



VARIACIONES DE LA COMPOSICIÓN ISOTÓPICA DEL C EN AGUA DEBIDA A GASES DISUELTOS PROVENIENTES DE DISTINTOS PERFILES DE CO₂ DEL SUELO, EN UN SECTOR DE LA CUENCA DEL ARROYO EL CURA, ENTRE RÍOS

C ISOTOPE COMPOSITION CHANGES IN WATER DUE TO DISSOLVED GASES FROM DIFFERENT SOIL CO₂ PROFILES, IN A SECTOR OF THE EL CURA STREAM BASIN, ENTRE RÍOS

Romina Sancí¹, Héctor O. Panarello²

¹ Instituto de Geociencias Básicas, Aplicadas y Ambientales de Buenos Aires (IGEBA), Intendente Güiraldes 2160, Pabellón II, Piso 1, Ciudad Universitaria (C1428EGA), CABA, Argentina, ² Instituto de Geocronología y Geología Isotópica (INGEIS), Intendente Güiraldes 2160, Pabellón INGEIS, Ciudad Universitaria, CABA, Argentina, (C1428EGA).

rominasanci@gmail.com

Resumen

La cuantificación de las relaciones entre isótopos estables del carbono (¹³C/¹²C) en distintos compuestos permite identificar los procesos biogeoquímicos que intervienen en la dinámica del carbono de subsuelo. Los resultados de la aplicación de esta técnica en muestras de plantas, CO₂ gaseoso, materia orgánica y carbonatos del suelo, así como sobre carbono orgánico e inorgánico disueltos (COD, CID) del acuífero libre en un sector de la cuenca del arroyo El Cura (Gualeguaychú, Entre Ríos) mostraron que en profundidad, el δ¹³C-CO₂ edáfico que influye en el δ¹³C-DIC, no solo depende del valor de la respiración del tipo de vegetación, sino también del proceso de biodegradación de la materia orgánica del subsuelo, principalmente cuando procede en condiciones aeróbicas y anaeróbicas. Para ello, se realizaron análisis químicos e isotópicos de todas las matrices, discriminando la influencia de cada una de ellas en el ciclo biogeoquímico del CO₂, en un contexto geológico-geomorfológico-edáfico identificado previamente.

Palabras clave: Isótopos del C, Gases disueltos, CO₂ del suelo.

Introducción

Los suelos dominados por degradación aeróbica de materia orgánica presentan en profundidad un claro aumento de isótopos pesados del carbono (¹³C) en la materia orgánica remanente debido a la liberación preferencial de ¹²C durante la mineralización aeróbica. En suelos desarrollados bajo condiciones anóxicas, la tasa de degradación es mucho más lenta (menores efectos cinéticos) presentando en profundidad, perfiles de isótopos de carbono más o menos uniformes, con valores más enriquecidos en ¹³C de las sustancias orgánicas remanentes, pero sin incrementos tan pronunciados como en suelos aeróbicos. El CO₂ resultante de esta mineralización también acompaña estos procesos, registrando improntas isotópicas características.

Los valores de la δ¹³C del carbono inorgánico disuelto (CID) dependen tanto de los valores de δ¹³C-CO₂ edáfico en la zona de recarga de un acuífero (que obedece a su vez al tipo de vegetación existente), como el proveniente de la disolución de carbonatos sólidos durante el tránsito del agua por las zonas no saturada y saturada, que también introduce ¹²C y ¹³C.

En zonas con niveles de agua subterránea someros, el δ¹³C del carbonato de la zona no saturada está representado por el carbonato pedogenético, el cual a su vez refleja la composición isotópica del CO₂ del suelo. Las plantas con diferentes vías fotosintéticas como C3 y C4 presentan claras diferencias en las composiciones isotópicas de δ¹³C (-26,5 ‰ y -12 ‰ en promedio respectivamente), por lo tanto, la identificación de su origen en estos estudios, es de suma importancia.

En síntesis, el δ¹³C-CO₂ del suelo no solo presenta variaciones de acuerdo al tipo de comunidad de vegetación local, sino que también responde a las condiciones de la degradación de la materia



orgánica que proviene de esas plantas. Para comprender la variabilidad de $\delta^{13}\text{C}$ -DIC en el agua, estudiamos todas las matrices involucradas (gases, materia orgánica, carbonatos, agua) en los procesos biogeoquímicos donde participan isótopos de carbono en subsuelo. Para este propósito, se eligió un sector de la cuenca sin influencia antrópica, con desarrollo de suelos bajo distintas condiciones redox y presencia de un acuífero libre somero. El área está ubicada aguas arriba del sitio de disposición final de residuos sólidos urbanos, donde se desarrollaron varios estudios.

Área de estudio

La cuenca de drenaje del arroyo El Cura se ubica al sur de la ciudad de Gualaguaychú, Entre Ríos (Fig. 1). Se desarrolla sobre una planicie loésica (PL), y otra planicie aluvial (PA) menos extendida (Boujon y Sancí, 2014). La red de drenaje tiene diseño dendrítico, y sus cursos son de carácter permanente. En la PL, los suelos son generalmente bien drenados, profundos, y con buen desarrollo pedogenético. Dominan los Argiudoles vérticos con un potente epipedón mólico y un grueso horizonte argílico bien estructurado por debajo. Presenta una secuencia del tipo: A1 A2 BA Bt1 Bt2 BCK Ck con un horizonte A bien provisto de materia orgánica (3,5 %) de color pardo oscuro (10YR 3/3), textura franco-arcillo-limosa y estructura en bloques subangulares. Los horizontes B argílicos tienen una textura franco-arcillo-limosa y estructura prismática, con cutanes de iluviación de arcillas (argilanes) y caras de fricción ("slickensides"). Tienen abundantes concreciones o nódulos de carbonato de calcio. Por el contrario, en la PA se encuentran suelos de poco desarrollo, pobremente drenados bajo un régimen ácuico bien marcado. Presentan perfiles simples y evidencias de repetido y continuo "rejuvenecimiento". Dominan los Endoacuoles típicos. El perfil es del tipo: A-AC-C con un horizonte A oscuro moderadamente bien provisto de materia orgánica y concentraciones difusas de carbonato de calcio. Exhiben también rasgos de hidromorfismo a partir del horizonte subsuperficial con moteados y concreciones ferromangánicas.

Metodología

El trabajo de campo para extracción de muestras se realizó durante 2014, y los análisis posteriores se efectuaron en laboratorios de INGEIS e IGEBBA. Se muestrearon plantas actuales (especies dominantes) tanto en la PL como en la PA. Se seleccionaron preferentemente las hojas, las cuales fueron procesadas para la medición de la relación isotópica $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$. El procedimiento implicó una limpieza a partir de baños de ultrasonido con agua bidestilada, secado de la planta en un horno por 24 hs a $T < 60^\circ\text{C}$., y posterior molienda. El porcentaje de materia orgánica en suelo y de carbonatos en muestra total de suelos-sedimentos se determinó por el método de pérdida de peso por ignición (LOI). El CO_2 del suelo se midió a través de una sonda subsuperficial acoplada a un medidor portátil Madur GA21 Plus.

Por otro lado, se determinaron las profundidades del agua subterránea con una sonda de nivel de 100 m de longitud y sensor de fondo. Los niveles estáticos fueron referenciados a partir de la hoja topográfica Gualaguaychú, a escala 1:50.000. La profundidad de los freáticos es somera, ubicándose todos en el acuífero freático, localmente denominado acuífero Pampeano. En esta parte de la cuenca, la dirección dominante del flujo subterráneo es del SO al NE, en coincidencia con la pendiente topográfica regional (Boujon, 2014). La concentración de calcio, magnesio, sodio y potasio fue medida por espectrometría de absorción atómica (Buck Scientific 200A), la de sulfato por espectrometría de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente (BAIRD-ICP 2070), cloruros por titulación con nitrato de plata, y carbonatos/bicarbonatos por titulación dentro de las 24 hs. con ácido sulfúrico. Temperatura, pH, y conductividad eléctrica se midieron en campo.

El CO_2 extraído con sonda y el DIC se precipitaron en el campo como BaCO_3 usando BaCl_2 en medio alcalino. Los precipitados se sometieron a un tratamiento térmico (350°C) en vacío para eliminar las interferencias de materia orgánica y luego se introdujeron directamente en el sistema de extracción. La medición de la relación isotópica $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ se realizó por espectrometría de masas a partir del CO_2 liberado por ataque con ácido fosfórico sobre el BaCO_3 y purificado criogénicamente. El cálculo para cada muestra se efectuó utilizando el valor de esta relación isotópica con respecto a un estándar (std), el V-PDB (Vienna Pee Dee belemnite). La medición de la relación isotópica de $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ del DOC en las muestras de agua se realizó con un analizador elemental asociado a un espectrómetro de masas, previa concentración, eliminación de

carbonato y secado de la materia orgánica disuelta. Estos resultados junto con los de la materia orgánica del suelo fueron normalizados con estándares internos, utilizando como referencia L-SVEC, NBS-19, y NBS-22.

Resultados

Los valores de $\delta^{13}\text{C}$ de plantas C3 (-30,1‰ a -28,2‰) coincidieron mayoritariamente con los resultados de $\delta^{13}\text{C}$ de la materia orgánica del horizonte A de los suelos (-29,9‰ a -27,7‰), aunque en profundidad este parámetro presentó mayores variaciones. En los suelos de PL se registró un rango de valores $\delta^{13}\text{C}$ de materia orgánica del suelo de -28,8‰ a -20,4‰ (0-155 cm) mientras que en PA fue de -29,9‰ a -26,9‰ (0-80 cm) (Fig. 2c). El contenido de materia orgánica también acompañó estas variaciones con valores oscilantes entre 4,70% a 0,21% (PL) y 3,15% a 0,31% (Fig. 2b). El CO_2 del suelo para la PL en profundidad fue -24,1‰ a -16,9‰ mientras que para la PA fue -25,3‰ a -22,1‰ (Fig. 2c). La concentración de CO_2 medida en el suelo hasta el nivel freático, aumentó desde la superficie sin superar el 1% en el caso de la PA, y no más de 1,5% en la PL (Fig. 2a). El porcentaje de carbonatos en muestra total varió entre 2,7% a 13,9% (PL) y 0,9% a 3,1% (PA) con un $\delta^{13}\text{C}\text{-CO}_3\text{Ca}$ entre -7,6‰ y -5,9‰ (PL) y -9,7‰ a -8,5‰ (Fig. 2d).

Se extrajeron muestras de agua de 8 pozos. La profundidad del agua de los pozos ubicados en PA no superó los 80 cm, mientras que en los pozos de PL llegó a 1,60 m. En todos los casos, las aguas son del tipo bicarbonatado sódico con pHs cercanos a 7, concentraciones de HCO_3^- entre 265 mg/L y 417 mg/L, $\delta^{13}\text{C}\text{-DOC}$ entre -26,1‰ y -24,8‰, y $\delta^{13}\text{C}\text{-DIC}$ entre -12,2‰ y -8,0‰. Para vincular estos valores de $\delta^{13}\text{C}\text{-DIC}$ con otros teóricos obtenidos a partir de datos medidos de alcalinidad, pH, CO_2 y $\delta^{13}\text{C}\text{-CO}_2$ del suelo (PL y PA), $\delta^{13}\text{C}\text{-CO}_3\text{Ca}$, y factores de fraccionamiento tabulados (ϵ), se aplicó la siguiente fórmula (Clark, 2015):

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}} m_{\text{DIC}} = m_{\text{H}_2\text{CO}_3} (\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2} - \epsilon_{\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{CO}_3}) + m_{\text{HCO}_3^-} (\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2} - \epsilon_{\text{CO}_2 - \text{HCO}_3^-}) + m_{\text{CaCO}_3} \delta^{13}\text{C}_{\text{CaCO}_3}$$

Para este cálculo teórico de $\delta^{13}\text{C}\text{-DIC}$, se utilizaron los datos de $\delta^{13}\text{C}\text{-CO}_2$ de campo de los horizontes más profundos (~ -17 ‰ en PL y ~ -22 ‰ en PA), obteniéndose valores de $\delta^{13}\text{C}\text{-DIC}$ cercanos a +8‰ en PL, y $\delta^{13}\text{C}\text{-DIC}$ cercanos a +12‰ en PA. En la figura 1 pueden observarse los valores medidos de cada freaímetro, que se asemejan bastante a los valores teóricos calculados. Efectivamente en los pozos de la unidad PL, el $\delta^{13}\text{C}\text{-DIC}$ varió entre -9,6‰ y -8‰ mientras que en los pozos de unidad PA, entre -12,2‰ y -10,7‰.

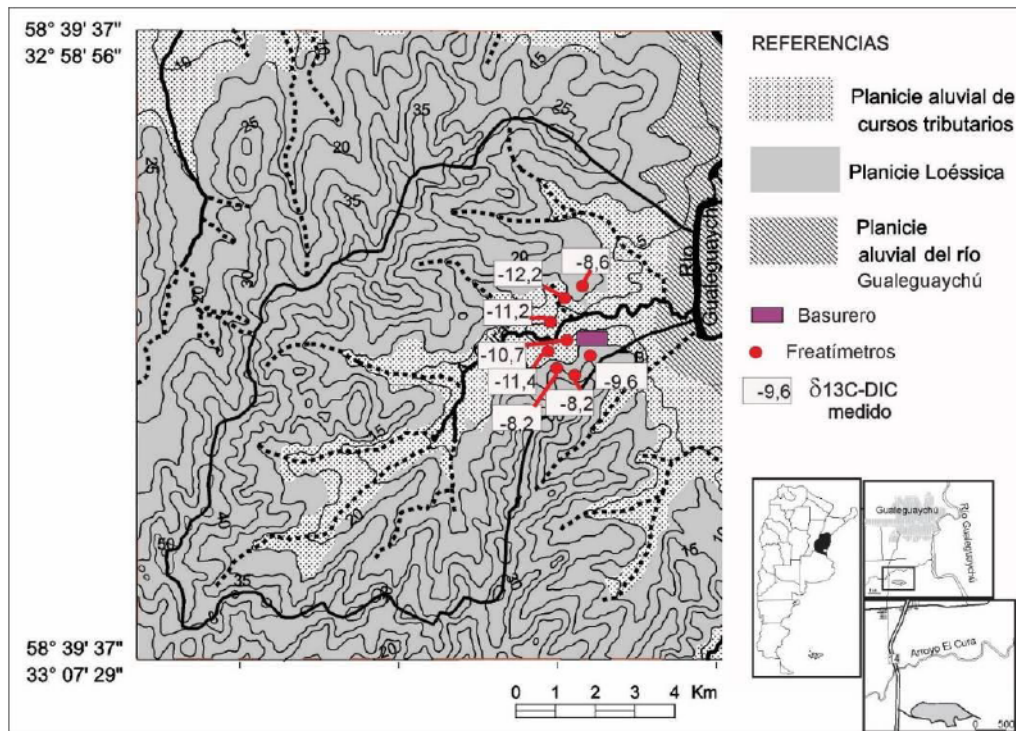


Figura 1. Ubicación de los freaímetros medidos en planicie aluvial y loésica

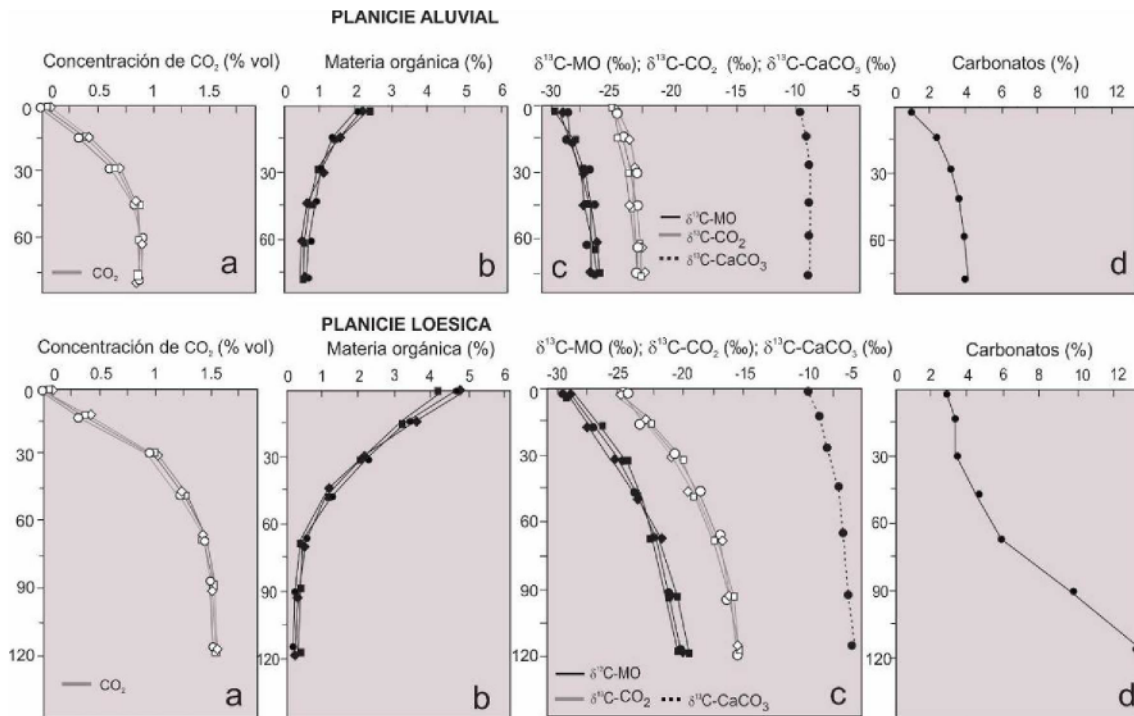


Figura 2. Datos geoquímicos-isotópicos de zona no saturada en planicie aluvial y loesica.

Conclusiones

Si bien los resultados de $\delta^{13}\text{C}$ -DIC son de niveles someros del acuífero libre, los estudios realizados hasta el momento, permitieron visualizar que $\delta^{13}\text{C}$ - CO_2 del suelo ejerce un control directo sobre la composición isotópica del C en el agua, incidiendo diferencialmente según varíen las condiciones aeróbicas/anaeróbicas de los suelos. En este sentido, pudo observarse que en profundidad los valores de $\delta^{13}\text{C}$ del CO_2 de la zona no saturada y de la materia orgánica en los suelos desarrollados en la planicie loesica, muestran variaciones mayores a +7‰, mientras que en los suelos de planicie aluvial rondan el +2‰. Se seguirán estudiando los niveles más profundos del acuífero.

Referencias

- Boujon, P., Sancí, R., 2014.** Evaluación de la vulnerabilidad del acuífero libre en la cuenca del Arroyo El Cura, Gualeguaychú, Entre Ríos. *Revista de la Asociación Geológica Argentina* 71: 274-289.
- Boujon, P., 2014.** Estudio de la contaminación de aguas subterráneas por métodos geofísicos e hidrogeológicos. Tesis doctoral, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires
- Clark, I., 2015.** *Groundwater Geochemistry and Isotopes*, first ed. CRC Press/Taylor & Francis Group, Boca Raton/London/New York, 438 p.