

COMPORTAMIENTO DEL FÓSFORO AL PASAR DE UNA MASA DE AGUA DULCE (RÍO PRIMERO) A OTRA SALADA (LAGUNA DEL PLATA), CÓRDOBA, ARGENTINA

C. Oroná¹, O. Duarte² y J. Paz-Ferreiro³

¹Departamento de Química Industrial y Aplicada, Universidad Nacional de Córdoba. Avenida Vélez Sarsfield, 1611, Córdoba, Argentina. e-mail: claudia.orona@gmail.com

²Facultad de Ciencias Agropecuarias, Universidad Nacional de Entre Ríos. Ruta Nacional 11, Km 10,5, Oro Verde, Paraná. Entre Ríos, Argentina. e-mail: oduarte@fca.uner.edu.ar

³Departamento de Edafología, Escuela Técnica Superior de Ingenieros Agrónomos. Universidad Politécnica de Madrid. e-mail: jpaz@upm.es

RESUMEN. La laguna del Plata está dentro de la Mar Chiquita, un cuerpo de agua salada que forma parte de un sistema hidrológico cerrado en el noreste de la provincia de Córdoba, Argentina. Dicha laguna recibe aportes de agua dulce a través del Río Primero. Este trabajo tuvo como objetivo la evaluación del comportamiento de algunas formas de fósforo cuando dicho elemento es transferido de un sistema de agua dulce a otro de agua salada. Se tomaron muestras de agua a intervalos trimestrales, durante los años 2006 y 2007, cerca la desembocadura del Río Primero y en cuatro puntos dentro de la laguna del Plata, en esta fueron muestreados sedimentos. La concentración fosforo total (PT) y de fósforo reactivo soluble (PRS) en el agua salada de la Laguna del Plata resultó ser muy baja en comparación con la del agua dulce. Los sedimentos de la laguna actúan como sumidero, reteniendo gran parte del fósforo que ingresa por su único tributario y acumulándolo principalmente en forma de fosfato de calcio.

ABSTRACT. The “laguna del Plata” is a part of a saline water body known as “La Mar Chiquita”, which in turn belongs to an endorheic hydrological system located at the northwest of the Córdoba province, Argentina. This lacuna receives fresh water only from the Primero River. The aim of this work was to assess the compartment of selected phosphorus forms when this element is delivered from a fresh water system to a saline water system. Water samples were taken quarterly during 2006 and 2007 both, near the river outlet and in four points located inside the “laguna del Plata”. In addition sediments were sampled in the studied lacuna. The concentrations of total phosphorus (TP) and soluble reactive phosphorus (PRS) was much lower in the saline water of “laguna del Plata” than in the fresh water provided by the Primero River. It was also verified that sediments of the saline lacuna act as a sink and retain most of the phosphorus coming from the sole tributary stream and that this element is mostly accumulated as calcium phosphate.

1.- Introducción

Una laguna y su área de captación son una unidad básica del ecosistema ya que las porciones terrestres y acuáticas de

la cuenca están íntimamente vinculadas por los movimientos de materiales de la tierra al agua. Por consiguiente, la composición geológica, el tamaño, la topografía y otras características de la cuenca de drenaje pueden influir en gran medida sobre la composición química y propiedades de las aguas de la laguna. Dado que casi todas las sustancias componentes del cuerpo de agua se originan en los alrededores de su cuenca de drenaje, es de esperar que el contenido de iones, moléculas y partículas minerales de las aguas dulces y saladas varíen dentro de un amplio intervalo de concentraciones, reflejando, por tanto, las propiedades geoquímicas de la región.

Entre todas las sustancias químicas que están presentes en un cuerpo de agua, el fósforo y el nitrógeno ocupan un lugar destacado, ya que son los nutrientes que, en general, controlan el desarrollo de organismos microbiológicos afectando el grado de eutrofización del ecosistema. La eutrofización de las aguas continentales es uno de los problemas ambientales más comunes y ejerce impactos ecológicos, sanitarios y económicos significativos en un recurso primario y finito: el agua. Cada organismo necesita agua para sustentar su existencia y genera a diario fósforo, nitrógeno y carbono orgánico.

Cuando se especifican las fuentes de contaminación del agua, la agricultura ocupa cada vez con mayor frecuencia un lugar destacado a causa de la introducción de nutrientes utilizados en forma de fertilizantes, que si bien son indispensables para una mejor y mayor producción agrícola, también pueden ser vectores fundamentales en la eutrofización de los cuerpos de agua.

Además de la masa de agua propiamente dicha, un cuerpo de agua natural posee sedimentos, cuyo material participa activamente en la regulación de la concentración y biodisponibilidad de los nutrientes necesarios para la vida acuática, en especial el fósforo. A través de esta regulación, los sedimentos pueden influir notablemente en la variación de la calidad del agua y, en definitiva, en su eutrofización.

Debido a la importancia del fósforo como nutriente que acelera la productividad biológica de las aguas, se ha prestado mucha atención al contenido del mismo en los sedimentos y el agua (Song y Muller, 1999). En el caso particular de lagos y lagunas, los sedimentos contienen concentraciones de fósforo mucho más elevadas que el

agua, pudiendo ser varios órdenes de magnitud superior (Wetzel, 1981). Gran parte del fósforo que ingresa a un lago es retenido por los sedimentos, una fracción del mismo sedimenta como materia orgánica particulada formando parte de microorganismos muertos; otra fracción es adsorbida por las partículas de arcillas, óxidos y otros minerales; el resto precipita con hierro, calcio y otros metales formando partículas de dimensiones coloidales (Golterman, 1988). Los estados de anoxia, por otra parte, tienden a contrarrestar esta acumulación porque provocan la disolución reductiva de los óxidos de hierro y manganeso permitiendo la liberación hacia la fase acuosa del fosfato que ellos puedan contener. Esto indica que dependiendo de las condiciones del medio el material del sedimento actuará como sumidero o como fuente de nutrientes, participando activamente en los procesos que regulan la concentración y biodisponibilidad de los mismos en el cuerpo de agua.

El objetivo del presente trabajo consiste en el estudio del comportamiento del fósforo cuando pasa de un sistema de agua dulce, como el Río Primero, a uno de agua salada, como la Laguna del Plata. Si bien existen trabajos a nivel internacional con cuerpos de agua de Norteamérica, Europa, Asia y Australia, no se encontraron antecedentes locales al respecto.

2.- Material y métodos

2.1.- Área de estudio

La Laguna del Plata, de agua salada, se encuentra en la zona Sur-Oeste de la Mar Chiquita, que a su vez se ubica al noreste de la provincia de Córdoba (Fig. 1). Forma parte de un sistema hidrológico cerrado y del mayor lago salado de América del Sur y quinto a nivel mundial, constituyendo un área de importante valor biológico. Los Bañados del Río Dulce y la laguna Mar Chiquita, incluyendo la Laguna del Plata, fueron declarados Reserva de uso Múltiple por la provincia de Córdoba (1994).



Fig. 1. Ubicación de la Laguna Mar Chiquita - Laguna del Plata

Además, en el plano internacional, estos lugares han sido denominados Sitio de Valor Hemisférico por la Red de Aves Playeras (1991), forman parte de la red internacional

de Living Lakes y declarado “Humedal de importancia internacional” por la convención RAMSAR (2002).

La Laguna del Plata tiene aproximadamente una superficie de 20 km², y su único afluente es el Río Primero o Suquía. En períodos secos, durante la década de los años 70, esta laguna no tenía conexión hidrológica con la Laguna Mar Chiquita, de modo que entre ellas existían diferencias significativas en términos de salinidad.

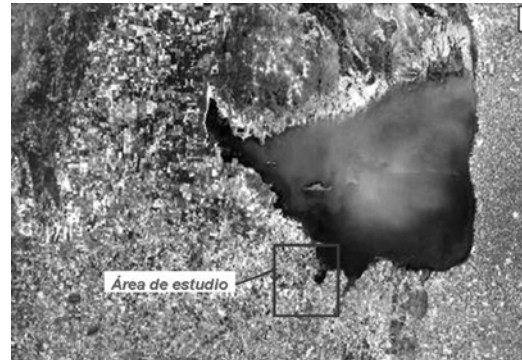


Fig. 2. Imagen Landsat donde se señala el área de estudio

En períodos húmedos, la Laguna del Plata, se transforma en una bahía (Fig. 2). En su entorno existe poca actividad antrópica, que está asociada a dos camping en la costa sur y cultivos de soja en algunos campos aledaños.

2.2.- Toma de muestra y análisis

Para realizar el monitoreo se establecieron cuatro puntos sobre la Laguna del Plata (LP1, LP2, LP3 y LP4), uno sobre el Río Primero (RS2) y otro en la Laguna Mar Chiquita (LMC), todos ellos ubicados de acuerdo a las características morfológicas del sistema estudiado (Fig. 3).

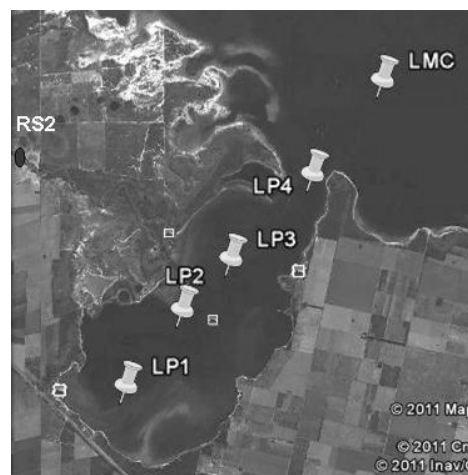


Fig. 3. Ubicación de los puntos de monitoreo

Se llevaron a cabo cuatro campañas estacionales de muestreo de agua y sedimentos durante los años hidrológicos 2005-2006 y 2006-2007, de modo que dichas campañas se iniciaban durante la primavera austral y terminaban en el invierno austral (Oroná, 2013).

Los parámetros físico-químicos medidos en agua, fueron: iones mayoritarios; conductividad, material en suspensión (MES), fósforo total (PT), fósforo reactivo soluble (PRS), clorofila-a y fitoplancton. Las técnicas de análisis utilizadas para agua, son las recomendadas por APHA, AWWA (1995) y están descritas en Oroná (2013), por lo que a continuación solo se resume el método empleado para determinar fósforo total y fósforo reactivo soluble.

El análisis de las dos formas de fósforo estudiadas PT y PRS, incluye dos pasos generales: a) conversión de la forma fosforada en ortofosfato disuelto y b) determinación por medio de espectrofotometría del ortofosfato disuelto. Para la determinación del fósforo total (PT) se realizó una hidrólisis o una digestión oxidante previa de la muestra con el fin de transformar todo el fósforo a la forma de ortofosfato soluble. La fracción de fósforo soluble se separó de las formas en suspensión por filtración a través de un filtro de membrana de 0,45 µm de diámetro; el PRS corresponde por tanto a las formas de fósforo solubles determinadas sin digestión previa.

Para medir el contenido de fósforo, tanto el ortofosfato originado por digestión del fósforo total (PT) como el asociado a las formas solubles (PRS) se hacen reaccionar con molibdato de amonio (Murphy y Riley, 1962) de modo que se forma un complejo fosfomolibdato de color azul. La concentración de fósforo se determinó colorimétricamente

Además, se extrajo sedimento con una draga tipo Ekman. En el sedimento muestreado se determinó la composición elemental por Fluorescencia de Rayos X, se efectuaron análisis del contenido de fósforo total e inorgánico y, se llevó a cabo, además, un fraccionamiento secuencial. Las formas total e inorgánica de fosforo se obtuvieron según la técnica de NAQUADAT 1550 (Froelich et al., 1988; Aigars, 2001, Selig, 2003), y la determinación se llevó a cabo por colorimetría con azul de molibdeno según (Murphy y Riley, 1962), con algunas modificaciones sugeridas por Golterman (1988).

Para el fraccionamiento del fósforo de los sedimentos se empleó el método del EDTA propuesto por Golterman y Booman (1988). La extracción secuencial, está basada en la diferente solubilidad del mismo durante extracciones sucesivas con soluciones ácidas, alcalinas o complejantes; esto permite disolver secuencialmente óxidos y sales y extraer su fósforo asociado. Se obtuvieron las siguientes fracciones: asociada al hierro, asociada al calcio, orgánica asociada a ácidos, orgánica asociada a álcalis y residual.

Se calculó, para cada campaña de monitoreo, el valor de la mediana de PT y de PRS para relacionarlas con la concentración que presentaban estos parámetros en el agua que ingresaba por el río Primero.

3. Resultados y discusión

Al comparar la concentración de PT que ingresaba por el único tributario, el Río Primero, con la mediana de la concentración presente en aguas de la laguna del Plata, se pudo observar un considerable descenso de la segunda con

respecto a la primera. La relación entre dichas concentraciones llegó a ser de 9,7 veces en la campaña realizada en el invierno austral de 2007, mientras que en el resto de las campañas varió entre 3 y 6 veces menos que el ingreso (Tabla 1). La medición del PT incluye a iones ortofosfato en solución, fósforo particulado orgánico o inorgánico y, también, el incorporado a estructuras de organismos acuáticos, como por ejemplo el fitoplancton.

Tabla 1. Relación entre el PT del río Primero y la mediana del PT de la Laguna del Plata

Campaña de muestreo	PT Río Primero	PT Laguna del Plata (mediana)	PT río/ PT laguna
	µg/L	µg/L	
Primavera-05	890	139	6,4
Verano -06	556	92	6,0
Otoño - 06	860	146	5,9
Invierno - 06	1092	200	5,5
Primavera-06	984	195	4,9
Verano - 07	820	269	3,0
Otoño - 07	424	138	3,1
Invierno - 07	1000	103	9,7

La relación entre la concentración del PRS medido en el Río Primero frente al medido la laguna del Plata (Tabla 2) fue más elevada que la que corresponde al PR (Tabla 1), indicando una disminución mucho mayor de esta forma de fósforo entre el agua dulce y el agua salada. El mayor valor de esta relación se cifra en 63,9, para la campaña realizada en primavera de 2005, mientras que en el resto de las campañas osciló entre 6,6 y 52,8 (Tabla 2).

Tabla 2. Relación entre el PRS del río Primero y la mediana del PRS de la Laguna del Plata

Campaña de muestreo	PRS Río Primero	PRS Laguna del Plata (mediana)	PRS río/ PRS laguna
	µg/L	µg/L	
Primavera - 05	831	13	63,9
Verano - 06	164	13	13
Otoño - 06	740	14	52,8
Invierno - 06	s/d	13	s/d
Primavera - 06	340	15	22,6
Verano - 07	565	85	6,6
Otoño - 07	182	19	9,6
Invierno - 07	670	13	51,5

El hecho de que en términos relativos el PRS disminuya en mayor proporción que el PT podría deberse a que la primera de estas formas de fósforo reacciona con mayor rapidez con los iones presentes en el agua salada en mayor proporción, como son calcio, hierro, manganeso, etc. Esta hipótesis también viene avalada por el hecho de que el agua de la Laguna del Plata, presentó concentraciones elevadas de calcio (entre 159 mg/L y 747 mg/L) y un pH que osciló entre 8,4 y 9,7. Esta situación favorecería la formación de fosfato de calcio, de escasa solubilidad (Kps

= $2,07 \cdot 10^{-33}$), por lo cual precipitaría pasando a formar parte de los sedimentos. Además, el incremento de pH lleva a la formación de carbonato de calcio, provocando la coprecipitación de fosfato junto a él.

Para corroborar la hipótesis anterior también se dispone de los análisis de los sedimentos, y más en particular de la cuantificación de elementos mayoritarios en los mismos, así como a de la determinación de la características texturales y de las fracciones de fósforo.

El análisis granulométrico indicó que los sedimentos tienen una textura limo – arcillosa. El análisis de los componentes mayoritarios arroja como resultado el siguiente orden: silicio, aluminio, calcio y hierro (Fig. 4). La composición elemental encontrada se corresponde con la característica textural del sedimento, ya que las fracciones finas como limos y arcillas poseen principalmente óxido de silicio y óxido de aluminio en su estructura. El calcio podría provenir de la precipitación de compuestos que lo contienen, incluyendo caparzones de organismos calcáreos y está de acuerdo con la importante concentración del mismo que presenta el agua de la laguna.

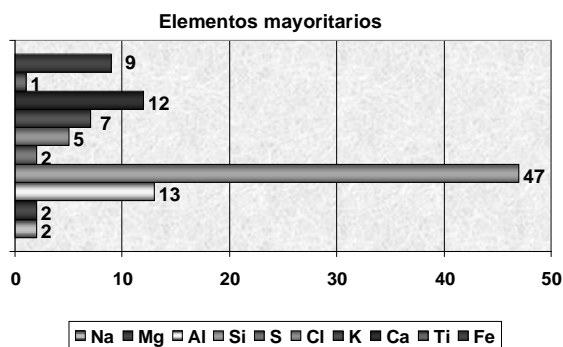


Fig. 4. Porcentaje de los elementos mayoritarios presentes en los sedimentos de la Laguna del Plata

Con respecto a las formas de fósforo en el sedimento se pudo observar que la fracción unida al calcio fue la mayoritaria, de modo que su concentración resultó ser un poco más del doble de la concentración de la fracción de fósforo unido al hierro (Tabla3).

En el caso particular del fósforo unido al calcio, es sabido que es susceptible de ser liberado del sedimento cuando el pH del agua sobrenadante se encuentra en valores inferiores a 4. Esta situación es prácticamente imposible que se produzca en el ecosistema estudiado, debido a la gran capacidad amortiguadora (buffer) que posee el agua salada en sí misma.

A partir de estos resultados se confirmaría la hipótesis planteada respecto a que la notable disminución de la concentración de PT y PRS en la laguna, con relación a la que ingresa a través del agua del Río Primero, se debería a la precipitación del fósforo al combinarse con el calcio presente en el agua. Además de la posibilidad de coprecipitación con el carbonato de calcio.

Tabla 3. Resultados del fraccionamiento del fósforo en sedimentos

Fracción o fase	Reactivo extractante	Resultado (mg/g P)
Fe (OOH) - P	25 ml EDTA - Ca + 1% Ditionito	0,167
CaCO ₃ - P	25 mL EDTA - Na ₂	0,351
Org - P (ácida)	15 mL H ₂ SO ₄ 0,5 M	0,187
Org - P (alcalina)	15 mL NaOH 2M	0,19
Residual	Digestión con mezcla HCl: HNO ₃ : HClO ₄ (5:3:29 en caliente)	0,342

* Fe (OOH)-P = Fósforo asociado al hierro. CaCO₃-P = fósforo asociado a carbonato de calcio. Org-P (ácida) = fósforo orgánico extraído en medio ácido. Org-P (alcalina) = fósforo orgánico extraído en medio alcalino. Residual = fósforo residual medido tras digestión ácida

4. Conclusiones

Se observó una gran disminución de la concentración de fósforo total (PT) y de fósforo reactivo soluble (PRS) en el agua salada de la Laguna del Plata con respecto a la del agua dulce que ingresa por el Río Primero. Dicha disminución es más notoria en el caso del PRS.

Al pasar de la masa de agua dulce (Río Primero) al cuerpo de agua salada (Laguna del Plata) el fósforo precipita, sobre todo como fosfato de calcio, lo que viene favorecido por la concentración de este elemento en el agua de la laguna y por el pH de la misma.

En consecuencia, los sedimentos de la laguna del Plata están actuando como sumidero, es decir, reteniendo gran parte del fósforo que ingresa en dicha laguna por su único tributario, el río Primero.

5. Bibliografía

Aigars, J., 2001. Seasonal variations in phosphorus species in the surface sediments of the Gulf of Riga, Baltic Sea. *Chemosphere*. 45, 827-834.

APHA, AWWA, 1995. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 17ª Edición. American Public Health Association.

Froelich, P.N., M. A. Arthur, W.C. Burnet, M. Deakin, V. Henley, R. Jahnke, L. Kaul, K. H. Kim, K. Roe, A. Soutar, y C. Athakanon, 1988. Early diagenesis of organic matter in Peru continental margin sediments: phosphorite precipitation. *Mar. Geol.* 80, 309-343.

Golterman, H., 1988. Reflection on fractionation and bioavailability of sediments bound phosphate. *Arch. Hydrobiol. Beih. Ergebn. Limnol.* 30, 1 – 4.

Golterman, H.L., y A. Booman, 1988. Sequential extraction of iron-phosphate and calcium-phosphate from sediments by chelating agents. *Verh. Internat. Verein. Limnol.* 23, 904 – 909.

Murphy, J. y J. P. Riley, 1962. A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. *Analytica Chimica Acta.* 27, 31-36.

Oroná, C., 2013. *Caracterización limnológica de un cuerpo de agua salada de una cuenca endorreica*. Tesis Doctoral. Universidad de A Coruña. 472.

Selig, U., 2003. Particle size related phosphate binding and P release at the sediment water interface in a shallow German lake. *Hydrobiologia.* 492(1-3), 107 –118.

Song, Y., y G. Muller, 1999. *Sediment-water interactions in anoxic freshwater sediments. Mobility of heavy metals and nutrients*. Springer, Berlin.

Wetzel, R., 1981. *Limnología*. Ediciones Omega. Barcelona. 679.