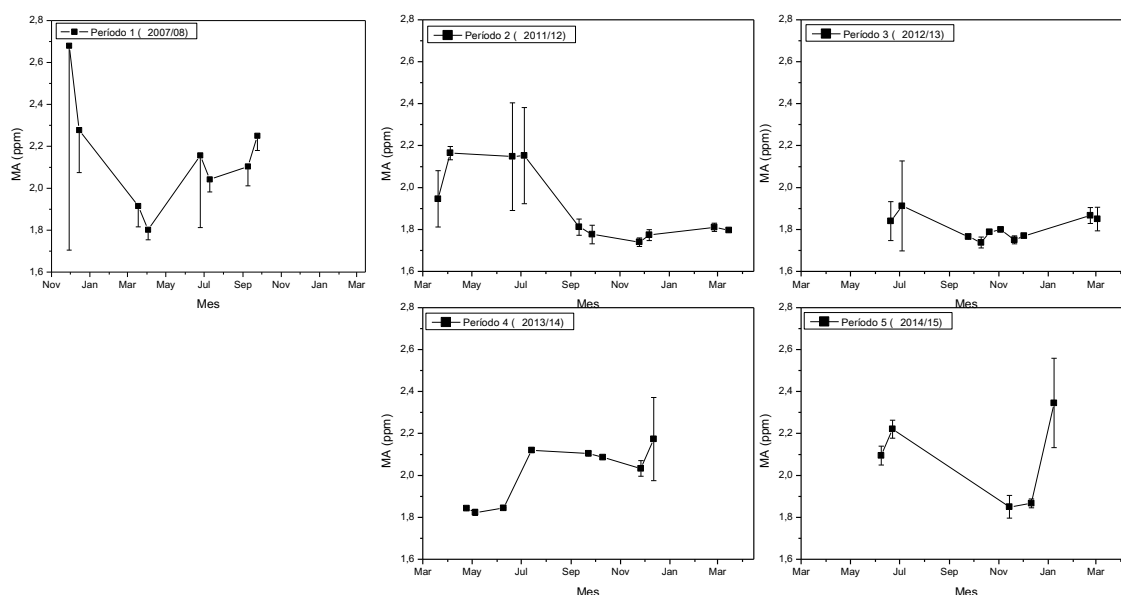


Figura 3.15. Variación de las concentraciones de metano atmosférico (MA) durante los 5 años de estudio

La MA mostró un amplio intervalo de variación durante el lapso de estudio, con importantes variaciones tanto estacionales como interanuales. Se midieron concentraciones que fueron desde 1,74 ppm hasta 2,68 ppm, con un valor medio de 1,97 ppm.

En la figura 3.16 se muestra la variación de MWs durante el período Abril 2011 – Marzo 2015. La MWs alcanzó valores de hasta 0,737 mg/l durante el verano 2015. Al igual que la MA, MWs mostró importantes variaciones estacionales e interanuales.

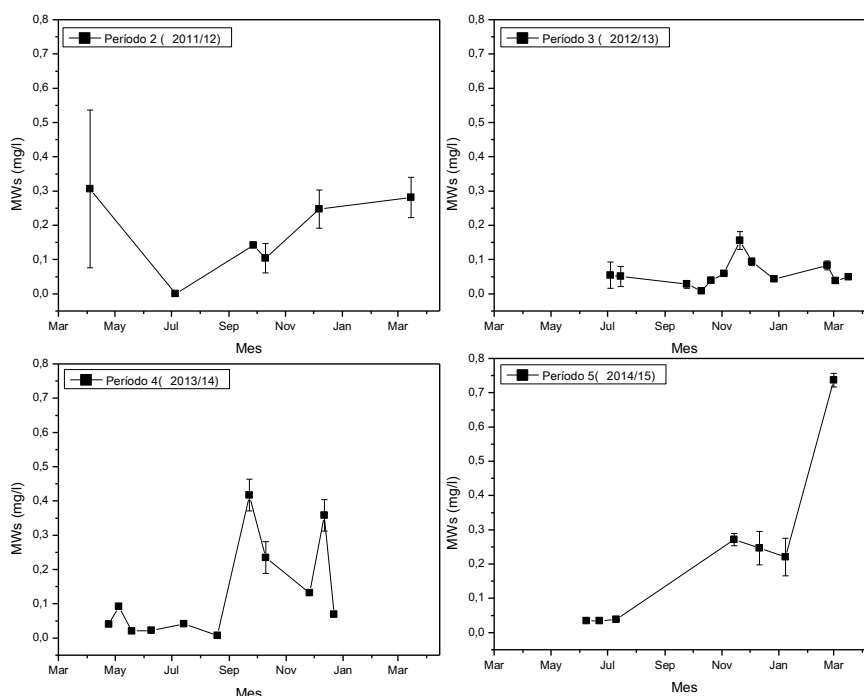


Figura 3.16. Variación de CH₄ en agua (MW) durante abril 2011 – marzo 2015

En la figura 3.17 se muestra la variación de los FM desde la laguna en campañas estacionales realizadas durante los 4 períodos de estudio.

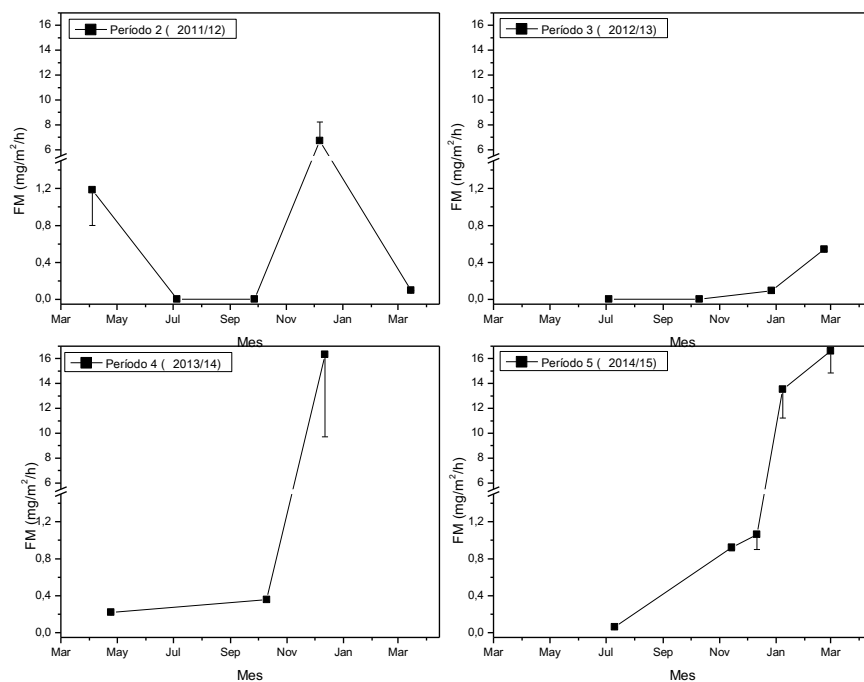


Figura 3.17. Variación de los flujos de CH₄ (FM) durante abril 2011 – marzo 2015

Durante todo el período de muestreo, la laguna se comportó mayoritariamente como fuente de CH₄, con una emisión media de CH₄ de 3,403 mg/m²/h. Se midieron FM desde 0,007 mg/m²/h (límite de detección de la técnica de cámara estática) hasta 16,628 mg/m²/h, mientras que principalmente durante las campañas invernales los flujos resultaron relativamente bajos e incluso nulos en algunos casos.

3.4.1. Variaciones estacionales e interanuales

En la tabla 3.4 se muestran los valores promedio de MA, MWs y FM durante las cuatro estaciones para los 4 años de estudio (5 años de estudio para el caso de MA).

Durante los períodos 1, 4 y 5 se registró un notable aumento de la MA durante el verano, con un valor máximo de 2,68 ppm, mientras que durante la misma estación, pero en los períodos 2 y 3, la MA disminuyó de manera significativa (Figura 3.15). El valor medio de MA durante los veranos no mostró diferencias estadísticamente significativas respecto de las demás estaciones (LSD Fisher, $p > 0,05$). Respecto de MWs y de FM, el test de análisis de varianza LSD Fisher sí reveló diferencias estadísticamente significativas entre las cuatro estaciones (LSD Fisher, $p > 0,05$).

Los valores medios de FM fueron bajos en primavera, otoño e invierno, con un notable incremento durante el verano; durante esta estación, FM varió entre 0,097 mg/m²/h y 16,628 mg/m²/h, con un valor medio de 7,852 mg/m²/h. Por otro lado, FM durante el invierno varió entre 0,007 (límite de detección de la técnica de cámara estática) y 0,065 mg/m²/h, con un FM promedio de sólo 0,025 mg/m²/h. El mismo comportamiento se registró para MWs, cuyos valores medios variaron desde 0,036 mg/l en invierno a 0,228 mg/l en verano. La máxima MWs se registró durante el verano 2014 - 2015, con valores de hasta 0,737 mg/l. Por otro lado, MWs no superó los 0,055 mg/l durante el invierno.

Estudios realizados en otros lagos del mundo mostraron que las emisiones de CH₄ presentan una marcada estacionalidad, con los mayores flujos de CH₄ durante los meses más cálidos (Deborde et al., 2010; Duan et al., 2005; Gondwe y Masamba 2014; Palma-Silva et al., 2013; Xing et al., 2005). Esto se debe principalmente a la influencia de la temperatura sobre la actividad de los microorganismos metanogénicos (Borrel et al., 2011) (un mayor detalle respecto de este aspecto se presenta en la sección 3.5).

Estadístico	MA (ppm)				MWs (mg/l)				FM (mg/m ² /h)			
	Otoño	Invierno	Primavera	Verano	Otoño	Invierno	Primavera	Verano	Otoño	Invierno	Primavera	Verano
Promedio	1,92	2,05	1,89	2,04	0,118	0,036	0,141	0,228	0,504	0,025	0,324	7,852
DS	0,14	0,15	0,18	0,30	0,122	0,016	0,118	0,222	0,594	0,032	0,432	7,186
Min	1,80	1,84	1,74	1,77	0,021	<0,002	0,009	0,039	0,101	< 0,007	< 0,007	0,097
Max	2,17	2,22	2,25	2,68	0,307	0,055	0,418	0,737	1,188	0,065	0,360	16,628
N	8	9	13	11	7	7	12	9	3	3	4	7
CV %	7,2	7,1	9,4	14,5	103,7	45,7	83,9	97,3	118,1	124,9	133,3	91,5
LSD Fisher (p < 0,05)	A	A	A	A	AB	A	AB	B	AB	A	A	B

Tabla 3.4. Variaciones estacionales de los flujos de CH₄ (FM) y de las concentraciones de CH₄ en agua (MWs) y en aire (MA): Valores promedios del período completo de estudio y clasificación del test de varianza LSD Fisher.

Estadístico	MA (ppm)					MWs (mg/l)				FM (mg/m ² /h)			
	Período 1 (2007/08)	Período 2 (2011/12)	Período 3 (2012/13)	Período 4 (2013/14)	Período 5 (2014/15)	Período 2 (2011/12)	Período 3 (2012/13)	Período 4 (2013/14)	Período 5 (2014/15)	Período 2 (2011/12)	Período 3 (2012/13)	Período 4 (2013/14)	Período 5 (2014/15)
Promedio	2,15	1,91	1,81	2,00	2,08	0,186	0,059	0,131	0,225	1,609	0,166	5,641	6,444
DS	0,27	0,18	0,06	0,14	0,22	0,123	0,038	0,143	0,250	2,916	0,256	9,266	7,974
Min	1,80	1,74	1,74	1,82	1,85	<0,002	0,009	0,008	0,024	< 0,007	< 0,007	0,223	0,065
Max	2,68	2,17	1,91	2,17	2,34	0,306	0,156	0,418	0,737	6,746	0,544	16,340	16,628
N	8	10	10	8	5	6	12	11	7	5	4	3	5
LSD Fisher (p < 0,05)	C	AB	A	BC	BC	AB	A	AB	B	A	A	A	A

Tabla 3.5. Variaciones interanuales de los flujos de CH₄ (FM) y de las concentraciones de CH₄ en agua (MWs) y en aire (MA): Valores promedios de cada año y clasificación del test de varianza LSD Fisher.

Si bien los resultados reportados muestran que existe una cierta estacionalidad en MA, MWs y FM, los valores promedios para cada estación presentaron una alta dispersión reflejada en los CV % reportados en la tabla 3.4, en algunos casos superiores al 100 %. Dicha dispersión es resultado de la ocurrencia de importantes variaciones interanuales de tales parámetros durante todo el período de estudio. En la tabla 3.5 se muestran los valores promedios de MA, MWs y FM durante los 5 períodos de estudio.

Tanto MWs como MA mostraron diferencias estadísticamente significativas entre los 5 períodos (LSD Fisher, $p < 0,05$). Durante el período 3, MA se mantuvo aproximadamente constante, con una concentración máxima de 1,91 ppm. En cambio, en el período 1 se registraron las mayores MA con valores de hasta 2,68 ppm. Al igual que para MA, las menores MWs se registraron durante el período 3, con un valor medio de 0,059 mg/l y un máximo de 0,156 mg/l. Por el contrario, durante los períodos 2, 4 y 5 se midieron MWs de hasta 0,306 mg/l, 0,418 mg/l y 0,737 mg/l, respectivamente.

Los mayores FM se midieron durante el período 5, con un valor medio de 6,44 mg/m²/h; mientras que los menores se registraron durante el período 3, alcanzando un máximo de sólo 0,54 mg/m²/h. Durante este periodo, los FM se mantuvieron relativamente bajos y aproximadamente constantes durante todo el año. A pesar de las variaciones registradas, los valores de FM no mostraron diferencias estadísticamente significativas entre los 4 períodos (LSD Fisher, $p > 0.05$). Esto se debe a la gran variabilidad de los FM registrada en cada periodo asociada a los cambios estacionales ya descriptos.

Importantes variaciones interanuales de las concentraciones atmosféricas de CH₄ ya han sido reportadas en la bibliografía en estudios del comportamiento emisor de CH₄ de diversos humedales (Chen et al. 2013; Li et al., 2015; Ringeval et al. 2010).

3.4.2. Correlaciones del flujo de metano y concentraciones de metano en agua y aire

FM, MA y MWs mostraron los mismos comportamientos, tanto estacionales como interanuales. A partir de ello, se analizó la correlación entre los tres parámetros.

En la figura 3.18 se muestra la variación de FM y de WMs para todo el período de estudio. Los valores de MWs se comparan con las concentraciones de CH₄ disuelto en agua en equilibrio con la atmósfera (MWe) correspondientes a cada campaña de acuerdo a la temperatura del agua en el momento del muestreo. Para ello, se adoptó un valor de referencia para la concentración de CH₄ atmosférico igual a 1,7 ppm (Huarte et al., 2010).

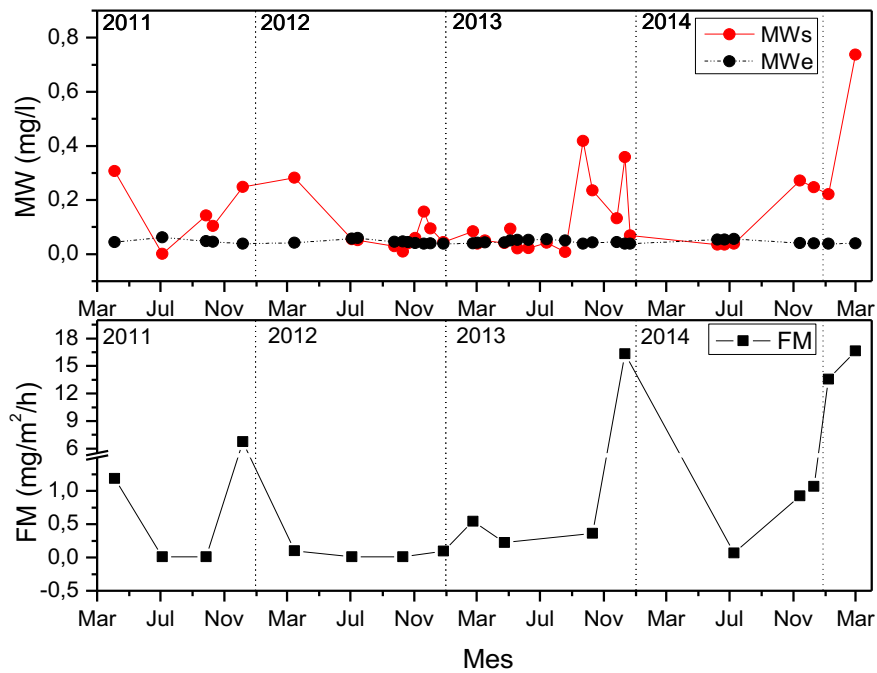


Figura 3.18. Flujos de CH₄ (FM), concentraciones de CH₄ en agua (MWs) y concentraciones de CH₄ en agua en equilibrio con la atmósfera (MWe) medidos a lo largo de todo el periodo de estudio.

Un cuerpo de agua se comporta como fuente de CH₄, si los valores de MWs superan a MWe (Bange, 2006). En general, durante el período de estudio Abril 2011 - Marzo 2015, la laguna se comportó como fuente de CH₄. En el mismo sentido, los FM resultaron relativamente bajos o nulos en los casos en los que MWs fue menor o aproximadamente igual a MWe. Tal como se mencionó en la sección anterior, esto ocurrió principalmente durante el período 3 (2012/2013) (bajos valores de MA, MWs y FM durante todo el período) y en las campañas invernales. A partir de estas observaciones, se analizó la relación entre MWs y FM, obteniéndose una buena correlación estadísticamente significativa entre ambos parámetros (Correlación de pearson, $R^2 = 0,5094$, $p = 0,0012$, $n = 17$).

En la tabla 3.6 se reportan los promedios de las mediciones de MW_S y MW_P junto a los valores de FM medidos mediante la técnica de cámara estática en 9 campañas de muestreo (se reporta el mes/año del muestreo). Los valores registrados en cada campaña de MW se muestran en las tablas 2.2 y 2.3 del anexo 2.

Los mayores FM se registraron en las campañas en las que se midieron las mayores diferencias entre MW_S y MW_P (Δ_{MW}) tal como se reporta en Bastviken et al., 2004, con una buena correlación, estadísticamente significativa entre FM y Δ_{MW} ($R^2 = 0.53$, $p = 0.0259$, $n = 9$). En 7 de 9 campañas, se registraron diferencias estadísticamente significativas de MW entre el fondo y la superficie de la laguna.

Campaña	MWs (mg/l)	MWp (mg/l)	MF (mg/m ² /h)
10/2012	0,009 ± 0,002 (n=7) ^a	0,026 ± 0,010 (n=5) ^b	< 0,007
12/2012	0,044 ± 0,004 (n=7) ^a	0,229 ± 0,048 (n=5) ^b	0,097 ± 0,007
04/2013	0,041 ± 0,006 (n=6) ^a	0,049 ± 0,006 (n=4) ^a	0,223 ± 0,004
10/2013	0,234 ± 0,046 (n=5) ^a	0,367 ± 0,041 (n=3) ^b	0,360 ± 0,014
12/2013	0,359 ± 0,046 (n=6) ^a	0,948 ± 0,038 (n=4) ^b	16,340 ± 6,606
07/2014	0,039 ± 0,002 (n=5) ^a	0,048 ± 0,006 (n=3) ^b	0,065 ± 0,004
11/2014	0,272 ± 0,008 (n=4) ^a	0,322 ± 0,049 (n=4) ^a	0,925 ± 0,036
12/2014	0,247 ± 0,049 (n=5) ^a	0,899 ± 0,113 (n=4) ^b	1,055 ± 0,166
01/2015	0,221 ± 0,055 (n=4) ^a	2,171 ± 0,174 (n=4) ^b	13,547 ± 2,311

Tabla 3.6. Variación de la concentración de CH₄ en agua en los primeros centímetros de profundidad (MW_s) y en el fondo de la laguna (MW_p) y flujos de CH₄ (FM) (Las letras en subíndices corresponden a los resultados del Test LSD Fisher, a un nivel de significancia p < 0.05)

Por otro lado, se analizó la dependencia de MA y FM, con una correlación débil, pero estadísticamente significativa entre ambos parámetros (correlación lineal de pearson, R² = 0,2674, p = 0,040, n = 16 campañas - promedio de los dos períodos de 15 días). Sin embargo, no se obtuvo una buena correlación entre MA y MWs (Correlación lineal de pearson, R² = 0,1092, p = 0,180, n = 18 campañas - promedio de los dos períodos de 15 días). Los valores bajos de R² para estos dos casos podrían deberse a dos motivos. Por un lado, mientras que las concentraciones de CH₄ en aire son el resultado de muestras integradas en el tiempo, las mediciones de MW y FM son puntuales (inicio, medio y fin de cada período de muestreo de 30 días). Por otro lado, si bien la buena correlación entre MA en boyas respecto de MA en periféricos demuestra que la fracción mayoritaria del CH₄ medido en las muestras de aire proviene de la laguna, no se puede descartar totalmente la presencia de otras fuentes sobre la periferia de la laguna que puedan favorecer los incrementos de CH₄ en las muestras de aire recolectadas.

3.5. Influencia de los parámetros ambientales sobre la emisión de metano.

Durante prácticamente todo el lapso de estudio, la laguna actuó como fuente de CH₄, con importantes variaciones estacionales e interanuales de FM, MA y MW. Tales variaciones son el resultado de la influencia de factores externos que repercuten sobre la laguna y de los cambios que éstos promueven en la morfología del cuerpo de agua y en la composición

fisicoquímica y biológica del agua y de los sedimentos. En esta sección, se analiza cómo estos cambios repercutieron sobre las variaciones temporales de MA, MW y FM desde la laguna.

En general, la variabilidad temporal de las emisiones de CH₄ de lagos y lagunas se encuentra normalmente relacionada con la temperatura cuando se mide durante períodos de tiempo largos (Kankaala et al., 2004; Gondwe y Masamba, 2014). Las temperaturas del agua y de los sedimentos son considerados factores determinantes de la producción (metanogénesis) y consumo (metanotrofia) de CH₄ (Le Mer y Roger, 2001) y por lo tanto, influyen sobre la concentración de CH₄ en agua y en aire y en los flujos de CH₄ a través de la interfaz superficie - atmósfera (Segers, 1998). Bajas TW pueden restringir la producción de CH₄ ya sea disminuyendo la tasa de crecimiento de los microorganismos metanogénicos o limitando la producción de los sustratos (Borrel et al., 2011). A su vez, los microorganismos metanotróficos son menos sensibles a los cambios de temperatura que los metanogénicos (Le Mer y Roger, 2001), por lo que una disminución de la temperatura favorecería en el balance a la oxidación del CH₄.

A partir de las variaciones estacionales de MA, MW y FM observadas en la Tabla 3.4, se analiza la influencia de TWs sobre la producción de CH₄. Se midió una correlación estadísticamente significativa entre las MWs y los FM respecto de las TWs (Pearson, R² = 0,2195, p = 0,004, n = 36 y R² = 0,2308, p = 0,051, n = 17, respectivamente). No se obtuvo una buena correlación entre MA y TA (p > 0,05) (en este caso, se estudió la correlación de los valores promedios de MA de los dos períodos de recolección de 15 días respecto de las TA mensuales, ambos parámetros medidos sobre el mismo intervalo de tiempo).

En la figura 3.19 se muestra la variación de MWs en función de TWs.

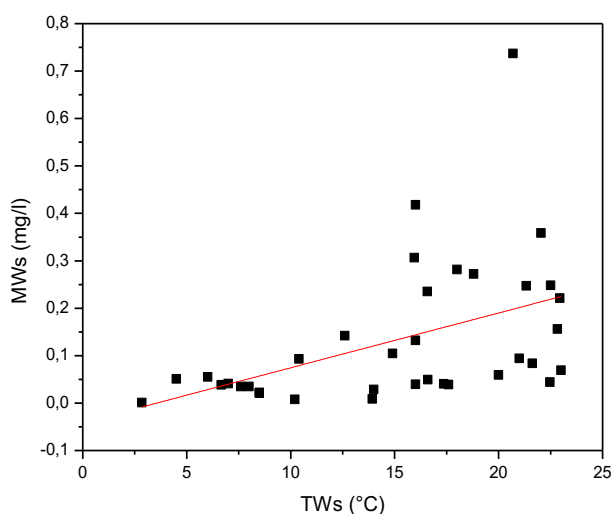


Figura 3.19. Regresión lineal del CH₄ disuelto (MWs) en función de la temperatura del agua (TWs), medidos ambos en los primeros 30 cm de profundidad de la laguna.

Si bien la correlación entre MWs y TWs fue significativa, se puede observar en la figura 3.19 como a TWs equivalente, MWs puede tomar valores en un amplio intervalo. A pesar de que no hubo diferencias estadísticamente significativas de TW entre los 4 períodos (LSD Fisher, $p < 0,05$), MWs, MA y FM presentaron importantes diferencias de un período a otro que pueden atribuirse a las variaciones interanuales registradas en los parámetros fisicoquímicos del agua como consecuencia del régimen irregular de las precipitaciones.

Luego de las altas precipitaciones registradas durante el año 2012, se midieron los cambios más notables de MA en la laguna (Figura 3.15). Sin embargo, la influencia de las precipitaciones mensuales sobre MA no se vió reflejada en una buena correlación entre ambos parámetros (Correlación lineal de Pearson, $R^2 = 0,094$, $p = 0,1612$, $n = 22$ campañas). La correlación mejoró cuando se consideró la influencia de las precipitaciones previas a partir de los valores de IPE-6 (Correlación lineal de Pearson, $R^2 = 0,200$, $p = 0,037$, $n = 22$). Este comportamiento también se registró en las variaciones de NA, siendo esto característico de lagunas de tipo endorreicas como es el caso de la laguna Barrancosa. A raíz de esta dependencia, surge la necesidad de analizar cómo cada uno de los cambios, resultado de las variaciones de las precipitaciones y la alternancia de períodos ligeramente secos a muy húmedos, repercutieron sobre la producción y el consumo de CH_4 en la laguna. Con este fin, y teniendo en cuenta que FM, MA y MWs mostraron los mismos comportamientos, tanto estacionales como interanuales, sumado a que las determinaciones de MWs en la laguna durante el periodo completo de estudio fueron más frecuentes respecto a FM y MA, se adoptó a la concentración de CH_4 en agua como parámetro indicador del balance entre la producción (metanogénesis) y el consumo de CH_4 (metanotrofia).

3.5.1. Metano disuelto y parámetros fisicoquímicos del agua

No se midieron correlaciones estadísticamente significativas de MWs respecto de los diversos parámetros fisicoquímicos medidos en el agua ($p > 0,05$). A su vez, las variaciones de MW en la columna de agua (Δ_{MW}) reportadas en la sección 3.4.2 no mostraron correlaciones estadísticamente significativas respecto de las diferencias de TW y OD medidas entre el fondo y los primeros centímetros de profundidad en la laguna ($p < 0,05$).

Tanto el flujo neto de CH_4 en la laguna como las concentraciones de CH_4 en el agua y en el aire son resultado de la influencia de los diversos parámetros ambientales que determinan de una manera muy compleja su producción, consumo y transporte desde los

sedimentos a la atmósfera (Torres - Alvarado et al., 2005). Debido a dicha complejidad, los pesos relativos de los distintos parámetros que influyen en la producción y en el consumo de CH₄ pueden variar significativamente de un período a otro, de acuerdo a las diversas condiciones ambientales por las que atraviesa el sistema. En este sentido, explicar la variación de la emisión de CH₄ a partir de una correlación simple con sólo un parámetro resulta adecuado únicamente cuando los demás parámetros se mantienen relativamente constantes. Por lo tanto, para poder explicar las importantes variaciones registradas de MA, MW y FM durante todo el período de estudio es necesario identificar los diferentes estados por los que atravesó la laguna y cómo los cambios ocurridos en cada uno de ellos repercutieron sobre la producción o el consumo de CH₄.

Tal como se describió en la sección 3.3, durante el período Abril 2011 – Marzo 2015 (períodos 2, 3, 4, y 5) se observaron notables variaciones tanto de A_L y NA como de los parámetros fisicoquímicos del agua, resultado de la alternancia de ciclos de altas y bajas precipitaciones. En la tabla 3.7 se muestran los valores promedios de P, IPE-6, parámetros fisicoquímicos del agua, MA, MWs y FM correspondientes a los períodos de estudio 2, 3, 4 y 5 (recordar que durante el período 1 sólo se realizaron mediciones de MA). A su vez, se presentan los resultados del test de análisis de varianza LSD Fisher que permite identificar si existieron diferencias estadísticamente significativas de los distintos parámetros entre los 4 períodos (a un nivel de significancia $p < 0,05$).

Parámetro	Período 2 (2011/12)	Período 3 (2012/13)	Período 4 (2013/14)	Período 5 (2014/15)
P (mm)	77,0 (n = 12) ^a	118,1 (n = 12) ^a	72,2 (n = 12) ^a	87,4 (n = 12) ^a
IPE-6	-0.51 (n = 12) ^a	1,94 (n = 12) ^c	-0.15 (n = 12) ^a	0,89 (n = 12) ^b
A _L (Km ²)	1,45 ± 0,06 (n = 6) ^a	1,90 ± 0,29 (n = 4) ^b	2,17 ± 0,09 (n = 5) ^c	2,23 ± 0,10 (n = 4) ^c
NA (m)	1.3 ± 0.1 (n = 3) ^a	2.9 ± 0.5 (n = 13) ^b	3.1 ± 0.2 (n = 12) ^{bc}	3.4 ± 0.3 (n = 6) ^c
pH	9.5 ± 0.3 (n = 4) ^a	9.2 ± 0.4 (n = 5) ^a	9.7 ± 0.2 (n = 2) ^a	9.6 ± 0.1 (n = 3) ^a
CE (μS/cm)	4601.2 ± 772.7 (n = 5) ^b	2605.8 ± 249.6 (n = 7) ^a	2241.7 ± 316.6 (n = 3) ^a	2193.3 ± 269.9 (n = 6) ^a
ODs (%)	50.9 ± 6.3 (n = 3) ^a	100.5 ± 20.5 (n = 4) ^b	129.5 ± 8.5 (n = 3) ^b	105.1 ± 25.4 (n = 4) ^b
TWs (°C)	14.5 ± 6.6 (n = 6) ^a	15.6 ± 6.5 (n = 13) ^a	14.5 ± 5.4 (n = 12) ^a	15.2 ± 7.3 (n = 7) ^a
Z (cm)	20.3 ± 5.7 (n = 3) ^a	45.0 ± 18.9 (n = 10) ^b	24.4 ± 5.2 (n = 11) ^a	20.2 ± 6.5 (n = 6) ^a
DQO (mg/l)	<i>nd</i>	111.1 ± 42.7 (n = 4) ^a	206.9 ± 0.3 (n = 4) ^b	209.9 ± 29.5 (n = 7) ^b
MWs (mg/l)	0,186 ± 0,123 (n = 6) ^{ab}	0,059 ± 0,038 (n = 12) ^a	0,131 ± 0,143 (n=11) ^{ab}	0,225 ± 0,250 (n = 7) ^b
MF (mg/m ² /h)	1,609 ± 2,916 (n = 5) ^a	0,166 ± 0,256 (n = 4) ^a	5,641 ± 9,266 (n = 3) ^a	6,444 ± 7,974 (n = 5) ^a
MA (ppm)	1,91 ± 0,18 (n = 10) ^{ab}	1,81 ± 0,06 (n = 10) ^a	2,00 ± 0,14 (n = 8) ^b	2,08 ± 0,22 (n = 5) ^b
Clasificación en estados de acuerdo a los valores IPE-6	1 (normal a ligeramente seco)	2 (muy húmedo)	3 (normal a ligeramente húmedo)	

Tabla 3.7. Caracterización de los períodos de estudio y distinción de los 3 estados de acuerdo de los valores de IPE-6: precipitaciones mensuales (P), Índice de precipitación estandarizado, con un acumulado de 6 meses (IPE-6), área de la laguna (A_L), profundidad de la laguna (Nivel del agua, NA), parámetros fisicoquímicos del agua (pH, CE Conductividad eléctrica, OD oxígeno disuelto, TW temperatura del agua, Z profundidad del disco de Secchi, DQO Demanda química de oxígeno), flujo de CH₄ (FM) y concentraciones de CH₄ en el agua (MW) y en el aire (MA): valores promedio ± DS desvío estándar (n = número de mediciones durante el período) y resultados del test de varianza LSD Fisher (p < 0.05) (*nd*, no medido).

No hubo diferencias estadísticamente significativas de P entre los 4 períodos (LSD Fisher, $p > 0.05$) (este resultado difiere del reportado en la tabla 3.3 en la que se comparaban los 5 períodos). Sin embargo, tal como se registró en la correlación entre MA e IPE-6, existió una notable influencia de las precipitaciones previas sobre el estado de la laguna. En consecuencia y de acuerdo a los valores de IPE-6 y de los parámetros fisicoquímicos del agua, se pudieron distinguir tres estados de la laguna a lo largo de todo el estudio: 1) un estado ligeramente seco (período 2), 2) un estado muy húmedo, inmediato de las intensas precipitaciones (período 3) y 3) un estado de condiciones normales a ligeramente húmedas (períodos 4 y 5) (McKee et al., 1993). A_L , NA, Z y OD fueron bajos en el primer estado y altos en el segundo; lo inverso ocurrió para CE. En cuanto al tercer estado, A_L , NA, OD y CE se mantuvieron aproximadamente constantes y sin importantes variaciones respecto del estado 2; sin embargo, DQO aumentó y Z disminuyó en comparación con el período previo. Es de esperar entonces, que existan notables variaciones en la emisión de CH_4 desde la laguna de un estado a otro (Torres - Alvarado et al., 2005) tal como las encontradas en este trabajo. En este sentido, se comparan los tres estados por los que atravesó la laguna durante todo el período de estudio y las principales variaciones registradas.

a) Estado I vs. Estado II

Tanto la TW como el pH del agua se mantuvieron aproximadamente constantes de un período a otro, sin diferencias estadísticamente significativas durante el lapso de estudio (LSD Fisher, $p > 0,05$). El pH del agua fue de 9,5 y 9,2 para el período 1 y 2, respectivamente. Si bien el pH óptimo para la actividad de los microorganismos metanogénicos es 7 (Segers, 1998), los grupos de microorganismos presentes en cada período estarían igualmente adaptados a las condiciones del medio, por lo que no deberían esperarse diferencias en la producción de CH_4 de un período a otro asociadas al pH.

Por otro lado, el test de análisis de varianza de LSD Fisher si reveló diferencias estadísticamente significativas de A_L , NA, Z, EC y OD entre los dos estados a un nivel de significancia $p < 0,05$. Las altas precipitaciones registradas durante el estado 2 (2012/2013) se vieron reflejadas principalmente en las variaciones de A_L y de NA. A su vez, estas promovieron un aumento de Z, con la consecuente disminución de CE. Por otro lado, se registró un notable aumento del OD durante el estado 2 respecto del estado previo.

Estas variaciones promovieron cambios en la producción, consumo y emisión de CH₄. La Tabla 3.7 muestra una tendencia común para FM, MA y MWs. En particular, durante el estado 1 se registraron los flujos de CH₄ más altos y las mayores concentraciones de MA y MWs. Se midieron diferencias estadísticamente significativas de MWs y MA entre los dos estados, mientras que, si bien no hubo diferencias estadísticamente significativas de los FM, los valores acumulados del estado 1 superan ampliamente al estado 2.

Claramente, una correlación lineal simple de MWs respecto de algún parámetro fisicoquímico del agua no resulta adecuada. Es necesario incluir en este análisis aquellos parámetros que permitan explicar tanto la variación estacional como interanual de la producción y el consumo de CH₄. Para el primer caso, TW es el parámetro que mejor lo representa. A esta correlación es necesario introducir al menos un segundo parámetro que represente los cambios observados en el estado de la laguna (variaciones interanuales). En este sentido, NA y CE parecerían ser una buena opción, teniendo en cuenta los notables cambios que registraron (ambos bien correlacionados)

Se analizó entonces la correlación lineal múltiple de MWs respecto de TWs y CE. Esta doble dependencia, estadísticamente significativa, dio un $R^2 = 0,85$, $p < 0,001$, con respecto a TW $p < 0,001$, con respecto a la CE $p < 0,001$, $n = 12$. La inclusión del OD como una tercera variable no mejora la significación estadística de las correlaciones, dado que en nuestro caso OD presenta una correlación estadísticamente significativa respecto de CE, ambos parámetros responden a la influencia de las precipitaciones.

En la figura 3.20 se muestra la variación de MWs en función de TWs para dos niveles de CE: alta y baja CE con valores promedios de $4468,9 \pm 768,5 \mu\text{S/cm}$ (estado 1) y $2410,6 \pm 205,4 \mu\text{S/cm}$ (estado 2), respectivamente. Las concentraciones de MWs se comparan con MWe.

Considerando las diferencias de CE entre los dos estados, el efecto de TW sobre la producción de CH₄ vuelve a ser evidente. Se encontraron correlaciones estadísticamente significativas de MWs respecto de TWs para ambos niveles de CE: $R^2 = 0,800$, $p = 0,0027$, $n = 8$ y $R^2 = 0,579$, $p = 0,0106$, $n = 10$ para altas y bajas CE, respectivamente. Durante el período de altas CE, MWs fue mucho más alto que MWe; mientras que durante el período de baja CE, los valores de MWs fueron más cercanos a MWe y en algunos casos incluso más bajos. Nótese como a TWs equivalente, las concentraciones de MWs durante el estado 1 fueron relativamente más altas que durante el estado 2.

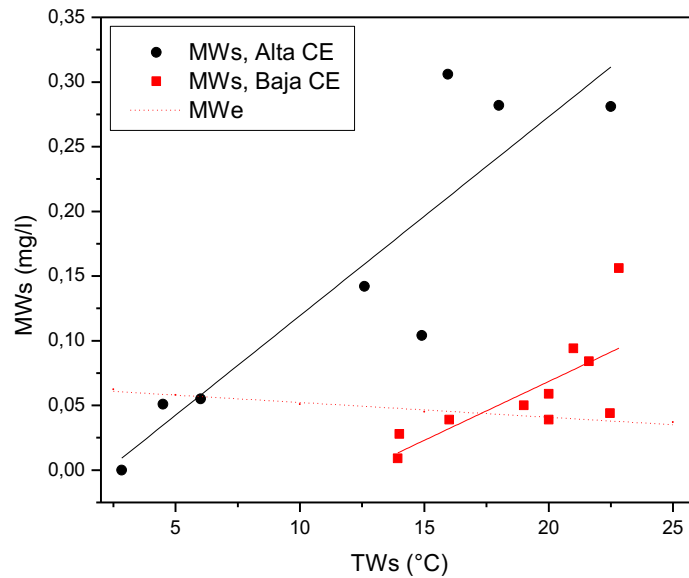


Figura 3.20. Variación de las concentraciones de CH₄ en agua (MWs) en función de la temperatura (TWs) para dos rangos de conductividad eléctrica del agua (CE).

La medición de CE en el agua permite estimar el contenido de sales disueltas (Clesceri et al., 1992). Estudios realizados en la Laguna Barrancosa por otros grupos de investigación mostraron que en la transición del estado 1 al estado 2 existió una notable disminución de la concentración en agua de los iones Cl^- , SO_4^{-2} , K^+ , Na^+ y Mg^{+2} (Sanzano, comunicación personal) con diferencias estadísticamente significativas entre ambos estados (LSD Fisher, $p < 0,05$). Trabajos realizados en otros humedales reportados en la literatura, indican que la emisión de CH₄ disminuye a medida que se incrementa la salinidad del agua intersticial en los sedimentos y en la columna de agua (Baldwin et al., 2006; Poffenbarger et al., 2011). En general, importantes variaciones de la salinidad del agua se reflejan en cambios de la estructura y densidad de la población de los microorganismos metanogénicos (Baldwin et al., 2006), disminuyendo así la producción de CH₄. En particular, una mayor disponibilidad de SO_4^{-2} podría disminuir las emisiones de CH₄ desde el humedal, al incrementar la competencia entre los microorganismos sulfatorreductores y metanogénicos por los mismos sustratos (Le Mer y Roger, 2001). Ninguno de estos efectos se observaron en el estado 2, a pesar de haberse registrado los menores valores de CE del agua, y por lo tanto, los menores contenidos de iones disueltos, pudiendo deberse a que la variación de CE fue pequeña entre ambos estados y por lo tanto, sin efectos significativos sobre los procesos microbiológicos.

Así como se registraron notables variaciones de las sales disueltas como consecuencia de las altas precipitaciones ocurridas durante el estado 2, es de esperar que

otros parámetros fisicoquímicos del agua y de los sedimentos hayan sufrido también variaciones, y que éstas influyeran significativamente la producción y el consumo de CH₄. El aumento de NA, junto a los altos niveles de OD registrados durante el estado 2 probablemente hayan promovido una mayor oxidación del CH₄ en la columna del agua (Morana et al., 2015; Schrier-Uijil et al., 2011) disminuyendo las WMs y por lo tanto, los FM desde la laguna (Lopes et al., 2011). Esto se debe a que el CH₄ producido en los sedimentos tiene mayor probabilidad de ser oxidado ya que la columna de agua rica en oxígeno es más larga (Bastviken et al., 2004; Tavares Lima, 2005). A su vez, es de esperar que el aumento de NA como consecuencia de las altas precipitaciones promueva la dilución del contenido de materia orgánica biodegradable (Quirós et al., 2002), disminuyendo así la producción de CH₄ (Yang, 1998). Además, valores altos de OD inhiben completamente la actividad de los microorganismos metanogénicos (Borrel et al., 2011).

b) Estado II vs. Estado III

En el tercer estado (períodos 4 y 5), A_L, NA, OD y CE se mantuvieron aproximadamente constantes con pequeñas variaciones respecto del estado 2 (período 3). Sin embargo, se observaron importantes cambios de un estado a otro en la DQO del agua y en los valores de Z, con diferencias estadísticamente significativas entre ambos (LSD Fisher, $p < 0,05$).

El efecto de las altas precipitaciones ocurridas durante el estado 2 se vio reflejado en la dilución del contenido orgánico del agua. Una vez establecidas las condiciones anaeróbicas en el sedimento, el sustrato orgánico se considera uno de los principales factores limitantes para la producción de CH₄ (Segers, 1998). Altos contenidos de materia orgánica en el cuerpo de agua aumentan la disponibilidad de sustratos favoreciendo la producción de CH₄ (Valentine et al., 1994; Gondwe y Masamba, 2014) y minimizando la competencia entre la metanogénesis y otros procesos anaeróbicos (Borrel et al., 2011). Como consecuencia de esto, MA y MWs fueron más altos en el tercer estado, con diferencias estadísticamente significativas respecto del estado 2 (LSD Fisher, $p < 0,05$). A su vez, durante el estado 2 se registraron los FM más débiles. A partir de estas consideraciones y sabiendo que TW es también un factor dominante sobre la producción de CH₄ en la laguna, se analizó la doble dependencia de MWs respecto de la TWs y de la DQO. Se obtuvo una buena correlación lineal múltiple, con los siguientes parámetros estadísticos: $R^2 = 0,42$, $p_{TW} =$

0,0133, $p_{DQO} = 0,0854$, $n = 15$. La inclusión de Z como una tercera variable no mejoró la significación estadística de las correlaciones, dado que en nuestro caso la DQO presenta una correlación estadísticamente significativa respecto de Z.

En la figura 3.21 se muestra la variación de MWs en función de TWs para dos niveles de DQO: baja y alta DQO, con valores promedios de $111,1 \pm 42,7$ mg/l (estado 2) y $208,8 \pm 23,4$ mg/l (estado 3), respectivamente. Las correlaciones lineales de MWs en función de la TWs arrojaron los siguientes resultados: $R^2 = 0,5789$, $p = 0,0106$, $N = 10$ y $R^2 = 0,3796$, $p = 0,0065$, $N = 18$ para baja y alta DQO, respectivamente.

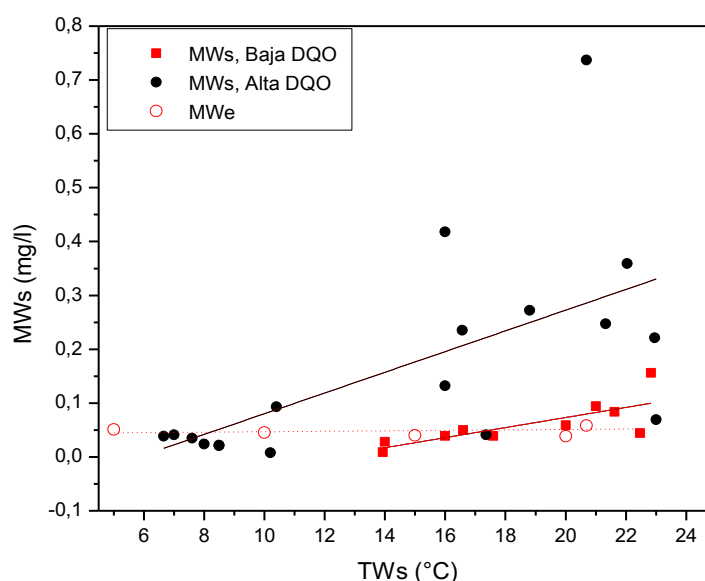


Figura 3.21. Variación de las concentraciones de CH_4 en agua (MWs) en función de la temperatura (TWs) para dos rangos de demanda química de oxígeno del agua (DQO).

Al igual que en el análisis realizado en la comparación de los estados 1 y 2 respecto de la CE, se ve cómo diferenciar los distintos niveles de DQO entre los estados y estudiar las concentraciones de MWs mediante relaciones múltiples con los parámetros fisicoquímicos del agua evidencia nuevamente la importancia del factor temperatura sobre la actividad biológica de la laguna.

Estudios realizados en otros lagos del mundo mostraron una correlación lineal estadísticamente significativa de tanto la DBO y la DQO del agua, así como del contenido de materia orgánica en sedimentos respecto de la producción de CH_4 en los sedimentos (Yang, 1998). A pesar de que los valores de DQO no se corresponden directamente con los valores de DBO, pueden ser útiles cuando se comparan las condiciones de un cuerpo de agua de un estado a otro (Hem, 1985), tal como se realizó en este trabajo de tesis.

c) Todos los períodos

En las dos transiciones registradas (del estado 1 al estado 2 y del estado 2 al estado 3), Z fue el parámetro que mejor representó la influencia de las precipitaciones y, por lo tanto la dinámica de la laguna (Tabla 3.7): fue baja durante el estado 1, de bajas precipitaciones, mientras que se registró un notable aumento de la misma durante el período húmedo (estado 2); finalmente, cuando cesaron las altas precipitaciones en el estado 3, sus valores fueron bajos y similares a los registrados durante el primer estado. Estas variaciones se vieron reflejadas en la correlación significativa medida entre Z e IPE-6 ($R^2 = 0.38$, $p < 0.001$, $n = 30$). El estado trófico de las lagunas pampeanas, de tamaños similares a la Barrancosa, es altamente dependiente de las precipitaciones locales y del uso de la tierra en su entorno inmediato (Sosnovsky y Quirós, 2006). Como resultado de esto, dos estados diferentes de agua se han reportado anteriormente en otras lagunas del humedal: aguas "turbias" y "claras" como consecuencia del diferente peso relativo de las precipitaciones y de la evaporación sobre el balance hídrico de la cuenca (Quirós, 2005; Ferrati et al., 2008). Por estas razones, se estudió la correlación lineal múltiple de MWs respecto de TWs y Z. La correlación fue moderadamente buena y estadísticamente significativa, con $R^2 = 0,30$, $p_{TW} = 0.0023$, $p_Z = 0.0389$, $n = 30$. Estudios en otros lagos someros de zonas templadas mostraron que altos estados tróficos del agua presentaron correlaciones estadísticamente significativas respecto de las emisiones de CH_4 desde el cuerpo de agua (Furlanetto et al., 2012; Palma-Silva et al., 2013; Shrier-Uij et al., 2011). La disminución de la entrada de materia orgánica y nutrientes al cuerpo de agua podrían promover la reducción de las emisiones de CH_4 (Shrier-Uij et al., 2011).

La figura 3.22 muestra la variación de MWs en función de TWs para dos intervalos de Z: bajo y alto Z, con valores promedios de $22,5 \pm 5,8$ cm y $45,0 \pm 18,9$ cm, respectivamente y con diferencias estadísticamente significativas entre ambos (LSD Fisher, $p < 0.05$). Las MWs mostraron diferencias estadísticamente significativas entre ambos intervalos (LSD Fisher, $p < 0,05$).

La correlación entre MWs y TWs mejora al considerar las diferencias de Z entre los dos periodos, reflejando nuevamente la influencia de TWs sobre la generación neta de CH_4 . Para cada intervalo, el ajuste lineal fue moderadamente bueno y arrojó los siguientes parámetros estadísticos: $R^2 = 0,4296$, $p = 0,003$, $n = 26$ y $R^2 = 0,5790$, $p = 0,0106$, $n = 10$, para baja y alta Z, respectivamente.

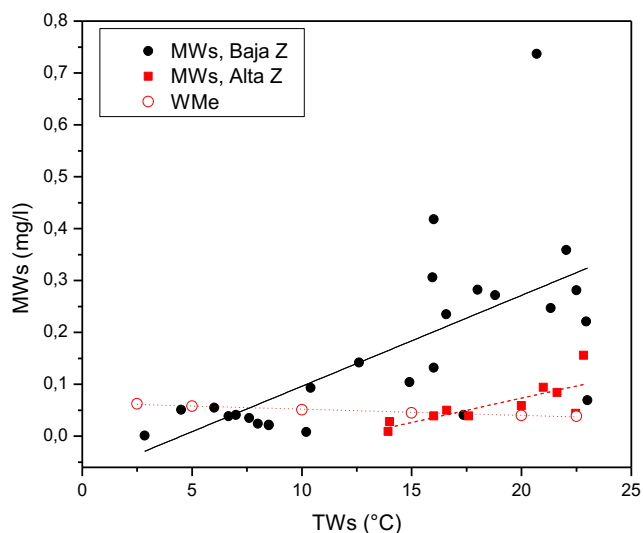


Figura 3.22. Variación de las concentraciones de CH₄ en agua (MWs) en función de la temperatura (TWs) para dos intervalos de profundidad de disco de Secchi (Z)

En la figura 3.22, se puede observar cómo a TWs equivalente, las MWs durante los períodos de baja Z fueron relativamente más altas que durante el período de alta Z. Durante los períodos de bajos valores de Z, MWs fue mucho mayor a MWe; sin embargo, en el estado 2, MWs presentó valores similares a MWe, e incluso, en algunos casos, más bajos. De acuerdo a Bange (2006), la laguna se comportó principalmente como fuente de CH₄, con importantes diferencias de los flujos de CH₄ entre ambos estados. Los FM promedio y máximo durante el período con bajos valores de Z (alta turbidez del agua y bajos IPE-6) fueron de 4,09 y 16,63 mg/m²/h, respectivamente. Sin embargo, cuando los valores de Z fueron altos (baja turbidez del agua y altos valores de IPE-6), los FM fueron un orden de magnitud menor respecto de los otros períodos, con valores medio y máximo de 0,22 y 0,54 mg/m²/h, respectivamente. A su vez, durante los períodos de bajos valores de Z, el intervalo de TWs sobre el cual la laguna se comportó como fuente de CH₄ fue mayor respecto del periodo con altos valores de Z (Figura 3.22).

Los valores de FM durante el estado 2 fueron más bajos que los reportados para lagos someros de otras regiones templadas en el mundo, mientras que los FM medidos en los otros periodos fueron comparables a los reportados en la bibliografía (Deborde et al., 2010; Ortiz-Llorente y Alvares-Cobela, 2012).

Así como se registraron notables variaciones en los flujos de CH₄ tanto estacionales como de un período a otro, es de esperar que las variaciones temporales de TW y los ciclos de sequía – inundación característicos de la región pampeana, promuevan estos cambios en otras lagunas del humedal (Claps et al., 2004; Diovisalvi et al., 2010; Dukatz, 2008; Echaniz et

al., 2013). Debido a las diferencias medidas de MWs, MA y FM entre dos períodos de la laguna con alto y bajo Z, la medida de la turbidez del agua podría utilizarse como un parámetro indicativo del estado de la laguna y, por lo tanto, sugiere si su comportamiento es de fuente o de sumidero de CH₄ (Bange et al., 2010). Además, de acuerdo a las variaciones estacionales, la TW sería también un factor importante para estimar el comportamiento estacional de las emisiones de CH₄. Estos parámetros tienen la ventaja de ser de sencilla medición y su seguimiento temporal podría realizarse in situ o incluso mediante el procesamiento de imágenes satelitales (Dukatz et al., 2005, Fornerón et al., 2012; Ozesmi y Bauer, 2002; Wan et al., 2002). A su vez, esta técnica permitiría obtener información adicional valiosa para el estudio de los balances hídricos en la laguna (Dukatz, 2008; Vénere et al., 2004).

CAPITULO 4: CONCLUSIONES Y PROYECCIONES

En este capítulo se enumeran las principales conclusiones provenientes de los resultados del trabajo realizado en el marco de esta tesis. Asimismo, se mencionan algunas líneas posibles de investigación a futuro que se relacionan con la extensión de las mediciones a otras lagunas del humedal pampeano. A su vez, se propone el análisis de imágenes satelitales de lagunas de la región para la obtención de parámetros significativos de los cuerpos de agua que representen el efecto de los ciclos de sequía y altas precipitaciones. Esta propuesta pretende poder evaluar el comportamiento de otras lagunas del humedal como fuente o sumidero de CH₄ y poder así, estimar los flujos de este gas a nivel regional

4.1. Acerca de la metodología empleada

La técnica de cámara estática permitió detectar los flujos de CH₄ en la interfaz agua - atmósfera de manera sencilla, rápida y sin mayores costos. Las mayores incertidumbres de los resultados obtenidos están relacionadas principalmente con la regresión lineal de las concentraciones detectadas. En este sentido, es recomendable obtener de cada cámara al menos 4 muestras debido a la posible ocurrencia de burbujas durante el desarrollo de la misma. De esta manera, si se obtienen al menos 3 muestras continuas, se evita descartar el resultado de la cámara obteniéndose el flujo de CH₄ por difusión. Con estas consideraciones, todas las regresiones de las mediciones con cámara estática resultaron con $R^2 > 0,85$.

La técnica de cámara estática flotante permite la evaluación localizada del flujo de CH₄. Como consecuencia de esto, pueden surgir errores significativos cuando se intenta la extrapolación a todo el cuerpo de agua, particularmente, cuando la ebullición o la difusión pasiva por plantas son significativas. En este sentido, y a partir de la buena correlación obtenida entre el CH₄ disuelto en agua y los flujos de CH₄ desde la laguna, la medición de las concentraciones de CH₄ disuelto en diferentes zonas de la laguna permitiría inferir sobre la emisión neta de CH₄ desde este cuerpo de agua. A su vez, en la bibliografía se han reportado modelos matemáticos que permiten estimar los flujos de CH₄ a partir de la medición de las concentraciones de CH₄ en agua y del conocimiento de las condiciones meteorológicas en la zona de estudio. Esta alternativa consiste en una técnica menos laboriosa y que implica

menores costos y tiempos respecto de la técnica de cámara estática, pudiendo obtenerse un mayor número de muestras durante el tiempo que implicaría el desarrollo de sólo una cámara estática.

Los resultados de la batimetría realizada en la laguna permitieron identificar dos regiones de acuerdo al área y nivel del agua, de volúmenes de agua similares. En consecuencia, la medición en el límite de las dos áreas podría ser una buena opción para representar las condiciones medias del cuerpo de agua. Se midieron diferencias espaciales de la concentración de CH₄ en agua a partir del seriado sobre el ancho de la laguna. La concentración de CH₄ en agua medida en el centro de la laguna resultó similar al promedio de las concentraciones de CH₄ medidas a lo largo del ancho de la laguna.

Respecto de las recolecciones de muestras de aire en boyas en el interior de la laguna y sobre la periferia de la misma, se midió una buena correlación entre las concentraciones de CH₄ obtenidas de ambos muestreos. Sin embargo, se recomienda en pos de mejorar la representatividad de las concentraciones de CH₄ obtenidas en la periferia de la laguna que los recipientes recolectores de muestra sean colocados ya sea de manera uniforme alrededor de la laguna o bien en las direcciones predominantes del viento.

Las concentraciones de CH₄ medidas a partir de la recolección de muestras de aire en el interior y periferia de la laguna mostraron, en líneas generales, el mismo comportamiento que los flujos de este gas desde la laguna. A partir de ello, se estudió la correlación entre ambas mediciones y resultó estadísticamente significativa. En este sentido, la recolección sistemática de muestras integradas en el tiempo sería una manera sencilla de estimar el comportamiento general de la laguna en el periodo de muestreo respecto de las emisiones de CH₄. A su vez, este método es fácilmente aplicable a otras lagunas de la región, pudiendo obtenerse estimaciones de las emisiones de CH₄ en varias lagunas en simultáneo.

4.2. Sobre la producción y el consumo de metano en la laguna

En cuerpos de agua, los flujos de CH₄ son el resultado del balance entre la producción (metanogénesis) y el consumo (metanotrofia) y de los diferentes mecanismos de transporte del gas desde los sedimentos hacia la atmósfera, sumado a las posibles transformaciones químicas que pueda sufrir la molécula durante el ascenso por la columna de agua. En general, la laguna en estudio se comportó como fuente de CH₄, con una emisión media de CH₄ de 3,40 mg/m²/h y flujos comparables a los reportados en otras lagunas de zonas

templadas del mundo. Sin embargo, tanto los flujos de CH₄ como las concentraciones de CH₄ en agua y de CH₄ en aire presentaron importantes variaciones estacionales e interanuales, atribuibles a diferentes causas.

Los mayores flujos de CH₄ se registraron durante el verano, con emisiones desde 0,10 hasta 16,64 mg/m²/h. A su vez, durante esta estación se midieron las mayores concentraciones de CH₄ en aire y de CH₄ en agua, con valores desde 1,77 hasta 2,68 ppm y desde 0,039 hasta 0,737 mg/l, respectivamente.

Las variaciones estacionales de las emisiones de CH₄ desde la laguna se asocian principalmente a la influencia de la temperatura sobre la actividad de los microorganismos metanotróficos y metanogénicos. En este sentido, se obtuvo una correlación estadísticamente significativa entre la concentración de CH₄ en agua y los flujos de CH₄ respecto de la temperatura del agua. Sin embargo, para temperaturas de agua equivalentes, se registró un amplio intervalo de variación del CH₄ disuelto como consecuencia de variaciones interanuales de los parámetros morfológicos de la laguna y de los parámetros fisicoquímicos y biológicos del agua. Estas variaciones fueron el resultado de la influencia de las precipitaciones sobre la cuenca y de la alternancia entre ciclos secos a muy húmedos, característica de la región pampeana.

Las mayores concentraciones de CH₄ en agua y de CH₄ en aire y los mayores flujos de este gas desde la laguna se registraron durante las estaciones más cálidas y precedidas por períodos de bajas precipitaciones (bajos valores de los índices de precipitación estandarizados). Durante estas campañas, se midieron los menores valores de área de la laguna, nivel del agua y porcentaje de oxígeno disuelto y los mayores valores de demanda química de oxígeno, turbidez (baja profundidad del disco de Secchi) y conductividad eléctrica del agua.

El porcentaje de oxígeno disuelto puede influenciar tanto la producción como el consumo de CH₄. Altos valores de oxígeno disuelto inhiben la actividad de los microorganismos metanogénicos y a su vez, promueven una mayor oxidación del CH₄. El notable aumento de la profundidad de la laguna por el ingreso de grandes volúmenes de agua altamente oxigenada por las precipitaciones puede favorecer una mayor oxidación del CH₄ a lo largo de la columna de agua.

El contenido de materia orgánica constituye un factor determinante sobre la producción de CH₄. Un mayor contenido de materia orgánica biodegradable favorece la

producción de CH₄ al incrementar la disponibilidad de sustratos, minimizando la competencia entre la metanogénesis y otros procesos anaeróbicos.

La turbidez del agua estimada a partir de la profundidad del disco de Secchi, resultó el parámetro que mejor describió la dinámica de la laguna como indicativo de su estado, de la disponibilidad de materia orgánica biodegradable e indirectamente de la influencia de las precipitaciones sobre el cuerpo de agua. La doble dependencia estudiada entre el CH₄ disuelto en agua respecto de la temperatura y de la profundidad del disco de Secchi permitió explicar las diferencias registradas de los flujos de CH₄ entre los diferentes estados de la laguna. En general, el estado trófico de la laguna ejerce una notable influencia sobre las emisiones de CH₄ desde el cuerpo de agua. Como consecuencia de ello, los flujos de CH₄ medios en la laguna fueron de 4,09 mg/m²/h y 0,22 mg/m²/h para períodos con altos y bajos valores de turbidez del agua (bajos y altos valores de los índices de precipitación estandarizados), respectivamente. A su vez, durante los períodos de altos valores de turbidez del agua, el intervalo de temperatura del agua sobre el cual la laguna se comportó como fuente de CH₄ fue mayor respecto del periodo con bajos valores de turbidez.

4.3. Conclusiones generales

Este trabajo de tesis se ubica entre los primeros estudios en nuestro país sobre flujos de CH₄ en la interfaz agua - atmósfera y concentraciones de CH₄ en el agua y de CH₄ en el aire en cuerpos de agua. Los resultados obtenidos implican no sólo un aporte al conocimiento de los flujos de CH₄ desde una laguna del humedal pampeano y de los parámetros fisicoquímicos que pueden asociarse a dichos flujos, sino también, la obtención de resultados que podrían extrapolarse a otras lagunas del humedal y facilitar el estudio de los flujos de CH₄ desde estos cuerpos de agua.

Debido a la naturaleza cambiante de las lagunas pampeanas, los parámetros fisicoquímicos y biológicos del agua exhiben notables variaciones en períodos de tiempo relativamente cortos. Por lo tanto, estudios que se limiten a períodos de pocos meses no permiten inferir sobre la dinámica de las lagunas a largo plazo. En este sentido, para poder estimar los flujos medios de CH₄ desde una laguna, es importante considerar el estado cambiante de estos cuerpos de agua y cómo ésto repercute en la producción y consumo de CH₄.

A partir de los resultados obtenidos en el marco de este trabajo de tesis, se destaca la importancia de las lagunas como fuentes naturales de CH₄ y la forma en que las diferentes condiciones ambientales y las actividades antrópicas asociadas principalmente a los cambios de uso del suelo podrían repercutir sobre los flujos de este gas desde la región Pampeana. Dada la complejidad de los sistemas naturales, son muchos los parámetros ambientales que influyen en los procesos microbiológicos de producción y consumo de CH₄ en un cuerpo de agua. Estos pueden cambiar indistintamente de un período a otro; mientras que algunos cambios pueden favorecer la producción de CH₄ incrementando las emisiones, otros pueden inhibir la actividad de los microorganismos metanogénicos disminuyendo así los flujos netos de CH₄ desde la laguna. La alternancia entre ciclos de altas y bajas precipitaciones característica de la región pampeana promueve cambios fisicoquímicos, biológicos y morfológicos en las lagunas que se verán reflejados en variaciones de los flujos de CH₄ desde el humedal. A su vez, durante los períodos con altas precipitaciones, los cambios en el uso del suelo en la región pampeana, y particularmente en la provincia de Buenos Aires, ha dado lugar a que zonas que antes no se inundaban actualmente estén cubiertas por agua, constituyendo una nueva fuente potencial de CH₄ hacia la atmósfera.

En la región pampeana donde la contribución al aumento de las concentraciones atmosféricas de CH₄ atribuibles a fuentes antropogénicas de los sectores agropecuarios, energéticos y de residuos es significativa, el estudio de fuentes naturales como las lagunas, cuyas emisiones son comparables a estas fuentes, es importante. Se espera, a partir de los resultados obtenidos durante el desarrollo de esta tesis doctoral y de los trabajos futuros que de ellos se deriven, contribuir al conocimiento de la magnitud de las emisiones de CH₄ por fuentes naturales dentro del territorio argentino.

4.4. Estudios futuros

Es de esperar que las importantes variaciones en los flujos de CH₄ que se registraron en la laguna Barrancosa ocurran a nivel regional en otras lagunas del humedal pampeano donde la alternancia entre ciclos de altas y bajas precipitaciones, y los cambios fisicoquímicos, biológicos y morfológicos que éstos promueven en las lagunas, son característicos. A partir de estas consideraciones y de las principales conclusiones extraídas de este trabajo de tesis es importante entonces considerar el trabajo tanto por los resultados obtenidos como por las sugerencias y/o necesidades que de él se derivan.

En primer lugar, para lograr una estimación precisa de los flujos de CH_4 desde la laguna surge la necesidad de incrementar el número de puntos de muestreo con el fin de obtener los valores de concentración mínima, media y máxima del CH_4 disuelto en el agua y poder así inferir sobre los flujos netos de CH_4 desde todo el cuerpo de agua. El registro in situ de las condiciones del tiempo durante los muestreos (temperatura del aire, velocidad del viento) y de las concentraciones de CH_4 en agua, permitirán la aplicación de modelos matemáticos que serán de utilidad para estimar los flujos de CH_4 , y comparar estos resultados con las mediciones realizadas con cámara estática.

En segundo lugar, la posibilidad de utilizar parámetros sencillos de medir como lo son la temperatura y la turbidez del agua de una laguna para identificar variaciones estacionales y estados del cuerpo de agua, y poder así predecir si la laguna actúa como fuente o sumidero de CH_4 , constituye un aspecto significativo de este trabajo. Esto demuestra la necesidad de ampliar los estudios a otras lagunas de la región para fundamentar previsiones de los efectos de las condiciones meteorológicas sobre el estado del cuerpo de agua y por lo tanto, sobre los flujos netos de CH_4 . El seguimiento temporal y en otras lagunas de la turbidez y temperatura del agua y de las concentraciones de CH_4 disuelto permitiría una estimación regional de la emisión natural de CH_4 del humedal pampeano. Sumado a esta línea, el procesamiento de imágenes satelitales de la laguna en estudio y de otras lagunas del humedal permitiría obtener valiosa información de las variaciones de área y turbidez, entre otros parámetros.

Está claro que la incorporación de nuevos sitios de estudio excede a la capacidad de un solo grupo de investigación, por lo que en vista de los resultados del presente trabajo se evidencia la necesidad de un trabajo en conjunto entre varios grupos. Desde fines del siglo XIX, los aspectos geomorfológicos de las lagunas pampeanas, así como los parámetros fisicoquímicos de un número considerable de lagunas del humedal, han sido intensamente estudiados por investigadores argentinos. Estas temáticas forman parte en la actualidad de las líneas de estudio de números grupos de investigación de la región pampeana, por lo cual no sería operativamente muy complicado sumar alguno de los muestreos aquí planteados a esas campañas.

Finalmente, los resultados aquí presentados han puesto en evidencia la necesidad de introducir otros tipos de estudios para complementar los que se están realizando. El estudio del balance hídrico en la laguna a partir de los datos meteorológicos de la zona de estudio y de la aplicación de modelos matemáticos para estimar la evaporación del agua desde la

laguna, permitirá estimar los tiempos de residencia del agua y comprender así la dinámica del cuerpo de agua e inferir sobre su comportamiento como fuente o sumidero de CH₄.

5. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- Almendinger, J. E. 1990. Groundwater control of closed-basin lake levels under steady-state conditions. *Journal of Hydrology*, 112(3):293-318. [http://dx.doi.org/10.1016/0022-1694\(90\)90020-X](http://dx.doi.org/10.1016/0022-1694(90)90020-X)
- Antonio, J.S. 2010. Forzamiento radiativo y cambios químicos en la atmósfera. *Revista de la Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales, Madrid, España*. Vol. 104,1, pp. 149-173.
- Argüello, G., Bárbaro, N.O., Gere, J.I., Gratton, R., Juliarena, P., Manetti, M., Williams, K. 2008. Mediciones de la concentración de CH₄ en sitios urbanos, lagunares, agropecuarios y glaciares. *Livestock Emissions & Abatement Research Network*. Montevideo, Uruguay.
- Bakker, D.C., Bange, H.W., Gruber, N., Johannessen, T., Upstill-Goddard, R.C., Borges, A.V., ..., Santana-Casiano, J. M. 2014. Air-sea interactions of natural long-lived greenhouse gases (CO₂, N₂O, CH₄) in a changing climate. In: *Ocean-Atmosphere Interactions of Gases and Particles* (pp. 113-169). Springer Berlin Heidelberg. http://dx.doi.org/10.1007/978-3-642-25643-1_3
- Baldwin, D.S., Rees, G.N., Mitchell, A.M., Watson, G., Williams, J. 2006. The short-term effects of salinization on anaerobic nutrient cycling and microbial community structure in sediment from a freshwater wetland. *Wetlands*, 26(2), 455-464. [http://dx.doi.org/10.1672/0277-5212\(2006\)26\[455:TSEOSO\]2.0.CO;2](http://dx.doi.org/10.1672/0277-5212(2006)26[455:TSEOSO]2.0.CO;2)
- Bange, H.W. 2006. Nitrous oxide and methane in European coastal waters. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 70:361-374. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ecss.2006.05.042>
- Bange, H., Bergmann, K., Hansen, H. P., Kock, A., Koppe, R., Malien, F., Ostrau, C. 2010. Dissolved methane during hypoxic events at the Boknis Eck time series station (Eckernförde Bay, SW Baltic Sea). *Biogeosciences (BG)*7, 1279-1284. <http://dx.doi.org/10.5194/bg-7-1279-2010>.
- Bárbaro, N., Gere, J., Gratton, R., Rubio, R., Williams, K. 2008. First measurements of methane emitted by grazing cattle of the Argentinean beef system. *New Zealand Journal of Agricultural Research*, 51(2), 209-219. <http://dx.doi.org/10.1080/00288230809510449>
- Bastviken, D., Cole, J., Pace, M., Tranvik, L. 2004. Methane emissions from lakes: Dependence of lake characteristics, two regional assessments, and a global estimate. *Global Biogeochemical Cycles*, 18:GB4009. <http://dx.doi.org/10.1029/2004GB002238>
- Bastviken, D., Cole, J.J., Pace, M.L., Van de Bogert, M.C. 2008. Fates of methane from different lake habitats: Connecting whole-lake budgets and CH₄ emissions. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences* (2005–2012), 113(G2). <http://dx.doi.org/10.1029/2007JG000608>
- Blais, A-M., Lorrain, S., Tremblay, A. 2005. Greenhouse Gas Fluxes (CO₂, CH₄ and N₂O) in Forests and Wetlands of Boreal, Temperate and Tropical Regions. En: *Greenhouse Gas Emissions – Fluxes and Processes: Hydroelectric Reservoirs and Natural Environments*. (eds Tremblay A, Varfalvy L, Roehm C and Garneau M). Springer Press, Berlin, 87 – 125

Bó, R.F., Vicari, R.L. 2014. Capítulo 22. Los humedales y el cambio climático en Argentina. En: Eje temático 2. El suelo, la producción agropecuaria y las emisiones de gases de efecto invernadero. Ministerio de Agricultura, Ganadería y Pesca. Presidencia de la Nación.

Bocanegra, E., Londoño, O.Q., Martínez, D.E., Romanelli, A. 2013. Quantification of the water balance and hydrogeological processes of groundwater–lake interactions in the Pampa Plain, Argentina. *Environmental Earth Sciences*, 68(8):2347-2357. <http://dx.doi.org/10.1007/s12665-012-1916-4>

Bohn, V.Y., Perillo, G.M.E., Piccolo, M.C. 2011 Distribution and morphometry of shallow lakes in a temperate zone (Buenos Aires Province, Argentina). *Limnetica*, 30(1):89-102

Boon, P.I., Mitchell, A. 1995. Methanogenesis in the sediments of an Australian freshwater wetland: comparison with aerobic decay, and factors controlling methanogenesis. *FEMS Microbiology Ecology*, 18(3), 175-190. <http://dx.doi.org/10.1016/10.1111/j.1574-6941.1995.tb00175.x>

Borrel, G., Jézéquel, D., Biderre-Petit, C., Morel-Desrosiers, N., Morel, J. P., Peyret, P., ..., Lehours, A. C. 2011. Production and consumption of methane in freshwater lake ecosystems. *Research in Microbiology*, 162(9), 832-847. <http://dx.doi.org/10.1016/j.resmic.2011.06.004>

Bousquet, P., Ciais, P., Miller, J. B., Dlugokencky, E. J., Hauglustaine, D. A., Prigent, C., ..., White, J. 2006. Contribution of anthropogenic and natural sources to atmospheric methane variability. *Nature*, 443(7110), 439-443. <http://dx.doi.org/10.1038/nature05132>

Brinson, M.M. 2011. Classification of wetlands. In *Wetlands* (pp95-113). Springer Netherlands.

Buchkina, N.P., Balashov, E.V., Rizhiya, E.Y., Smith, K.A. 2010. Nitrous oxide emissions from a light-textured arable soil of North-Western Russia: effects of crops, fertilizers, manures and climate parameters. *Nutrient cycling in agroecosystems*, 87(3), 429-442. <http://dx.doi.org/10.1007/s10705-010-9349-5>

Chen, H., Wu, N., Wang, Y., Zhu, D., Zhu, Q., et al. 2013. Inter-Annual Variations of Methane Emission from an Open Fen on the Qinghai-Tibetan Plateau: A Three-Year Study. *PLoS ONE*, 8(1):e53878. <http://dx.doi.org/10.1371/journal.pone.0053878>.

Claps, M.C., Gabellone, N.A., Benítez, H.H. 2004. Zooplankton biomass in an eutrophic shallow lake (Buenos Aires, Argentina): spatio-temporal variations. En: *Annales de Limnologie-International Journal of Limnology* (Vol. 40, No. 03, pp. 201-210). EDP Sciences. <http://dx.doi.org/10.1051/limn/2004018>.

Clesceri, L.S., Greenberg, A.E., Trussell, R.R. (ed.). 1992. Métodos normalizados. Para el análisis de aguas potables y residuales. Preparado y publicado conjuntamente por American Public Health Association, American Water Works Association, Water Pollution Control Federation. Diaz de Santos, S.A., pp 2-67 – 2-70, 5-13 – 5-17.

Curry, C.L. 2007. Modeling the soil consumption of atmospheric methane at the global scale. *Global Biogeochemical Cycles*, Vol. 21, GB4012. <http://dx.doi.org/10.1029/2006gb002818>, 2007.

Custodio, E. 2010. Las aguas subterráneas como elemento básico de la existencia de numerosos humedales. *Ingeniería del Agua*, 17(2).

Dangavs, N. 2005. Los ambientes acuáticos de la provincia de Buenos Aires. En: Relatorio del XVI Congreso Geológico Argentino. Geología y Recursos Minerales de la provincia de Buenos Aires. La Plata. Capítulo XIII: pp219-235.

Deborde, J., Anschutz, P., Guérin, F., Poirier, D., Marty, D., Boucher, G., Thouzeau, G., Canton, M., Abril, G. 2010. Methane sources, sinks and fluxes in a temperate tidal Lagoon: The Arcachon lagoon (SW France). *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 89:256-266. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ecss.2010.07.013>

Denman, K.L., Brasseur, G., Chidthaisong, A., Ciais, P., Cox, P.M., Dickinson, R.E., Hauglustaine, D., Heinze, C., Holland, E., Jacob, D., Lohmann, U., Ramachandran, S., da Silva Dias PL, Wofsy SC, Zhang X. 2007. Couplings Between Changes in the Climate System and Biogeochemistry. En: *Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change* [Solomon S, Qin D, Manning M, Chen Z, Marquis M, Averyt KB, Tignor M, Miller HL (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.

Díaz, O., Colasurdo, V. 2008. Capítulo III: El agua revela sus secretos. Química de las lagunas pampeanas. En: Grosman F (ed) *Espejos en la llanura. Nuestras lagunas de la región pampeana*, 1ra edición, Editorial Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos Aires, Buenos Aires, pp 47-65

Diovisalvi, N., Berasain, G., Unrein, F., Colautti, D., Fermani, P., Llamas, M. E., ..., Zagarese, H. E. 2010. Chascomús: estructura y funcionamiento de una laguna pampeana turbia. *Ecología austral*, 20(2), 115-127.

Duan, X., Wang, X., Mu, Y., Ouyang, Z. 2005. Seasonal and diurnal variations in methane emissions from Wuliangsu Lake in arid regions of China. *Atmospheric Environment*, 39:4479-4487. <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2005.03.045>

Dukatz, F., Ferrati, R., Canziani, G. 2005. Clasificación de lagos someros pampeanos mediante imágenes Landsat TM. *Biología Acuática*, 22, 95-101.

Dukatz, F. 2008. Capítulo IX: Nuestros ojos en el cielo: Los satélites de aplicación científica. En: Grosman F (ed) *Espejos en la llanura. Nuestras lagunas de la región pampeana*, 1ra edición, Editorial Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos Aires, Buenos Aires, pp 119-127

Dutaur, L., Verchot, L.V. 2007. A global inventory of the soil CH₄ sink. *Global Biogeochemical Cycles*, 21(4), 1944-9224. <http://dx.doi.org/10.1029/2006GB002734>

Echaniz, S., Cabrera, G., Rodríguez, C., Vignatti, A. 2013. Do temporary lakes vary from year to year? A comparison of limnological parameters and zooplankton from two consecutive annual cycles in an Argentine temporary saline lake. *International Journal of Aquatic Science*, 4(1), 44-61.

Edwards, D. C. 1997. Characteristics of 20th century drought in the United States at multiple time scales (No. AFIT-97-051). AIR FORCE INST OF TECH WRIGHT-PATTERSON AFB OH.

Ehhalt, D., Prather Lead, M., Dentener, F., Derwent, R., Dlugokencky, E., Holland, E., Isaksen, I., Katima, J., Kirchhoff, V., Matson, P., Midgley, P., Wang. 2001. Atmospheric Chemistry and Greenhouse Gases. En: *Climate Change 2001: The Scientific Basis. Contribution of Working Group I to the Third Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change* (Houghton, J.T., Y. Ding, D.J. Griggs, M. Noguer, P.J. van der Linden, X. Dai, K. Maskell, and C.A. Johnson (eds.)). Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.

Ferrati, R., Cepeda, R., Marinelli, C., Dukatz, F., Canziani, G. 2008. Capítulo 10: Espiando lagunas con satélites. Los colores delatan su estructura. En: Grosman F (ed) *Espejos en la llanura. Nuestras lagunas de la región pampeana*, 1ra edición, Editorial Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos Aires, Buenos Aires, pp 129-138

Fonseca, A.L.S, Minello, M., Marinho, C.C., Esteves, F.A. 2004. Methane Concentration in Water Column and in Pore Water of a Coastal Lagoon (Cabiúnas Lagoon, Macaé, RJ, Brazil). *Brazilian Archives of Biology and Technology*, 47(2):301-308. <http://dx.doi.org/10.1590/S1516-89132004000200018>

Fornerón, C.F., Carmona, F., Rivas, R., Piccolo, M.C. 2012. Estimación de la temperatura del agua mediante datos LANDSAT y validación de los resultados con los registros de una boya. Artículo presentado en el Congreso Argentino de Teledetección CAT 2012. Alta Gracia

Forster, P., V. Ramaswamy, P. Artaxo, T. Berntsen, R. Betts, D.W. Fahey, J. Haywood, J. Lean, D.C. Lowe, G. Myhre, J. Nganga, R. Prinn, G. Raga, M. Schulz and R. Van Dorland, 2007: Changes in Atmospheric Constituents and in Radiative Forcing. In: *Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change* [Solomon, S., D. Qin, M. Manning, Z. Chen, M. Marquis, K.B. Averyt, M. Tignor and H.L. Miller (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.

Furlanetto, L.M., Marinho, C.C., Palma-Silva, C., Albertoni, E.F., Figueiredo-Barros, M.P., de Assis Esteves, F. 2012. Methane levels in shallow subtropical lake sediments: dependence on the trophic status of the lake and allochthonous input. *Limnologica - Ecology and Management of Inland Waters*, 42(2), 151-155. <http://dx.doi.org/10.1016/j.limno.2011.09.009>

Gere, J.I., Gratton, R. 2010. Simple, low-cost flow controllers for time averaged atmospheric sampling and other applications. *Latin American Applied Research*, 40: 377-381

Gere, J.I. 2012 La técnica de trazado por SF₆ para medir emisiones de metano de rumiantes en pastoreo: desarrollos metodológicos y algunas aplicaciones. Tesis para optar al título de Doctor en Ciencias Físicas. Facultad de Ciencias Exactas, UNCPBA. Tandil, Buenos Aires.

Gere, J.I., Williams, K.E., Fusé, V., Priano, M.E., Juliarena, M.P., Gratton, R. 2012. Emisiones de gases de efecto invernadero del sector ganadero en la argentina: factores determinantes y mediciones de campo. Libro: *I Jornadas Nacionales de Ambiente: Trabajos completos*. Ed. FCH – UNICEN 1ª Edición (ISBN 978-950-658-306-4) pp: 471 – 481. I Jornadas Nacionales de Ambiente 2012. Tandil, Argentina.

- Gondwe, M.J., Masamba, W.R. 2014. Spatial and temporal dynamics of diffusive methane emissions in the Okavango Delta, northern Botswana, Africa. *Wetlands Ecology and Management*, 22(1), 63-78. <http://dx.doi.org/10.1007/s11273-013-9323-5>
- Grinham, A., Dunbabin, M., Gale, D., Udy, J. 2011. Quantification of ebullitive and diffusive methane release to atmosphere from a water storage. *Atmospheric Environment*, 45(39), 7166-7173. <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2011.09.011>
- Grosman, F., Sanzano, P. 2008a. Capítulo II: Lagunas seleccionadas y rutina de muestreo. En: Grosman F (ed) *Espejos en la llanura. Nuestras lagunas de la región pampeana*, 1ra edición, Editorial Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos Aires, Buenos Aires, pp 39-41
- Grosman, F., Sanzano, P. 2008b. Capítulo IV: Cada laguna con su propia historia. Variaciones espacio-temporales. En: Grosman F (ed) *Espejos en la llanura. Nuestras lagunas de la región pampeana*, 1ra edición, Editorial Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos Aires, Buenos Aires, pp 67-76
- Heede, R., Oreskes, N. 2016. Potential emissions of CO₂ and methane from proved reserves of fossil fuels: An alternative analysis. *Global Environmental Change*, 36, 12-20. <http://dx.doi.org/10.1016/j.gloenvcha.2015.10.005>
- Hem, J.D. 1985. Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water. Department of the Interior, US Geological Survey 2254, pp158
- Hernández, M.E. 2010. Suelos de humedales como sumideros de carbono y fuentes de metano. *TERRA LATINOAMERICANA*, 28(2), 139-147.
- Hinrichs, K.U., Boetius, A. 2003. The anaerobic oxidation of methane: new insights in microbial ecology and biogeochemistry. *Ocean Margin Systems* (pp.457-477). http://dx.doi.org/10.1007/978-3-662-05127-6_28
- Holmer, M., Kristensen, E. 1994. Coexistence of sulfate reduction and methane production in an organic-rich sediment. *Marine Ecology-Progress Series*, 107, 177-177.
- Houweling, S. 2000. Global Modelling of Atmospheric Methane Sources and Sinks, PhD Thesis. Institute for Marine and Atmospheric Research, Utrecht, Utrecht. Global modeling of atmospheric. Methane sources and sinks. Sander Houweling.
- Huarte A., Cifuentes V., Gratton R., Clause A. 2010. Correlation of methane emissions with cattle population in Argentine Pampas. *Atmospheric Environment* 44, 2780-2786. <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2010.03.012>
- Jamali, H., Livesley, S. J., Grover, S. P., Dawes, T. Z., Hutley, L. B., Cook, G. D., Arndt, S. K. 2011. The importance of termites to the CH₄ balance of a tropical savanna woodland of northern Australia. *Ecosystems*, 14(5), 698-709. <http://dx.doi.org/10.1007/s10021-011-9439-5>
- Juutinen, S., Rantakari, M., Kortelainen, P., Huttunen, J. T., Larmola, T., Alm, J., ..., Martikainen, P. J. 2009. Methane dynamics in different boreal lake types. *Biogeosciences*, 6(2), 209-223. <http://dx.doi.org/10.5194/bg-6-209-2009>

- Kandus, P., Minotti, P., Malvárez, A. I. 2008. Distribution of wetlands in Argentina estimated from soil charts. *Acta Scientiarum. Biological Sciences*, 30(4), 403-409. <http://dx.doi.org/10.4025/actascibiols.v30i4.5870>
- Kankaala, P., Ojala, A., Käki, T. 2004. Temporal and spatial variation in methane emissions from a flooded transgression shore of a boreal lake. *Biogeochemistry* 68(3), 297-311. <http://dx.doi.org/10.1023/B:BI0G.0000031030.77498.1f>
- King, G.M. 1994. Associations of methanotrophs with the roots and rhizomes of aquatic vegetation. *Applied and Environmental Microbiology*, 60(9), 3220-3227.
- Kling, G.W., Kipphut, G.W., Miller, M.C. 1992. The flux of CO₂ and CH₄ from lakes and rivers in arctic Alaska. *Hydrobiologia*, 240(1-3), 23-36. <http://dx.doi.org/10.1007/BF00013449>
- Koschorreck, M., Wendt-Potthoff, K., Scharf, B., Richnow, H. H. 2008. Methanogenesis in the sediment of the acidic Lake Caviahue in Argentina. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 178(2), 197-204. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2008.06.017>
- Lambert, M., Fréchette, J-L. 2005. Analytical techniques for measuring fluxes of CO₂ and CH₄ from hydroelectric reservoirs and natural water bodies. En: *Greenhouse Gas Emissions – Fluxes and Processes: Hydroelectric Reservoirs and Natural Environments*. (eds Tremblay A, Varfalvy L, Roehm C and Garneau M). Springer Press, Berlin, 37–60.
- Lassey, K.R. 2007. Livestock methane emission: From the individual grazing animal through national inventories to the global methane cycle. *Agricultural and Forest Meteorology*, 142 (Issue 2-4), 120-132. <http://dx.doi.org/10.1016/j.agrformet.2006.03.028>
- Le Mer, J.; Roger, P. 2001. Production, oxidation, emission and consumption of methane by soils: A review, *European Journal of Soil Biology*, Vol. 37, 1, pp.25–50. [http://dx.doi.org/10.1016/S1164-5563\(01\)01067-6](http://dx.doi.org/10.1016/S1164-5563(01)01067-6)
- Levine, J.S. 2010. Chapter 7: Biomass burning. En: Smith, P., Reay, D., Van Amstel, A. (Eds.). *Methane and Climate Change*. Routledge. pp: 97-100.
- Li, T., Zhang, W., Zhang, Q., Lu, Y., Wang, G., Niu, Z., ..., Vesala, T. 2015. Impacts of climate and reclamation on temporal variations in CH₄ emissions from different wetlands in China: from 1950 to 2010. *Biogeosciences Discussions*, 12(9). <http://dx.doi.org/10.5194/bgd-12-7055-2015>.
- Liss, P.S., Slater, P.G. 1974. Flux of gases across the air-sea interface. *Nature*, 274, 181-184.
- Lopes, F., Viollier, E., Thiam, A., Michard, G., Abril, G., Groleau, A., Prévot, F., Carrias, J.-F. Albéric, P., Jézéquel, D. 2011. Biogeochemical modelling of anaerobic vs. aerobic methane oxidation in a meromictic crater lake (Lake Pavin, France). *Applied Geochemistry*, 26, 1919–1932. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apgeochem.2011.06.021>
- Manzano, M., Borja, F., Montes, C. 2002. Metodología de tipificación hidrológica de los humedales españoles con vistas a su valoración funcional ya su gestión. Aplicación a los humedales de Doñana. *Boletín Geológico y Minero*, 113(3), 313-330.

- Marani, L., Alvalá, P.C. 2007. Methane emissions from lakes and floodplains in Pantanal, Brazil. *Atmospheric Environment* 41(8), 1627-1633. <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2006.10.046>
- Marinho, C.C., Palma-Silva, C., Albertoni, E.F., Giacomini, I.B., Barros, M.P. ., Furlanetto, L.M., de Assis Esteves, F. 2015. Emergent Macrophytes Alter the Sediment Composition in a Small, Shallow Subtropical Lake: Implications for Methane Emission. *American Journal of Plant Sciences*, 6(02), 315. <http://dx.doi.org/10.4236/ajps.2015.62036>
- Matthews, C.J., St. Louis, V.L., Hesslein, R.H. 2003. Comparison of three techniques used to measure diffusive gas exchange from sheltered aquatic surfaces. *Environmental science & technology*, 37(4), 772-780. <http://dx.doi.org/10.1021/es0205838>
- McKee, T.B., Doesken, N.J., Kleist, J. 1993. The relationship of drought frequency and duration to time scales. En: *Proceedings of the 8th Conference on Applied Climatology* (Vol. 17, No. 22, pp. 179-183). Boston, MA, USA: American Meteorological Society.
- Messineo, P.G. 2011. Investigaciones arqueológicas en la cuenca superior del Arroyo Tapalqué. Un modelo de ocupación humana para el centro de la subregión Pampa Húmeda durante el Holoceno tardío. *Intersecciones en antropología*, 12(2), 275-291.
- Miller, L. G., Oremland, R. S. 1988. Methane efflux from the pelagic regions of four lakes. *Global Biogeochem. Cycles*, 2(3), 269-277.
- Mønster, J., Samuelsson, J., Kjeldsen, P., Scheutz, C. 2015. Quantification of methane emissions from 15 Danish landfills using the mobile tracer dispersion method. *Waste Management*, 35, 177-186. <http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2014.09.006>
- Morana, C., Borges, A. V., Roland, F. A. E., Darchambeau, F., Descy, J. P., Bouillon, S. 2015. Methanotrophy within the water column of a large meromictic tropical lake (Lake Kivu, East Africa). *Biogeosciences*, 12(7), 2077-2088. <http://dx.doi.org/10.5194/bg-12-2077-2015>
- Moss, A.R., Jouany, J.P., Newbold, J. 2000. Methane production by ruminants: its contribution to global warming. *Annales de zootechnie*, 49(3), 231-253. <http://dx.doi.org/10.1051/animres:2000119>
- Neue, H.U. 1993. Methane emission from rice fields. *BioScience*, 43(7), 466-474. <http://dx.doi.org/10.2307/1311906>
- Ojala, A., Bellido, J.L., Tulonen, T., Kankaala, P., Huotari, J. 2011. Carbon gas fluxes from a brown-water and a clear-water lake in the boreal zone during a summer with extreme rain events. *Limnology and Oceanography*, 56(1), 61-76. <http://dx.doi.org/10.4319/lo.2011.56.1.0061>
- Oremland, R.S., Polcin, S. 1982. Methanogenesis and sulfate reduction: competitive and noncompetitive substrates in estuarine sediments. *Applied and Environmental Microbiology*, 44(6), 1270-1276.
- Organización Meteorológica Mundial. 2012. Índice normalizado de precipitación. Guía del usuario. OMM-No 1090

- Ortiz-Llorente, M.J., Alvarez-Cobelas, M. 2012. Comparison of biogenic methane emissions from unmanaged estuaries, lakes, oceans, rivers and wetlands. *Atmospheric Environment*, 59, 328-337. <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.05.031>
- Ozesmi, S.L., Bauer, M.E. 2002. Satellite remote sensing of wetlands. *Wetlands Ecology and Management*, 10, 381-402. <http://dx.doi.org/10.1023/A:1020908432489>
- Palma-Silva, C., Marinho, C.C., Albertoni, E.F., Giacomini, I.B., Barros, M.P.F., Furlanetto, L.M., ..., de Assis Esteves, F. 2013. Methane emissions in two small shallow neotropical lakes: The role of temperature and trophic level. *Atmospheric Environment*, 81, 373-379. <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.09.029>
- Parkin, T.B., Venterea, R.T. 2010. Sampling Protocols. Chamber-Based Trace Gas Flux Measurements. USDA. Gracenet Sampling Protocols
- Pęczuła, W. 2014. Variability of coloured dissolved organic carbon in seepage humic lakes as related to lake morphometry, catchment characteristics and precipitation. *Ecohydrology*, 8(7), 1229-1238. <http://dx.doi.org/10.1002/eco.1577>
- Poffenbarger, H.J., Needelman, B.A., Megonigal, J.P. 2011. Salinity influence on methane emissions from tidal marshes. *Wetlands*, 31(5), 831-842. <http://dx.doi.org/10.1007/s13157-011-0197-0>
- Ponnamperuma, F.N. 1972. The chemistry of submerged soils. NY and London: Academic Press. Vol. 24, pp. 29-88.
- Priano, M.E. 2014. Gases de efecto invernadero. Mediciones de flujo en la interfaz suelo – atmósfera y sus concentraciones en el aire del suelo. Tesis para optar al título de Doctor en Ciencias Físicas. Facultad de Ciencias Exactas, UNCPBA. Tandil, Buenos Aires.
- Priano, M.E., Fusé V.S., Gere J. I., Berkovic A.M., Williams K.E., Guzmán S.A., Gratton R., Juliarena M.P. 2014a. Tree plantations on a grassland region: effects on methane uptake by soils. *Agroforestry systems*, 88(1), 187-191. <http://dx.doi.org/10.1007/s10457-013-9661-6>
- Priano, M.E., Fuse, V.S., Gere, J.I., Berkovic, A.M., Williams, K.E., Guzman, S.A., Gratton, R., Juliarena, M.P. 2014b. Strong differences in the CH₄ emission from feces of grazing steers submitted to different feeding schedules. *Animal Feed Science and Technology*, 194, 145-150. <http://dx.doi.org/10.1016/j.anifeedsci.2014.04.011>
- Quirós, R., Drago, E. 1999. The environmental state of Argentinean lakes: An overview. *Lakes & Reservoirs: Research and Management*, 4:55-64
- Quirós, R., Rennella, A.M., Boveri, M.B., Rosso, J.J., Sosnovsky, A. 2002. Factores que afectan la estructura y el funcionamiento de las lagunas pampeanas. *Ecología Austral*, 12:175-185
- Quirós, R. 2004 Sobre la morfología de las lagunas pampeanas. Documento de Trabajo del Área de Sistemas de producción Acuática, 3:1-16
- Quirós, R. 2005. La ecología de las lagunas de las Pampas. *Investigación y Ciencia*, 1:1-13.

República Argentina. 2007. "Segunda Comunicación Nacional de la República Argentina a la Convención Marco de las Naciones Unidas sobre Cambio Climático". Secretaria de Ambiente y Desarrollo Sustentable de la Nación.

Ringeval, B., Noblet-Ducoudré, N., Ciais, P., Bousquet, P., Prigent, C., Papa, F., Rossow, W.B. 2010. An attempt to quantify the impact of changes in wetland extent on methane emissions on the seasonal and interannual time scales. *Global Biogeochemical Cycles*, 24(2). <http://dx.doi.org/10.1029/2008GB003354>

Salby, M.L. 2012. *Physics of the Atmosphere and Climate*. Cambridge University Press. pp46-53

Sánchez Chopa, F., Nadin, L.B., Trindade, J., Amaral, G., Bremm, C., Riffatti, M., Milano, G., Gonda, H. 2009. Intake and daily weight gain in steers grazing winter oats (*Avena sativa*). Entry time to daily paddock: morning vs afternoon. *Rev. Argent. Prod. Anim*, 29, 221–223.

Scarpati, O.E., Capriolo, A.D. 2011. Monitoring extreme hydrological events to maintain agricultural sustainability in Pampean flatlands, Argentina. En: 1st World Sustainability Forum. Sciforum Electronic Conferences Series.

Schlesinger, W.H, Bernhardt, E. S. 2013. Chapter 7: Wetlands Ecosystems. En: Schlesinger, W.H. *Biogeochemistry. An Analysis of Global Change*. Third Edition. 2013, pp 233–274

Schrier-Uijl, A.P., Veraart, A.J., Leffelaar, P.A., Berendse, F., Veenendaal, E.M. 2011. Release of CO₂ and CH₄ from lakes and drainage ditches in temperate wetlands. *Biogeochemistry*, 102:65-279. <http://dx.doi.org/10.1007/s10533-010-9440-7>

Schubert, C.J., Lucas, F.S., Durisch-Kaiser, E., Stierli, R., Diem, T., Scheidegger, O., ..., Müller, B. 2010. Oxidation and emission of methane in a monomictic lake (Rotsee, Switzerland). *Aquatic sciences*, 72(4), 455-466. <http://dx.doi.org/10.1007/s00027-010-0148-5>

Secretaría de la Convención de Ramsar. 2013. *Manual de la Convención de Ramsar: Guía a la Convención sobre los Humedales (Ramsar, Irán, 1971)*, 6ª edición.

Segers, R. 1998. Methane production and methane consumption: a review of processes underlying wetland methane fluxes. *Biogeochemistry*, 41:23–51. <http://dx.doi.org/10.1023/A:1005929032764>

Sela-Adler, M., Herut, B., Bar-Or, I., Antler, G., Eliani-Russak, E., Levy, E.,..., Sivan, O. 2015. Geochemical evidence for biogenic methane production and consumption in the shallow sediments of the SE Mediterranean shelf (Israel). *Continental Shelf Research* 101, 117-124. <http://dx.doi.org/10.1016/j.csr.2015.04.001>

Shaw, B.H., Mechenich, C., Klessig, L.L. 2004. *Understanding lake data*. University of Wisconsin – Extension, Cooperative Extension

Sigg, L. 2000. Redox potential measurements in natural waters: significance, concepts and problems. En: *Redox* (pp. 1-12). Springer Berlin Heidelberg.

- Smith, L.K., Lewis, W.M. 1992. Seasonality of methane emissions from five lakes and associated wetlands of the Colorado Rockies. *Global Biogeochemical Cycles*, 6(4), 323-338. <http://dx.doi.org/10.1029/92GB02016>
- Smith, K.A., Ball, T., Conen, F., Dobbie, K.E., Massheder, J., Rey, A. 2003. Exchange of greenhouse gases between soil and atmosphere: interactions of soil physical factors and biological processes. *European Journal of Soil Science*, 54(4), 779-791. <http://dx.doi.org/10.1046/j.1351-0754.2003.0567.x>
- Sosnovsky, A., Quirós, R. 2006. The trophic state of small Pampean lakes, its relationship with hydrology and land use intensity. *Ecología Austral*, 16(2):115-124
- Stams, A.J.M., Plugge, C.M. 2010. Chapter 2: The Microbiology of Methanogenesis Alfons, J. M., and Caroline M. Plugge. En: Smith, P., Reay, D., Van Amstel, A. (Eds.). 2010. *Methane and Climate Change*. Routledge. pp: 14-18.
- Tavares Lima, I. B. 2005. Biogeochemical distinction of methane releases from two Amazon hydroreservoirs. *Chemosphere*, 59, 1697-1702. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.12.011>
- Toresani, N.I., López, H.L., Gómez, S.E. 1994. Lagunas de la provincia de Buenos Aires. En: *Lagunas de la provincia de Buenos Aires*. Dirección de Intereses Marítimos.
- Torres-Alvarado, R., Ramírez-Vives, F., Fernández, F.J. 2005. Methanogenesis and methane oxidation in wetlands. Implications in the global carbon cycle *Metanogénesis y metano-oxidación en humedales. Implicaciones en el ciclo del carbono global*. *Hidrobiológica*, 15(3), 327-349
- U.S. EPA Region 1. 2002. *Technical Guidance for the Natural Attenuation Indicators: Methane, Ethane, and Ethene*. Revisión 1. New England
- Upstill-Goddard, R.C., Barnes, J., Frost, T., Punshon, S., Owens, N.J. 2000. Methane in the southern North Sea: Low-salinity inputs, estuarine removal, and atmospheric flux. *Global Biogeochemical Cycles*, 14(4), 1205-1217. <http://dx.doi.org/10.1029/1999GB001236>
- Valentine, D.W., Holland, E.A., Schimel, D.S. 1994. Ecosystem and physiological controls over methane production in northern wetlands. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* (1984-2012), 99(D1), 1563-1571. <http://dx.doi.org/10.1029/93JD00391>
- Valentine, D.L. 2002. Biogeochemistry and microbial ecology of methane oxidation in anoxic environments: a review. *Antonie van Leeuwenhoek*, 81(1-4), 271-282. <http://dx.doi.org/10.1023/A:1020587206351>
- Van der Werf, G.R., Morton, D.C., DeFries, R.S., Olivier, J.G., Kasibhatla, P.S., Jackson, R.B., ..., Randerson, J.T. 2009. CO₂ emissions from forest loss. *Nature geoscience*, 2(11), 737-738. <http://dx.doi.org/10.1038/ngeo671>
- Véneré, M., Clause, A., Dalponte, D., Rinaldi, P., Cazenave, G., Varni, M., ..., Usunoff, E. 2004. Simulación de Inundaciones en Llanuras. Aplicación a la Cuenca del Arroyo Santa Catalina-Azul. *Mecánica Computacional*, 23, 1135-1150.

- Vincent, W.F. 2010. Effects of Climate Change on lakes (Chapter 1: Lake ecosystems: structure, function and change). En: Lake Ecosystem Ecology: A Global Perspective. Likens, G. E. (Ed.) Academic Press, 65 – 71.
- Wagner, D., Kobabe, S., Pfeiffer, E.-M., Hubberten, H.-W. 2003. Microbial Controls on Methane Fluxes from a Polygonal Tundra of the Lena Delta, Liberia. *Permafrost Periglac Process*, 14(2), 173-185. <http://dx.doi.org/10.1002/ppp.443>
- Walter, K.M., Chanton, J.P., Chapin, F.S., Schuur, E.A.G., Zimov, S.A. 2008. Methane production and bubble emissions from arctic lakes: Isotopic implications for source pathways and ages. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences* (2005–2012), 113(G3). <http://dx.doi.org/10.1029/2007JG000569>
- Wan, Z., Zhang, Y., Zhang, Q., Li, Z. L. 2002. Validation of the land-surface temperature products retrieved from Terra Moderate Resolution Imaging Spectroradiometer data. *Remote sensing of Environment*, 83(1), 163-180. [http://dx.doi.org/10.1016/S0034-4257\(02\)00093-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0034-4257(02)00093-7)
- Wanninkhof, R., Ledwell, J.R., Broecker, W. S. 1985. Gas exchange-wind speed relation measured with sulfur hexafluoride on a lake. *Science*, 227(4691), 1224-1226. <http://dx.doi.org/10.1126/science.227.4691.1224>
- Wiesenburg, D.A., Guinasso, Jr N.L. 1979. Equilibrium solubilities of methane, carbon monoxide, hydrogen in water and seawater. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 24, 356-360. <http://dx.doi.org/10.1021/je60083a006>
- Williams, K.E., Gere, J.I., Sánchez Chopa, F., Nadin, L.B., Juliarena, M.P., Gratton, R., Milano, G.D. y Gonda, H.L. 2010. Metano en el aire expirado por terneros en pastoreo. Horario de ingreso a la franja diaria: mañana vs tarde. Comunicación. 33° Congreso Argentino de Producción Animal. Organizado por la AAPA. pp 474-475
- Winter, T.C. 1999. Groundwater and surface water: a single resource. DIANE Publishing, 1139, 18-21
- Wuebbles, D.J., Hayhoe, K. 2002. Atmospheric methane and global change. *Earth-Science Reviews*, 57(3), 177-210. [http://dx.doi.org/10.1016/S0012-8252\(01\)00062-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0012-8252(01)00062-9)
- Xing, Y., Xie, P., Yang, H., Ni, L., Wang, Y., Rong, K. 2005. Methane and carbon dioxide fluxes from a shallow hypereutrophic subtropical Lake in China. *Atmospheric Environment*, 39, 5532-5540. <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2005.06.010>
- Yang, S.S. 1998. Methane production in river and lake sediments in Taiwan. *Environmental Geochemistry and Health*, 20(4), 245-249. <http://dx.doi.org/10.1023/A:1006536820697>
- Zhang, L., Song, C., Wang, D., Wang, Y., Xu, X. 2007. The variation of methane emission from freshwater marshes and response to the exogenous N in Sanjiang Plain Northeast China. *Atmospheric Environment*, 41, 4063-4072. <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2007.01.013>

Zhu, R., Liu, Y., Xu, H., Huang, T., Sun, J., Ma, E., Sun, L. 2010. Carbon dioxide and methane fluxes in the littoral zones of two lakes, east Antarctica. *Atmospheric Environment*, 44, 304-311. <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2009.10.038>

Zhu, D., Wu, Y., Chen, H., He, Y., Wu, N. 2016. Intense methane ebullition from open water area of a shallow peatland lake on the eastern Tibetan Plateau. *Science of The Total Environment*, 542, 57-64. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.10.087>

ANEXO 1: PREPARACION DEL MATERIAL PARA MUESTREO

Antes de la realización de las campañas, se llevaron a cabo los procedimientos tendientes a la preparación, evaluación y acondicionamiento del material de muestreo: análisis de estanqueidad y pruebas de válvulas de los recipientes recolectores de acero inoxidable y armado y calibración de los restrictores de ingreso (RI). En este sentido, previo a cada una de las campañas los materiales de muestreo fueron sometidos a un proceso de doble limpieza con nitrógeno (N_2) de alta pureza (99,9 %). Para el desarrollo de estas tareas se utilizó un retículo de vacío construido en base a tubos de cobre de 6 mm de diámetro exterior, uniones T, uniones cruz y válvulas de esfera marca Swagelock (Figura 1.1).

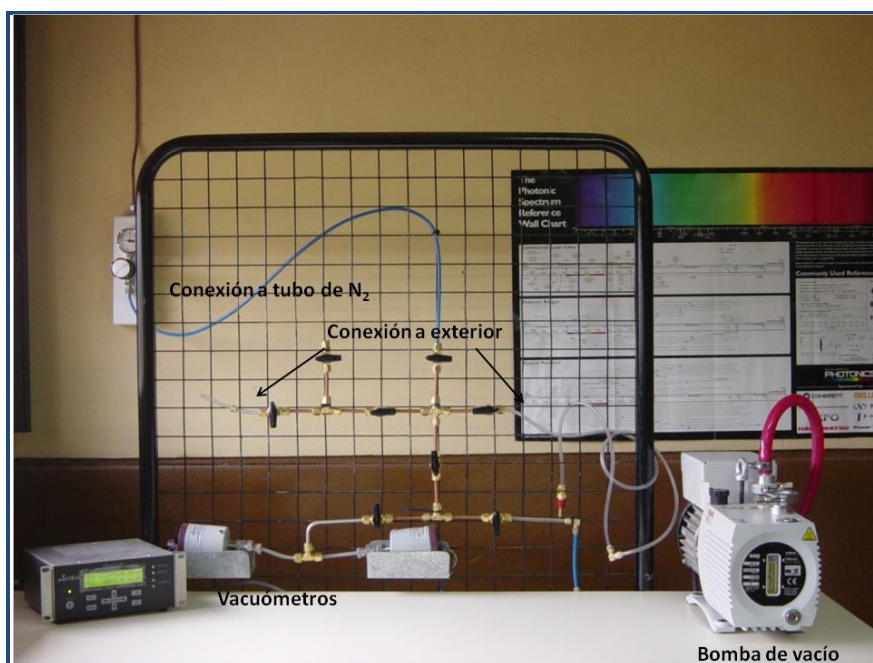


Figura 1.1. Retículo de vacío

Se acoplaron al retículo dos vacuómetros capacitivos MKS Instruments 622B11TAE (uno para la medición de bajas presiones, rango de lectura 10^{-3} a 10^1 mb; y otro para altas presiones, rango 0 a 1300 mb) y una bomba de vacío mecánica de dos etapas (Leybold, TRIVAC D4B, capacidad de bombeo $6 \text{ m}^3/\text{h}$). A su vez, el retículo de vacío presenta una conexión a un tubo de N_2 para las tareas de limpieza y diluciones. Todos los procedimientos de limpieza y vaciado se realizaron en el laboratorio del grupo de Físicoquímica Ambiental del Instituto de Física Arroyo Seco (IFAS, UNCPBA).

1.1. Tubos de acero inoxidable para la recolección de muestras de aire

Las tareas relacionadas a la construcción y el testeado de los recipientes de acero inoxidable para la recolección de muestras de aire se llevaron a cabo durante el año 2007. El uso de los recipientes y, a su vez, el transcurso del tiempo, pueden generar en ellos ocasionales modificaciones que podrían favorecer ingresos adicionales de aire (pérdidas). Por lo tanto, para asegurar la confiabilidad de las muestras y su correcta conservación es necesario realizar pruebas del funcionamiento de los recipientes: a) Análisis de la estanqueidad y b) Prueba de válvula abierta.

Para considerar válidas las muestras de aire obtenidas, la presión de llenado de los recipientes recolectores debe mantenerse en el intervalo de 400 a 600 mb. Son necesarias recolecciones mayores a los 400 mb para poder extraer suficiente muestra de los tubos y realizar los análisis cromatográficos de forma confiable y si la cantidad de muestra recolectada excede el valor previsto (máximo 600 mb) el llenado del tubo se aparta demasiado de la linealidad.

1.1.1. Análisis de la estanqueidad

Los recipientes son evacuados hasta una presión final de 0,5 mb mediante el uso del retículo de vacío. Se cierra la válvula adosada (en el caso de recipientes con válvula esférica – CASUCCI) y se mide la cantidad de aire ingresado en estas condiciones durante al menos 10 días, poniendo como condición que al término de ese período la presión no supere los 5 mb. Una variación de la presión interna en los recipientes (dp/dt) de 0,5 mb/día significa que sólo el 1 - 2 % de la presión final alcanzada en el recipiente durante la colección de las muestras de aire se deben a pérdidas en el recipiente (la presión final en los recipientes recolectores de aire en boyas y periféricos es de 400 a 600 mb). Esto constituye un aspecto significativo para la utilización de estos recipientes en la recolección de muestras de aire en campo.

Se pusieron a prueba 55 recipientes con válvula esférica – CASUCCI y 14 recipientes con válvula Swagelock. Los resultados fueron alentadores dado que sólo el 9 % de los recipientes presentaron incrementos de presión superiores a 0,5 mb/día. Aquellos recipientes que presentaron ingresos de aire mucho mayores a 0,5 mb/día, fueron separados para el reemplazo de su válvula, y sometidos a una segunda prueba de estanqueidad.

En la figura 1.1 se muestra un histograma con los resultados de la prueba de estanqueidad de los recipientes recolectores cuyos incrementos de presión fueron menores a 0,5 mb/día.

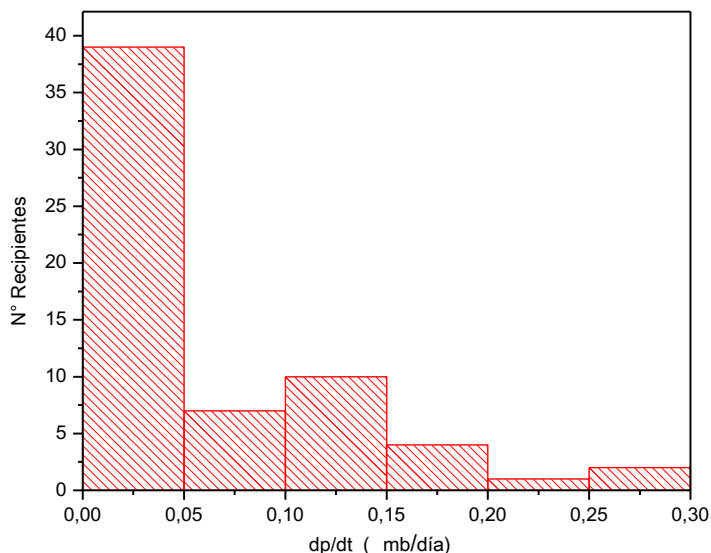


Figura 1.2. Incremento de presión en los recipientes recolectores durante la prueba de estanqueidad

El uso de recipientes recolectores con incrementos de presión $\ll 0,5$ mb/día es adecuado en los casos en que las muestras deban ser almacenadas durante varios días (o meses) hasta la realización de los análisis cromatográficos.

Una vez verificada su estanqueidad, los recipientes con válvula Swagelok pueden ser utilizados para la recolección tanto de muestras de aire durante períodos de tiempo largos (muestreo en periféricos y boyas) como muestras puntuales (uso en cámaras estáticas, trasvase de muestras, diluciones o armados de patrones). En cambio, los recipientes con válvula esférica – Casucci, debido a su diseño, sólo pueden utilizarse en muestreos puntuales. Para extender su aplicación a muestreos de varios días debe evaluarse el correcto funcionamiento de las válvulas (Prueba de válvula abierta, Sección 1.1.2).

1.1.2. Prueba de válvula abierta (recipientes con válvula esférica – CASUCCI)

Los recipientes son evacuados hasta una presión final de 0,5 mb mediante el uso del retículo de vacío. La prueba de válvula consiste en la colocación de un tapón conectado a la válvula que permite, manteniéndola abierta, evaluar si existen entradas de aire a través de ella. Al término de varios días, se mide la presión final en el recipiente. Esta prueba permite

asegurar que el aire que ingresa en el recipiente lo hace a través del RI y no por el cuerpo de la válvula.

Se pusieron a prueba 52 recipientes durante 15 días. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 1.1. Los criterios fijados para decidir si un recipiente puede utilizarse o no para muestreos a campo de aire atmosférico son más permisibles respecto a los tomados durante la prueba de estanqueidad. Esto se debe a que la válvula del recipiente sólo está abierta durante el muestreo y la masa adicional de aire que ingresaría al recipiente es del mismo sitio que se encuentra en estudio.

P_r15 / PRI (%)	dp/dt (mb/día)	N
0 - 10	0 - 3,3	31
10 - 20	3,3 - 6,7	5
20 - 100	6,7 - 33,3	6
> 100	> 33,3	10
Total		52

Tabla 1.1. Resultados de la prueba de válvula realizada sobre un total de 52 tubos (P_r15 presión en el recipiente a los 15 días resultado de la prueba de tapón, PRI presión en el recipiente a los 15 días utilizando el restrictor de ingreso, dp/dt variación de la presión en el recipiente recolector por unidad de tiempo, N número de recipientes)

Se consideraron válidos aquellos recipientes en los que el aumento de la presión medida fue como máximo 3,3 mb/día. Asumiendo una presión inicial en el recipiente de 0,5 mb, la presión máxima permitida en 15 días es de 50 mb, correspondiente al 10 % de la presión final alcanzada en el recipiente durante su uso para la recolección de muestras atmosféricas.

Sólo en los casos en los que la disponibilidad de recipientes fue escasa, se utilizaron recipientes con pérdidas mayores (menos del 20 % de la presión final en el recipiente) siendo la pérdida estimada por día poco significativa al volumen total del recipiente.

Los recipientes que presentaron pérdidas mayores al 20 % fueron separados para el reemplazo de su válvula, y sometidos a otro tándem de pruebas de funcionamiento.

1.2. Restrictores de ingreso de aire

Para la obtención de las muestras de aire en boyas y periféricos se utilizaron RI acoplados a los recipientes de acero inoxidable.

La calibración de los RI se llevó a cabo mediante la realización de dos pruebas: a) en retículo de vacío y b) en recipientes de acero inoxidable.

1.2.1. Prueba en retículo de vacío

La prueba inicial de los RI se realizó con el ajuste de las piezas conectadas al retículo de vacío. Conociendo la variación de la presión interna en el sistema recipiente - restrictor durante los 15 días de muestreo, se calculó el tiempo necesario aproximado para observar dicha variación en el retículo (previamente vaciado hasta 0,2 mb) al conectar un RI en uno de sus extremos.

Para ello, a partir de la ecuación que representa la relación de llenado de los recipientes usando el RI (Ec. 1.1), se calculó la conductancia C necesaria para que la presión interna en el recipiente de 0,5 l (inicialmente vacío) sea de 500 mb al término de un período de 15 días:

$$\frac{p(t)}{p_0} = 1 - e^{-Ct/V} \quad (\text{Ec. 1.1})$$

donde V es el volumen del recipiente, p_0 es la presión atmosférica y C la conductancia del RI. Se obtuvo un valor de conductancia igual a 0,022 l/día.

Durante el llenado de los recipientes a través del RI, la tasa de flujo disminuye a medida que la diferencia de presión disminuye. Por lo tanto, la dp/dt a lo largo del período de muestreo no se mantiene constante, sino que varía de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\frac{dp}{dt} = -\frac{C}{V}(p - p_0) \quad (\text{Ec. 1.2})$$

Para calcular el tiempo necesario para observar una variación de presión de 0,1 mb en los recipientes, se calculó la dp/dt para el inicio de la recolección de aire (donde la p inicial es igual a 0,5 mb), considerando el valor de conductancia previamente obtenido. Finalmente, sabiendo que el volumen del retículo de vacío es aproximadamente 16 veces menor que el volumen de los recipientes, y por lo tanto, el tiempo requerido para medir una dp determinada será 16 veces menor en el retículo respecto al recipiente, se estimó el

tiempo necesario para que la presión en el retículo suba 0,1 mb. El resultado obtenido fue de 11,9 segundos.

El restrictor, previamente armado, se conecta al retículo de vacío. El tapón roscado se ajusta progresivamente midiendo el tiempo que demora en subir de 0,3 mb (presión marcada inicialmente en el retículo) a 0,4 mb, hasta lograr que dicho aumento sea en el tiempo calculado.

1.2.2. Prueba en recipientes de acero inoxidable

Una vez armados los RI, y calibrados en el retículo de vacío, se realiza una segunda prueba en los recipientes de acero inoxidable, simulando recolecciones similares a las previstas en los muestreos en campo (Figura 1.3)



Figura 1.3. Prueba de restrictores de ingreso en recipientes de acero inoxidable con válvula esférica - CASUCCI

Los recipientes son evacuados hasta una presión final de 0,5 mb. Se conectan los RI y se mide la presión interna en el recipiente al término de un período de 5 a 15 días. Finalmente, se calcula la conductancia del RI. Se toma como criterio de validación, tal como se mencionó en la sección 1.1., la conductancia correspondiente a una presión final de 400 a 600 mb (0,016 – 0,029 l/día) en el recipiente al término de 15 días. En caso de apartamientos considerables se procederá al ajuste o reemplazo del regulador.

Se pusieron a prueba 10 RI, previamente calibrados en retículo de vacío. Para ello, se utilizaron recipientes de acero inoxidable con válvula esférica – CASUCCI, cuya estanqueidad y buen funcionamiento de válvula fue previamente verificada. Cada restrictor fue probado un mínimo de dos veces. Los resultados se muestran en la tabla 1.2.

RI	Conductancia del RI (l/día)				Promedio	DS	Validación
1	0,024	0,026	0,026	0,024	0,025	0,001	Si
2	0,027	0,023	0,023		0,024	0,002	Si
3	0,026	0,027	0,028		0,027	0,001	Si
4	0,016	0,012	0,021	0,018	0,017	0,004	Fuera de rango
5	0,021	0,021	0,029		0,024	0,005	Si
6	0,017	0,020	0,017		0,018	0,002	Si
7	0,027	0,026	0,027		0,027	0,001	Si
8	0,023	0,022			0,022	0,001	Si
9	0,026	0,026			0,026	0,000	Si
10	0,015	0,015			0,015	0,000	Fuera de rango

Tabla 1.2. Prueba de restrictores de ingreso (RI) en recipientes de acero inoxidable

La dispersión en las conductancias registradas para cada restrictor se atribuyen a diferencias en los recipientes utilizados (estanqueidad y válvula). Si bien, los restrictores 4 y 10, mostraron conductancias fuera del rango de validación, fueron conservados para su uso en los casos en que se planeó realizar muestreos en períodos de tiempo más largos.

1.3. Limpieza de material

Previo a cada campaña, los materiales de muestreo (recipientes recolectores de acero inoxidable, frascos de vidrio y jeringas) fueron sometidos a un proceso de doble limpieza con N₂ de alta pureza mediante el uso del retículo de vacío (Figura 1.4)



Figura 1.4 Limpieza del material de muestreo adosado al retículo de vacío: a) limpieza de recipientes de acero inoxidable; b) limpieza de frascos de vidrio; c) manual y limpieza de jeringas.

En cada proceso de limpieza, el recipiente de acero inoxidable se conecta al retículo mediante una manguera (conexión a exterior en el retículo) (Figura 1.4.a) y se vacía hasta una presión de aproximadamente 0,5 mb. Luego, se llena con 1 bar de N₂ (presión

atmosférica) y se evacua nuevamente hasta la presión de 0,5 mb. Este procedimiento se realiza dos veces. Una vez alcanzada una presión final menor a 0,5 mb, se desconecta el recipiente del retículo.

Los frascos de vidrio, a diferencia de los recipientes de acero inoxidable, luego del proceso de doble limpieza, son evacuados hasta una presión final menor a 0,5 mb y finalmente, llenados con N₂ hasta presión atmosférica (Figura 1.4.b).

Para la limpieza de las jeringas se utilizó un maneral de 5 vías conectado al retículo de vacío mediante una manguera (Figura 1.4.c). Las jeringas se conservan con N₂ hasta su uso en campo.

El procedimiento de limpieza descrito para los tres materiales de muestreo (recipientes de acero inoxidable, frascos de vidrio y jeringas) permite realizar, por simple dilución, una limpieza adecuada del material, dejándolo en condiciones óptimas de ser utilizado en la campaña. El factor de dilución en cada proceso se puede obtener sencillamente a partir del cociente entre las presiones inicial y final (1000 mb/0,5 mb), igual a 2000, siendo el factor de dilución global igual a $(2000)^2 = 4 \cdot 10^6$ (el superíndice 2 se refiere a que el procedimiento se realiza por duplicado).

ANEXO 2: Tablas de mediciones

Tabla 2.1. Concentraciones de CH₄ atmosférico (MA) en las estaciones de muestreo sobre boyas y en la periferia de la laguna

Fecha	MA (ppm)											
	Periodo I					Periodo II						
	Periférico			Boyas		Periférico			Boyas			
15/12/2007	3,80	2,02	2,22			2,15	2,55	2,31	2,10			
03/04/2008	2,02	1,89	1,79	1,96		1,78	1,83	1,81	1,79	1,73	1,87	
10/07/2008	1,91	2,03	2,80	2,29	1,99	1,92	2,07	2,05	2,03		1,95	2,11
24/09/2008	2,04	2,10	2,03		2,09	2,26	2,17	2,28	2,30			
09/12/2009					2,40	2,56	2,36	2,77			2,24	2,81
09/10/2010	2,42	2,15			2,07		2,15	2,26			2,09	2,16
14/11/2010	2,18	2,26			2,13							
04/04/2011	1,84	1,91			2,10		2,16	2,20			2,14	
05/07/2011	2,22	1,87			2,37		1,89	2,26			2,31	
27/09/2011	1,79	1,77			1,84	1,85	1,76	1,77			1,74	1,84
07/12/2011	1,74	1,76			1,75	1,71	1,74	1,78			1,80	1,77
15/03/2012	1,82	1,80			1,79	1,84	1,80	1,79			1,80	
04/07/2012	1,79	1,80			1,79	1,98	1,80				2,16	1,78
10/10/2012	1,78	1,76			1,76		1,73	1,72			1,77	
03/11/2012	1,80	1,80			1,78	1,79	1,81				1,80	1,79
02/12/2012	1,77	1,74			1,74		1,76	1,77			1,78	1,78
03/03/2013	1,85	1,84			1,91		1,82	1,82			1,82	1,93
05/05/2013	1,84	1,85			1,84	1,85	1,82	1,84			1,81	1,83
14/07/2013	1,85	1,85			1,84	1,84	2,12	2,13			2,13	2,11
10/10/2013	2,10	2,11					2,09	2,08				
12/12/2013	2,07	2,05			1,98	2,03	2,54	2,36			2,14	2,21
22/06/2014	2,15	2,07			2,07		2,17	2,24			2,25	
08/01/2015	1,83	1,93			1,81	1,83	1,85	1,89			1,88	1,85

Tabla 2.2. Concentraciones de CH₄ en agua en los primeros 30 cm de profundidad (MWs)

Fecha	MWs (mg/l)							
04/04/2011	0,469	0,144						
05/07/2011	<0,002							
27/09/2011	0,142	0,097	0,066	0,150				
07/12/2011	0,172	0,185	0,229	0,307	0,311	0,250	0,283	
15/03/2012	0,221	0,188	0,335	0,313	0,359	0,306	0,241	0,291
04/07/2012	0,035	0,027	0,027	0,083	0,120	0,038		
15/07/2012	0,033	0,094	0,047	0,031				
24/09/2012	0,039	0,019	0,019	0,016	0,039	0,039		
10/10/2012	0,009	0,008	0,008	0,009	0,006	0,012	0,009	
20/10/2012	0,043	0,041	0,037	0,039	0,037	0,039	0,041	0,038
03/11/2012	0,057	0,059	0,062	0,061	0,059	0,059	0,059	0,058
20/11/2012	0,175	0,145	0,141	0,200	0,130	0,146		
03/12/2012	0,106	0,096	0,078	0,091	0,112	0,093	0,087	0,089
27/12/2012	0,050	0,046	0,040	0,046	0,038	0,042	0,046	
22/02/2013	0,110	0,087	0,076	0,081	0,089	0,073	0,072	
03/03/2013	0,040	0,039	0,040	0,039	0,037	0,039		
17/03/2013	0,043	0,047	0,053	0,049	0,055	0,052		
24/04/2013	0,045	0,043	0,038	0,030	0,044	0,044		
05/05/2013	0,096	0,092	0,094	0,093	0,092	0,092		
19/05/2013	0,023	0,020	0,020	0,019	0,020	0,022		
09/06/2013	0,022	0,022	0,023	0,022	0,022	0,022		
14/07/2013	0,044	0,041	0,040	0,042	0,041	0,040		
19/08/2013	0,008	0,008						
22/09/2013	0,461	0,359	0,402	0,449				
10/10/2013	0,234	0,309	0,236	0,212	0,184			
26/11/2013	0,134	0,137	0,123	0,138	0,130			
12/12/2013	0,419	0,353	0,297	0,317	0,380	0,387		
22/12/2013	0,066	0,070	0,067	0,071	0,073			
08/06/2014	0,033	0,031	0,035	0,041				
22/06/2014	0,026	0,023	0,024	0,023				
10/07/2014	0,037	0,037	0,041	0,039	0,040			
14/11/2014	0,266	0,280	0,278	0,266				
11/12/2014	0,305	0,274	0,259	0,219	0,179			
08/01/2015	0,279	0,257	0,185	0,163				
01/03/2015	0,714	0,750	0,748					

Tabla 2.3. Concentraciones de CH₄ en agua en el fondo de la laguna (MWp)

Fecha	MWp (mg/l)				
10/10/2012	0,020	0,020	0,028	0,043	0,020
27/12/2012	0,186	0,247	0,179	0,238	0,296
24/04/2013	0,051	0,050	0,040	0,056	
10/10/2013	0,396	0,384	0,320		
12/12/2013	0,922	0,959	0,914	0,996	
10/07/2014	0,055	0,047	0,043		
14/11/2014	0,363	0,367	0,277	0,282	
11/12/2014	0,931	0,873	0,761	1,030	
08/01/2015	2,018	2,323	2,320	2,022	

Tabla 2.4: Concentraciones de CH₄ en agua en los primeros 30 cm de profundidad (MWs) en la transecta realizada sobre el ancho de la laguna

Punto de muestreo	Distancia orilla (Km)	MWs (mg/l)		
1	1,18	0,642	0,595	
2	0,55	0,492	0,528	
3	0,21	0,551	0,506	
4	0,07	0,293	0,405	0,383

Tabla 2.5: Concentraciones de CH₄ en muestras de aire obtenidas durante el desarrollo de la cámara estática: tiempo de desarrollo de la cámaras y flujos por difusión (FM) (en negrita se marcaron los incrementos de CH₄ en las cámaras asociados a la presencia de burbujas)

Fecha	Tiempo (s)	[CH ₄] (ppm)		FM (mg/m ² /h)	
		CE I	CE II	CE I	CE II
04/04/2011	0	2,08		1,187	
	1200	3,10			
	2400	3,48			
	3600	7,21			
05/07/2011	0	2,25		<0,007	
	1200	2,24			
	2400	2,04			
	3600	2,06			
27/09/2011	0	1,91		< 0,007	
	1200	1,80			
	2400	1,86			
	3600	1,93			
07/12/2011	0	1,92		6,746	
	1200	2,46			
	2400	16,67			
	3600	25,43			
15/03/2012	0	1,90	1,83	0,101	0,103
	1200	2,13	2,14		
	2400	2,24	2,27		
	3600	2,37	2,30		
04/07/2012	0	1,84		<0,007	
	1200	1,86			
	2400	1,85			
	3600	1,86			
10/10/1012	0	1,94		<0,007	
	1200	2,06			
	2400	2,00			
	3600	2,06			
27/12/2012	0	2,04	2,01	0,092	0,102
	1200	2,22	2,29		
	2400	2,49	2,56		
22/02/2013	0	3,73	2,88	0,544	
	1200	6,10	5,49		
	2400	7,94	23,12		
	3600	10,14	24,84		

Fecha	Tiempo (s)	[CH ₄] (ppm)		FM (mg/m ² /h)	
		CE I	CE II	CE I	CE II
24/04/2013	0	1,97	1,95	0,226	0,219
	1200	2,36	2,53		
	2400	2,87	3,31		
	3600	3,57	14,45		
10/10/2013	0	2,24	2,27	0,372	0,349
	1200	3,87	3,13		
	2400	4,47	4,24		
	3600	5,53	5,30		
12/12/2013	0	2,18	2,28	11,669	21,009
	1200	48,04	37,12		
	2400	62,03	124,41		
	3600	83,33	299,06		
10/07/2014	0	1,98		0,063	
	1200	2,23			
	2400	2,54			
	3600	2,86			
14/11/2014	0	3,06	3,09	15,18	11,914
	1200	30,63	7,12		
	2400	33,78	10,24		
	3600	73,36	27,30		
11/12/2014	0	2,18	2,30		
	1200	33,66	4,83	1,184	
	2400	35,72	9,02		
	3600	38,86	20,76		
08/01/2015	0	2,04	2,56	15,18	11,914
	600	37,47	12,88		
	1200	47,12	24,21		
	1800	66,17	42,30		
	2400	185,07	97,01		
01/03/2015	0	2,76	3,25	17,876	15,381
	600	14,56	55,16		
	1200	51,92	71,70		
	1800	66,83	82,89		
	2400	95,23	95,07		

Tabla 2.6: Temperatura media mensual del aire (TA) - Período Enero 2007 – Marzo 2015. Fuente: Servicio Meteorológico Nacional

Año	TA (°C)											
	Ene	Feb	Mar	Abr	May	Jun	Jul	Ago	Sep	Oct	Nov	Dic
2007	20,7	20,3	17,2	14,1	8,0	5,8	4,1	5,6	11,8	14,3	16,4	21,3
2008	24,6	20,7	16,6	13,8	10,6	7,3	8,7	8,1	9,7	13,6	19,2	20,8
2009	22,5	21,3	19,4	15,2	11,3	7,1	5,5	11,0	8,6	13,2	17,0	19,2
2010	22,4	19,1	17,4	12,5	10,9	7,7	6,1	7,4	10,0	13,1	15,4	21,0
2011	21,3	19,5	18,4	14,7	10,8	7,2	7,2	7,3	11,1	12,1	18,2	20,2
2012	22,0	20,4	16,9	12,9	11,4	7,4	5,0	9,1	10,8	13,8	17,4	18,8
2013	21,0	20,6	15,7	16,3	10,7	8,6	7,2	7,8	9,5	13,8	16,9	22,2
2014	22,1	18,6	16,4	12,5	10,5	7,7	7,5	10,1	11,8	14,6	16,4	20,2
2015	19,8	19,8	17,3									

Tabla 2.7: Precipitaciones mensuales (P) – Período Enero 2007 – Marzo 2015. Fuente: Servicio Meteorológico Nacional

Año	P (mm)											
	Ene	Feb	Mar	Abr	May	Jun	Jul	Ago	Sep	Oct	Nov	Dic
2007	54,5	84,6	79,6	184,5	45,4	7,8	6,7	2,5	165,9	117,4	50,7	24
2008	45,3	54,4	199,5	9,9	34	35,7	52,6	59	22,4	49,7	74,3	73,5
2009	0	77,2	45,1	16	100,2	48	41,2	0,6	69,6	53,5	78	102,3
2010	75,5	170	200,5	39,3	69,1	42,1	84,5	25,7	107,2	65,8	131,4	47,8
2011	163,2	27,7	48,9	91,1	33	44,2	62,1	25,6	41	16,9	163,1	48,8
2012	110	141,7	146,2	75,4	219,3	8,3	0,6	310,5	67,5	114,7	166,4	252,9
2013	84,6	44,1	72,5	97	37,5	4,8	74,2	2,1	74,4	98	143,2	60,5
2014	86	76	112,9	117,4	73	80,7	171,4	86,5	66,7	147,8	137	37,9
2015	71,2	43,3	15,8									

Tabla 2.8. Parámetros morfológicos y fisicoquímicos del agua: nivel del agua (NA), pH, conductividad eléctrica (CE), oxígeno disuelto (OD), temperatura (TW), profundidad del disco de Secchi (Z) y demanda química de oxígeno (DQO).

Fecha	NA (m)	pH	CE ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	OD (%)	TW ($^{\circ}\text{C}$)	Z (cm)	DQO (mg/l)
04/04/2011		9,71	4828,47	55,81	15,95	14	
05/07/2011		9,78	4539,96	43,80	2,84		
27/09/2011	1,38	9,41	3378		12,6	22	
10/10/2011					14,9		
07/12/2011	1,30	9,15	4757	53,12	22,50		
15/03/2012	1,20	9,43	5502,37		18	25	
20/06/2012	2,10				6		
04/07/2012	1,80	9,49	3777,53		6,01		
15/07/2012	2,10				4,5		
24/09/2012	3,10				14	35	
10/10/2012	3,20	9,32	2407,17	89,12	13,93	45	97
20/10/2012	3,10				16	65	
03/11/2012	3,10				20	55	
20/11/2012	3,70	8,61	2276,17	79,29	22,83	55	104
02/12/2012	3,10				21	60	
27/12/2012	3,10	8,79	2085,02	125,52	22,47	70	71,60
22/02/2013	2,90	9,62	2650	108,12	21,62	19	171,6
03/03/2013	3,00		2475,00		17,60	25	
17/03/2013	2,90		2570,00		16,60	21	
24/04/2013	3	9,85	1964,98	138,39	17,36	19	203,1
05/05/2013	2,9				10,4	16	
19/05/2013	2,9				8,5	22	
09/06/2013	2,9				8,5	20	
14/07/2013	3				7	23	
19/08/2013	3,2				10,200	25	195,9
22/09/2013	3,00				16,000	32	
10/10/2013	3	9,53	2586,86	128,66	16,57	30	217,2
29/10/2013	3,10				18,00		
26/11/2013	3,7				16	32	
12/12/2013	3,10		2173,10	121,46	22,04	24,5	211,4
22/12/2013	2,90				23	25	
08/06/2014	3,10	9,59			7,60	15	245,4
22/06/2014	3,22	9,61	2206,5		8,00	11,5	239,3
10/07/2014	3,65	9,64	1826,6	118,1	6,66	17,5	238,8
14/11/2014	3,57		2050,8		18,8	23	191,7
11/12/2014	3,70		2115,33	72,51	21,33	27	187,96
08/01/2015	3,18		2619,25	130,82	22,95	27	181,9
01/03/2015			2341,00	98,87	20,69		184,50

Tabla 2.9: Evolución temporal del área de la laguna (A_L) durante el período de estudio 2008 – 2014

Fecha	A_{L1}	A_{L2}	A_{L3}	A_{L4}
	(Km ²)			
14/04/2008	1,47	1,48	1,51	
15/10/2008	1,56	1,60	1,55	1,53
02/12/2008	1,59	1,52	1,54	
04/02/2009	1,46	1,48	1,50	
18/10/2009	1,38	1,39	1,39	
23/02/2010	1,32	1,33	1,33	
12/04/2010	1,41	1,38	1,40	
08/12/2010	1,49	1,50	1,52	
10/02/2011	1,47	1,48	1,49	
15/04/2011	1,44	1,43	1,42	
24/10/2011	1,37	1,45	1,44	1,41
09/11/2011	1,52	1,59	1,55	
03/12/2011	1,36	1,42	1,41	1,42
05/02/2012	1,44	1,36	1,37	
30/07/2012	1,46	1,48	1,48	1,48
16/09/2012	2,06	2,10	2,07	2,11
21/12/2012	1,96	2,12	2,11	2,14
12/04/2013	2,09	2,00	1,97	2,07
20/04/2013	2,18	2,14	2,15	0,00
22/05/2013	2,17	2,18	2,20	2,16
26/08/2013	2,22	2,23	2,26	
16/12/2013	2,26	2,26	2,27	
22/03/2013	1,95	1,98	1,96	
25/04/2014	2,10	2,09	2,09	
13/08/2014	2,26	2,26	2,26	
16/10/2014	2,27	2,23	2,27	
03/12/2014	2,33	2,30	2,31	

Tabla 2.10: Registro del nivel del agua (NA) de la laguna sobre 4 transectas (Batimetría)

Transecta 1			Transecta 2			Transecta 3			Transecta 4		
Latitud	Longitud	NA (m)	Latitud	Longitud	NA (m)	Latitud	Longitud	NA (m)	Latitud	Longitud	NA (m)
-37,3277	-60,1142	2,7	-37,3284	-60,1163	-3,2	-37,3309	-60,1178	3,1	-37,3358	-61,00123	0
-37,3280	-60,1138	3,2	-37,3288	-60,1159	-3,0	-37,3313	-60,1174	3,1	-37,3356	-60,11662	2,9
-37,3283	-60,1134	3,1	-37,3292	-60,1155	-3,0	-37,3316	-60,1171	3,3	-37,3355	-60,11612	3,1
-37,3289	-60,1130	3,3	-37,3294	-60,1151	-3,2	-37,3320	-60,1167	3,1	-37,3352	-60,11547	3,4
-37,3293	-60,1126	3,7	-37,3298	-60,1148	-3,1	-37,3323	-60,1163	3,3	-37,3351	-60,11517	3,1
-37,3293	-60,1121	4,6	-37,3301	-60,1144	-3,3	-37,3327	-60,1160	3,2	-37,3349	-60,11467	3,3
-37,3296	-60,1117	3,5	-37,3305	-60,1141	-3,1	-37,3320	-60,1156	3,6	-37,3347	-60,11417	3,1
-37,3299	-60,1114	2,4	-37,3309	-60,1138	-3,3	-37,3334	-60,1153	3,6	-37,3345	-60,11365	2,2
-37,3306	-60,1104	3,3	-37,3309	-60,1137	-3,4	-37,3337	-60,1149	3,2	-37,3342	-60,1132	3,4
-37,3306	-60,1104	3,2	-37,3316	-60,1131	-3,1	-37,3341	-60,1146	3,1	-37,3340	-60,1127	3,3
-37,3308	-60,1101	3,3	-37,3319	-60,1127	-2,3	-37,3361	-60,1143	3,4	-37,3338	-60,11225	3,3
-37,3311	-60,1097	3,3	-37,3322	-60,1123	-3,2	-37,3350	-60,1144	3,1	-37,3335	-60,11177	3,2
-37,3313	-60,1093	3,2	-37,3325	-60,1119	-3,3	-37,3352	-60,1136	3,2	-37,3333	-60,1113	3,7
-37,3316	-60,1088	3,3	-37,3329	-60,1116	-3,3	-37,3355	-60,1133	3,4	-37,3331	-60,1108	3,3
-37,3319	-60,1084	3,4	-37,3332	-60,1112	-2,0	-37,3360	-60,1129	3,2	-37,3328	-60,11035	3,4
-37,3322	-60,1079	3,3	-37,3335	-60,1108	-3,2	-37,3363	-60,1126	3,2	-37,3325	-60,10987	3,4
-37,3324	-60,1075	2,3	-37,3339	-60,1104	-2,5	-37,3366	-60,1123	3,1	-37,3323	-60,1094	2,4
-37,3327	-60,1070	2,1	-37,3342	-60,1101	-2,3	-37,3370	-60,1120	3,1	-37,3321	-60,10892	3,3
-37,3330	-60,1066	3,1	-37,3345	-60,1097	-2,3	-37,3373	-60,1116	3,1	-37,3319	-60,10843	3,4
-37,3333	-60,1062	2,1	-37,3348	-60,1093	-3,3	-37,3377	-60,1112	3	-37,3316	-60,10797	2
-37,3336	-60,1075	3,1	-37,3352	-60,1089	-2,4	-37,3380	-60,1109	2,9	-37,3313	-60,1075	3,2
-37,3338	-60,0553	2,7	-37,3355	-60,1086	-3,2	-37,3384	-60,1107	3	-37,3312	-60,10698	2,9
-37,3342	-60,1049	2,4	-37,3359	-60,1081	-3,2	-37,3388	-60,1103	3	-37,3309	-60,10657	2,4
-37,3345	-60,0546	1	-37,3363	-60,1077	-2,4	-37,3391	-60,1100	2,5			
-37,3348	-60,0542	0,5	-37,3365	-60,1075	-3,3	-37,3395	-60,1097	1,2			
-37,3351	-60,1039	1,4	-37,3369	-60,1071	-3,2	-37,3398	-60,1097	0			
-37,3354	-60,1039	0	-37,3372	-60,1067	-3,1						
			-37,3375	-60,1063	-2,9						
			-37,3378	-60,1059	-2,9						
			-37,3382	-60,1055	-2,7						
			-37,3385	-60,1051	-2,6						
			-37,3388	-60,1048	-2,5						
			-37,3392	-60,1044	-2,3						
			-37,3395	-60,1040	-2,0						
			-37,3398	-60,1036	-1,6						
			-37,3402	-60,1033	-1,4						
			-37,3405	-60,1029	-0,9						
			-37,3408	-60,1029	0						