

Capítulo 8

Aproximación paleolimnológica II: el 'Loss on ignition' y el contenido en materia orgánica en el sedimento del Lago de Sanabria

Contenido:

- 22. 'Loss on ignition' en el sedimento del Lago de Sanabria*
- 23. Análisis elemental de C y N en el sedimento del Lago de Sanabria*
- 24. El significado del LOI en el sedimento del Lago de Sanabria*

Subcapítulo 22. LOSS ON IGNITION EN EL SEDIMENTO DEL LAGO DE SANABRIA.

La determinación de la pérdida de peso por ignición (*Loss on ignition* (LOI)) es utilizada en numerosos estudios paleolimnológicos (Zolitschka, 1996; van der Post et al., 1997; Belis, 1999; Dean, 1999; Lamb et al., 1999; Korsman, 1999; Nolan et al., 1999; Talbot & Laerdal, 2000; Larocque et al., 2001). El LOI es una metodología empleada para determinar el contenido en materia orgánica y el contenido en carbonatos de los sedimentos (Dean, 1974; Bengtsson & Enell, 1986). En una primera reacción, la materia orgánica es oxidada a 500-550°C, emitiendo CO₂ y ceniza. En una segunda reacción, se produce la destrucción de los carbonatos a 900-1000°C, con la emisión de CO₂ y la formación de óxidos. La pérdida de peso experimentada por la muestra durante estas reacciones es fácilmente determinada, pesando el sedimento antes y después de ser quemado. Esta pérdida de peso está estrechamente relacionada con el contenido en materia orgánica y carbonatos del sedimento (Dean, 1974; Bengtsson & Enell, 1986).

En el estudio de Dean (1974), se realizó una evaluación del método y se llegó a la conclusión que el LOI aporta una información rápida y barata en la determinación de los contenidos de materia orgánica y carbonatos, siendo las lutitas pobres en carbonatos los sedimentos más apropiados para su aplicación. La determinación de estos parámetros se obtiene de una manera precisa, comparado, por ejemplo, con otros métodos químicos más sofisticados.

Dependiendo de la temperatura de ignición, pueden producirse diversas pérdidas de agua estructural, sales volátiles, y/o carbono inorgánico (Dean, 1974; Bengtsson & Enell, 1986; Weliky et al., 1983; Sutherland, 1998). Es importante, pues, comprobar la temperatura de ignición cuidadosamente para determinar con precisión el contenido en materia orgánica.

Estudios de reproducibilidad de los resultados del *Loss on ignition* (Heiri et al., 2001), evidencian que esta metodología es una herramienta útil para correlacionar testigos sedimentarios con distinta señal del LOI. El estudio demuestra que un mismo laboratorio genera rangos de variabilidad pequeños en la medición de este parámetro.

22.1. La metodología del LOI en sedimentos lacustres.

La determinación del porcentaje en peso de materia orgánica y carbonatos mediante el LOI está basado en un calentamiento secuencial de las muestras en un horno (Dean, 1974; Bengtsson & Enell, 1986). Después de someter a secado la muestra a peso constante, en nuestro estudio a 60°C durante 72 h, la materia orgánica experimenta una combustión a 500-550°C, provocando, con este primer paso, la formación de CO₂ y ceniza. El LOI se calcula entonces mediante las siguientes ecuaciones:

$$\text{LOI}_{550} = ((\text{DW}_{60} - \text{DW}_{550}) / \text{DW}_{60}) \times 100 \quad (1)$$

donde LOI₅₅₀ representa el LOI a 550°C (como porcentaje), DW₆₀ representa el peso seco de la muestra antes de la combustión, y el DW₅₅₀ el peso seco de la muestra después de la combustión a 550°C (ambos en g). La pérdida de peso debe ser, pues, proporcional a la cantidad de carbono orgánico presente en la muestra. Dean (1974) mostró una fuerte correlación entre LOI a 550°C y el contenido en carbono orgánico (Total Organic Carbon) determinado cromatográficamente en sedimentos lacustres.

En un segundo paso, la destrucción de los carbonatos a 950°C emite CO₂, formándose óxidos. El LOI se calcula como sigue:

$$\text{LOI}_{950} = ((\text{DW}_{550} - \text{DW}_{950}) / \text{DW}_{60}) \times 100 \quad (2)$$

donde LOI₉₅₀ es el LOI a 950°C (como porcentaje), DW₅₅₀ es el peso en seco de la muestra después de la combustión de la materia orgánica a 550°C, DW₉₅₀ representa el peso seco de la muestra después de la ignición a 950°C, y DW₆₀ es de nuevo el peso seco inicial de la muestra antes de la combustión de la materia orgánica (todos en g). Asumiendo un peso de 44 g/mol para el dióxido de carbono y 60 g/mol para el carbonato, la pérdida de peso por LOI a 950°C, y multiplicado por 1.36, debería ser teóricamente igual al peso del carbonato en la muestra original (Bengtsson & Enell, 1986). De nuevo, el LOI muestra una buena correlación con otros métodos de determinación del contenido en carbonatos de los sedimentos lacustres (Dean, 1974).

22.2. Factores de control en los resultados del LOI.

Aunque el LOI está considerado generalmente un método simple para estimar el contenido en materia orgánica y carbonatos de los sedimentos, existe todo un conjunto de factores, asociados a la propia metodología de trabajo, que pueden condicionar los resultados finales obtenidos. Estos factores son: a) el tiempo de exposición, b) el tamaño de la muestra, c) la posición de los recipientes en el horno. El control de estos factores, y su influencia sobre los resultados finales, resulta de especial importancia cuando se intenta reproducir mediciones y comparar los resultados con otros laboratorios (Heiri et al., 2001). El estudio de estos autores demuestra la posible influencia de los citados factores en los resultados del LOI.

El estudio realizado por Heiri et al (2001) consistió en comprobar la reproducibilidad y comparabilidad de la técnica del LOI, utilizando diferentes materiales y en diferentes laboratorios. Los materiales utilizados fueron: grafito, carbonato cálcico puro, y patrones de sedimentos lacustres. Los resultados presentados permiten obtener las siguientes conclusiones.

Tiempo de exposición. El LOI puede estar condicionado por el tiempo de exposición. La pérdida de masa del sedimento, en función del tiempo, se realiza de forma brusca en las primeras 2-2.5 h de exposición. Cuando el tiempo es muy largo, la masa de sedimento disminuye hasta aproximarse a un valor relativamente constante. No obstante, los experimentos realizados por Heiri et al. (2001) evidencian que algunos sedimentos pueden seguir experimentando una pérdida ligera pero continua de peso, asociadas a procesos no relacionados con la oxidación de la materia orgánica. Esta pequeña pero continua disminución puede ser provocada por la pérdida de agua estructural, sales volátiles, y/o carbono inorgánico.

Diversos autores evidencian la pérdida de agua estructural de las arcillas cuando éstas se someten a altas temperaturas (Ball, 1964; Dean, 1974; Bengtsson & Enell, 1986; Sutherland, 1998). Según Ball (1964) la deshidratación puede ocurrir a temperaturas de 500°C, provocando una pérdida de peso de hasta un 20% en los minerales de las arcillas. Por otra parte, el carbono inorgánico puede perderse a temperaturas de 425-520°C en minerales tales como la siderita, magnesita, rodocrosita y dolomita (Weliky et al., 1983).

Las muestras con un elevado contenido en materia orgánica necesitan tiempos de exposición más largos que las menos orgánicas. Los tiempos propuestos por Dean (1974) y Bengtsson & Enell (1986), situados entre 1-2 horas, pueden no ser suficientes para muestras grandes y con un contenido elevado en materia orgánica. Para el LOI a 950°C, son suficientes dos horas de exposición para liberar todo el C de los carbonatos.

Tamaño de la muestra. Los resultados del LOI a 550°C están condicionados por el tamaño de la muestra. Las muestras más pequeñas pierden peso más rápidamente que las más grandes. En consecuencia, debería realizarse un esfuerzo en mantener aproximadamente constantes los tamaños de todas las muestras. Además, las diferencias entre los resultados de las muestras pequeñas y grandes son tolerables en pocas horas de exposición: sin embargo, al incrementar el tiempo, la intervención de procesos no asociados a la combustión de la materia orgánica (pérdida de agua estructural, sales volátiles y/o carbono inorgánico) acentúan las diferencias entre muestras de distinto tamaño.

Tamaño de la muestra:

tamaño pequeño ---> calentamiento más rápido

tamaño grande ---> calentamiento más lento

Posición de la muestra. La posición de los recipientes en el horno influye en los resultados finales: a 550°C, el LOI fue más alto en el centro del horno. Las diferencias debidas a la posición de los recipientes fueron más importantes con exposiciones temporales más largas. La pérdida de peso fue también máxima en el centro de la bandeja para 950°C, pero la diferencia entre los recipientes interiores y exteriores fue muy pequeña.

Posición de la muestra:

en el centro ---> más caliente ---> LOI más alto

en el exterior ---> menos caliente ---> LOI más bajo

El contenido en carbonatos está menos influenciado por todos estos factores que el contenido en materia orgánica (Heiri et al, 2001), aunque la medición del LOI a 550°C tendrá influencia, también, en el cálculo del LOI a 950°C. Asimismo, los sedimentos con un alto contenido en materia orgánica parecen ser más susceptibles de presentar inconsistencias que los sedimentos con un bajo contenido en materia orgánica.

22.3. 'Loss on ignition' en el sedimento del Lago de Sanabria.

22.3.1. Procedimiento en la determinación del LOI.

La metodología del LOI ha sido aplicada, en el Lago de Sanabria, únicamente para la determinación del contenido en materia orgánica (exposición a 550°C). El sedimento del lago está constituido por silicatos, principalmente minerales del grupo de los filosilicatos y tectosilicatos. Las características petrológicas de la cuenca determinan unas condiciones físico-químicas en las aguas del lago que impiden la precipitación autigénica de carbonatos. La ausencia de carbonatos en el sedimento del Lago de Sanabria (incluso la ausencia de bioclastos de carbonato) justifica, pues, el no exponer las muestras a la segunda reacción del LOI (a 950°C).

El material de laboratorio necesario para la determinación del LOI $C_{\text{orgánico}}$ se detalla a continuación:

- Recipientes de porcelana; muestras sedimentarias secas, en bolsas cerradas de plástico.
- Microbalanza de 4 decimales.
- Material de seguridad; tenazas de metal y guantes de protección.
- Horno con panel frontal a 550°C.
- Agua destilada
- Desecador con válvula superior y sílice de secado en la base.

La determinación del LOI $C_{\text{orgánico}}$ se ha realizado según los siguientes pasos:

1. Pesar el recipiente de porcelana.
2. Transferir la muestra seca (entre 0.45-0.65 g) dentro del recipiente y pesar (recipiente + muestra). La diferencia de pesos entre el punto 1 y 2 permite determinar el peso de la muestra seca antes de la ignición (DW_{60}).
3. Recoger los recipientes con las muestras y transferirlos en el horno a 550°C. Las muestras se dejan toda una noche (14 h) en el interior del horno.
4. Después de 14 h, sacar las muestras del horno, y dejar enfriar. Adicionar una pequeña cantidad de agua destilada al sedimento, para recuperar la posible pérdida de agua estructural (por deshidratación de las arcillas).
5. Secar las muestras en una estufa, a 60°C, durante toda una noche (14 h).
6. Sacar las muestras del horno y transferirlas en un desecador, permitiendo su enfriamiento a temperatura ambiente.
7. Posteriormente, pesar de nuevo el recipiente con la muestra. La diferencia de pesos entre el punto 1 y 7 permite determinar el peso de la muestra seca después de la ignición (DW_{550}).
8. Finalmente, calcular el LOI $C_{\text{orgánico}}$ según la ecuación (1).

Debido a la posible existencia de procesos de deshidratación de las arcillas, se adiciona una pequeña cantidad de agua destilada al sedimento, una vez ha sido expuesto a ignición (punto 4). La deshidratación de las arcillas es un proceso que puede producirse a 550°C, originando una pérdida de peso importante en el sedimento (Ball, 1964). Otros procesos que pueden producirse a estas temperaturas, pero que no ocurren en el sedimento del Lago de Sanabria por su naturaleza mineralógica, son la pérdida de sales volátiles y la pérdida de carbono inorgánico.

22.3.2. Condiciones de los factores de control del LOI.

Para el sedimento del Lago de Sanabria, el tiempo de exposición en el horno, a 550°C, ha sido aproximadamente de 14 h, dejando las muestras durante toda una noche. Asimismo, se ha procurado que los tamaños de las muestras sean similares (entre 0.45-0.65 g), para minimizar los posibles efectos de este factor de control. Con respecto a la posición de los recipientes, no se han detectado heterogeneidades importantes en la distribución de temperaturas del horno utilizado, y las muestras se han expuesto de forma simétrica y centradas en la base del horno.

Por lo tanto, las variables de tiempo de exposición, tamaño de la muestra, y posición del recipiente dentro del horno, han sido considerados detenidamente con el fin de evitar fuentes importantes de variabilidad en los resultados del LOI del sedimento del Lago de Sanabria.

Subcapítulo 23. ANÁLISIS ELEMENTAL DE C y N EN EL SEDIMENTO DEL LAGO DE SANABRIA.

23.1. Carbono orgánico (Total Organic Carbon: TOC) y Nitrógeno orgánico (Total Nitrogen: TN).

La cantidad de Carbono y Nitrógeno de origen orgánico es una propiedad importante para determinar el contenido en materia orgánica del sedimento lacustre, y aporta información sobre la productividad del lago. El contenido en C y N existente en el sedimento es función de la producción orgánica (autóctona y alóctona), de la tasa de sedimentación clástica, y del decaimiento bacteriano. La relación C/N es un indicador de la fuente de origen de esta materia orgánica (Stein, 1991).

El contenido en C se puede representar como: a) TC (*Total Carbon*), b) TOC (*Total Organic Carbon*), y c) TIC (*Total Inorganic Carbon*). Como sus nombres indican, el TC representa el contenido en C total (tanto de origen orgánico como inorgánico), mientras que el TOC y el TIC representan, respectivamente, el contenido en C de origen orgánico e inorgánico. Se cumple que:

$$TC = TOC + TIC$$

Aunque la determinación del contenido en Carbono orgánico del sedimento es un parámetro importante a medir, no existe un único método standard aplicado sistemáticamente. El *Loss on ignition* (LOI) (Dean, 1974; Bengtsson & Enell, 1986) es el método más simple, aunque pueden intervenir otros constituyentes a parte del Carbono. Asimismo, existen técnicas químicas, entre ellas el *automated carbon analyzer* (Weliky et al., 1983) y el *carbon-hydrogen-nitrogen (CHN) analyzer* (Hedges & Stern, 1984), que también son utilizadas para determinar la cantidad de C y N.

En el Lago de Sanabria, el sedimento lacustre carece completamente de $C_{inorgánico}$, tanto de origen alóctono como autóctono: la cuenca hidrográfica está constituida por rocas plutónicas y metamórficas de naturaleza silícica, y las características físico-químicas de sus aguas impiden la precipitación autóctona de $C_{inorgánico}$. Estas características han sido constatadas en lagos oligotróficos situados en cuencas cristalinas (Psenner and Catalan, 1994). Por tanto, el contenido en C y N del sedimento es de origen orgánico (*Total Carbon (TC)* equivale a *Total Organic Carbon (TOC)*).

23.2. Determinación de C y N en el sedimento del Lago de Sanabria mediante cromatografía de gases.

La determinación de C y N en el sedimento del Lago de Sanabria se ha realizado mediante la técnica de cromatografía de gases por el *Servei Científico-Tècnic de la Universitat de Barcelona*. Se ha utilizado un Analizador Elemental de combustión C.E. Instruments, modelo 2100. El método analítico consiste en: a) combustión de la muestra, b) tratamiento de los gases producto de la combustión y c) separación de los gases resultantes en la columna cromatográfica.

La combustión tiene lugar dentro de un horno (o tubo de combustión) en atmósfera de oxígeno, donde se deja caer la muestra contenida en una capsulita de estaño, metal que favorece el proceso llamado "*Quantitative Dynamic Flash Combustion*". Los diferentes constituyentes del equipo analítico son los siguientes:

Horno de combustión. Tubo de cuarzo relleno de: 4 cm de lana de cuarzo, 9 cm de virutas de Cu electrolítico, 2 cm de lana de cuarzo, 6 cm de trióxido de tungsteno y 0.5 cm de lana de cuarzo. Temperatura: 1000°C.

Horno de reducción. Tubo de las mismas características que el anterior, relleno de Cu electrolítico. Temperatura: 650°C.

Trampa. Tubo de 10 cm relleno de anhídrona (perclorato de Mg anhidro). Temperatura ambiente.

Columna. Porapaq 50/80, de 2.5 m. Temperatura: 60°C.

Detector. De conductividad térmica. Temperatura: 190°C.

Gases. Helio (110 ml/min)

Oxígeno (10 ml/min)

La calibración del instrumento ha sido efectuada mediante Atropina de contenidos en N y C, certificados para análisis elemental. El tratamiento de los datos ha sido realizado utilizando el programa informático Eager2000 (C.E. Instruments).

23.3. Relación entre el Total Organic Carbon (TOC) y el Loss on ignition (LOI).

El contenido de materia orgánica (obtenido mediante el LOI) y el contenido en C (obtenido mediante técnicas químicas), deberían tener una correlación alta en ausencia de C_{inorgánico}. De esta forma, la cantidad de C_{orgánico} puede ser estimado multiplicando la cantidad de materia orgánica (LOI) por un factor de conversión.

La expresión química que define la materia orgánica puede expresarse como (CH₂O)_n, siendo su peso molecular de 30. El TOC determina únicamente la cantidad de C, siendo su peso molecular de 12. Por lo tanto, el factor de conversión más probable entre el TOC y el LOI se obtiene mediante el cociente C_n/(CH₂O)_n; este factor de conversión es 12/30 = 0.4.

23.4. Relaciones entre los parámetros paleolimnológicos asociados a la materia orgánica, en el sedimento del Lago de Sanabria.

23.4.1. Correlación entre el TOC y el LOI.

Para establecer el grado de correlación entre el TOC y el LOI, se ha realizado medidas de ambos parámetros en el testigo SAN135E, utilizando la misma resolución de muestreo (cada 1 cm de profundidad; n = 134 muestras). Los resultados del contenido en C y N, junto con el LOI, se muestran en la **Fig. 23.1**. Los valores del LOI, TC y TN evidencian unas tendencias muy similares entre sí, caracterizando claramente los niveles inorgánicos ESD (rotura de la presa de Vega de Tera), NRI1 y NRI2. Los resultados finales evidencian un coeficiente de correlación entre el TC y el LOI de r² = 0.91 (**Fig. 23.2**). El coeficiente de correlación entre el TC y TN es de r² = 0.98 (**Fig. 23.3**).

Esta alta correlación permite corroborar la ausencia de C de origen inorgánico (*Total Inorganic Carbon (TIC) = 0*) en el sedimento; en consecuencia, el TC (*Total Carbon*) equivale al TOC (*Total Organic Carbon*).

$$TC = TOC + TIC$$

siendo TIC = 0; por lo tanto, en el Lago de Sanabria se cumple que

$$TC = TOC$$

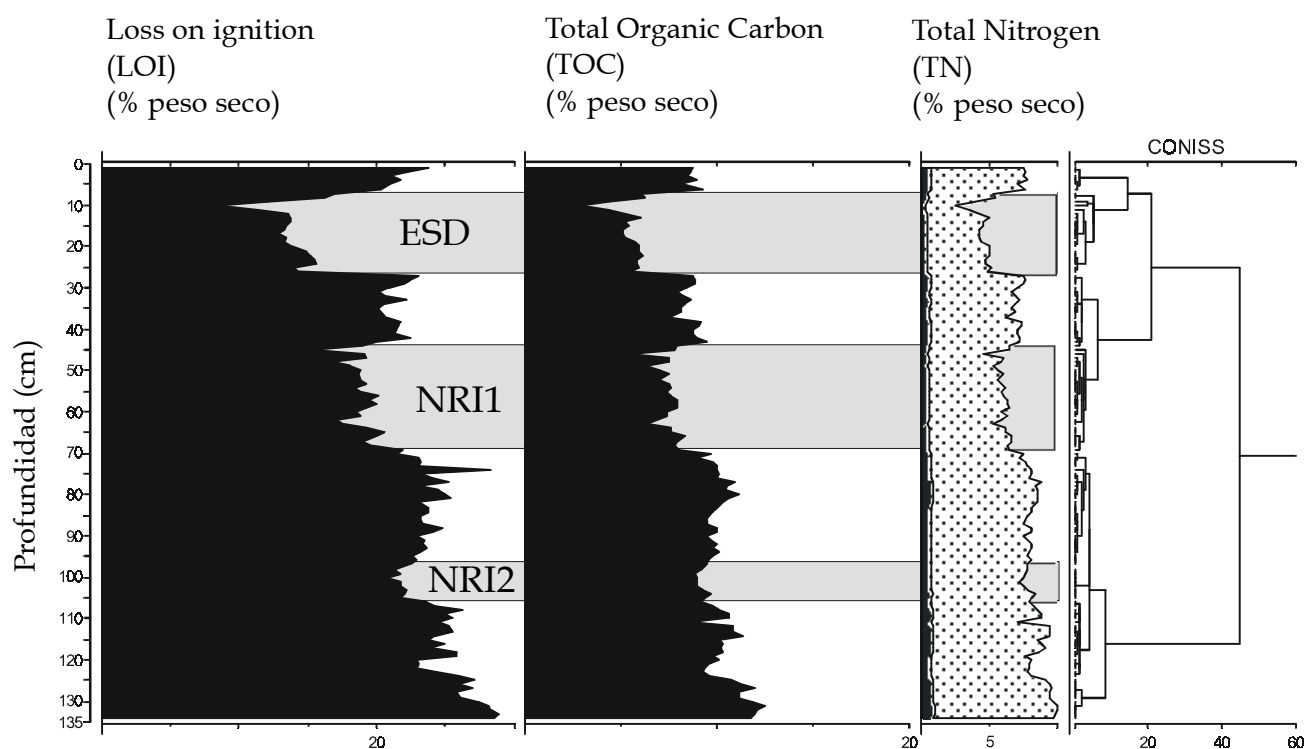


Fig. 23.1. Loss on ignition (LOI), Total Organic Carbon (TOC) y TN (Total Nitrogen) del testigo SAN135E (Cubeta E).

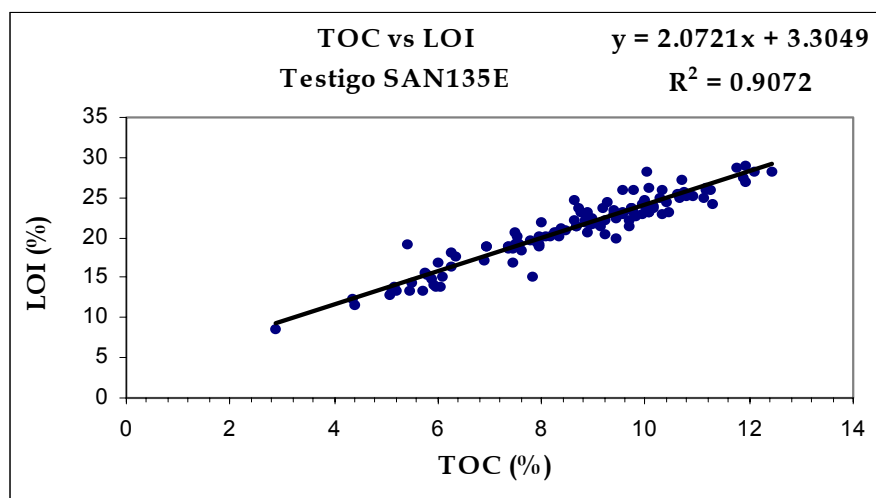


Fig. 23.2. Contenido en C (TOC%) (determinado mediante la técnica de cromatografía de gases), versus el contenido en materia orgánica (determinado mediante LOI) en el testigo SAN135E. Se observa una correlación alta entre ambos parámetros paleolimnológicos, obteniéndose un $r^2 = 0.91$ ($n=134$ muestras). El factor de conversión TOC/LOI = 0.41 (valor medio).

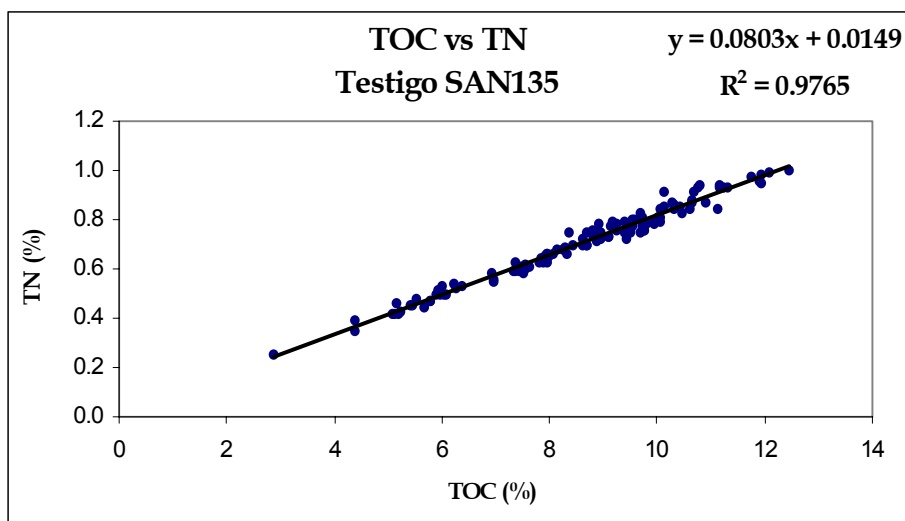


Fig. 23.3. Contenido en C (TOC%) versus contenido en N (TN%) en el testigo SAN135E. Se observa una correlación alta entre ambos parámetros paleolimnológicos, obteniéndose un $r^2 = 0.98$ ($n=134$ muestras).

El análisis del LOI y el TOC ha permitido establecer la existencia de una correlación positiva muy alta entre ambos parámetros. En consecuencia, utilizando únicamente la técnica del LOI es suficiente para determinar los valores del TOC. Esta conclusión adquiere importancia si comparamos la complejidad analítica de ambas técnicas. El TOC es una técnica más laboriosa que requiere una infraestructura técnica y personal más especializada; en cambio, el LOI necesita simplemente de una balanza de precisión y un horno a 550°C.

En el sedimento del Lago de Sanabria, el factor de conversión deducido del cociente TOC/LOI es igual 0.41, observación que confirma la ausencia de C de origen inorgánico ($C_n/(CH_2O)_n = 12/30 = 0.4$). Asimismo, el análisis mineralógico realizado, mediante difracción de Rx, confirma la ausencia de minerales carbonatados en el sedimento del Lago de Sanabria.

23.4.2. Contenido en fósforo total (PT): correlación con el TOC y el LOI.

En ausencia de P de origen inorgánico, el contenido en P total (PT) de un sedimento lacustre debería presentar una correlación elevada con el contenido en materia orgánica. En estas condiciones, el PT es equivalente al $P_{orgánico}$, asociado, este último, a los átomos de C mediante enlaces C-O-P o C-P, ya sea en forma particulada como disuelta. La relación entre el $C_{orgánico}$ y $P_{orgánico}$ ha sido verificada en diversos estudios (Sommers et al., 1972; Williams et al., 1971), mostrando una fuerte correlación entre ambos componentes, ya sea en sedimentos calcáreos como no calcáreos. El $P_{orgánico}$ se encuentra asociado a complejos húmicos y fúlmicos de elevado peso molecular.

Se ha efectuado la medición del contenido en P total (PT) en el sedimento del Lago de Sanabria, mediante la técnica de ICP-AES (*Servei Científico-Tècnic de la Universitat de Barcelona*). El contenido en PT ha sido determinado cada 5 cm de profundidad (n = 28 muestras). Los resultados se muestran en la **Fig. 23.4**. Los valores del LOI y PT evidencian unas tendencias muy similares entre sí, caracterizando claramente los niveles inorgánicos ESD (rotura de la presa de Vega de Tera), NRI1 y NRI2. Los resultados finales evidencian un coeficiente de correlación entre el PT y el LOI de $r^2 = 0.78$ (**Fig. 23.5**). El coeficiente de correlación entre el PT y TOC es de $r^2 = 0.81$ (**Fig. 23.6**).

En el Lago de Sanabria, el contenido en PT del sedimento evidencia una correlación positiva alta con los valores del LOI y TOC ($r^2 = 0.78$ y $r^2 = 0.81$, respectivamente), observación que confirma la baja proporción de P de origen inorgánico, es decir, el PT analizado corresponde prácticamente al P asociado a la materia orgánica. La cantidad de P de origen inorgánico en la cuenca del Lago de Sanabria debe proceder de los minerales fosfatados de las rocas plutónicas y metamórficas (apatito). Como aproximación general:

$$PT = P_{orgánico} + P_{inorgánico}$$

siendo $P_{inorgánico} = 0$; por lo tanto, en el Lago de Sanabria se cumple que

$$PT = P_{orgánico}$$

El análisis mineralógico realizado, mediante difracción de Rx, confirma la ausencia de minerales cristalinos fosfatados en el sedimento del Lago de Sanabria. La correlación positiva alta entre PT, LOI y TOC induce a pensar, asimismo, en la escasa cantidad de óxidos amorfos en los cuales el P pueda estar asociado.

SAN135E

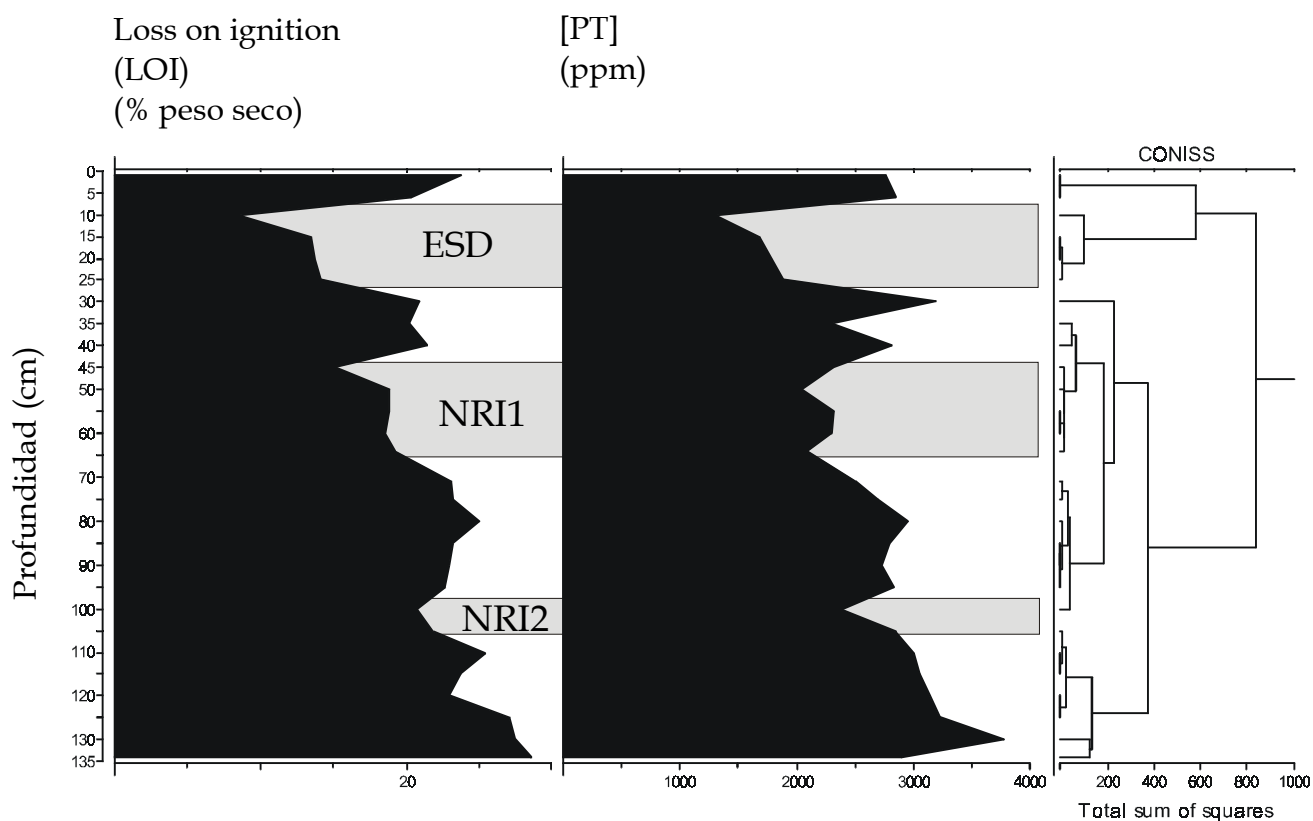


Fig. 23.4. Loss on ignition (LOI) y Fósforo Total (PT) en el testigo SAN135E (Cubeta E).

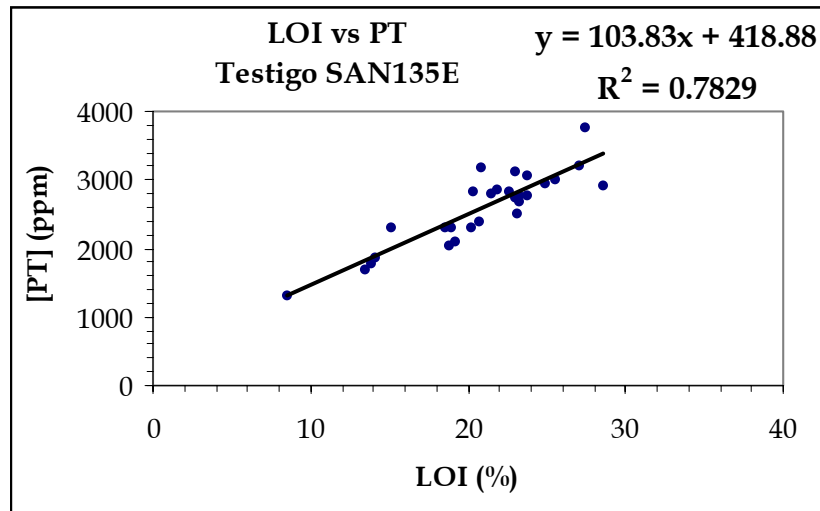


Fig. 23.5. Contenido en materia orgánica (determinada mediante LOI) versus el contenido en PT (determinado mediante la técnica ICP-AES), en el testigo SAN135E. Se observa una correlación positiva alta entre ambos parámetros paleolimnológicos, obteniéndose un $r^2 = 0.78$ ($n=28$ muestras).

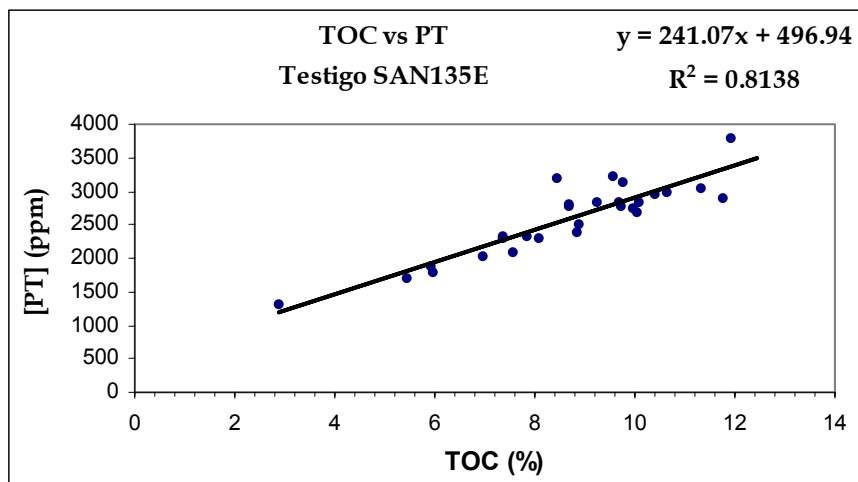


Fig. 23.6. Contenido en C (TOC%) (determinado mediante la técnica de cromatografía de gases), versus contenido en PT (determinado mediante la técnica ICP-AES) en el testigo SAN135E. Se observa una correlación positiva alta entre ambos parámetros paleolimnológicos, obteniéndose un $r^2 = 0.81$ ($n=28$ muestras).

23.4.3. Relación C/N: aspectos generales.

La materia orgánica (MO) existente en un sedimento lacustre puede tener dos orígenes diferentes: a) MO procedente del fitoplancton (origen autóctono), y b) MO procedente de las plantas superiores (origen alóctono). La relación C/N ha sido utilizada en numerosos estudios paleolimnológicos para caracterizar la materia orgánica sedimentaria (Meyers, 1994; Tyson, 1995), y su determinación permite distinguir la procedencia autóctona o detrítica de la misma.

Convencionalmente, se ha establecido que los valores de C/N para los diferentes tipos de materia orgánica son:

- 1) MO del fitoplancton: están situados generalmente por debajo de 10-12.
- 2) MO de las plantas superiores: generalmente superior a 20.
- 3) Mezcla de los dos tipos anteriores: valores entre 10-20.

No obstante, estudios realizados sobre el crecimiento de poblaciones algales bajo diferentes condiciones de limitación de nutrientes, sugieren que puede ser erróneo realizar una interpretación rígida de estos intervalos, particularmente cuando existen restricciones en la disponibilidad de N. El estudio de Healey & Hendzel (1980) demostró que un sistema con déficit de N puede inducir un crecimiento algal con valores de C/N bastante más elevados a los esperados para el fitoplancton.

Estudios más recientes han abordado el significado de la relación C/N. Hecky et al. (1993) sugieren unos nuevos intervalos en función de la limitación de N, siendo los siguientes:

- 1) $C/N < 8.3$: cuando existe un crecimiento algal en un ambiente donde el N no es un limitante fisiológico.
- 2) $8.3 < C/N < 14.6$: indica un grado moderado de limitación de N.
- 3) $C/N > 14.6$: indica una limitación importante de N.

En el estudio realizado por Talbot & Laerdal (2000) se define unos intervalos en función, también, de la limitación de N del medio lacustre:

- 1) $C/N < 13.3$: indica crecimiento de MO en la que el N no es un nutriente limitante.
- 2) $13.3 < C/N < 19.6$: indica crecimiento de MO con moderada limitación de N.
- 3) $C/N > 19.6$: crecimiento de MO donde el N es el nutriente limitante.

Estos intervalos, definidos en función de la limitación de N, cuestionan el significado y los intervalos propuestos en la clasificación convencional anteriormente descrita. Como ejemplo, Talbot & Laerdal (2000) constatan la presencia, en el Lago Victoria (África oriental), de altos valores de C/N (>20), cuando la materia orgánica en el lago es exclusivamente de origen algal.

23.4.3.1. Relación C/N en el sistema lacustre del Lago de Sanabria.

El estudio limnológico realizado en el Lago de Sanabria (de Hoyos, 1996) ha establecido los valores de C/N para la materia orgánica oxidada, ya sea en periodos de grandes entradas de agua, como en periodos de escasas entradas. Cuando el río Tera aporta grandes entradas de agua, el valor de C/N es de 43.9 (de Hoyos, 1996), valor

similar al estimado para la materia alóctona (según Hutchinson (1957), es de 47). En cambio, cuando existen escasas entradas de agua al lago, la relación C/N de la materia orgánica oxidada es de 10.1 (de Hoyos, 1996), valor similar al estimado para el fitoplancton (según Hecky & Kilham (1988), es de 9.1).

23.4.3.2. Resultados de C/N en el sedimento del Lago de Sanabria.

El análisis elemental de C y N ha sido realizado en los testigos SAN135E y SAN38E, y han permitido obtener sus respectivas relaciones C/N. En el testigo SAN135E el muestreo se ha llevado a cabo cada 1 cm de profundidad, mientras que en SAN38E ha sido cada 6 mm de profundidad. Los resultados se muestran en las Fig. 23.7 y 23.8. La relación C/N evidencia valores muy similares para ambos testigos: 12.17 de valor medio para SAN135E, y 12.04 para SAN38E. Los valores de C/N han sido relativamente constantes, y no han evidenciado cambios significativos a lo largo del perfil.

Por lo tanto, la relación C/N observada en el sedimento del Lago de Sanabria es de 12, valor comprendido entre 10-20, propio de una mezcla entre MO de plantas superiores y del fitoplancton. Según la clasificación de Hecky et al. (1993), la MO presente en el sedimento del lago procede de un sistema con un grado moderado de limitación de N.

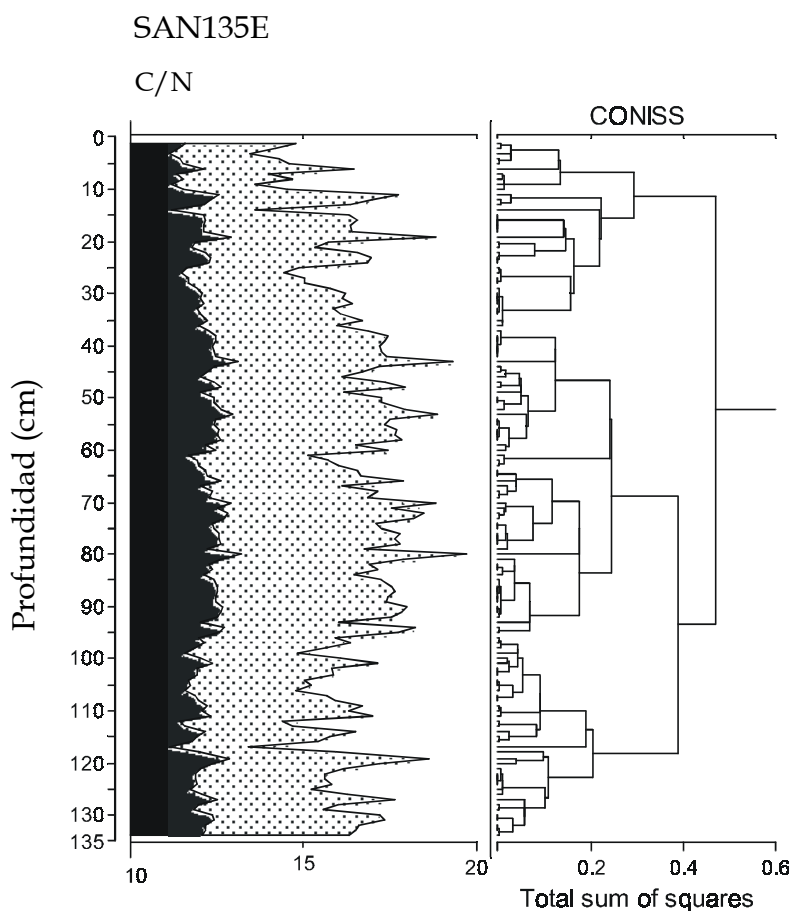


Fig. 23.7. Relación C/N en el testigo SAN135E (Cubeta E). El trazado punteado corresponde a una exageración de los valores (x3).

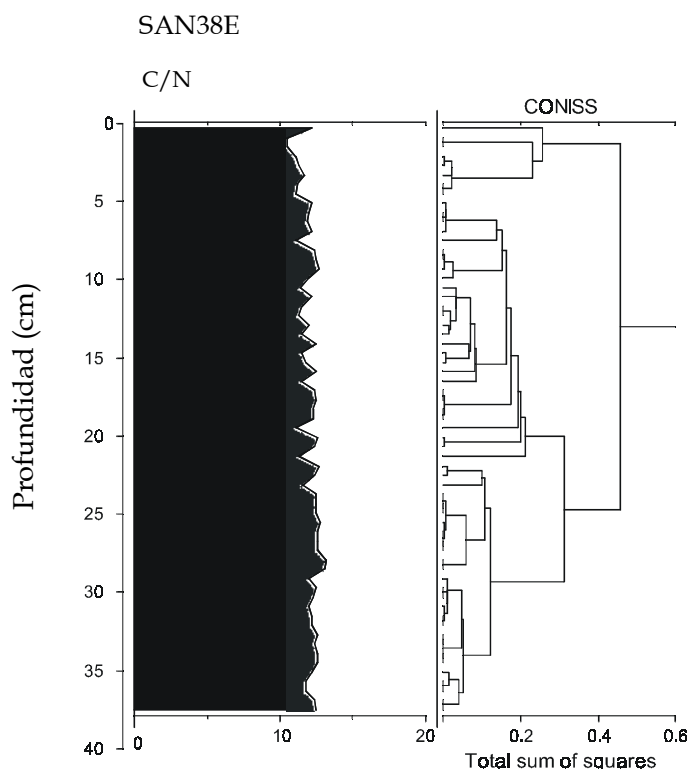


Fig. 23.8. Relación C/N en el testigo SAN38E (Cubeta E).

23.4.4. $\delta^{13}\text{C}$ en el sedimento del Lago de Sanabria.

La fijación de C a través de la fotosíntesis, ya sea mediante plantas acuáticas como terrestres, provoca un fraccionamiento isotópico a favor del isótopo más ligero (^{12}C). Cambios en las condiciones ambientales pueden provocar cambios isotópicos en la composición de la materia orgánica (Schelske & Hodell, 1995). Aunque los procesos son complejos, los isótopos de C de la materia orgánica son importantes indicadores de la productividad, tipo de vegetación, y otros factores biológicos (McKenzie, 1985).

Se han realizado diversos análisis de $\delta^{13}\text{C}$ en las diferentes secuencias sedimentarias del Lago de Sanabria; por una parte, valores aportados por el laboratorio Beta Analytic Inc., y por otra, por el Departamento de Geoquímica de la Universidad de Barcelona. Los resultados de $\delta^{13}\text{C}$ se muestran en la **Tabla 23.1**. Los valores de $\delta^{13}\text{C}$ están comprendidos entre -26.0 y -28.0 o/oo (valor medio: -27.0 o/oo), valores correspondientes a materia orgánica procedente de plantas superiores.

Testigo	Profundidad (cm)	Laboratorio	$^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ (o/oo)
SAN135E	133-134	Beta Analytic	-26.0
SAN235E	79-80	Beta Analytic	-27.3
SAN235E	159-160	Beta Analytic	-27.2
SAN235E	234-235	Beta Analytic	-26.8
SAN270W	269-270	Beta Analytic	-26.8
SAN434	111-112	Beta Analytic	-27.7
SAN434	244-245	Beta Analytic	-26.1
SAN42	41-42	Beta Analytic	-26.4
SAN38E	0-0.3	Universitat Barcelona	-27.9
SAN38E	3.6-3.9	Universitat Barcelona	-26.0
SAN38E	5.4-5.7	Universitat Barcelona	-26.3
SAN38E	7.2-7.5	Universitat Barcelona	-27.7
SAN38E	9.0-9.3	Universitat Barcelona	-26.4
SAN38E	10.2-10.5	Universitat Barcelona	-27.3
SAN38E	12.6-12.9	Universitat Barcelona	-26.6
SAN38E	16.2-16.5	Universitat Barcelona	-27.6
SAN38E	18.0-18.3	Universitat Barcelona	-27.9
SAN38E	19.8-20.1	Universitat Barcelona	-25.9
SAN38E	21.6-21.9	Universitat Barcelona	-26.3
SAN38E	23.4-23.7	Universitat Barcelona	-26.7
SAN38E	24.6-24.9	Universitat Barcelona	-27.4
SAN38E	27.0-27.3	Universitat Barcelona	-27.8
SAN38E	28.8-29.1	Universitat Barcelona	-27.7
SAN38E	30.6-30.9	Universitat Barcelona	-27.4
SAN38E	32.4-32.7	Universitat Barcelona	-27.7
SAN38E	34.2-34.5	Universitat Barcelona	-26.4
SAN38E	36.0-36.3	Universitat Barcelona	-26.5

Tabla 23.1. Valores de $\delta^{13}\text{C}$ de la materia orgánica del sedimento del Lago de Sanabria.

Subcapítulo 24. EL SIGNIFICADO DEL LOI EN EL SEDIMENTO DEL LAGO DE SANABRIA.

24.1. El LOI como medida del contenido en materia orgánica del sedimento.

En el Lago de Sanabria, el sedimento lacustre carece completamente de C de origen inorgánico, ya sea éste de origen alóctono como de origen autóctono, debido fundamentalmente a las características petrológicas de la cuenca hidrográfica y a las características físico-químicas del agua del lago. Así, la escasa solubilidad de las rocas que constituyen la cuenca hidrográfica (rocas plutónicas y metamórficas) y las características físico-químicas del agua del lago (conductividad: 14.5-14.9 $\mu\text{S}/\text{cm}$, y pH ligeramente ácido) dificultan de manera muy importante la presencia y precipitación de C inorgánico en el sistema lacustre.

Los resultados del análisis del *Loss on ignition* (LOI) y del *Total Organic Carbon* (TOC), realizados en el sedimento del Lago de Sanabria, han constatado la ausencia de C de origen inorgánico en el sistema lacustre, ya que: a) existe una elevada correlación positiva entre el LOI y el TOC, y b) el cociente TOC/LOI es igual a 0.41, observación que corrobora la ausencia de C de origen inorgánico (ya que $C_n/(\text{CH}_2\text{O})_n = 12/30 = 0.4$). Los resultados muestran, en conclusión, que los valores del LOI constituyen una medida directa del contenido en materia orgánica del sedimento del Lago de Sanabria.

24.2. La materia orgánica alóctona: componente importante en el sistema lacustre del Lago de Sanabria.

La materia orgánica alóctona constituye una componente muy importante en el aporte general de materia orgánica al sistema lacustre oligotrófico del Lago de Sanabria, como se demuestra en el estudio limnológico de De Hoyos (1996), así como en el presente estudio paleolimnológico (valores del $\delta^{13}\text{C}$ en el sedimento = -27 o/oo). Así, los principales aportes de materia orgánica al sistema lacustre ocurren en periodos con elevado régimen pluviométrico, ya que la erosión hídrica transporta hacia el lago mayores cantidades de materia orgánica preexistente en la cuenca hidrográfica. De esta forma, durante periodos húmedos, existe más aporte de materia orgánica alóctona al sistema; en cambio, durante periodos secos, la cantidad de materia alóctona aportada es menor.

24.3. Interpretación del LOI en el sedimento del Lago de Sanabria.

La interpretación del LOI en el sedimento del Lago de Sanabria se ha realizado considerando: a) las características limnológicas del lago, b) los procesos existentes en la cuenca de drenaje, y c) el estudio paleolimnológico de los testigos sedimentarios extraídos en el lago. Los puntos a y b se encuentran establecidos en diversos estudios realizados (Vega et al., 1991; Vega et al., 1992; Vega & Aldasoro, 1994; de Hoyos, 1996; de Hoyos & Comín, 1999).

Así, considerando los puntos a, b y c, y los apartados 1.1 y 1.2, la interpretación del LOI en el sedimento del Lago de Sanabria es:

- Valores elevados en el contenido en materia orgánica en el sedimento del lago corresponden a periodos climáticos relativamente CÁLIDOS y HÚMEDOS. La combinación óptima de temperaturas relativamente cálidas y regímenes pluviométricos relativamente húmedos favorece un mayor aporte de materia orgánica al sedimento del Lago de Sanabria, ya sea de origen alóctono (mayor erosión hídrica de la relativa gran extensión de materia orgánica desarrollada en la cuenca hidrográfica) como autóctono (relativa gran producción primaria en el mismo lago). Es importante remarcar que la materia orgánica de origen alóctona constituye siempre la proporción mayoritaria con respecto a la autóctona.
- Valores bajos en el contenido en materia orgánica en el sedimento del lago corresponden a periodos climáticos relativamente FRÍOS y SECOS. La combinación óptima de temperaturas relativamente frías y regímenes pluviométricos relativamente secos favorece un menor aporte de materia orgánica al sedimento del Lago de Sanabria, ya sea de origen alóctono (menor erosión hídrica de la escasa extensión de materia orgánica desarrollada en la cuenca hidrográfica) como autóctono (poca producción primaria en el mismo lago por el escaso aporte de nutrientes).

El análisis paleolimnológico realizado en los testigos sedimentarios del Lago de Sanabria confirman la interpretación relacionada con las condiciones CÁLIDAS y FRÍAS, ya que:

- El análisis polínico del sedimento revela la existencia de un aumento del contenido polínico arbóreo (AP) cuando el sedimento presenta contenidos elevados en materia orgánica. Los resultados evidencian el desarrollo de una cubierta vegetal arbórea relativamente extensa durante estos periodos, favorecida por condiciones climáticas relativamente cálidas (Zona B correspondiente al análisis polínico del testigo SAN235E, situado en la Cubeta E).
- El análisis de diatomeas del sedimento revela la existencia de una disminución del contenido en diatomeas totales cuando el sedimento presenta bajos contenidos en materia orgánica. Los resultados evidencian el desarrollo de una producción primaria relativamente baja durante estos periodos, favorecida por un escaso aporte de nutrientes y por unas condiciones climáticas relativamente frías (ver el análisis de diatomeas del testigo SAN135E, situado en la Cubeta E).

Asimismo, los apartados 1.1 y 1.2 confirman la interpretación relacionada con las condiciones HÚMEDAS y SECAS.

El siguiente esquema resume todos estos conceptos explicados:

Clima CÁLIDO → Mayor producción de materia orgánica en la cuenca (extensión del BOSQUE) → Mayor cantidad de materia orgánica erosionable → Mayor incorporación de nutrientes al lago

Clima CÁLIDO → Mayor producción primaria en el mismo lago

Clima FRÍO → Menor producción de materia orgánica en la cuenca → Menor cantidad de materia orgánica erosionable → Menor incorporación de nutrientes al lago

Clima FRÍO → Menor producción primaria en el mismo lago

Clima HÚMEDO → Mayores precipitaciones en la cuenca → Mayor erosión hídrica en la cuenca → Mayor aporte de materia orgánica alóctona al lago → Mayor incorporación de nutrientes al lago

Clima SECO → Menores precipitaciones en la cuenca → Menor erosión hídrica en la cuenca → Menor aporte de materia orgánica alóctona al lago → Menor incorporación de nutrientes al lago

Por lo tanto:

1. Las mayores cantidades de materia orgánica aportadas al sedimento del Lago de Sanabria (LOI elevado) se producen, con mayor probabilidad, durante la combinación óptima de condiciones climáticas CÁLIDAS y HÚMEDAS.
2. Las menores cantidades de materia orgánica aportadas al sedimento del Lago de Sanabria (LOI bajo) se producen, con mayor probabilidad, durante la combinación óptima de condiciones climáticas FRÍAS y SECAS.

La **Fig. 24.1** muestra el registro del LOI del testigo SAN434 (plataforma distal). Las oscilaciones de 1.500 años de los valores del LOI se consideran están asociadas a oscilaciones de 1.500 años entre condiciones climáticas relativamente cálidas y húmedas (elevados valores del LOI) y condiciones climáticas relativamente frías y secas (bajos valores del LOI).

Así, en los últimos 6.000 años del registro sedimentario del Lago de Sanabria, se evidencian 4 claros episodios relacionados con condiciones climáticas relativamente frías y secas (episodios denominados E-0 (LIA), E-1, E-2, y E-3; y posiblemente E-4) (**Fig. 24.1**). El modelo cronoestratigráfico obtenido para el testigo de la plataforma distal revela que estos episodios de enfriamiento ocurrieron cada 1.500 años. Los estudios paleoclimáticos realizados en el Atlántico Norte evidencian, asimismo, episodios de enfriamiento (mediante niveles de *Ice-Rafted Debris* (IRD)) acontecidos, también, cada 1.500 años (Bond et al., 1997; Bond et al., 1999; Bond et al., 2001).

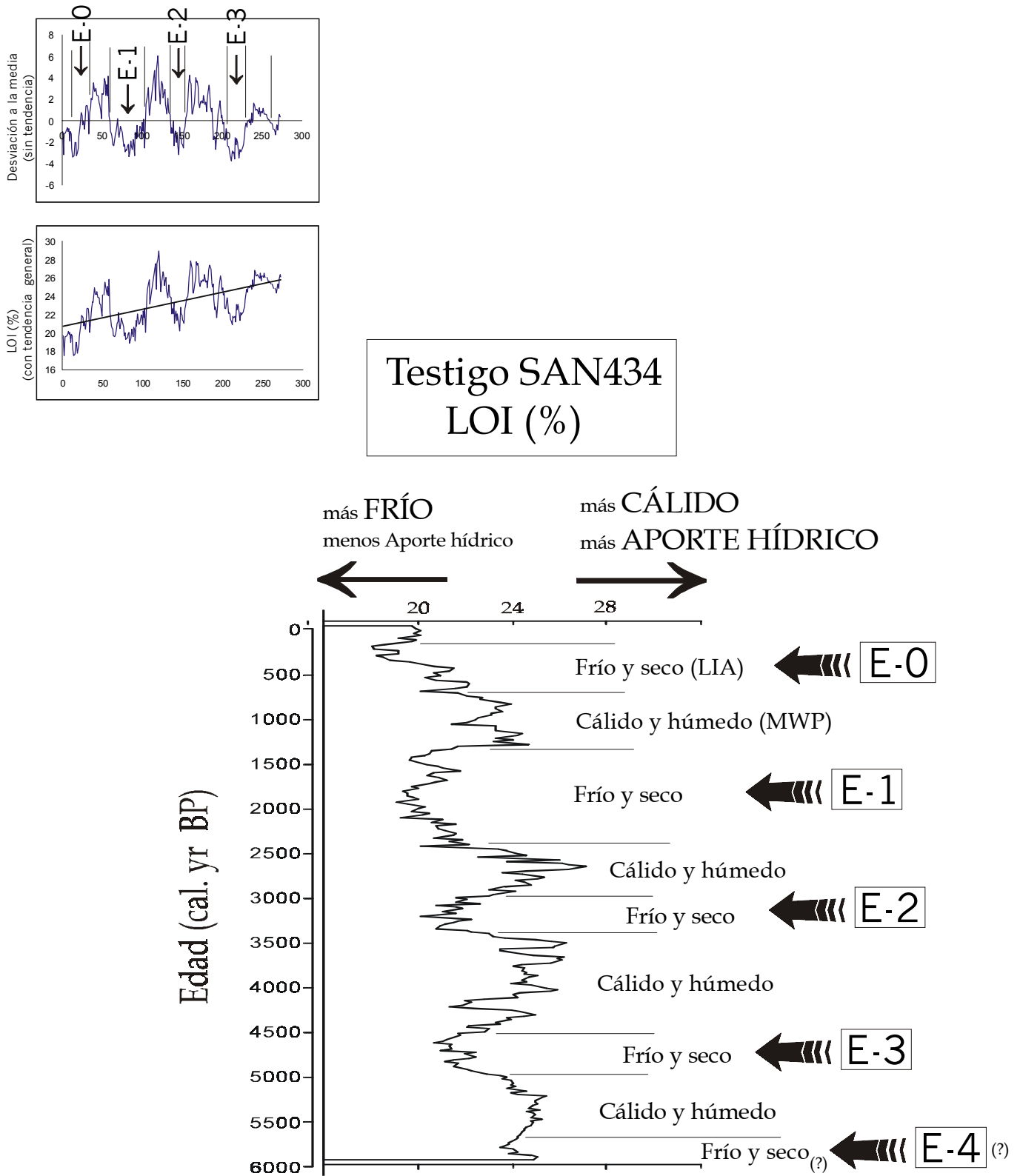


Fig. 24.1. Interpretación climática de los ciclos de 1500 años del LOI en el testigo SAN434 (plataforma distal). En los últimos 6.000 años del registro sedimentario del Lago de Sanabria se evidencian claros episodios relacionados con condiciones climáticas relativamente frías y secas (episodios E-0, E-1, E-2 y E-3). Estos episodios de enfriamiento ocurrieron aproximadamente cada 1.500 años. El último de estos episodios corresponde a la Pequeña Edad del Hielo (LIA)(E-0).

