

## CICLOS BIOGEOQUÍMICOS

El término **Ciclo Biogeoquímico** deriva del movimiento cíclico de los elementos que forman los organismos biológicos (bio) y el ambiente geológico (geo) e interviene un cambio químico.

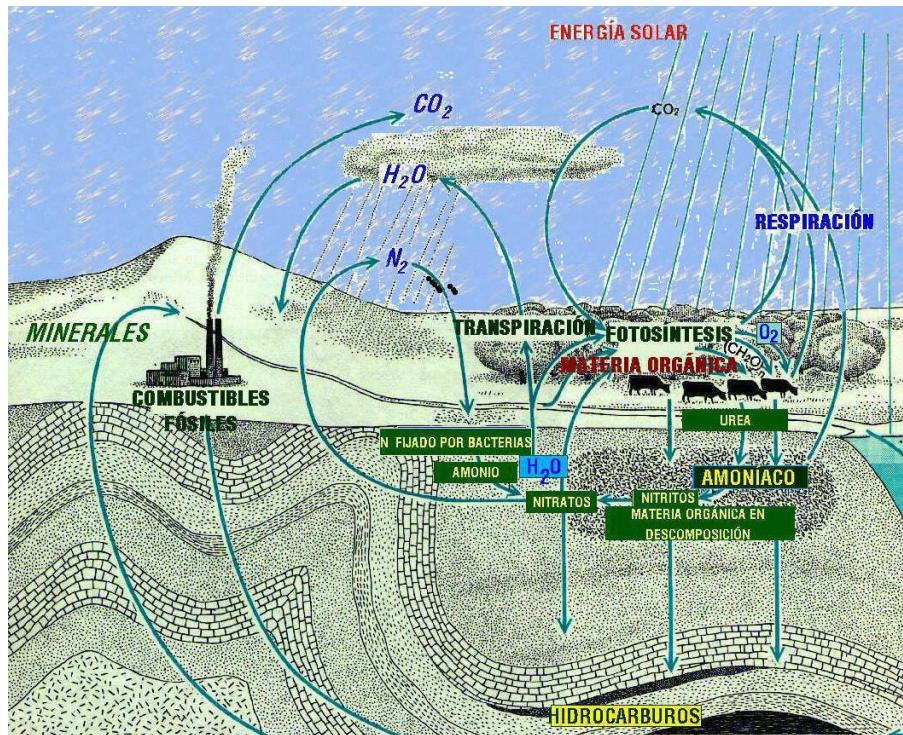
Los elementos más importantes que forman parte de la materia viva están presentes en la atmósfera, hidrosfera y geosfera y son incorporados por los seres vivos a sus tejidos. De esta manera, siguen un ciclo biogeoquímico que tiene una zona abiótica y una zona biótica. La primera suele contener grandes cantidades de elementos biogeoquímicos, pero el flujo de los mismos es lento, con largos tiempos de residencia. En cambio, el flujo a través de la parte biótica del ciclo es rápido, aunque hay poca cantidad de tales sustancias formando parte de los seres vivos.

Los nutrientes circulan principalmente en la corteza terrestre (suelo, rocas, sedimentos, etc), la hidrosfera, la atmósfera y los organismos vivos. A su vez, el agua circula entre el océano, la atmósfera, la tierra y los organismos vivos, actuando como medio de transporte de materiales y de energía solar.

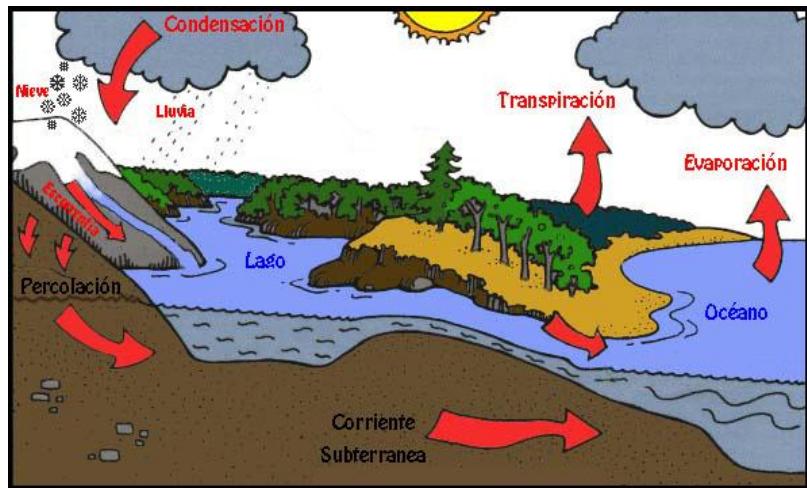
Los elementos que circulan principalmente entre la atmósfera y los organismos vivos son reciclados rápidamente, con frecuencia de horas o días (por ejemplo, el ciclo del oxígeno, carbono y nitrógeno).

Los elementos que son procesados ocurren principalmente en la geosfera y los seres vivos son generalmente reciclados mucho más lentamente. Los elementos son retenidos en las rocas sedimentarias durante largo periodo de tiempo con frecuencias de miles a millones de años. Ejemplos de este tipo de ciclos son el fósforo y el azufre.

### Ciclo biogeoquímico simplificado:



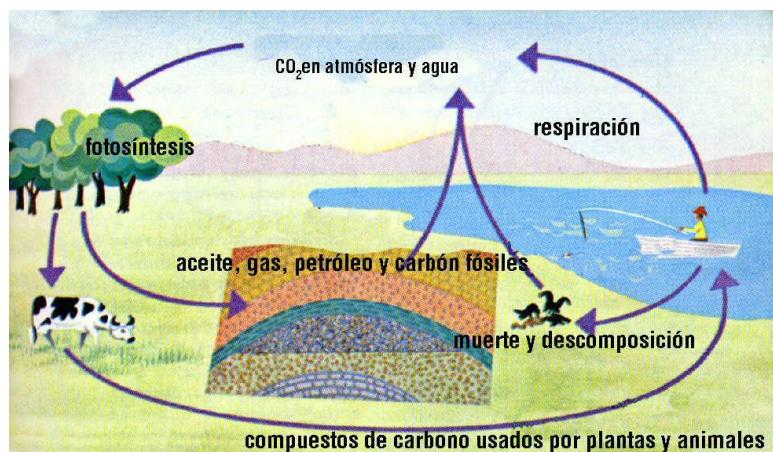
### El Ciclo Hidrológico simplificado:



### Ciclo del Oxígeno simplificado:



### Ciclo del Carbono simplificado:

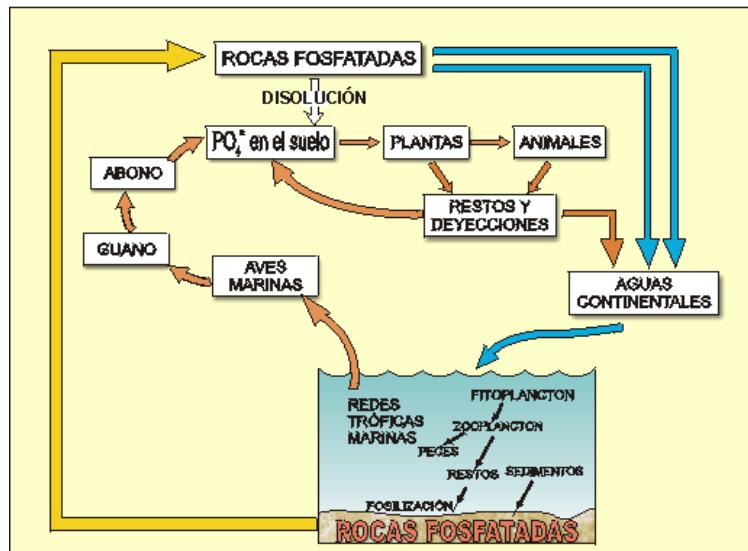


### Ciclo del Nitrógeno simplificado:

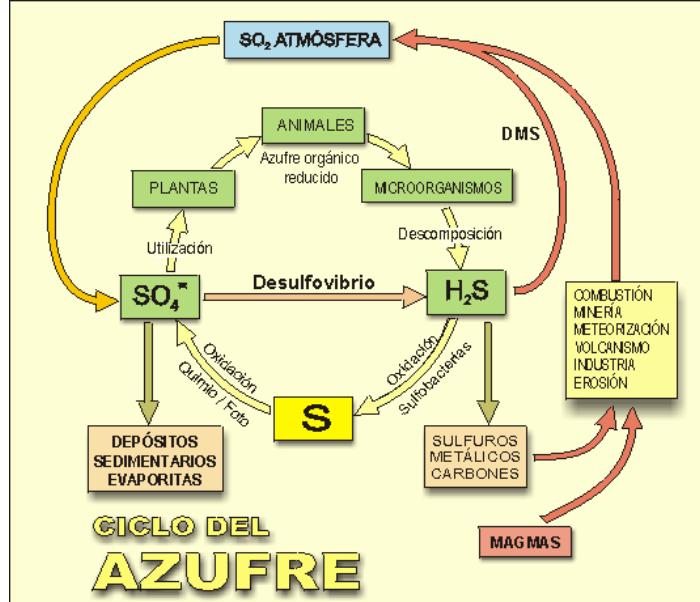


### Ciclo del Fósforo simplificado:

## CICLO DEL FÓSFORO



### Ciclo del Azufre simplificado:



## Ciclo del Oxígeno

El oxígeno se encuentra presente en todo el ámbito terrestre. Es un importante componente de la corteza terrestre, donde representa un 28,5% en peso, formando silicatos, carbonatos, fosfatos, sulfatos y óxidos metálicos, químicamente estables. En el sistema hidrológico forma parte de la molécula de agua y también está como O<sub>2</sub> disuelto. Finalmente, la atmósfera contiene un 23,2% en peso de oxígeno, principalmente a la forma de O<sub>2</sub>.

El O<sub>2</sub>, tanto atmosférico como disuelto en agua, es altamente reactivo, participando en los procesos de oxidación asociados a los ciclos geoquímicos del carbón, hidrógeno, nitrógeno, azufre y fierro.

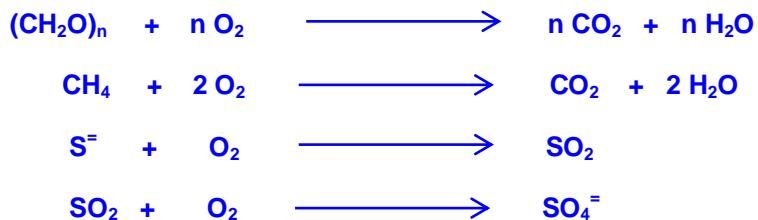
La mayor parte del O<sub>2</sub> es producido por acción de la **fotosíntesis** que ocurre en presencia de luz:



A través de este proceso, las plantas verdes y las algas absorben energía lumínica y la convierten en energía química, almacenada en los enlaces de los compuestos orgánicos que se forman. Por ejemplo, para generar un mol de glucosa mediante fotosíntesis, se requieren 2880 kJ a 25°C y 1 atm. Las plantas verdes contienen moléculas de clorofila que son capaces de absorber luz visible, principalmente en el espectro del rojo y el azul.

Adicionalmente, una pequeña cantidad de oxígeno se forma por fotodisociación del agua en las regiones superiores de la atmósfera, debido a la acción de los rayos ultravioleta (UV). La radiación UV también está involucrada en la conversión del O<sub>2</sub> a ozono (O<sub>3</sub>), en la estratosfera. El ozono tiene una gran capacidad para absorber la letal radiación UV, impidiendo que ésta alcance la superficie terrestre.

El O<sub>2</sub> participa en todas las reacciones de **oxidación**, tanto aquellas que ocurren por procesos químicos espontáneos, como debido a la acción respiratoria de los organismos vivientes, por ejemplo:



Existe suficiente evidencia que demuestra que la concentración de O<sub>2</sub> en la atmósfera se ha mantenido constante por millones de años, lo que refleja un estricto equilibrio entre las tasas de consumo y de formación de O<sub>2</sub>. Al parecer existen mecanismos de regulación de acción rápida, que permiten mantener el nivel de oxígeno a los niveles actuales. Dicho mecanismo de control retroalimentado, está ligado, probablemente, al ciclo del carbono y a la cantidad de materia orgánica que es incorporada a los sedimentos oceánicos. Este fascinante aspecto se discute más extensamente en la sección sobre la Teoría de Gaia.

## Ciclo del Carbono

El 99% del carbono del planeta se encuentra presente en las rocas a la forma de carbonato (normalmente, como CaCO<sub>3</sub>) o como carbono orgánico disperso. El 1% restante se encuentra presente en: la atmósfera, los seres vivos, los combustibles fósiles y compuestos orgánicos e inorgánicos disueltos en agua. Los organismos vivientes están compuestos principalmente de agua y de una amplia gama de compuestos orgánicos.

El carbono acompaña estrechamente al ciclo del oxígeno en los procesos fotosintéticos y en

los procesos de oxidación de materia orgánica, ya sea por la combustión o por actividad biológica.

El CO<sub>2</sub> generado por la oxidación de compuestos orgánicos se disuelve fácilmente en agua. Más del 98% del CO<sub>2</sub> se encuentra disuelto en los océanos (como HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> y CO<sub>3</sub><sup>=</sup>), mientras que el 2% restante se mantiene en la atmósfera, donde a fines del siglo XX alcanzaba una concentración del orden de 350 ppm (mostrando un significativo incremento en los dos últimos siglos):



La proporción en que se encuentran estos compuestos depende fundamentalmente del pH de la solución. La mayoría de los océanos tiene un pH entre 8 y 8,3, y en promedio, cerca de 13% de la mezcla está como CO<sub>3</sub><sup>=</sup>. En las capas oceánicas superficiales, existe una gran actividad fotosintética, con un alto consumo de CO<sub>2</sub>, por lo que la reacción tiende a desplazarse hacia la izquierda para restaurar el equilibrio químico. Por otra parte, en las profundidades marinas, existe una producción neta de CO<sub>2</sub> debido a la actividad respiratoria y a los procesos de oxidación de la materia orgánica muerta. Bajo estas condiciones, la reacción se mueve hacia la derecha, incrementando la concentración de CO<sub>3</sub><sup>=</sup>. Si el incremento de concentración del ion carbonato es significativo, y se excede el producto de solubilidad del CaCO<sub>3</sub> ( $K_{PS}= 4,47 \cdot 10^{-8} \text{ M}^{-1}$ ), se producirá una mayor precipitación de CaCO<sub>3</sub>, principal constituyente de las conchas marinas.

La actividad fotosintética mantiene un fino balance en el ciclo del carbono y del oxígeno. A través de la fotosíntesis se forman los compuestos orgánicos, utilizando CO<sub>2</sub> como fuente de carbono. Los productores primarios en el océano son las algas unicelulares a la deriva (llamadas fitoplancton), las que sirven de alimento al zooplancton. A su vez, ambos son el alimento de los organismos acuáticos superiores (necton y bentos). Así, el carbono se mueve continuamente desde la atmósfera hacia la cadena alimenticia, a través de la fotosíntesis, retornando a la atmósfera durante la respiración y oxidación de la materia orgánica muerta. Una pequeña parte de la materia orgánica se deposita en los sedimentos, junto con los carbonatos insolubles.

Las principales reservas de carbono y los flujos del ciclo se presentan en la Tabla siguiente:

#### RESERVAS DE CARBONO

LUGAR	10 <sup>12</sup> ton C	%
Rocas, inorgánico	26.000	76,37
Rocas, orgánico disperso	8.000	23,50
Agua, inorgánico y orgánico	38	0,11
Fósiles	4	0,01
Biomasa, total	2	-
Atmósfera, CO, CO <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub>	0,8	-

#### FLUJOS DE CARBONO

FLUJO	10 <sup>9</sup> ton C / año
CO <sub>2</sub> generado por respiración de organismos marinos	97
CO <sub>2</sub> generado por oxidación de organismos muertos	25
CO <sub>2</sub> generado por respiración de organismos terrestres	10
CO <sub>2</sub> generado por combustión	6
CH <sub>4</sub> generado anaeróbicamente	0,5
C fijado por fotosíntesis marina	100
C fijado por fotosíntesis terrestre	35

FLUJO	$10^9$ ton C / año
C fijado a sedimentos marinos, como carbonato	0,2

Cabe destacar que la acción microbial anaeróbica sobre diversos substratos orgánicos constituye otro vehículo de destrucción de material orgánico y transformación en carbono inorgánico. Dicha actividad biológica anaeróbica ocurre en los intestinos de los mamíferos, en los humedales, profundidades marinas y otras zonas anóxicas, contribuyendo a la generación de 500-1000 millones de toneladas de CH<sub>4</sub> anualmente, el que se oxida a CO<sub>2</sub> en la atmósfera. Se ha sugerido que este proceso juega un papel importante en los mecanismos biológicos que existen para la regulación del nivel de oxígeno en la atmósfera. Más aún, tanto el CO<sub>2</sub> como el CH<sub>4</sub> contribuyen en un 57% y 12% al efecto invernadero, respectivamente.

### Ciclo del Nitrógeno

El nitrógeno a la forma de N<sub>2</sub> representa el 76% en peso de la atmósfera terrestre y constituye la principal reserva de nitrógeno en el planeta. Al contrario de otros elementos, el nitrógeno presente en el suelo proviene principalmente de la atmósfera. El N<sub>2</sub> tiene una baja reactividad química y sólo se oxida a altas temperaturas. El nitrógeno es un componente importante de los organismos vivientes, principalmente como N<sup>3</sup>, a la forma de grupo amino (R-NH<sub>2</sub>) en los aminoácidos y proteínas. Desde el punto de vista bioquímico, pocos organismos pueden utilizar directamente el N<sub>2</sub> atmosférico. Sin embargo, existen varios puentes entre la comunidad biológica y el nitrógeno atmosférico. Las reacciones fotoquímicas en la atmósfera, las bacterias y algas fijadoras de nitrógeno del suelo y el mar, y las fábricas de fertilizantes químicos construidas por el hombre en el presente siglo, transforman el N<sub>2</sub> en formas utilizables para los seres vivos. Entre estos agentes, los microorganismos juegan un importante papel en las complejas transformaciones químicas que caracterizan el ciclo geoquímico del nitrógeno, particularmente, en los procesos de asimilación, fijación, desnitrificación, nitrificación y amonificación, tal como se describe a continuación.

El N<sub>2</sub> atmosférico es transformado en N<sup>3</sup> a través de la acción de microorganismos existentes tanto en el agua como en el suelo, en un proceso denominado **fijación del nitrógeno**. Existe una abundante comunidad de microorganismos capaces de fijar el N<sub>2</sub>, entre ellas: bacterias aeróbicas (ej. *Azotobacter sp.*, *Thiobacillus sp.*, algas verde-azules), bacterias anaeróbicas (ej. *Clostridium sp.*, *Desulfovibrio sp.*, bacterias fototróficas), bacterias en asociación simbiótica con: nódulos de leguminosas (ej. *Rhizobium sp.*), líquenes (ej. cianobacterias), etc. Los avances recientes en las técnicas de detección de presencia de organismos fijadores de N<sub>2</sub> han permitido revelar que hay fijación biológica de nitrógeno en los estratos autótrofos y heterótrofos de los ecosistemas, y en las zonas aeróbicas y anaeróbicas de los suelos y sedimentos acuáticos. Sólo los microorganismos anucleados más primitivos (procariotas), tienen la capacidad de fijación de nitrógeno (algunos de los cuales aparecieron sobre la Tierra hace 1500 millones de años). Resulta interesante constatar la alta eficiencia de fijación de N<sub>2</sub> que caracteriza a aquellos sistemas con asociación simbiótica, en comparación con los organismos no fototróficos de existencia libre. Por ejemplo, la capacidad fijadora de las bacterias en asociación con los nódulos de las raíces de leguminosas está en el rango 50-900 (kg N fijado/hectárea/año), mientras que las especies libres (ej. *Clostridium sp.*, *Azotobacter sp.*) fijan menos de 1 (kg N/hectárea/año). Al parecer, el nódulo radicular de tales plantas protege a los microorganismos del exceso de oxígeno, el cual es inhibidor de la fijación, y les proporciona la energía química necesaria; y en retorno la planta obtiene una cantidad de nitrógeno fácilmente asimilable. Esta actividad simbiótica ilustra un fenómeno de cooperación mutua, muy común en los sistemas naturales.

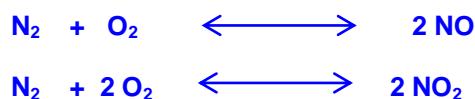
La fijación de N<sub>2</sub> en los océanos es relativamente baja, siendo las algas verde-azules las responsables de la casi totalidad de la actividad fijadora. Se estima que una gran parte de la fijación marina, ocurre en los arrecifes de coral y en las áreas litorales, en asociación simbiótica con algunas plantas acuáticas.

Las formas más comunes del nitrógeno del suelo que las plantas pueden utilizar directamente son el ion nitrito ( $\text{NO}_2^-$ ), el ion nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ) y el ion amonio ( $\text{NH}_4^+$ ). Estos compuestos del nitrógeno son asimilados por las plantas y entran en la cadena alimenticia heterotrófica, incorporándose en los procesos biológicos, transformándose en aminoácidos y proteínas. Cuando los compuestos orgánicos nitrogenados son degradados bioquímicamente, se forman compuestos inorgánicos (principalmente  $\text{NH}_3$  /  $\text{NH}_4^+$ ), los cuales son fácilmente asimilables por las plantas y por la mayoría de los microorganismos.

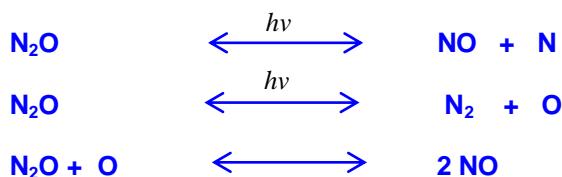
En presencia de oxígeno, un amplio grupo de procariotas que habitan en el suelo y las aguas dulces y marinas (ej. *Nitrosomonas sp.*, *Nitrobacter sp.*, *Nitrosococcus sp.*), obtienen su energía oxidando el  $\text{NH}_4^+$  a través del proceso de **nitrificación**, produciendo nitrito y nitrato. El nitrato también es asimilado fácilmente por las plantas que lo vuelven a reducir a  $\text{N}^3$ .

Muchos microorganismos poseen la capacidad de reducir los óxidos de N en condiciones anóxicas, donde dichos compuestos sustituyen al  $\text{O}_2$  como acceptor terminal de electrones en la cadena respiratoria. Si la reducción continúa hasta la generación de gases de  $\text{N}_2$  y  $\text{N}_2\text{O}$ , el proceso se denomina **desnitrificación**. Esta capacidad está difundida entre varios microorganismos que habitan en el suelo y el agua. Este proceso representa una vía a través de la cual el nitrógeno disponible en las aguas y el suelo, se pierde a la atmósfera. Estas pérdidas de N se suman a los óxidos de nitrógeno generados por la combustión de combustibles fósiles, los que debido a su origen biológico, contienen N. Cabe destacar que más del 80% del nitrógeno que participa en las reacciones en la superficie terrestre y en los océanos, permanece reciclado y sólo el 20% se pierde a la atmósfera por denitrificación y evaporación. Es éste 20% el que se repone anualmente por fijación del  $\text{N}_2$  atmosférico.

Además de estos procesos biológicos, el nitrógeno participa en reacciones químicas espontáneas que tienen lugar, principalmente, en la atmósfera. Aparte del  $\text{N}_2\text{O}$  suministrado a la atmósfera por las reacciones de desnitrificación y la combustión de materia orgánica nitrogenada, otros óxidos se generan por oxidación directa del  $\text{N}_2$  a altas temperaturas (por ejemplo, debido a los relámpagos o durante la combustión de combustibles fósiles):



El  $\text{N}_2\text{O}$  es el más estable de los óxidos de nitrógeno y logra llegar a la estratosfera. Allí, la alta radiación UV es capaz de fotolizar dicha molécula y alrededor del 95% se transforma en  $\text{N}_2$ , mientras que el 5% pasa a NO. Este proceso ocurre a alturas superiores a 20 km. y las principales reacciones se pueden sintetizar:



El NO estratosférico es importante, ya que cataliza la descomposición del ozono en la alta estratosfera.

Finalmente, los óxidos gaseosos de nitrógeno, llamados comúnmente  $\text{NO}_x$ , sufren oxidación a nitrato, el cual es absorbido por el agua y cae a la superficie con la lluvia, reduciendo su pH.

Las principales reservas y flujos del ciclo de nitrógeno se muestran en las Tablas siguientes:

#### RESERVAS DE NITRÓGENO

LUGAR	$10^9 \text{ ton N}$
Atmósfera, $\text{N}_2$	3.800.000
Atmósfera, $\text{NO}_x$	1,30
Océano, en biomasa	0,50

LUGAR	$10^9$ ton N
Océano, en compuestos disueltos	300
Terrestre, en biomasa	3,50
Terrestre, total en sedimentos, orgánicos e inorgánicos	1.000.000

### FLUJOS DE NITRÓGENO

FLUJOS	$10^8$ ton/año
NO <sub>x</sub> a la atmósfera, desnitrificación	90
NO <sub>x</sub> a la atmósfera, fuentes antrópicas	50
N <sub>2</sub> a la atmósfera, desnitrificación	240
Depositación de NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> en tierra	70
Depositación de NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> en océanos	50
Fijación antrópica de N <sub>2</sub> (fertilizantes sintéticos)	80
Fijación biológica de N <sub>2</sub> en tierra	140
Fijación biológica de N <sub>2</sub> en océanos	30
N fijado en sedimentos	10

### Ciclo del Fósforo

Los compuestos de fósforo presentan, en general, baja solubilidad y volatilidad. La mayor reserva de fósforo se encuentra en las rocas y otros depósitos formados durante millones de años de evolución geológica. Dichos depósitos se han ido erosionando en forma gradual, liberando compuestos de fósforo, principalmente ortofosfatos (PO<sub>4</sub><sup>-3</sup>), hacia los ecosistemas. Una gran fracción de estos flujos de fosfato es lixiviada al mar, donde eventualmente se deposita en los sedimentos. Entre los compuestos inorgánicos típicos se encuentran: Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, Al PO<sub>4</sub>, Fe PO<sub>4</sub>. Las reservas y flujos de fósforo en la naturaleza se presentan en las Tablas siguientes:

### RESERVAS DE FÓSFORO

LUGAR	$10^9$ ton P
Fósforo en Suelos	200
Rocas de Fosfato	10-100
Fosfato en Océanos	120

### FLUJOS DE FÓSFORO

FLUJOS	$10^6$ ton P / año
Fosfatos insolubles de ríos a océanos	20
Fosfatos solubles de ríos a océanos	1
Fósforo en partículas a la atmósfera	3,3
Fósforo en sedimentos marinos	22
Deposición de partículas sobre suelos	3,2
Deposición de partículas sobre océanos	1,4
Fósforo en aerosoles marinos	0,3

Como se puede ver, los flujos geoquímicos de este elemento, dependen de la transferencia de material suspendido desde los ríos al mar. No existen compuestos de fósforo en la composición de la atmósfera, por lo que ésta sólo participa como medio de transporte de partículas con contenido de fósforo, arrastradas por el viento.

El fósforo es un componente clave del protoplasma de los seres vivos. Tal como se menciona más adelante, el fósforo forma parte de las moléculas de ATP, ADP y AMP, que son

fundamentales en la transferencia de energía celular, y de las moléculas de ADN y ARN, constituyentes del material genético de las células. Normalmente, el fósforo es el factor limitante en la fertilidad de los suelos y de los ecosistemas acuáticos. Su baja solubilidad limita su disponibilidad como nutriente.

En los lagos, los niveles de nitrato y de fosfato son bajos, constituyéndose en los nutrientes limitantes para el crecimiento de las algas fotosintéticas. Se requiere 1 átomo de fósforo por cada 12-20 átomos de nitrógeno, para sostener una actividad biológica balanceada. Las fuentes antrópicas de P provienen de los vertidos de efluentes domésticos e industriales. En particular, los altos consumos de detergentes fosfatados pueden generar eutrofización en aquellos cuerpos de agua donde el fósforo es el reactivo limitante.

### Ciclo del Azufre

A diferencia del nitrógeno, el azufre tiene su principal reserva en la corteza terrestre, con una pequeña pero importante fracción en la atmósfera. Sin embargo, existe una fuerte analogía entre el ciclo del azufre y aquél del nitrógeno, con respecto al papel jugado por los microorganismos. Ambos elementos están presentes en los seres vivos en su forma química más reducida (es decir, N<sup>3-</sup> y S<sup>2-</sup>, formando grupos amino e hidrosulfuro, respectivamente). El azufre es un importante constituyente secundario de las proteínas, debido a su habilidad para formar enlaces S-S, lo que permite formar estructuras proteicas en gran escala y de formas tridimensionales especiales. Cuando la materia orgánica se descompone, el azufre proteico se transforma en H<sub>2</sub>S:



El H<sub>2</sub>S se genera principalmente en ambientes terrestres y en marismas, donde prevalecen condiciones anóxicas. Además, muchas especies de fitoplancton marino son capaces de producir dimetil sulfuro ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S) y H<sub>2</sub>S a partir de la reducción de sulfatos presentes. El dimetil sulfuro juega un papel importante como agente formador de nubes sobre los océanos.

Ambos compuestos son volátiles y sufren una rápida oxidación espontánea en la atmósfera, donde se transforman en SO<sub>2</sub> y, eventualmente, en sulfato (SO<sub>4</sub><sup>=</sup>):



La oxidación de los sulfuros también puede ocurrir en el suelo, los sedimentos y en medio acuático, a partir de procesos biológicos (ej.: bacterias tiobacilares).

La utilización del sulfato en las reacciones biológicas involucra un acoplamiento con el ciclo del carbono, donde el sulfato actúa como aceptor de electrones. El sulfato, al igual que el nitrato y el fosfato, son la principal forma química que es reducida por los organismos autótrofos e incorporada a las proteínas.

El principal compuesto de azufre en la atmósfera es el SO<sub>2</sub>, proveniente de fuentes naturales y antrópicas. El dióxido de azufre es generado naturalmente durante las erupciones volcánicas y durante la combustión espontánea de biomasa forestal. Las principales fuentes antrópicas son los procesos de combustión de combustibles fósiles y la refinación de minerales sulfurados. Esto constituye un flujo que permite reciclar el azufre desde las profundidades de la tierra a la atmósfera y su eventual depositación como sulfato.

### RESERVAS DE AZUFRE

LUGAR	10 <sup>9</sup> ton S
Rocas Sedimentarias	8.000.000
Atmósfera	0,004

### FLUJO DE AZUFRE

<b>FLUJO</b>	<b><math>10^6</math> ton S/año</b>
SO <sub>2</sub> a la atmósfera, origen antrópico	78
SO <sub>2</sub> a la atmósfera, origen natural	10
Sulfuros volátiles a la atmósfera	16
Sulfato a la atmósfera, fuente oceánica	140
Precipitación de sulfato atmosférico sobre los océanos	160
Precipitación de sulfato atmosférico sobre tierra	84