

# **Tema 10: Importancia del potencial redox en la biogeoquímica de los ecosistemas acuáticos**

**Salvador Sánchez Carrillo**

Departamento de Biogeoquímica y Ecología Microbiana

Museo Nacional de Ciencias Naturales-CSIC

email: [sanchez.carrillo@mncn.csic.es](mailto:sanchez.carrillo@mncn.csic.es)

# Índice

- Introducción
- Revisión del concepto “*estado de oxidación*”
- Potencial Redox
- Redox en ambientes naturales
- Desnitrificación y otras transformaciones del N en condiciones reductoras
- Reducción de sulfatos
- Metanogénesis
- Transformaciones en aguas subterráneas

# Introducción

- Oxígeno moderadamente soluble en agua (difusión  $10^4$  veces más lenta que en el aire)
- Respiración heterótrofa puede agotar el oxígeno en sistema
- Columna sedimento cambia de condiciones en pocos mm (metabolismo aerobio de la materia orgánica → anaerobio, aunque coexisten)
- Ciclos de nutrientes controlados por potencial redox y transformaciones microbianas (frecuentemente a  $\downarrow\downarrow$   $O_2$ )
- Procesos anaerobios (desnitrificación, reducción de sulfatos, metanogénesis) liberan  $N_2$ ,  $N_2O$ ,  $H_2S$  y  $CH_4$
- Otros procesos microbianos cambian el estado de oxidación de Fe y Mn
- Descomposición anaerobia (lenta) es a menudo incompleta → humedales almacenan grandes cantidades de C-org



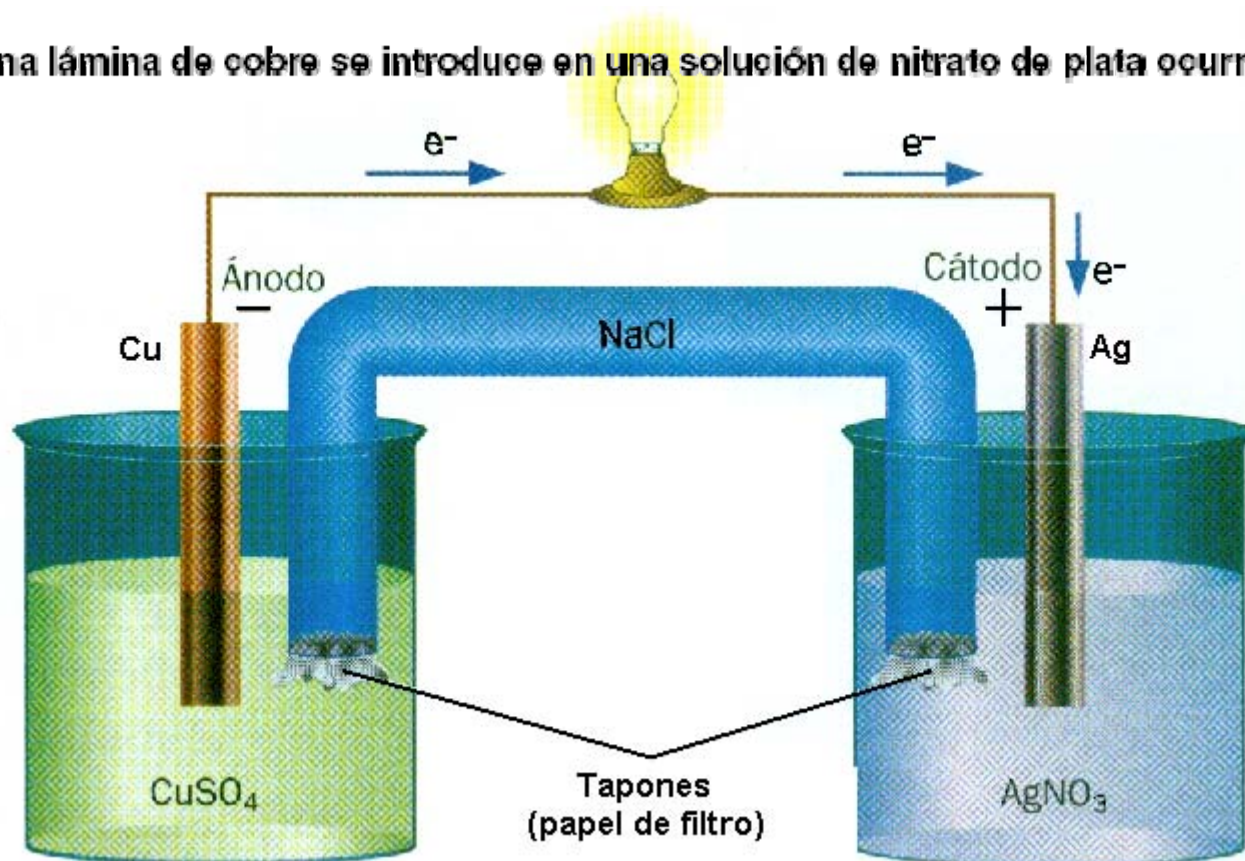
# Revisando el concepto “estado de oxidación”

## ● Reglas básicas para el estado de oxidación:

- 1) De una sustancia elemental ( $H_2$ ,  $O_2$ ) es 0.
- 2) De un ión es igual a la carga iónica ( $K^+= +1$ ,  $Ca^{2+}= +2$ ,  $Fe^{3+}=+3$ ,  $Cl^-=-1$ ,  $O^{2-}=-2$ ).
- 3)  $H^+$  siempre es +1 y O siempre es -2.
- 4) La suma de los n° de oxidación en una molécula neutra es 0  
( $H_2O = 0 \rightarrow O(-2 \times 1=-2) + H(+1 \times 2=+2)$ )
- 5) En un ión la suma de los n° de oxidación de todos los átomos es igual a la carga del ión ( $NO_3^- = -1 \rightarrow O(-2 \times 3 =-6) + N(+5)$ )
- 6) En compuestos orgánicos puede no ser posible asignar el n° oxidación a los átomos de C, pero puede calcularse el estado del compuesto completo añadiendo los n° de oxidación de los átomos H y O del compuesto:  
( $CO_2 = 0 \rightarrow O(-2 \times 2=-4) + C(+4)$ )  
( $C_6H_{12}O_6 = 0 \rightarrow O(-2 \times 6=-12) + H(+1 \times 12=+12)$ )

# Revisando el concepto “estado de oxidación”

Cuando una lámina de cobre se introduce en una solución de nitrato de plata ocurre que ...

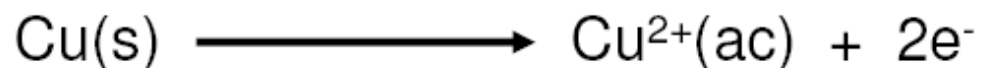


# Revisando el concepto “estado de oxidación”

Cuando una lámina de cobre se introduce en una solución de nitrato de plata ocurre que ...

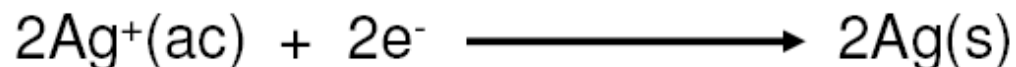


Esta reacción puede describirse separadamente por medio de dos *semireacciones*:



Pierde electrón!

**oxidación**



Gana electrón!

**reducción**

Siempre que en una reacción algún elemento se oxida, forzosamente, algún otro se reduce.

# Revisando el concepto “estado de oxidación”

## Términos básicos:

- **Dador de electrones** (*electron donor*) es la sustancia que se oxida o pierde electrones, también referida como reductor o agente reductor

Ej. Compuestos orgánicos o compuestos inorgánicos reducidos ( $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{CH}_4$  y  $\text{H}_2$ )

- **Receptor de electrones** (*electron acceptor*) es la sustancia que se reduce o gana electrones, también referida como oxidante o agente oxidante.

Ej.  $\text{O}_2$ , y, alternativamente,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{4+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$



# Revisando el concepto *“estado de oxidación”*

- Ambientes anaeróbicos:



**receptores de electrones**



**dadores de electrones**

- Ambientes aeróbicos:



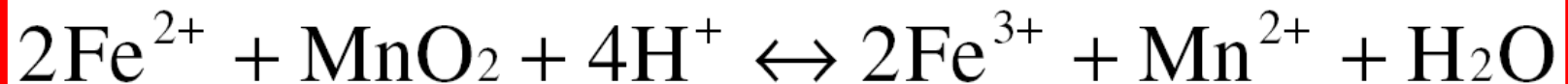
**dadores de electrones**



**receptores de electrones**

# Revisando el concepto “estado de oxidación”

- La **mayoría de reacciones** que ocurren en la naturaleza (incluyendo en las células) **son** alguna forma de reacciones **redox**
- Los procesos de **oxidación y reducción** ejercen un importante control sobre la **distribución** de especies químicas ( $O_2$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $H_2S$ ,  $CH_4$ , etc.) en el ambiente
- Las reacciones **redox** suponen una **transferencia** de **electrones** entre átomos, y suelen ser lentas, pero a menudo son aceleradas mediante catalizadores bacterianos (enzimas)



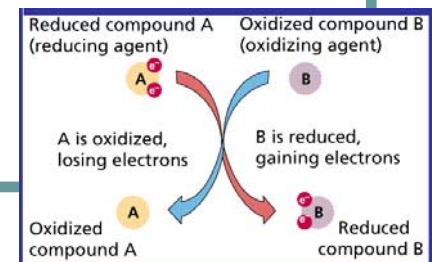
El **Fe** se **oxida** (dador de electrones) y **reduce** al **Mn (IV)** (receptor de electrones)

# Potencial Redox

- El **potencial redox** es una medida de la actividad de los electrones.
- Está relacionado con el pH y con el contenido de oxígeno.
- Es análogo al pH ya que el pH mide la actividad de protones y el potencial redox mide la de los electrones.

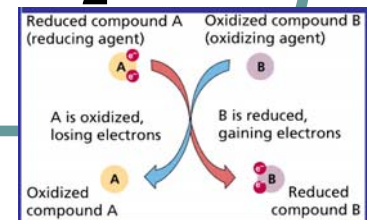
$$Eh = 1,234 - 0,058 \text{ pH} + 0,0145 \log (10) P_o$$

**Po: presión parcial de O<sub>2</sub> (atm)**



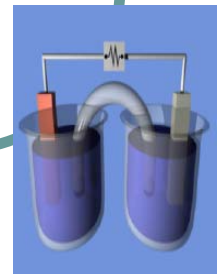
# Potencial Redox

- Expresa la **tendencia** de un **ambiente** a **dar** o **recibir electrones**
- **Ambientes oxidantes** tienen un **alto potencial redox** porque **O<sub>2</sub>** están disponibles  
“**receptores de electrones**”
- **Organismos heterótrofos** usan al **O<sub>2</sub>** como  
“**receptor de electrones**”
- **Electrones** derivan del metabolismo de **compuestos orgánicos reducidos** que se obtienen del ambiente y se oxidan a **CO<sub>2</sub>**



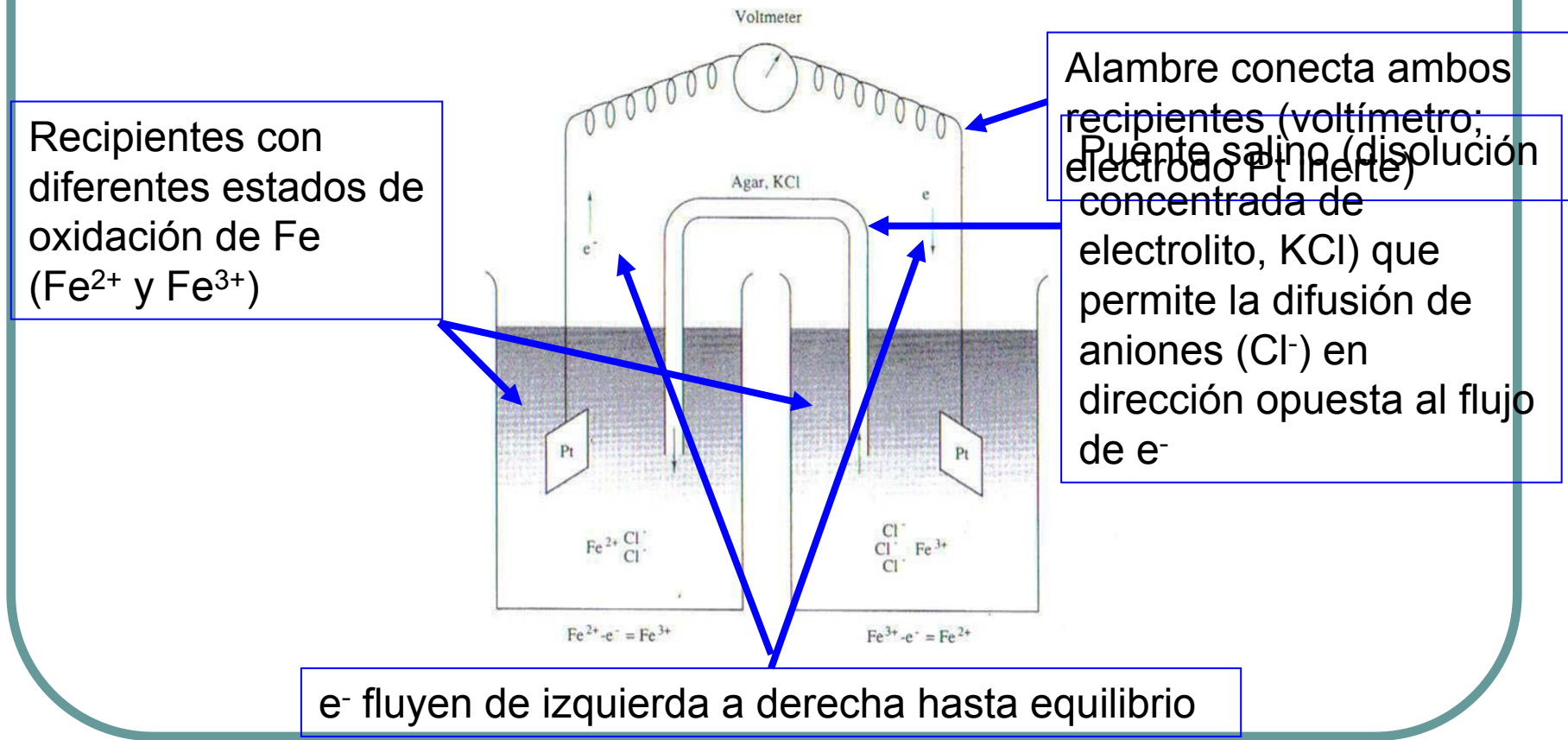
# Potencial Redox

- En **sistemas naturales**, las reacciones **Redox ocurren hasta** que hay una **limitación** en la disponibilidad de **electrones**
- Esta disponibilidad esta controlada por una reacción Redox intermedia predominante
- Entonces, el sistema estará equilibrado en un determinado valor o cerca de el (análogo a neutralizar pH con un ácido débil)



# Potencial Redox

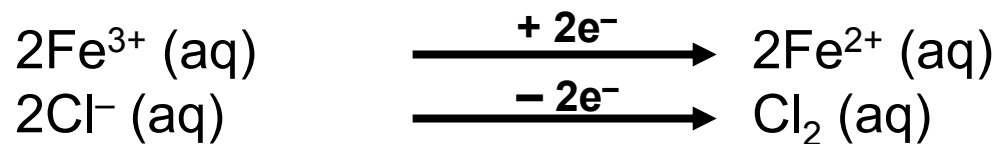
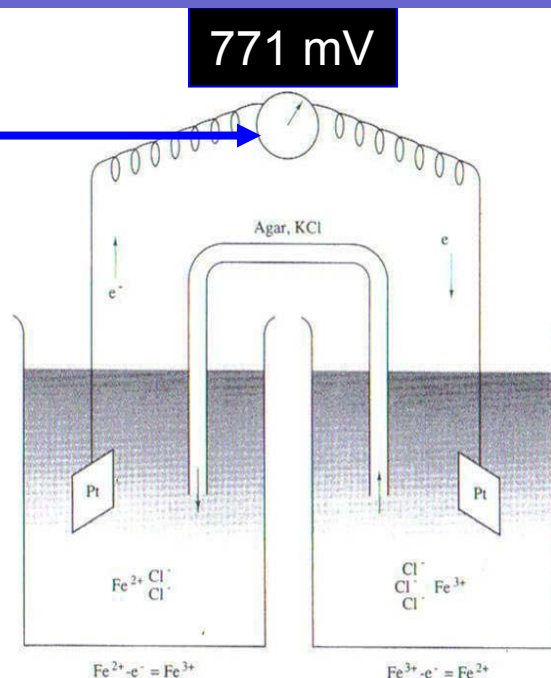
Celda electroquímica hipotética (pila voltáica o galvánica):



# Potencial Redox

Celda electroquímica hipotética (pila voltáica o galvánica):

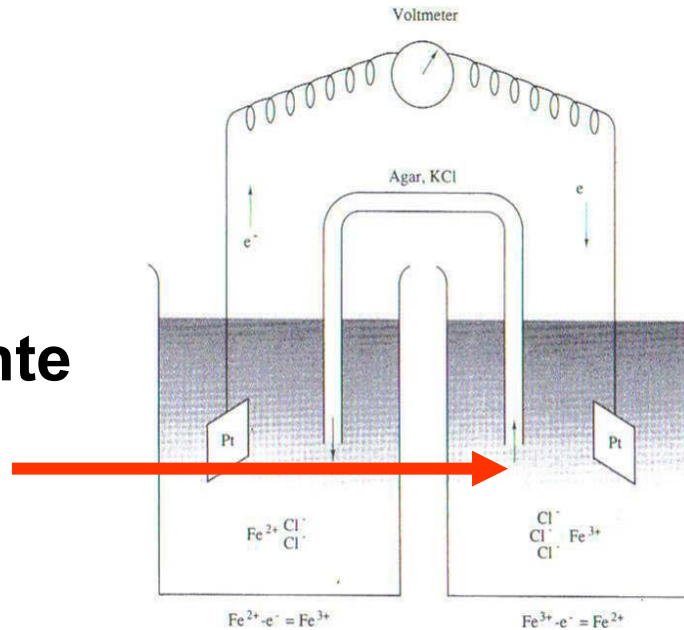
Flujo de electrones  
cesa aplicando 771 mV



# Potencial Redox

Celda electroquímica hipotética (pila voltáica o galvánica):

¿y si el recipiente de la derecha tuviera  $O_2$ ?



↑ Voltaje ( $O_2$  es un poderoso receptor de electrones)

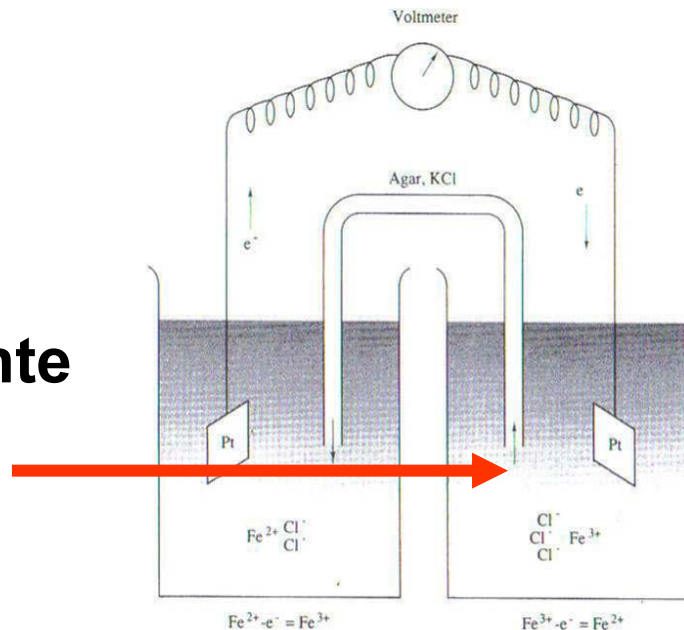




# Potencial Redox

Celda electroquímica hipotética (pila voltáica o galvánica):

¿y si el recipiente de la derecha tuviera  $O_2$ ?



↑ Voltaje ( $O_2$  es un poderoso receptor de electrones)

$Fe^{3+}$  no puede aceptar  $e^-$  en presencia de  $O_2$   
En ausencia de  $O_2 = Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$   
Cond. aeróbicas:  $Fe^{3+}$  domina en ambiente  
Cond. anaeróbicas:  $Fe^{2+}$  domina en ambiente

# Potencial Redox



**En ambientes naturales...**

- ✓ No aislados en recipientes
- ✓ No contienen una mezcla simple de constituyentes

**¿Qué medimos entonces?**



**Una expresión del desequilibrio de un conjunto de constituyentes en relación a un electrodo estándar que contiene  $H_2$  (gas; SHE: Standard Hydrogen Electrode) cubriendo una solución de conocida  $[H^+]$**

# Potencial Redox

**En ambientes naturales...**



- 1) Electrodo de platino mide el potencial del ambiente sin alterar la tendencia de  $e^-$  a moverse a través de los constituyentes**
- 2) Eh mide voltaje requerido para prevenir la conversión de  $H^+$  y  $H_2$  en el electrodo estándar**

# Potencial Redox

- **Eh determina la distribución de todos los equilibrios redox → puede ser determinado mediante la ecuación de *Nernst*, aunque, en la práctica, se mide con un electrodo de referencia.**

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[productos]}{[reactivos]}$$

$E$  = Potencial de celda

$E^0$  = Potencial de reducción estándar

$R$  = cte. del gas ideal (8.31 V C /mol K)

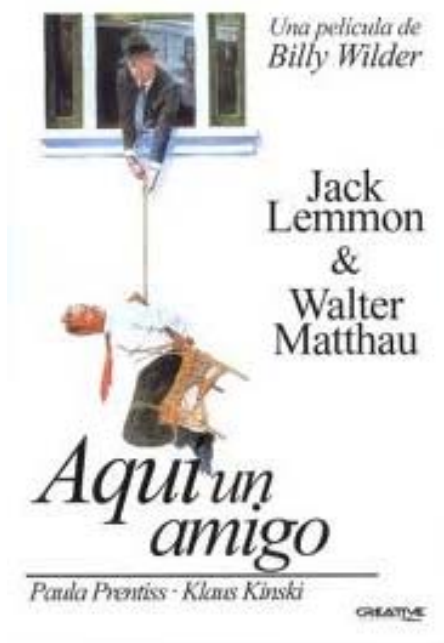
$T$  = temperatura (K)

$n$  = moles de electrones transferidos

$F$  = cte. de Faraday (9.65 x 10<sup>4</sup> C/mol ó  
96.5 kJ/V)

[...] = concentraciones molares

# Potencial Redox



¡Su precio ronda los 1.000 €!

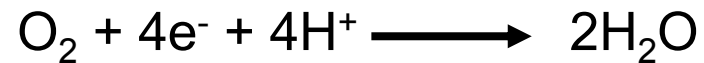
# Potencial Redox

En ambientes naturales...

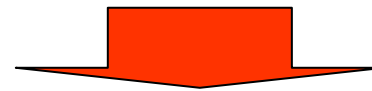
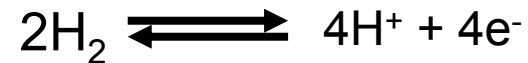


## 1) Si hay oxígeno...

Acepta electrones del electrodo de Pt...



Generados en el electrodo de H<sub>2</sub>...



**Voltímetro: 1100 mV a pH=2**

# Potencial Redox

En ambientes naturales...

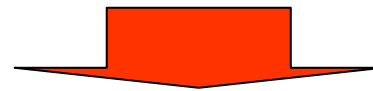


## 2) Si no hay oxígeno...

Otros constituyentes aceptan electrones...



Generados en el electrodo de H<sub>2</sub>...



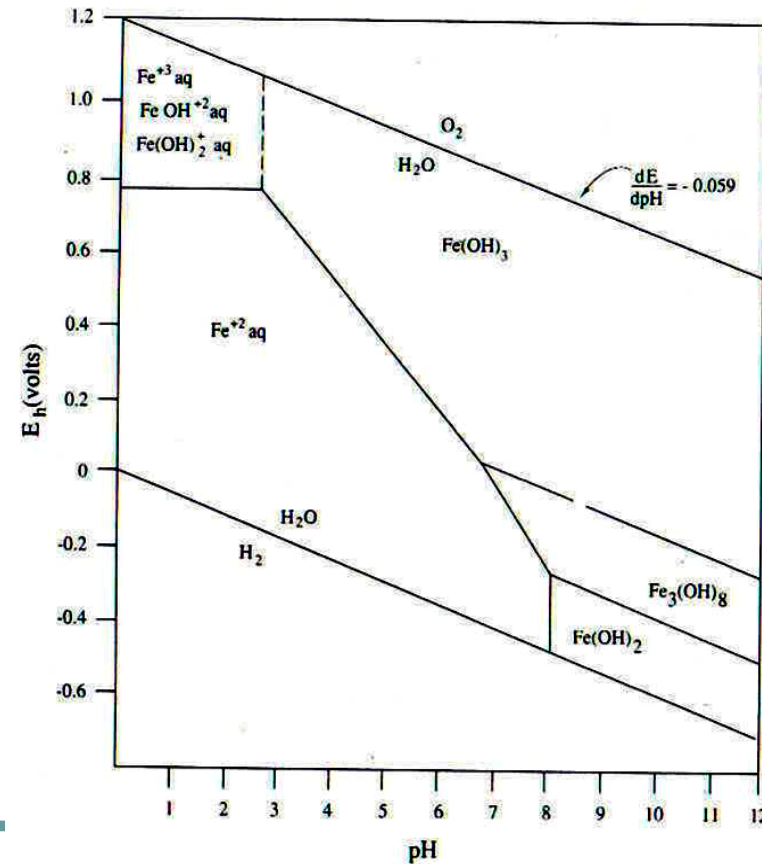
**Voltmetro: 770 mV a pH=2**

# Potencial Redox

En ambientes naturales...



## 3) Cómo afecta el pH...





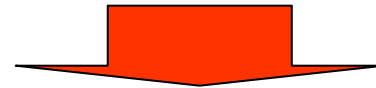
# Potencial Redox

En ambientes naturales...

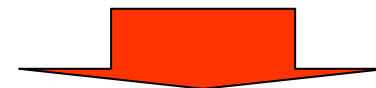


## 3) Cómo afecta el pH...

En ambiente anóxicos a  $\text{pH} \geq 5$ ...



**Voltímetro: 400 mV a  $\text{pH}=5$**



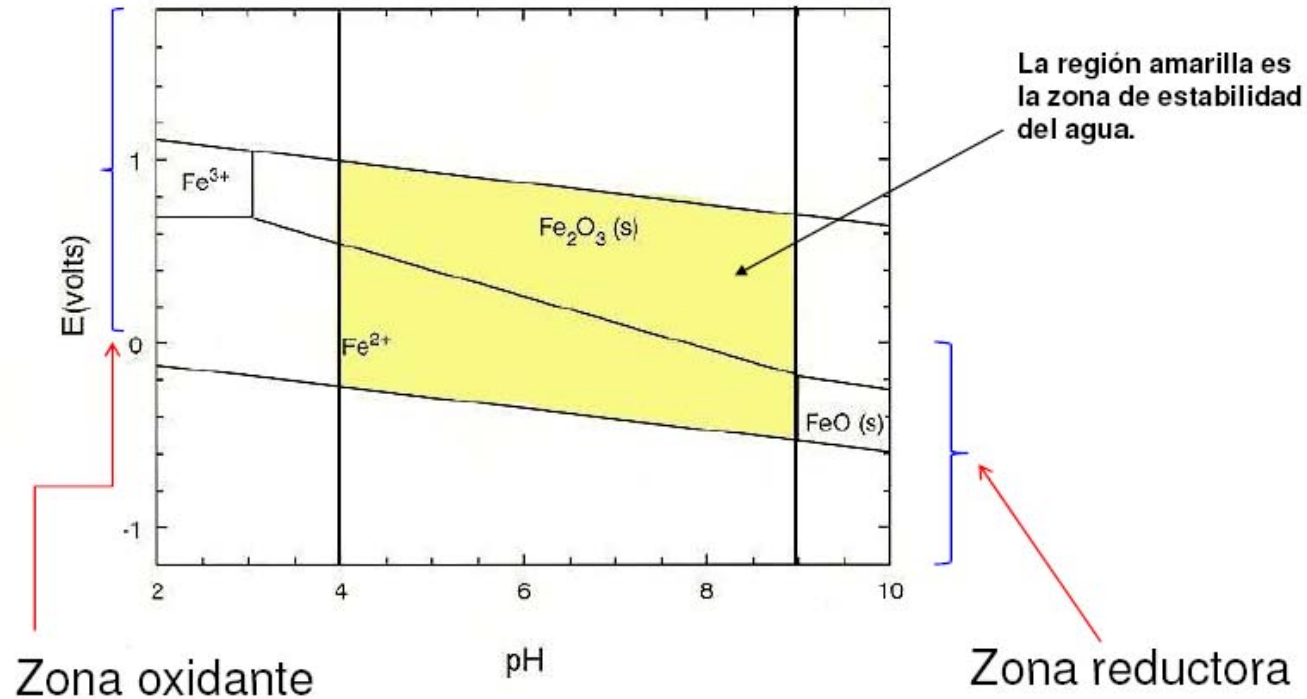
$\text{pH} \geq 7 \rightarrow \text{Fe}^{3+}$

$\text{pH} < 7 \rightarrow \text{Fe}^{2+} \longrightarrow \textit{Peat bogs}$

# Potencial Redox

En ambientes naturales...

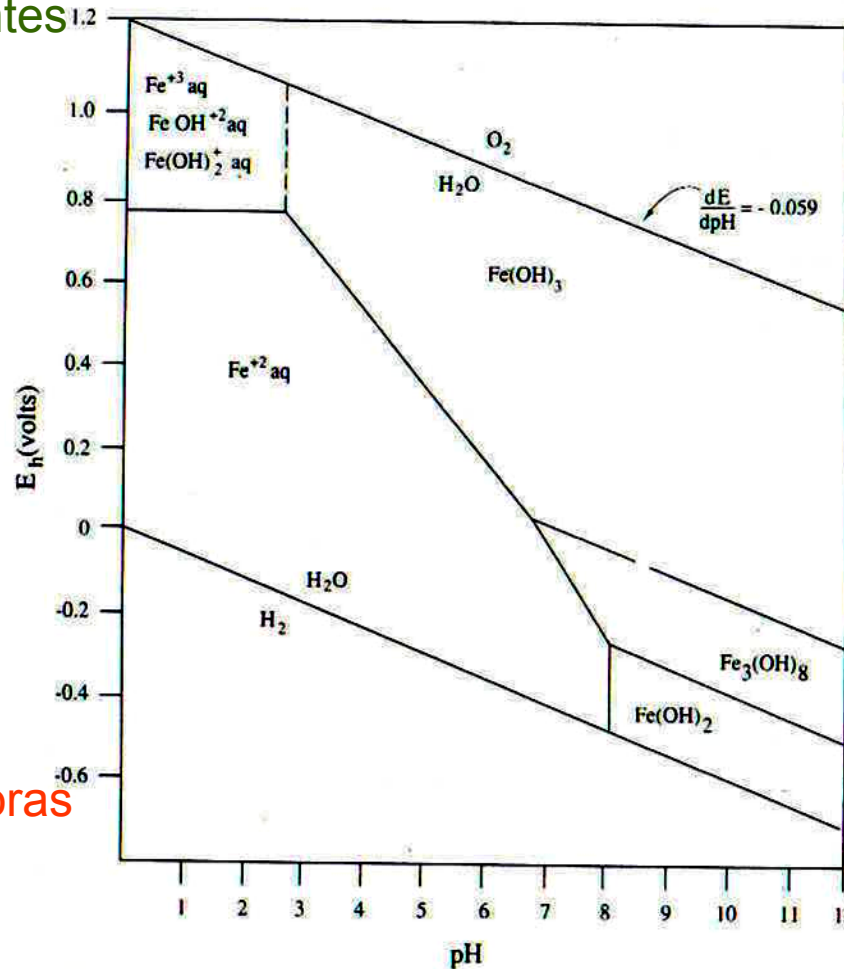
Simplified Pourbaix Diagram for Some Naturally Occurring Forms of Fe



# Potencial Redox

## Diagramas Eh-pH, ¿para qué sirven?

Condiciones oxidantes



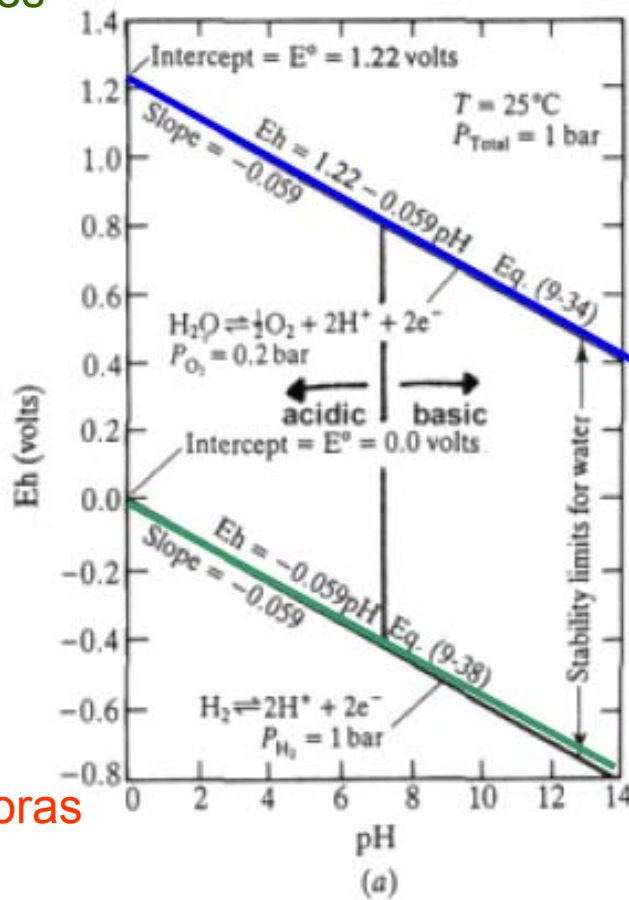
Para predecir el estado de oxidación de varios constituyentes en ambientes naturales

Condiciones reductoras

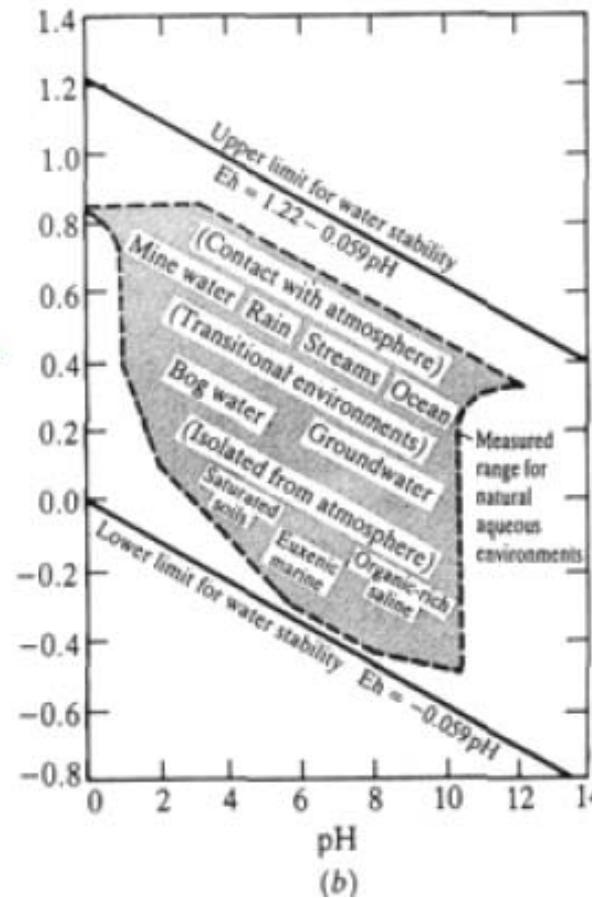
# Potencial Redox

## Diagramas Eh-pH, un ejemplillo...

oxidantes



reductoras

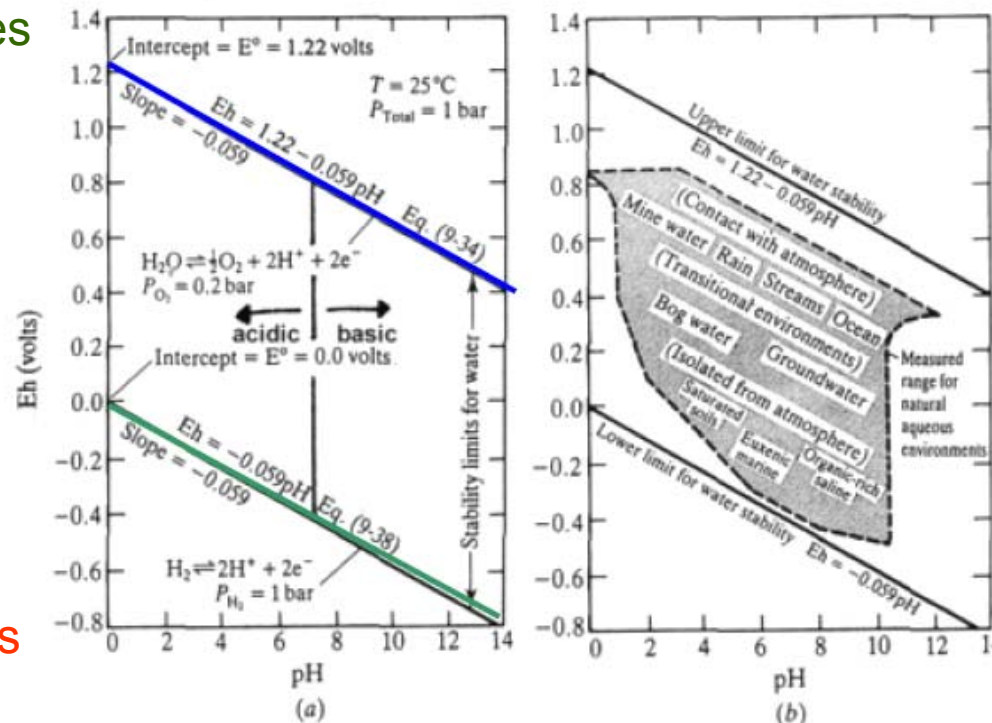


**FIGURE 9-1**  
 Framework of Eh-pH diagi lines in (a) define the upp and lower [Eq. (9-38)] stat water at 25°C and 1 bar. T in (b) shows the measured lim in natural environments. (Re mission from Baas Becking

# Potencial Redox

## Diagramas Eh-pH, un ejemplillo...

oxidantes



reductoras

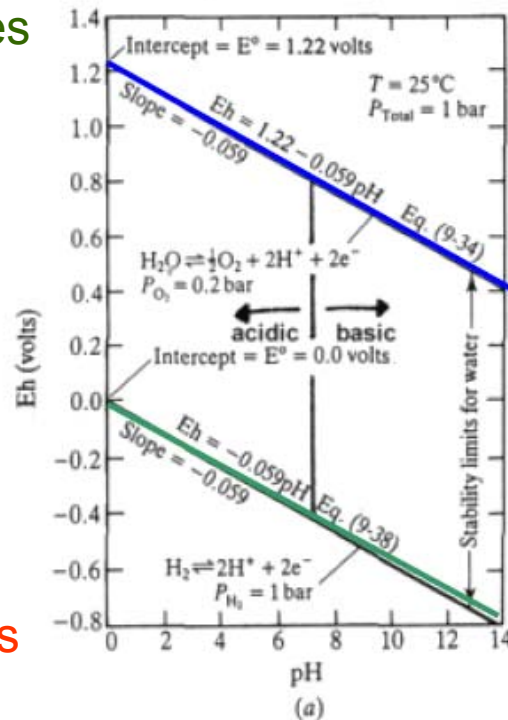
**FIGURE 9-1**  
Framework of Eh-pH diag-  
lines in (a) define the upp  
and lower [Eq. (9-38)] stat  
water at 25°C and 1 bar. T  
in (b) shows the measured lim  
in natural environments. (Re  
mission from Baas Becking

- Cuanto más lejos de la atmósfera (fuente de luz,  $CO_2$  y  $O_2$ ), más condiciones reductoras  $\rightarrow$  respiración domina sobre fotosíntesis.
- $\uparrow$  materia orgánica  $\rightarrow$   $\uparrow$  condiciones reductoras  $\rightarrow$   $\downarrow$   $E_h$

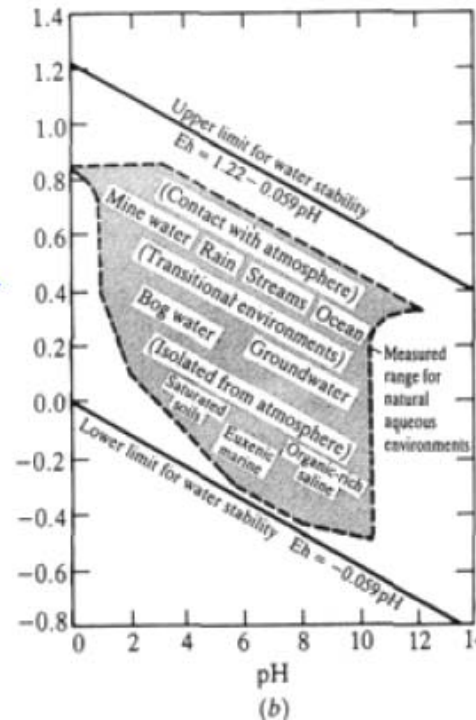
# Potencial Redox

## Diagramas Eh-pH, un ejemplillo...

oxidantes



reductoras



**FIGURE 9-1**  
Framework of Eh-pH diag-  
lines in (a) define the upp-  
and lower [Eq. (9-38)] stat-  
water at 25°C and 1 bar. T  
in (b) shows the measured lim-  
in natural environments. (Re-  
mission from Baas Becking

## IMPORTANCIA BIOGEOQUÍMICA:

$E_h$  determina que modos de actividad microbiana son posibles en un ambiente en un momento dado

# Redox en ambientes naturales

## Suelos y sedimentos:

↑ **resistencia a cambios en  $E_h$  → EQUILIBRIO REDOX**

### 1) Presencia de $O_2$ :

↑ resistencia a cambios en  $E_h$  mantenida por  $O_2$  (↑  $E_h$ )

### 2) Ausencia de $O_2$ :

- ↓↓↓  $E_h$  rápidamente → Reducción de constituyentes débilmente oxidantes ( $NO_3^-$ ,  $Mn^{4+}$ ,  $Fe^{3+}$  y  $SO_4^{2-}$ )
- Si  $[Fe^{3+}]$  y  $[Mn^{4+}]$  ↑↑↑ → ↓↓↓  $E_h$  lento

# Redox en ambientes naturales

**¡Ambientes oxigenados tienen  $E_h \geq +600$  mV!**



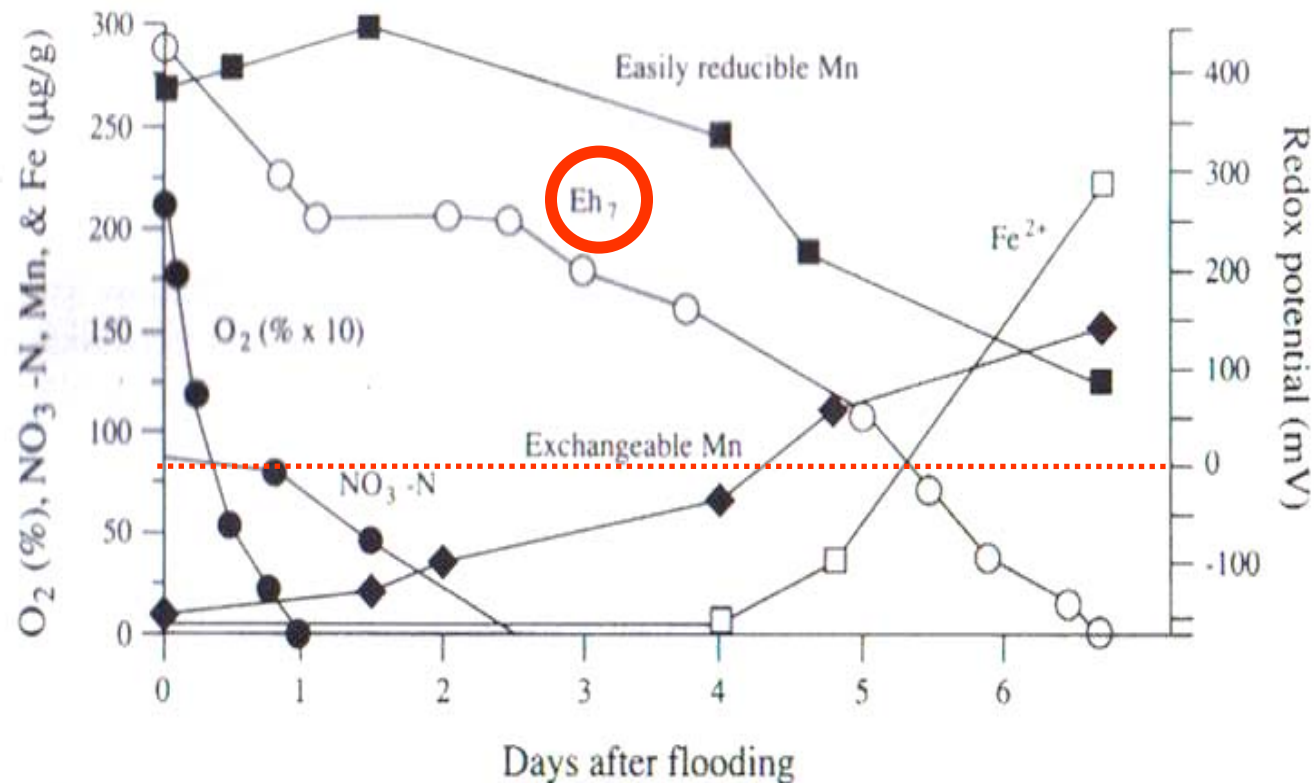
**¿Qué ocurre cuando un suelo se inunda?**





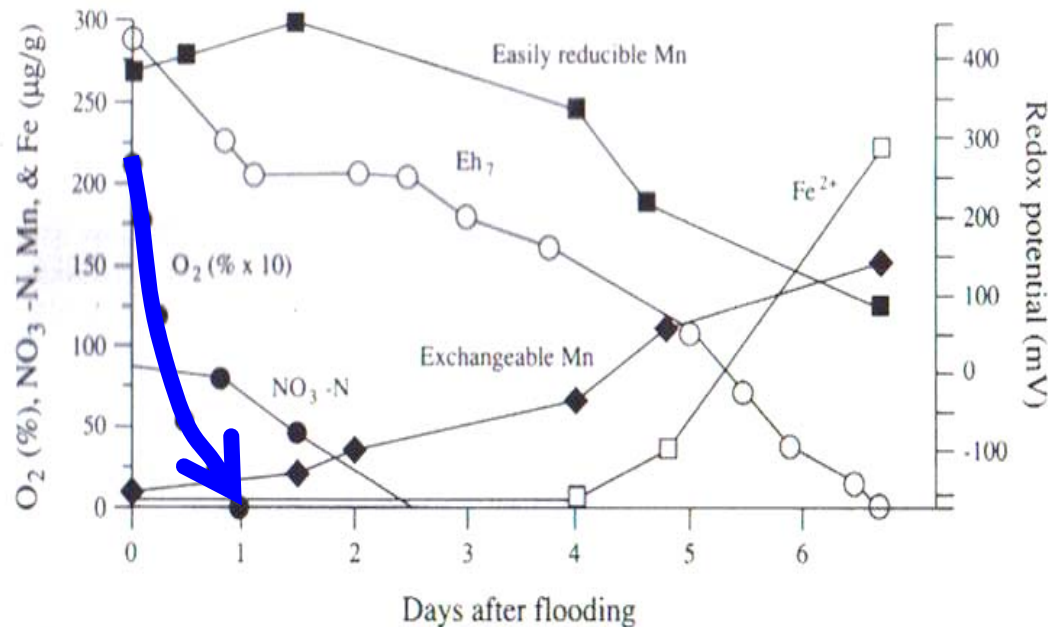
# Redox en ambientes naturales

Eh ↓ progresivamente...(en la columna de agua)



**Figure 7.3** Changes in the chemical composition of the waters overlying a flooded soil as a function of time after flooding. Note that the reduction of iron does not begin until fully anaerobic conditions are achieved. Redox potential is expressed at pH 7, that is,  $E_{h7}$ . From Turner and Patrick (1968).

# Redox en ambientes naturales



**Figure 7.3** Changes in the chemical composition of the waters overlying a flooded soil as a function of time after flooding. Note that the reduction of iron does not begin until fully anaerobic conditions are achieved. Redox potential is expressed at pH 7, that is,  $E_{h7}$ . From Turner and Patrick (1968).

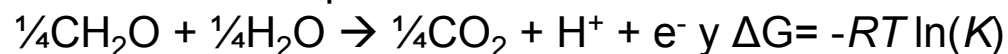
- Difusión de O<sub>2</sub> en suelos inundados es muy lenta → ↓↓↓ Eh – ↑ profundidad
- Respiración heterotrófica de C-org consume O<sub>2</sub>
- Si C-org ↑↑↑ → fuerte gradiente de E<sub>h</sub> en < 2 mm de profundidad

# Redox en ambientes naturales

*Secuencia termodinámica de reducción de sustancias inorgánicas (pH=7 y 25° C)*

Reacción	$E_h$ (mV)	$\Delta G$ (kcal mol <sup>-1</sup> /e <sup>-</sup> )*
Reducción (desaparición) de O <sub>2</sub>	812	-29.9
Reducción de NO <sup>3-</sup>	747	-28.4
Reducción de Mn <sup>4+</sup> a Mn <sup>2+</sup>	526	-23.3
Reducción de Fe <sup>3+</sup> a Fe <sup>2+</sup>	-47	-10.1
Reducción de SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> a H <sub>2</sub> S	-221	-5.9
Reducción de CO <sub>2</sub> a CH <sub>4</sub>	-244	-5.6

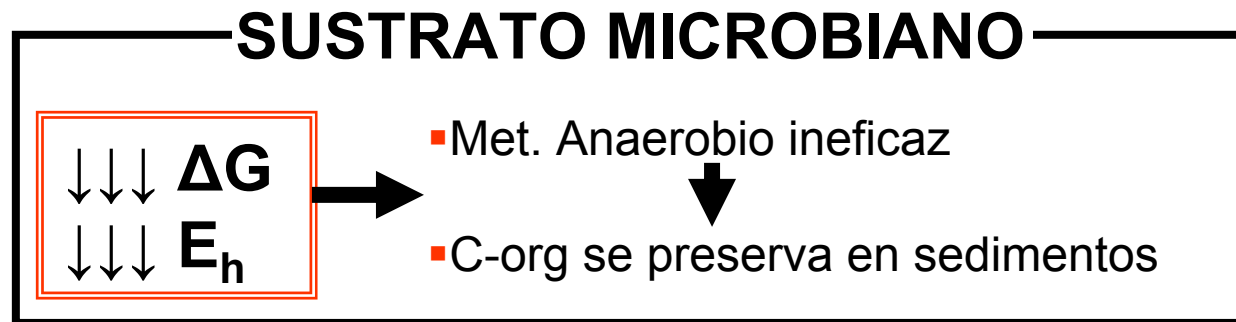
\*Asumiendo acoplamiento a la reacción de oxidación:



# Redox en ambientes naturales

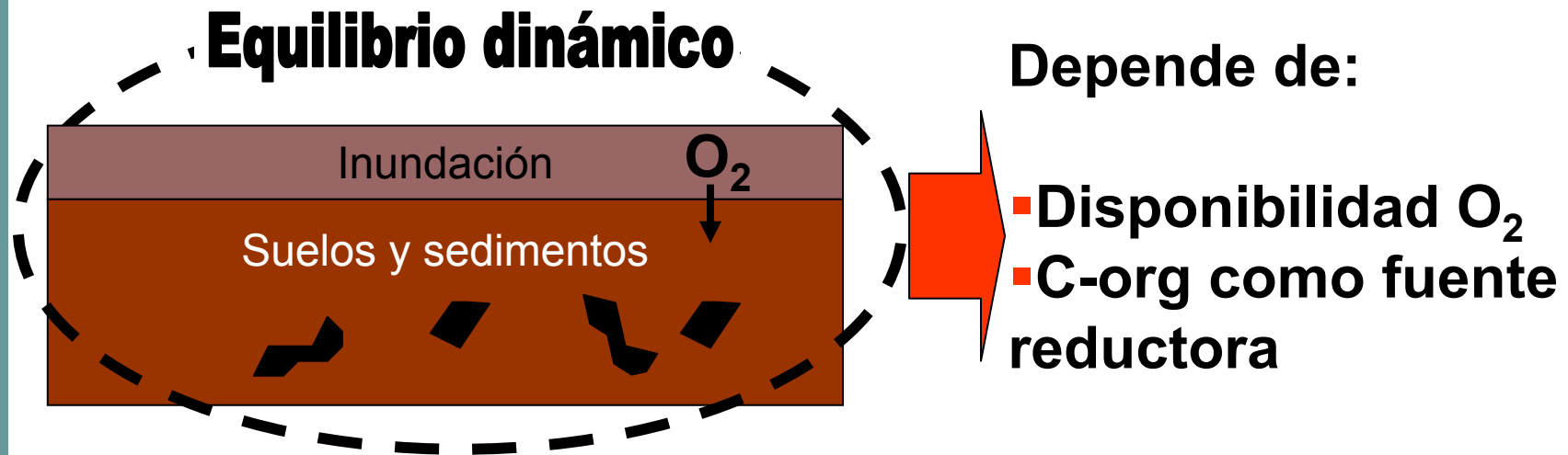
Reducción en la energía metabólica determina el orden de los procesos microbianos anaerobios:

- $\Delta G$   $\uparrow\uparrow\uparrow$  respiración aerobia (-29.9) y  $\Delta G$   $\downarrow\downarrow\downarrow$  en metanogénesis (-5.6)
- Población microbiana con  $\uparrow\uparrow\uparrow \Delta G$  supera al resto a cualquier  $E_h$  (coexistencia de oxidac. y desnitrificac.)



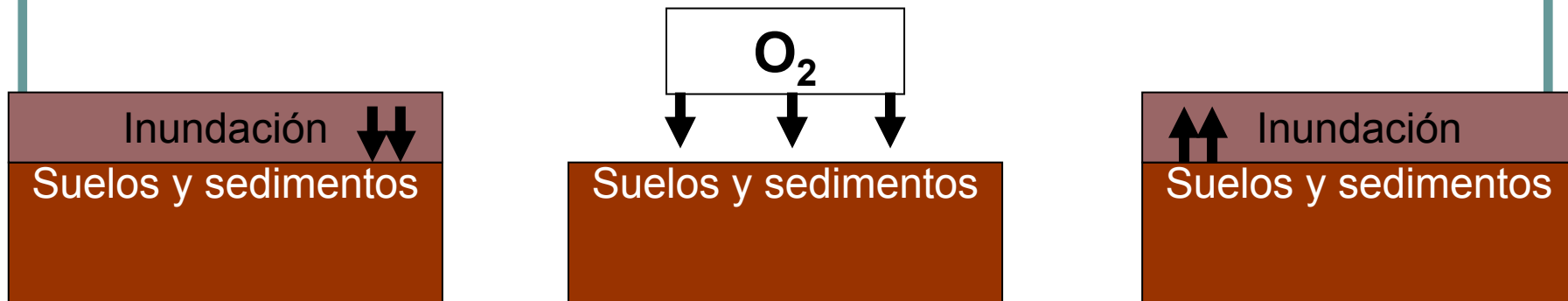
# Redox en ambientes naturales

¿Qué ocurre cuando un suelo se inunda?



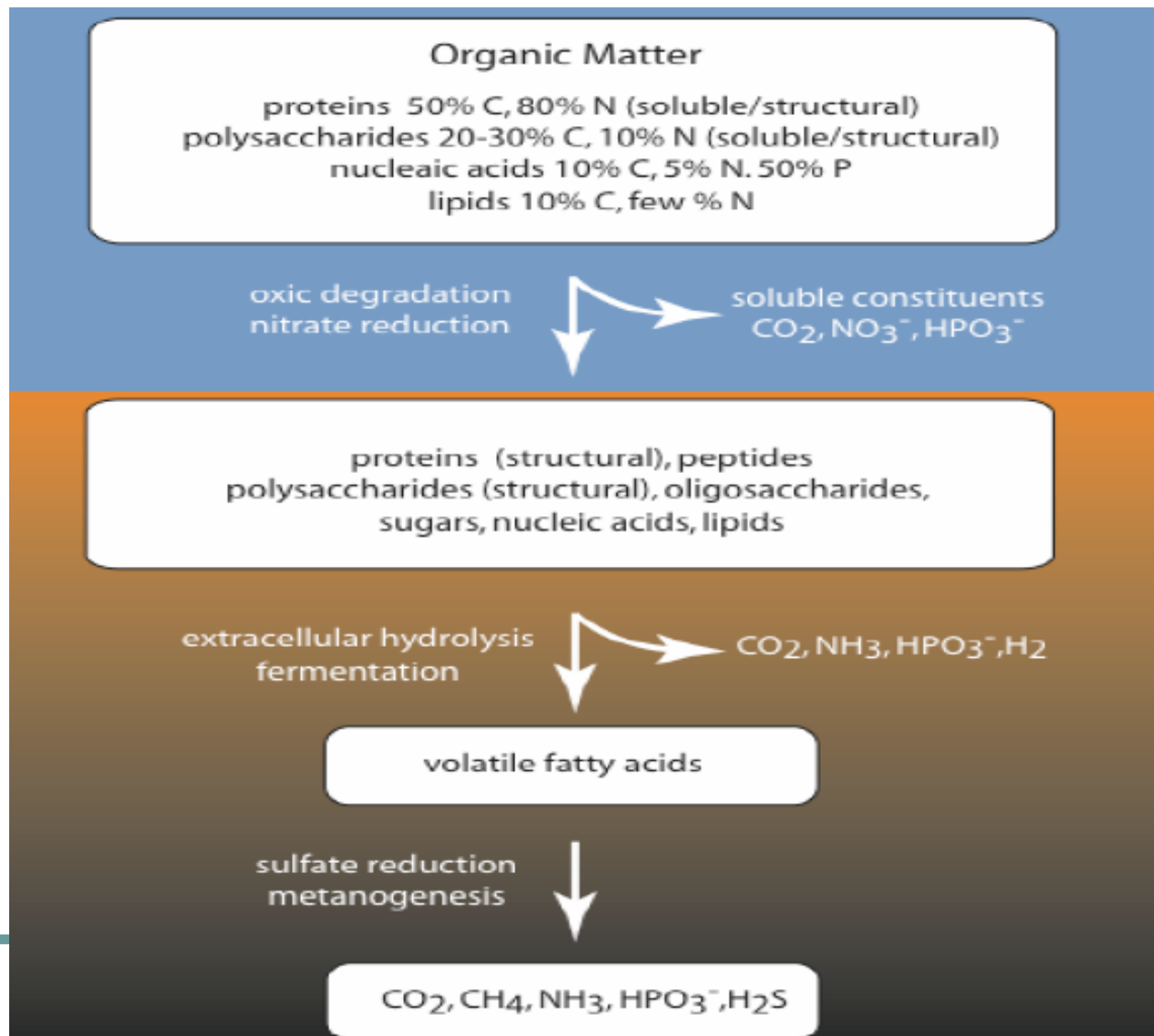
# Redox en ambientes naturales

## FLUCTUACIONES ESTACIONALES DE LA INUNDACIÓN

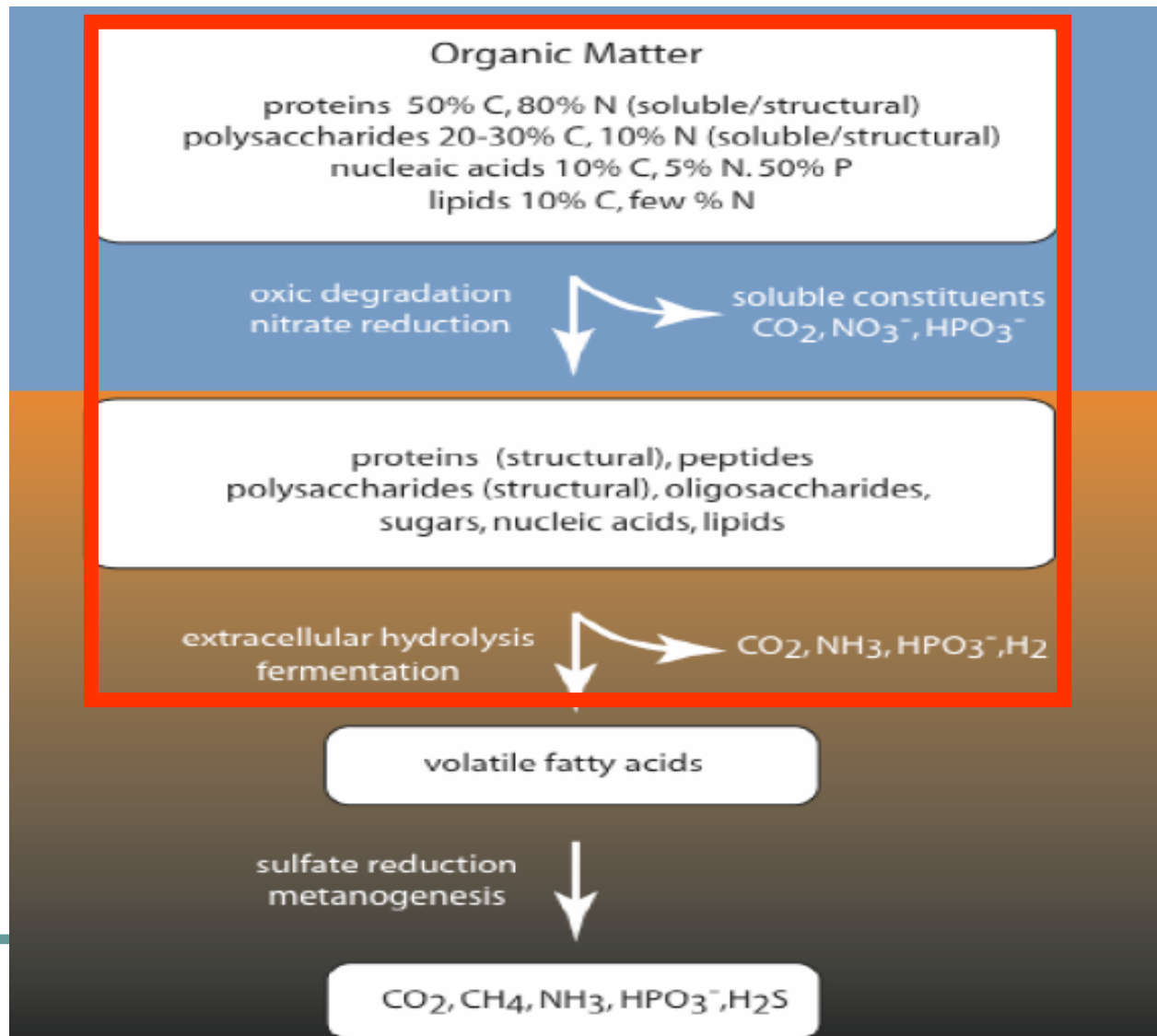


- 1) Retrasa la posición de reacciones redox
- 2) Productos de reducciones previas se convierten en sustratos para bacterias aeróbicas

# Secuencia de procesos Redox

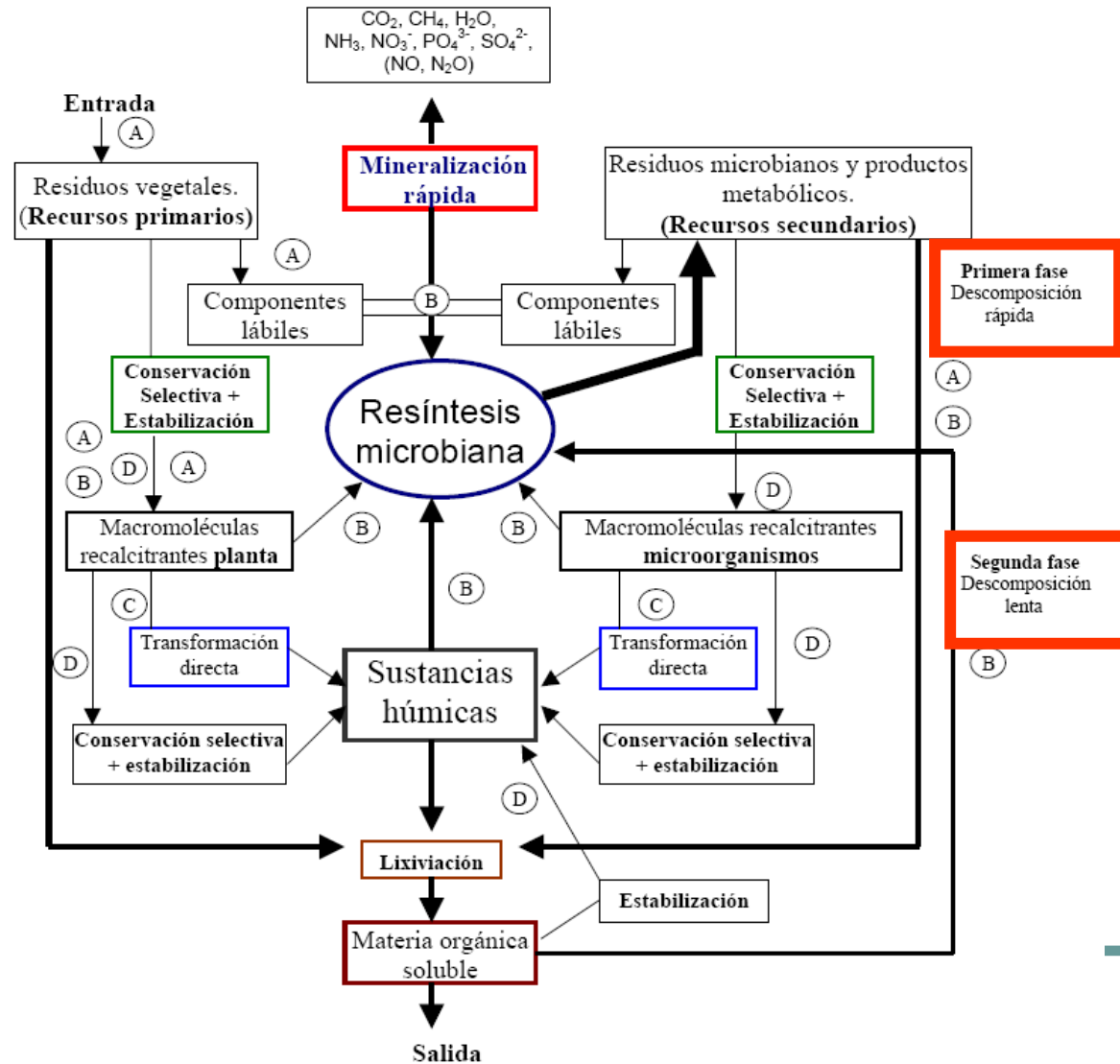


# Mineralización

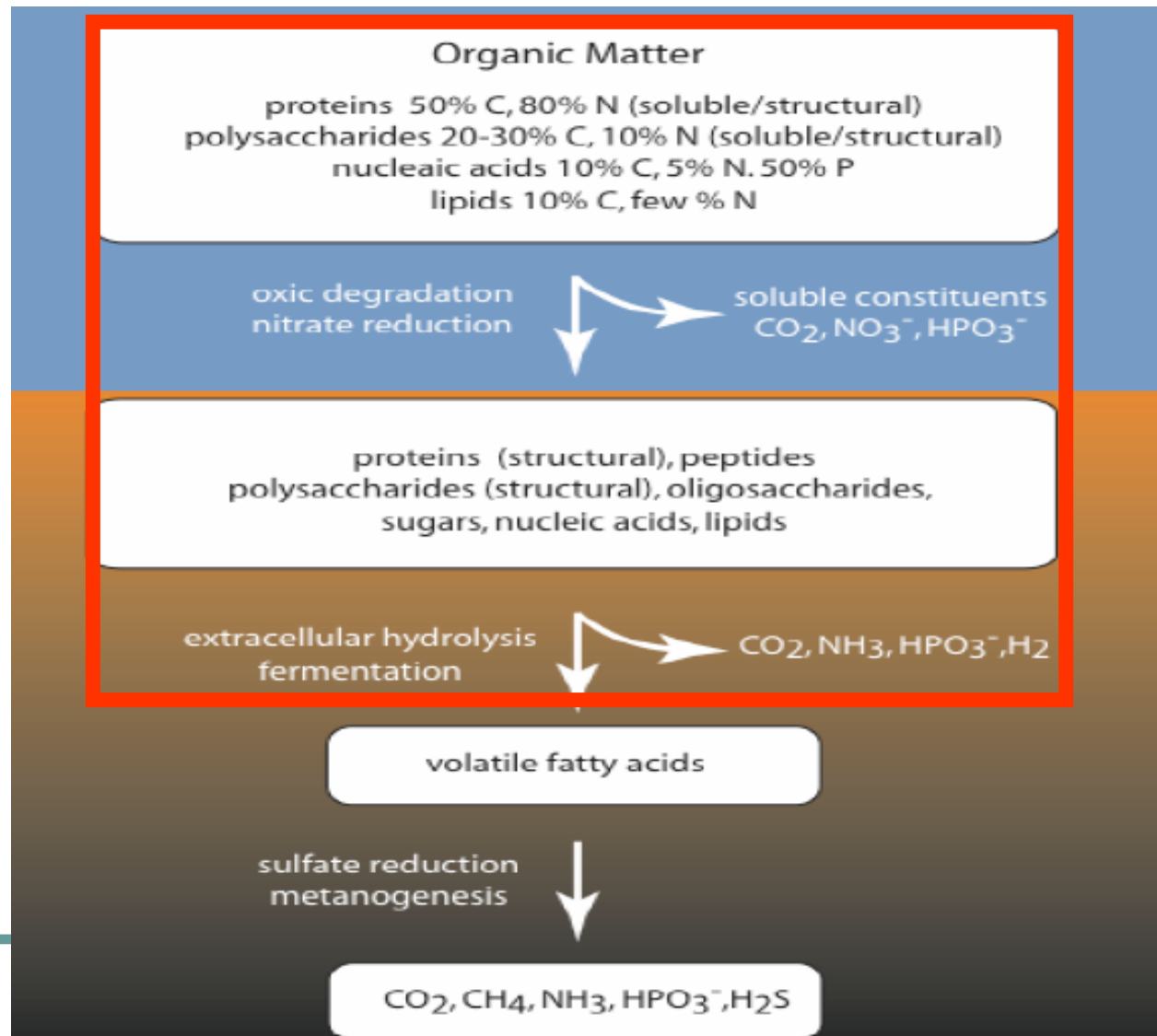




# Mineralización



# Desnitrificación



# Desnitrificación

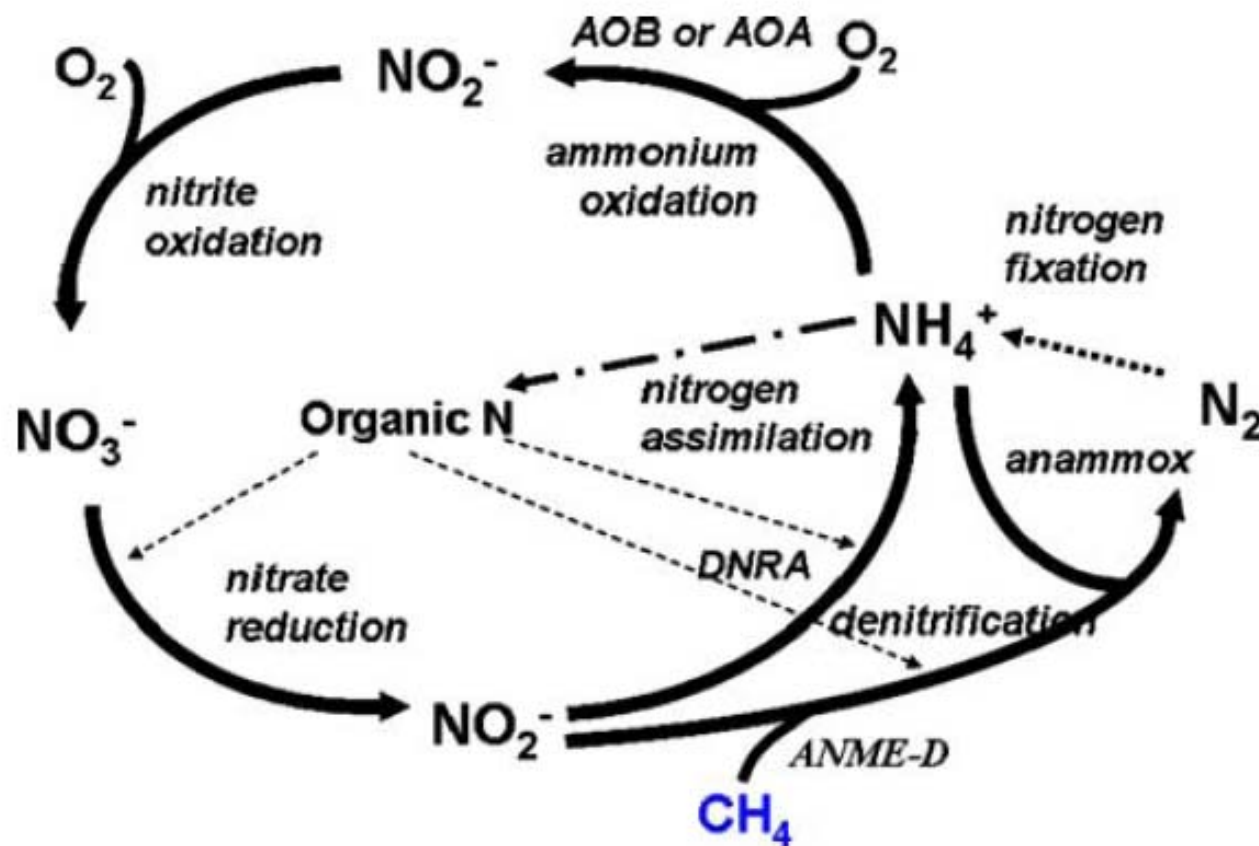


Fig. 2 Microbial nitrogen transformations in wetland ecosystems. *DNRA* dissimilatory nitrate reductase to ammonium; *AOB* ammonia-oxidizing bacteria; *AOA* ammonia-oxidizing archaea

# Desnitrificación

Es un proceso microbiano de **reducción desasimiladora del  $\text{NO}_3^-$**  que da como producto final  **$\text{N}_2$**  gaseoso, a través de una serie de productos intermedios gaseosos ( $\text{NO}_x$ )

Es **desasimiladora** (dissimilatory) porque la reducción de  $\text{NO}_3^-$  ocurre con la degradación de la materia orgánica.



ó como una reacción **redox**:



# Desnitrificación



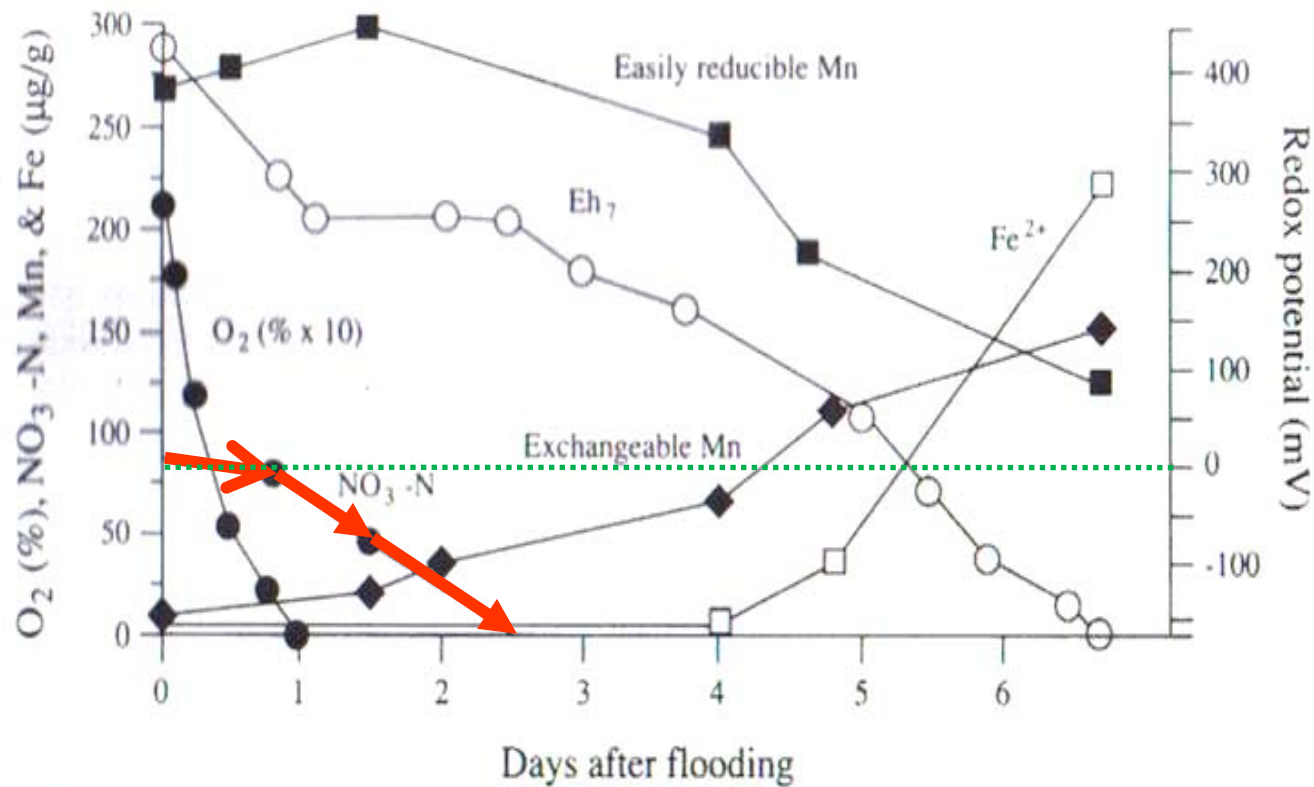
ó como una reacción redox:



El  $\text{NO}_3^-$  es respirado por los microorganismos que lo reducen (receptor de electrones) en respuesta a la oxidación de la materia orgánica (dador de electrones).

Dónde hay desnitrificación: donde la tasa de consumo de  $\text{O}_2$  sea mayor a su suministro: suelos, aguas subterráneas, humedales, lagos, sedimentos marinos, etc.

# Desnitrificación



**Figure 7.3** Changes in the chemical composition of the waters overlying a flooded soil as a function of time after flooding. Note that the reduction of iron does not begin until fully anaerobic conditions are achieved. Redox potential is expressed at pH 7, that is,  $E_{h7}$ . From Turner and Patrick (1968).

# Desnitrificación

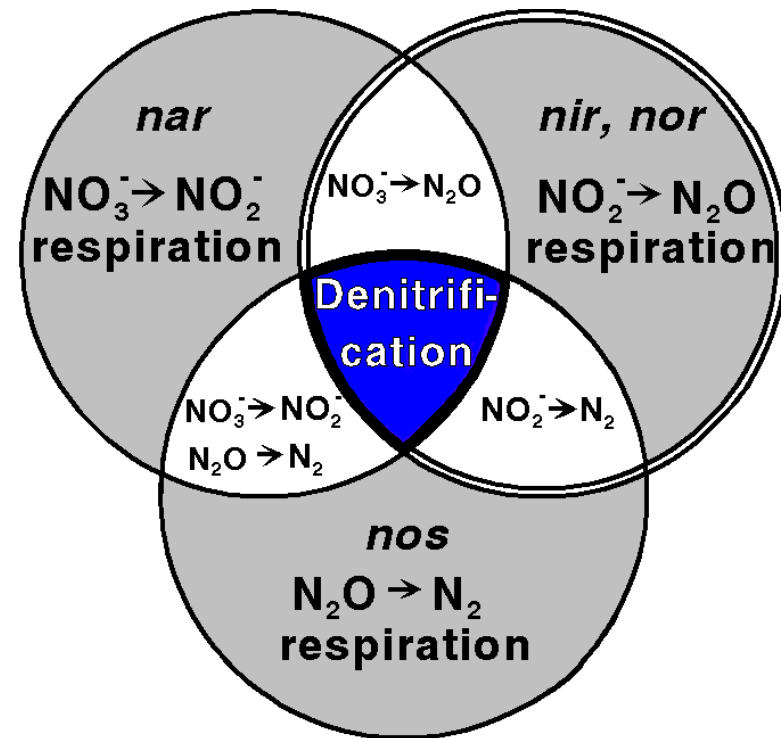
Quienes realizan la desnitrificación:

**Bacterias heterotróficas:**

*Paracoccus denitrificans* y varias pseudomonas

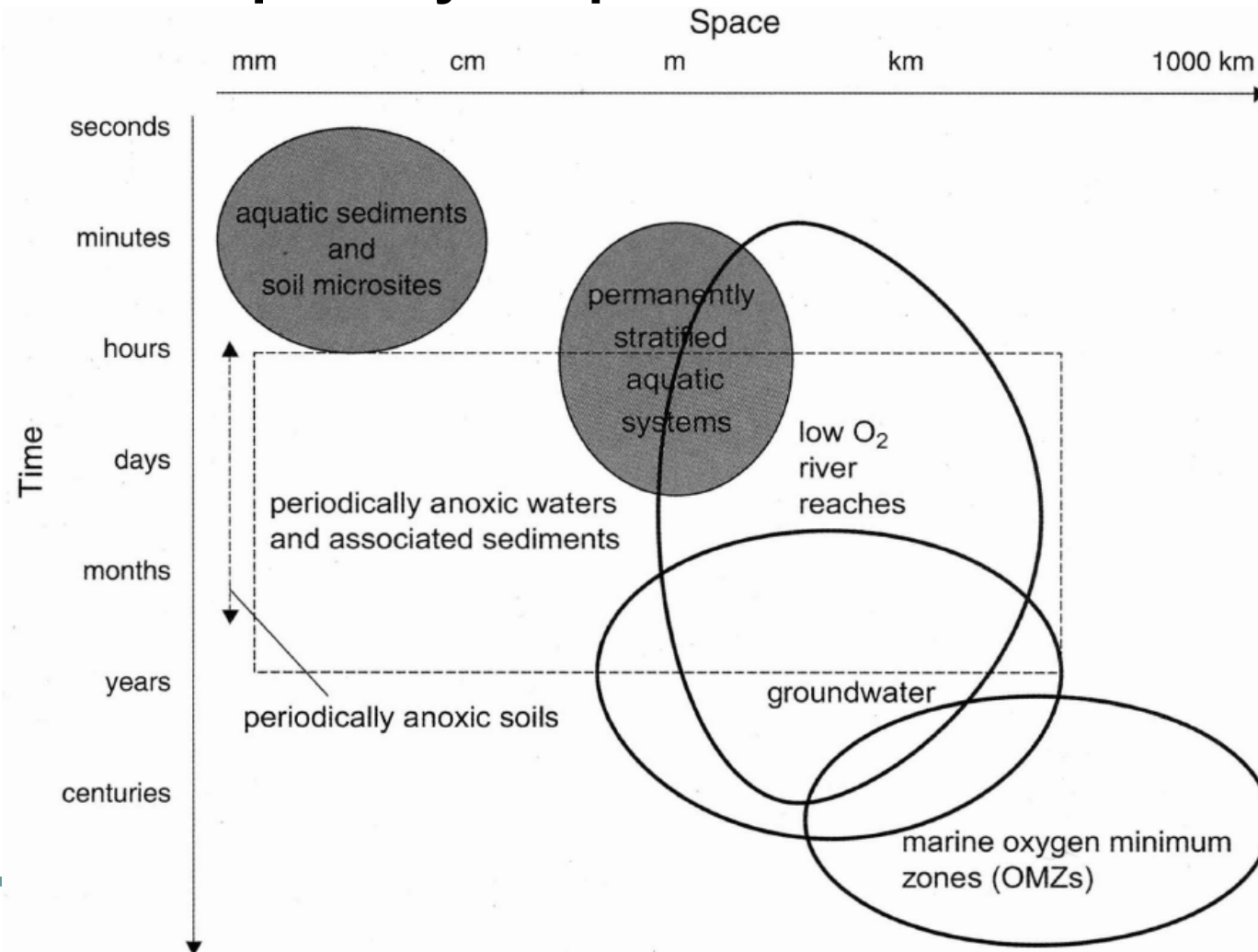
**Bacterias autotróficas** (en menor medida): *Thiobacillus denitrificans*

**Genes (vías enzimáticas) identificados:** nar (nitrate reductasa), nir, nor (nitrite reductasa), nos (nitrous oxide reductasa) y nrf (nitrate to ammonium reductasa).



# Desnitrificación

## Escala espacial y temporal de la desnitrificación



(Seitzinger et al. (2006): Ecological Applications, 16: 2064-2090)



# Desnitrificación

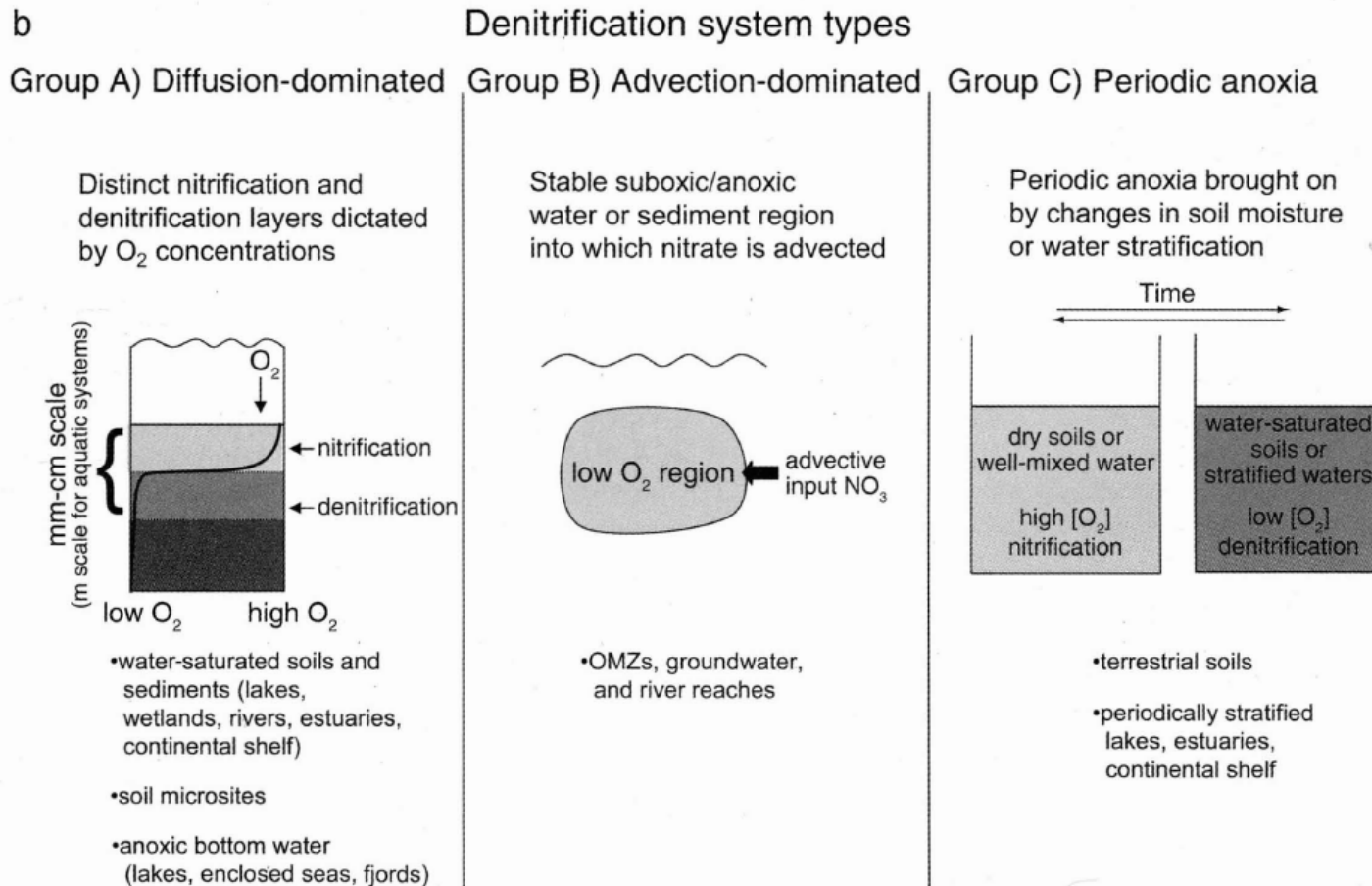


FIG. 2. (a) Classification of systems according to the magnitude of temporal and spatial separation between nitrification and denitrification. Diffusion-dominated systems are indicated in gray, advection-dominated systems are indicated with heavy outlines, and systems with periodic anoxia are indicated by dashed lines. (b) Schematic groupings of systems according to mechanism of nitrate delivery to denitrification zone. Vertical profiles of oxygen concentrations are indicated.

# Desnitrificación

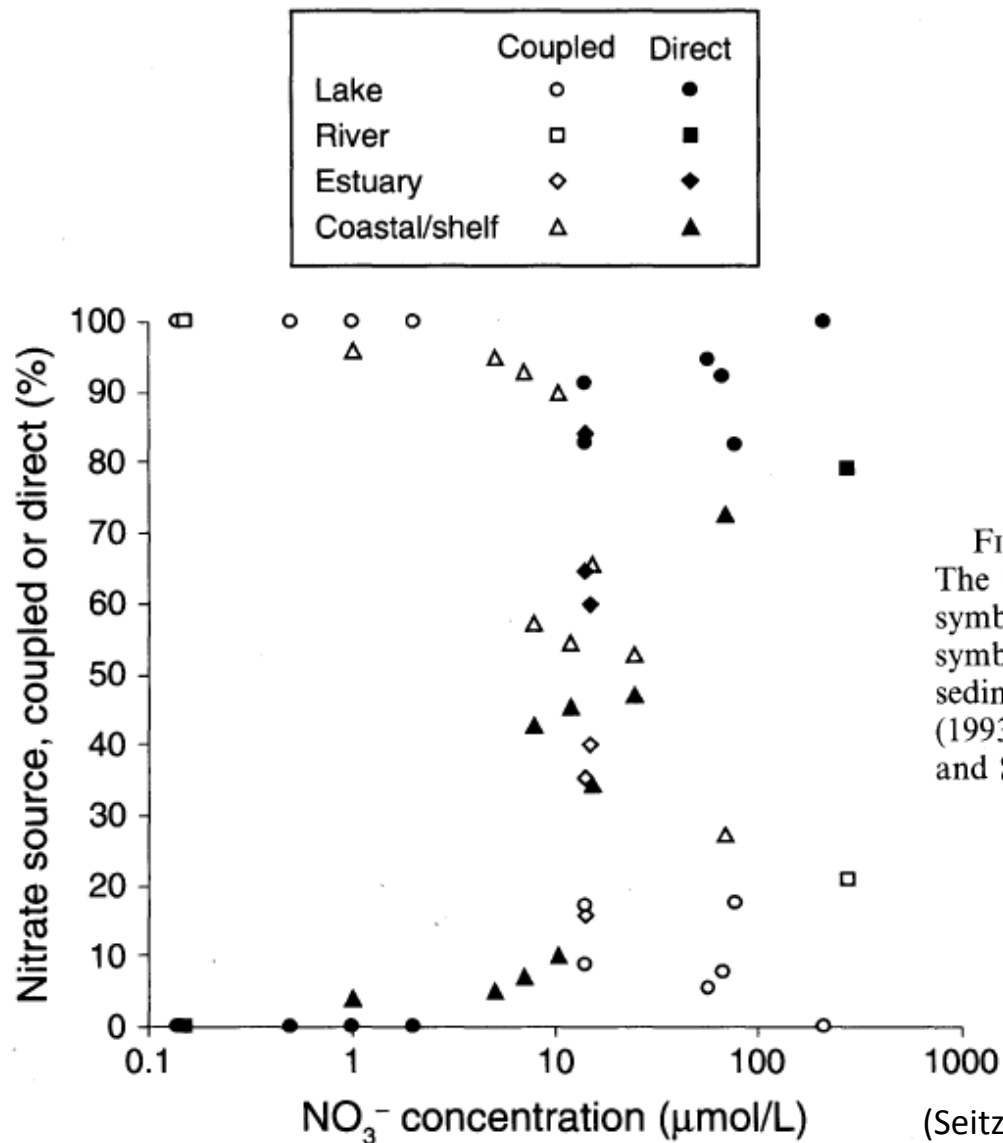


FIG. 3. Source of nitrate for denitrification in sediments. The percentage of nitrate from overlying water (direct, solid symbols) and from coupled nitrification/denitrification (open symbols) from lake, river, estuary, coastal, and continental shelf sediments is shown. Data sources: Devol and Christensen (1993), Rysgaard et al. (1995), Laursen and Seitzinger (2001), and Steingruber et al. (2001).

# Desnitrificación

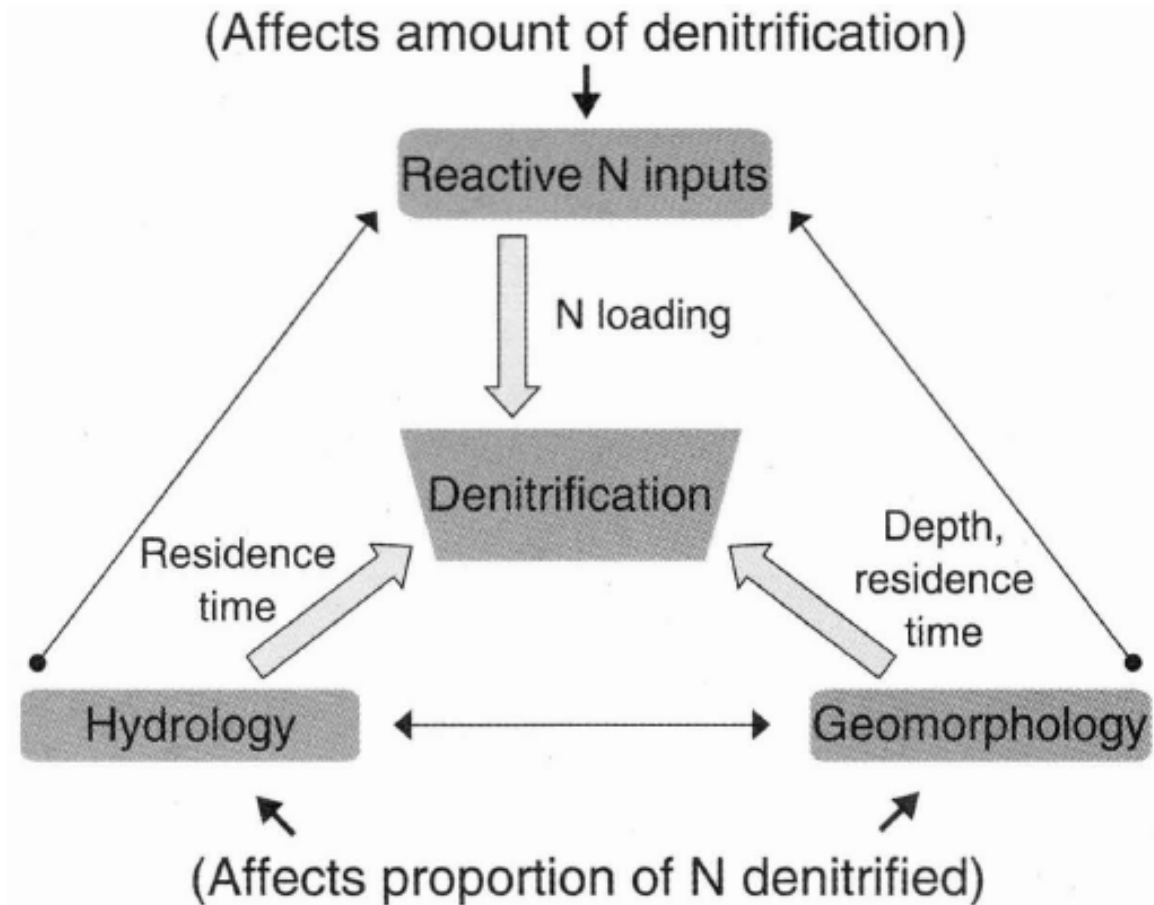
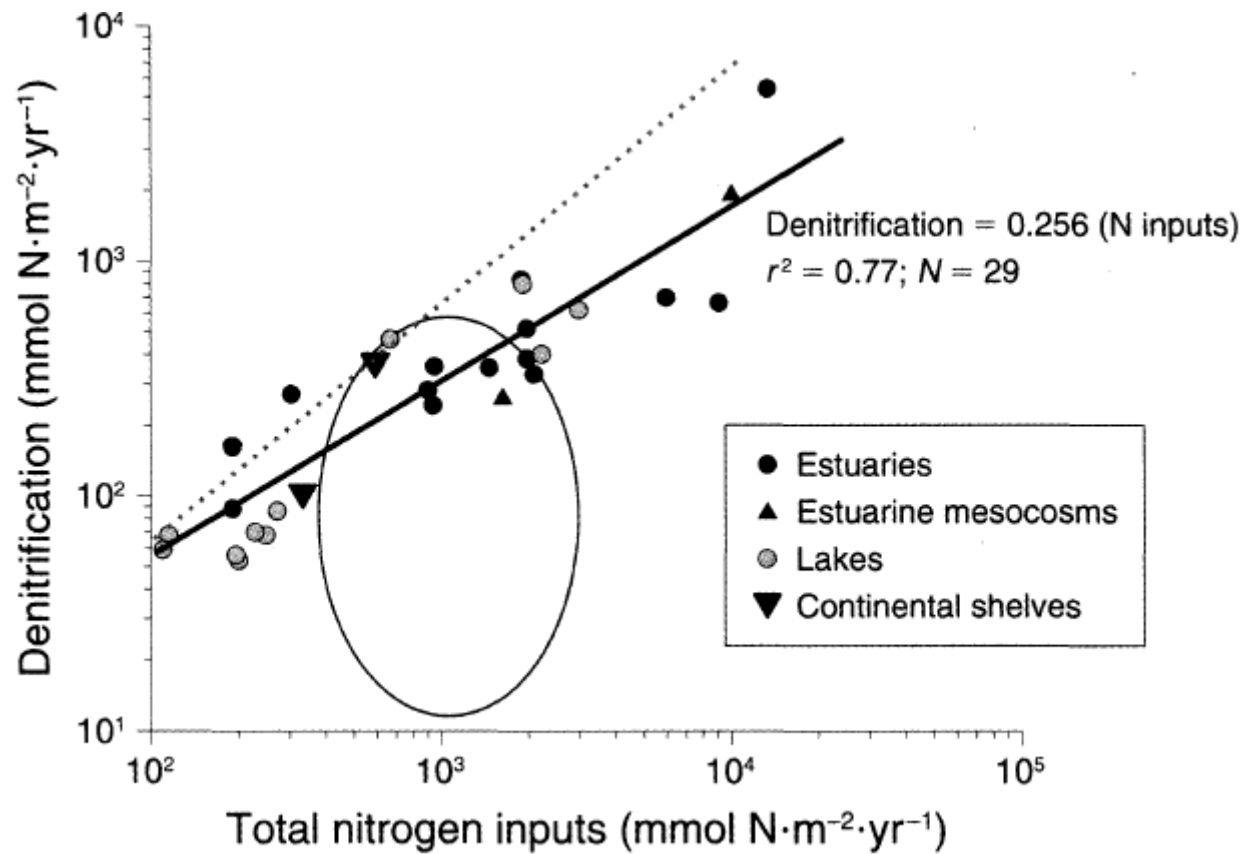


FIG. 4. Schematic of the interaction of hydrology, geomorphology, and N loading on denitrification.

# Desnitrificación

## Desnitrificación y entradas de N



# Desnitrificación

## Identificación por fraccionamiento isotópico

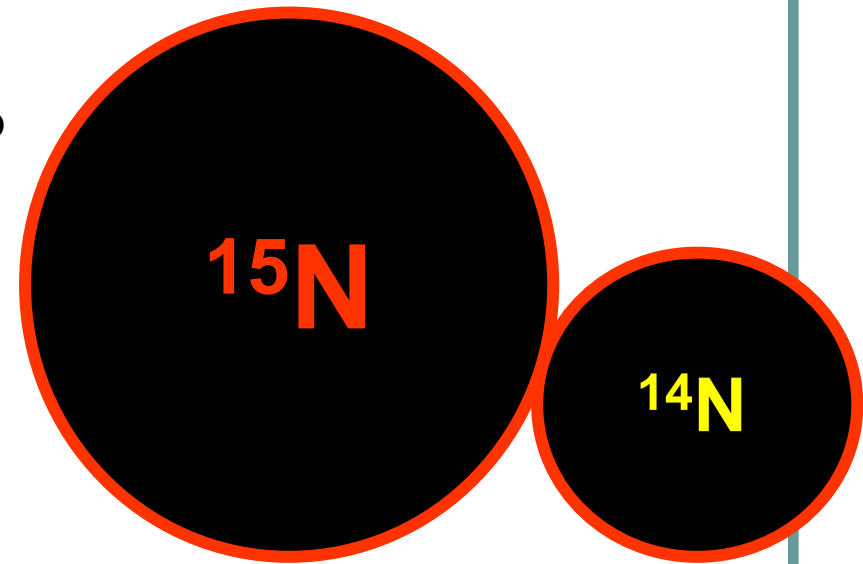
La reacción de desnitrificación muestra un fraccionamiento en la composición isotópica ( $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ ): se prefiere el isótopo ligero en la reacción mientras que el pesado se concentra en el sustrato.

$\delta^{15}\text{N}$  de  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  y  $\text{N}_2$

$$\delta^{15}\text{N} = \left[ \left( \frac{R_{\text{SAMPLE}}}{R_{\text{STANDARD}}} \right) - 1 \right] \times 1,000$$

$R_{\text{sample}}$  is the  $^{15}\text{N}:^{14}\text{N}$  ratio in the sample

$R_{\text{standard}}$  is the  $^{15}\text{N}:^{14}\text{N}$  ratio in atmospheric  $\text{N}_2$  ( $R_{\text{standard}} = 0.0036765$ )

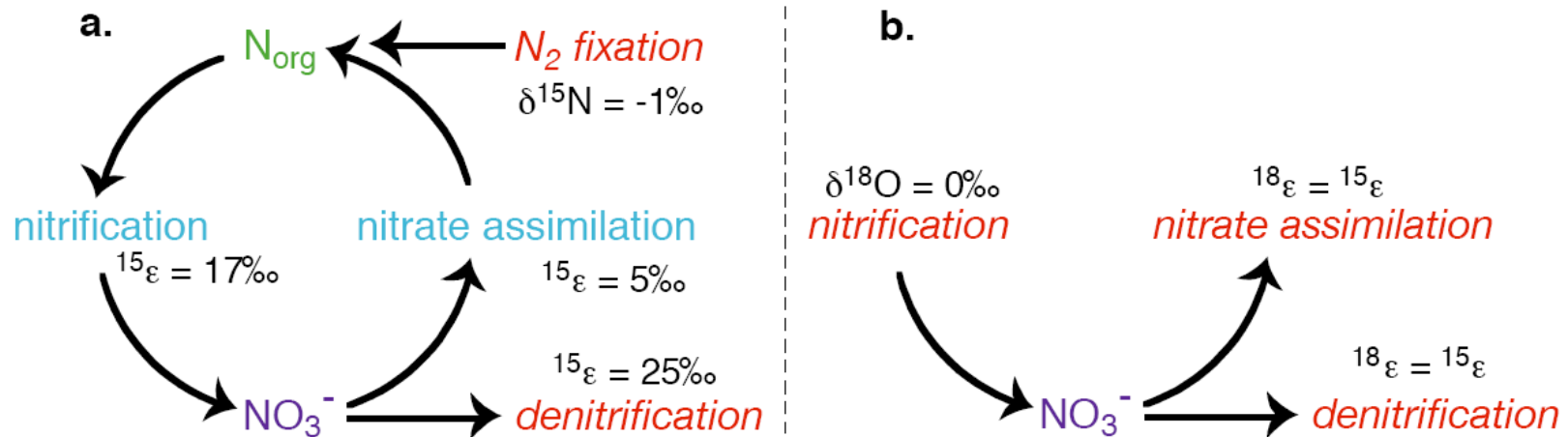


# Desnitrificación

## Identificación por fraccionamiento isotópico

### Trazador biogeoquímico:

Combinando  $\delta^{15}\text{N}$  con  $\delta^{18}\text{O}$  en el  $\text{NO}_3^-$  es posible identificar las principales vías de transformación y las tasas (aunque no siempre es válido)



Fracción molar isotópica

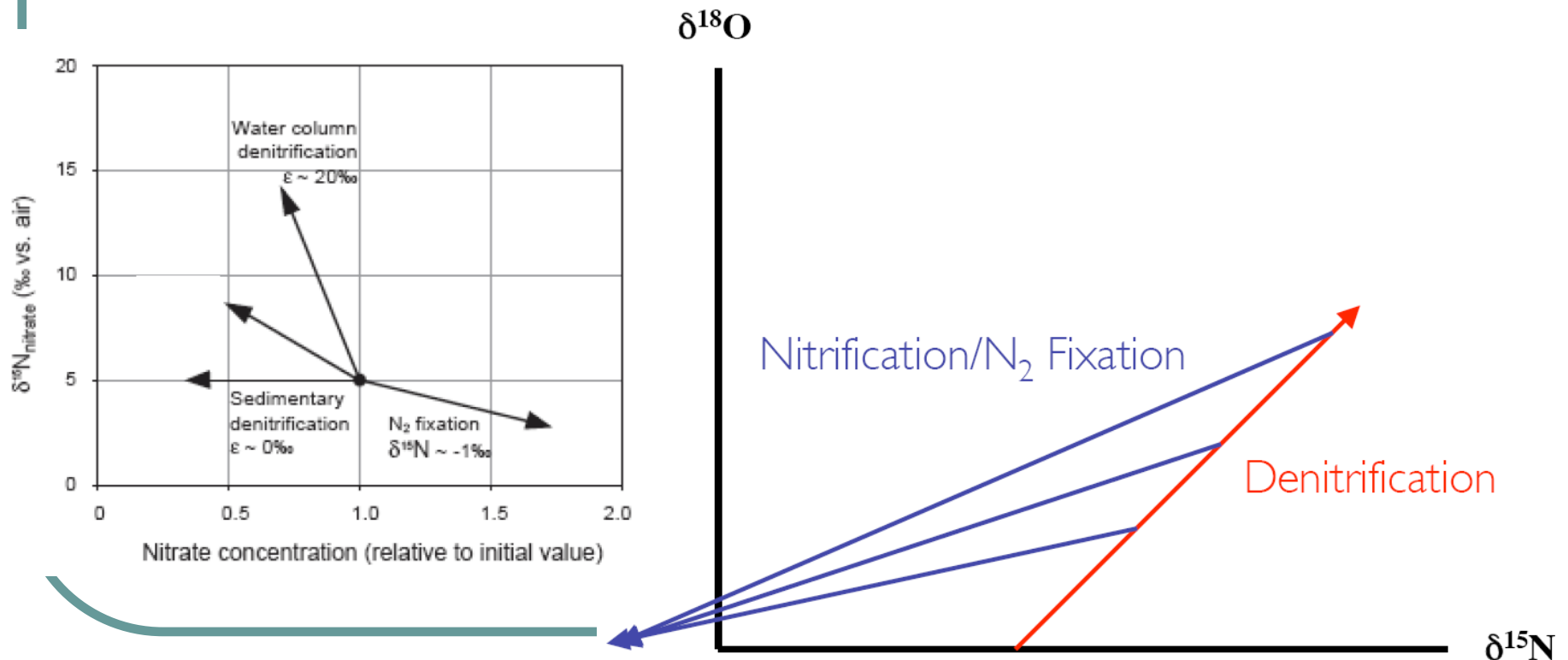
$$\epsilon = \frac{^{15}\text{N}}{^{15}\text{N} + ^{14}\text{N}} = \frac{\left(\frac{\delta^{15}\text{N}}{1,000} + 1\right) \times 0.0036765}{1 + \left[\left(\frac{\delta^{15}\text{N}}{1,000} + 1\right) \times 0.0036765\right]}$$

# Desnitrificación

## Identificación por fraccionamiento isotópico

### Trazador biogeoquímico:

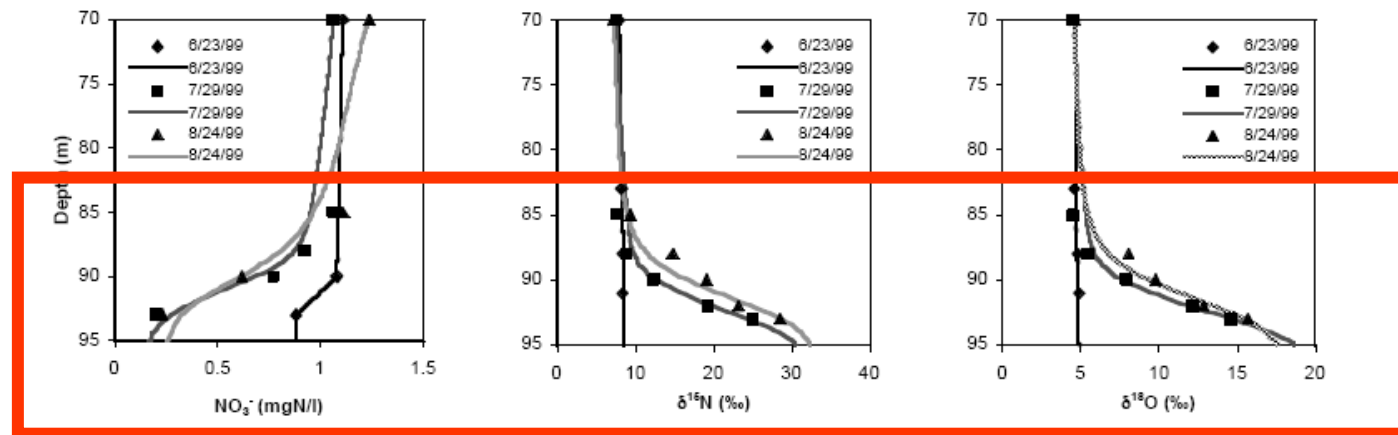
Combinando  $\delta^{15}\text{N}$  con  $\delta^{18}\text{O}$  en el  $\text{NO}_3^-$  es posible identificar las principales vías de transformación y las tasas (aunque no siempre es válido)



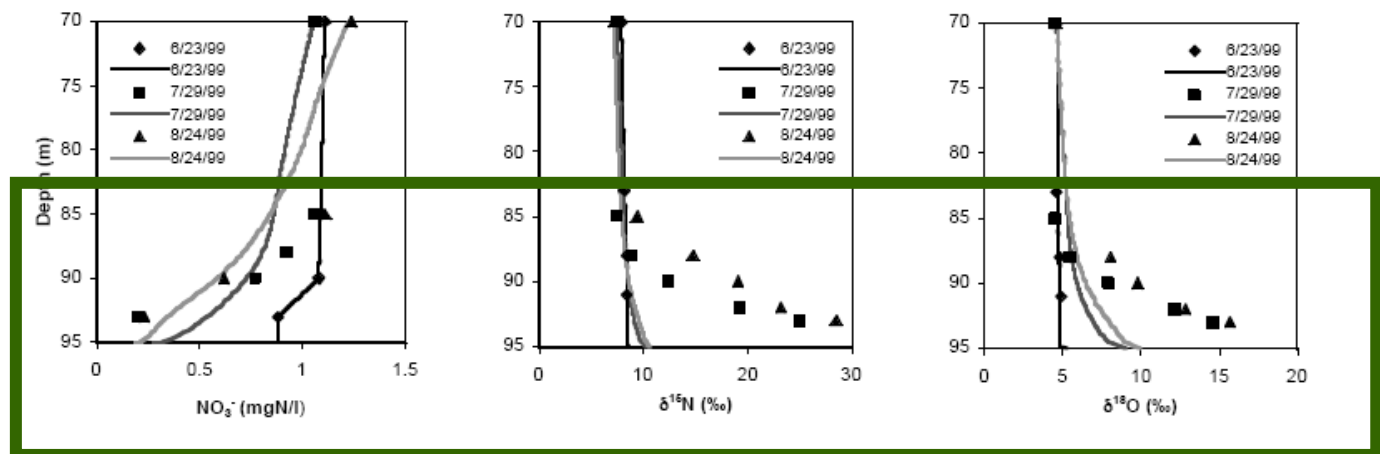
# Desnitrificación

## Denitrification in a eutrophic lake

Water column denitrification:



Benthic denitrification only:



- $\epsilon$  variable?
- $\epsilon_{18}/\epsilon_{15} \approx 0.5$



**Otras transformaciones  
del N a bajas concentraciones  
de oxígeno**

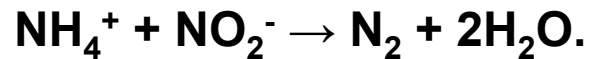
# DNRA

- 1) Reducción directa de nitrato a amonio: DNRA (reducción desasimiladora de nitrato a amonio). Es realizada también por organismos con el gen nrf.
- 2) El amonio es una forma más disponible biológicamente y menos móvil pero también más dañino que el nitrato en el ambiente.
- 3) Una vía del DNRA es realizada por quimiolitautótrofos que acoplan la reducción del nitrato con la oxidación de formas reducidas de azufre ( $H_2S$ ). **Se ha visto que a altas concentraciones de  $S^{2-}$  se inhibe la desnitrificación y se favorece la DNRA**
- 4) Otra vía del DNRA usa la fermentación para acoplar el flujo de electrones de la materia orgánica a la reducción de nitrato. **Este proceso se piensa que está favorecido cuando la concentración de nitrato es baja y la cantidad de carbono orgánico alta.**

¡Mucha incertidumbre aún sobre la dinámica del proceso!

# ANAMMOX

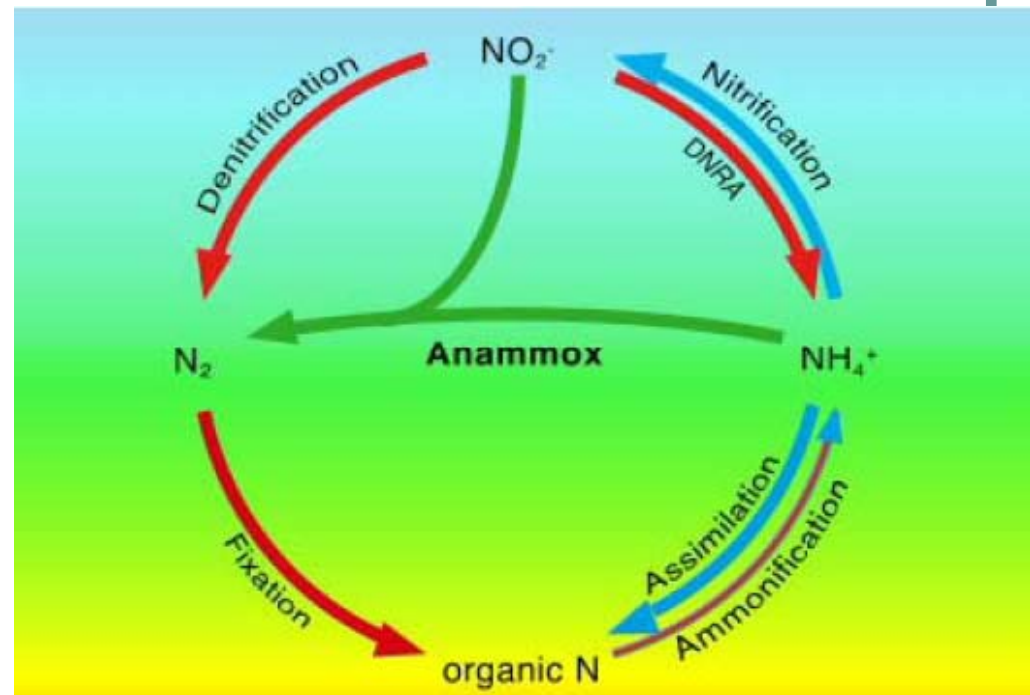
- 1) **Oxidación anaerobica del amonio:** En el proceso, nitrito y amonio se convierten en N<sub>2</sub> (gas).



- 2) **Las bacterias que realizan el proceso ANAMMOX pertenecen al orden Planctomycetes y corresponden a los géneros Brocadia, Kuenenia, Jettenia, Anammoxoglobus (todos de agua dulce), y Scalindua (marinos).**
- 3) **Mn (IV y II) como catalizador a pH=7 termodinámicamente estable**
- 4) **Controversia: Denitrification vs anammox como vía principal de pérdida de N<sub>2</sub> en aguas con oxígeno agotado**

# ANAMMOX

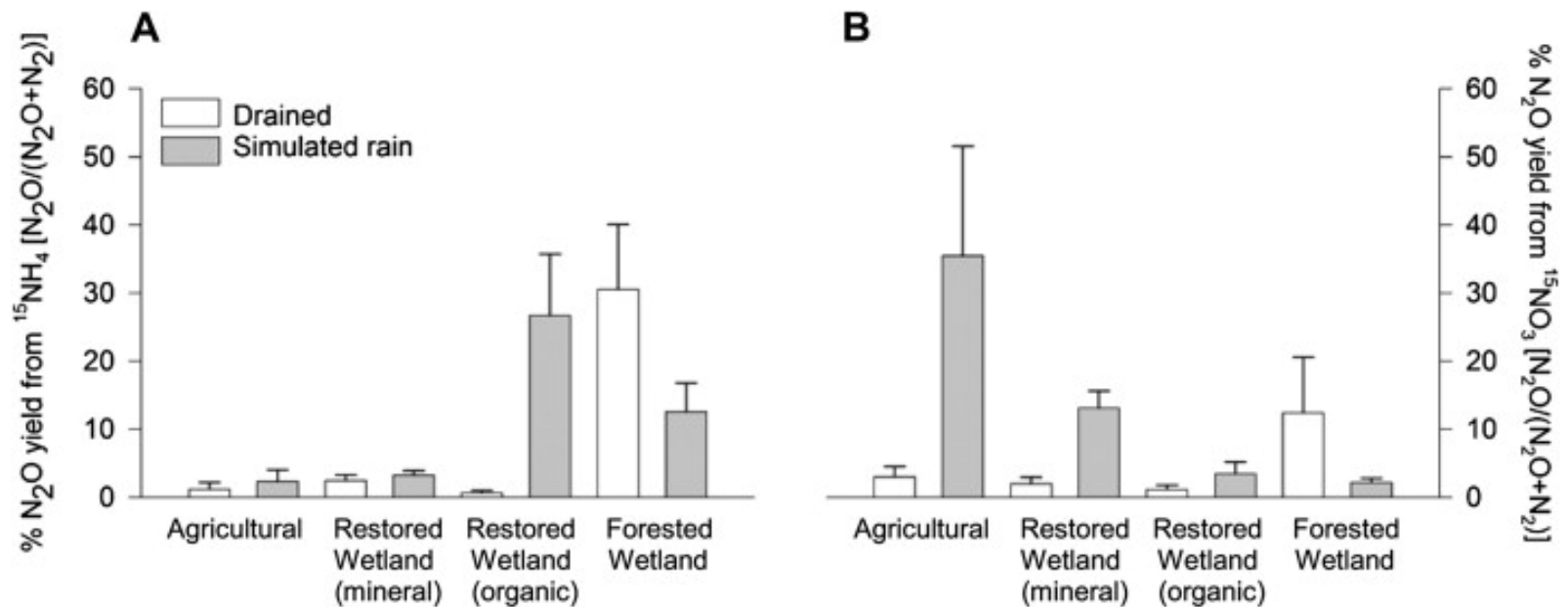
- 1) Difícil de separar de desnitrificación usando fraccionamiento isotópico
- 2) Usando la expresión de los genes se ha conseguido ver su tasa comparada con la desnitrificación tanto en ambiente marino como en lagos templados
- 3) El dominio de uno u otro proceso parece controlado por la abundancia de las bacterias encargadas de cada transformación (estacional?)



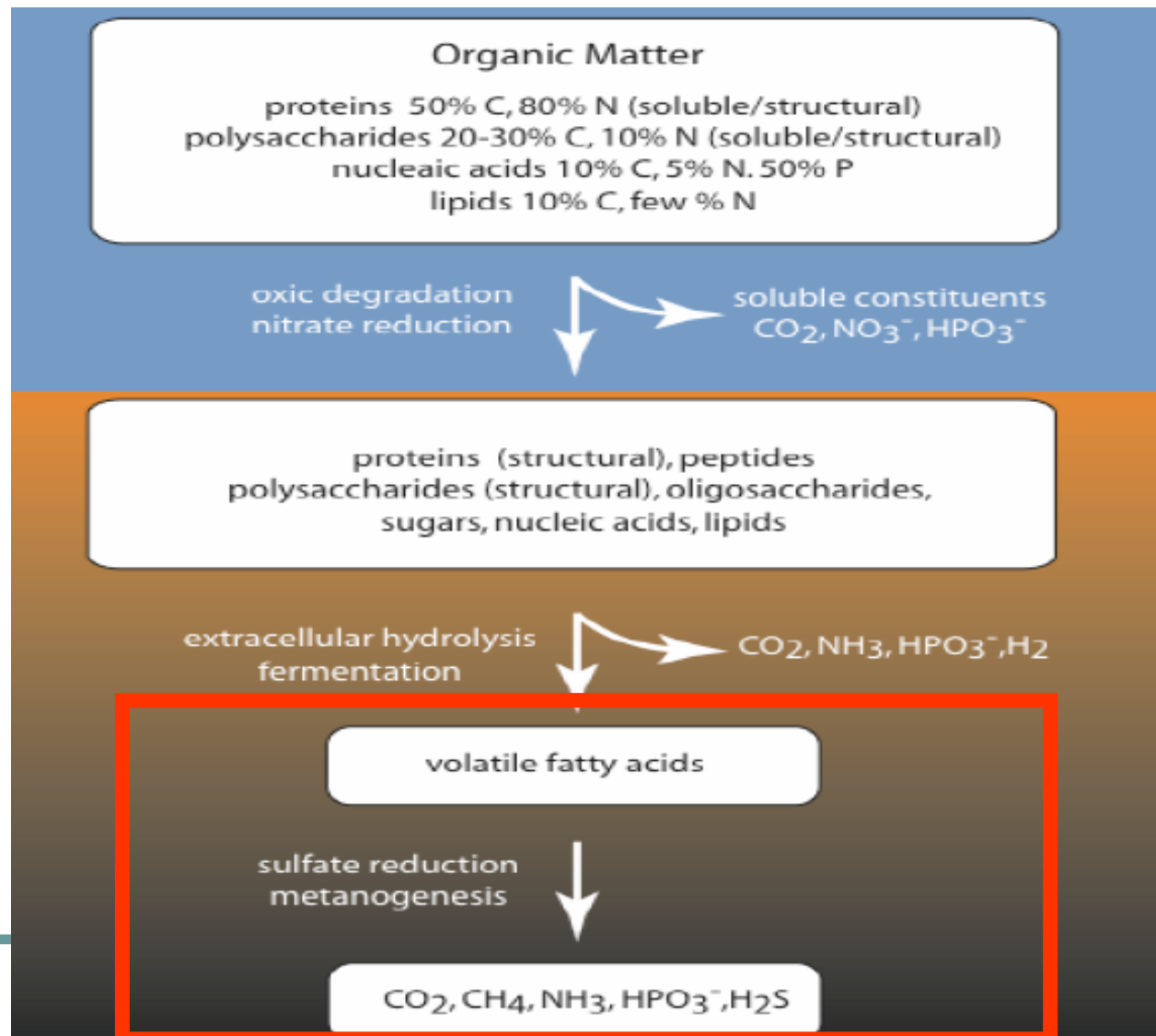
# Desnitrificación

## Identificación por fraccionamiento isotópico mediante sustratos enriquecidos

Emisión de  $N_2O$  en humedales desde  $NH_4$  y  $NO_3$  usando  $\delta^{15}N$

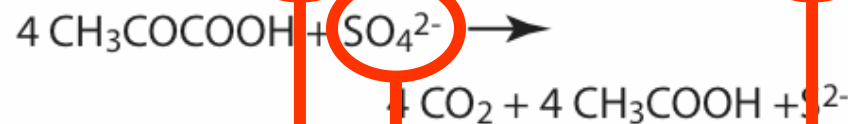


# Reducción de sulfatos



# Reducción de sulfatos

Sulfate reduction



1. Es una reducción desasimiladora en sustratos anaeróbicos similar a la desnitrificación
2.  $\text{SO}_4^{2-}$  actúa como un receptor de  $e^-$  alternativo durante la oxidación de la materia orgánica
3. Bacterias reductoras de sulfato: *Desulfovibrio* y *Desulfotomaculum*
4. Principal fuente biogénica de  $\text{H}_2\text{S}$  a la atmósfera hasta industrialización

# Reducción de sulfatos



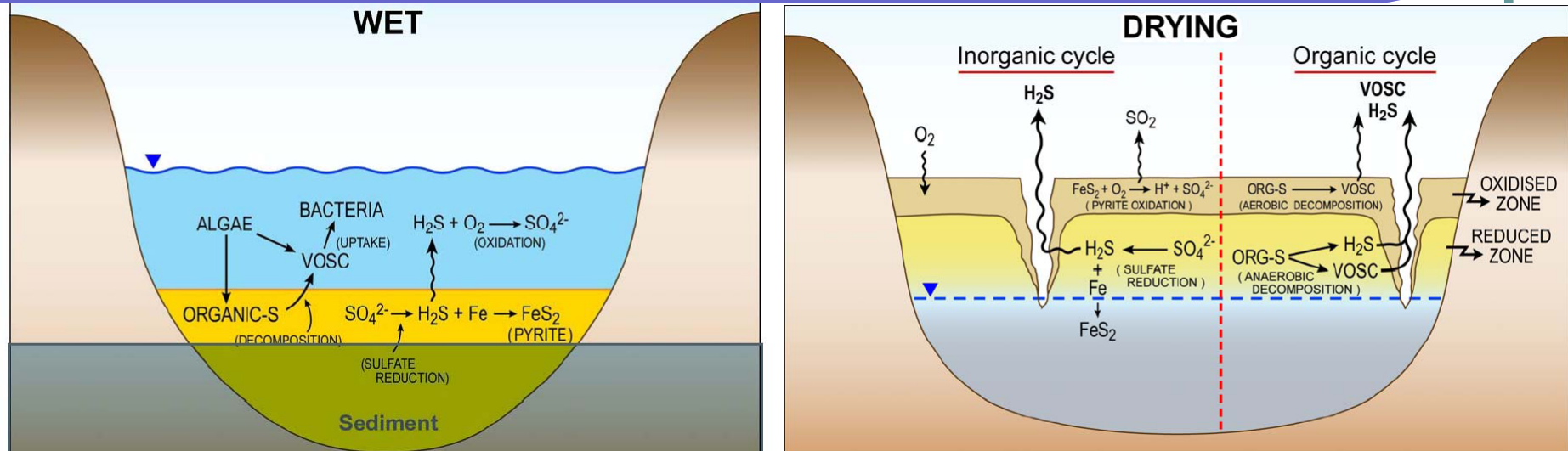
- 5. Liberación de H<sub>2</sub>S a la atmósfera desde el suelo <<< tasa de reducción de sulfatos → H<sub>2</sub>S reacciona con otros constituyentes del suelo (e.g. Fe<sup>2+</sup>):**



- 6. Liberación de H<sub>2</sub>S limitada por contenido Fe**  
**7. Sulfuros de Fe => trampa efectiva para H<sub>2</sub>S**



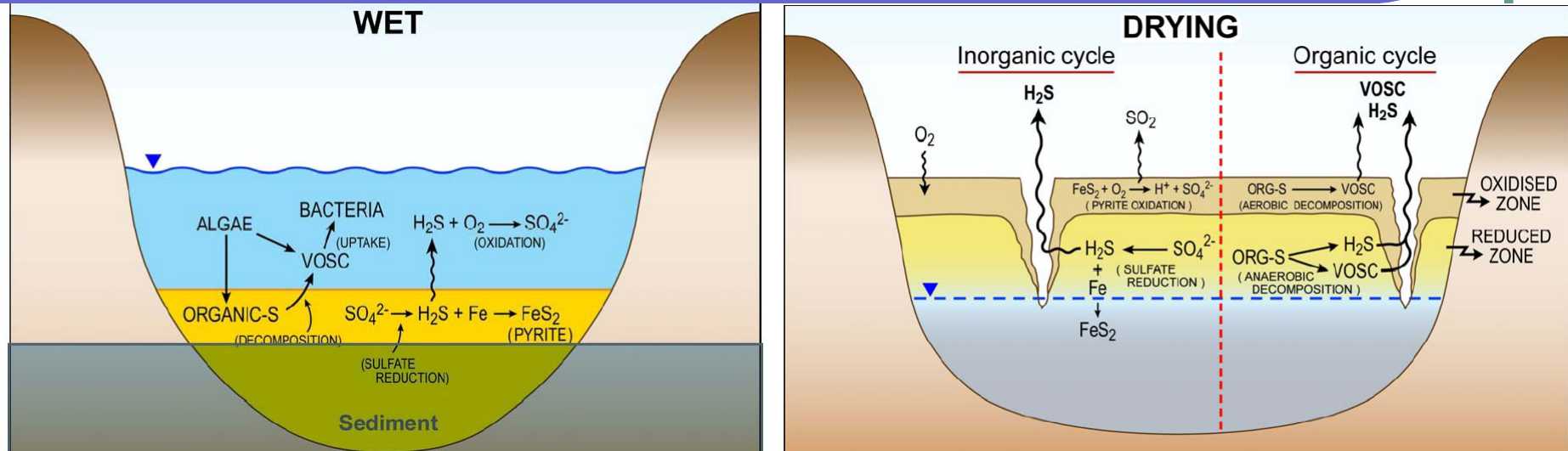
# Reducción de sulfatos



- 8. Cuando baja el nivel de agua:**
- Reoxidación de FeS y FeS<sub>2</sub> (bacterias especializadas)
  - Liberación de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> y difusión hacia zona de reducción de sulfatos
  - Vuelta a empezar...

**RECICLADO DE AZUFRE**

# Reducción de sulfatos



## 9. Otras formas de inmovilización del sulfhídrico:

-Reacción con mat. Org. → Asociación C-S

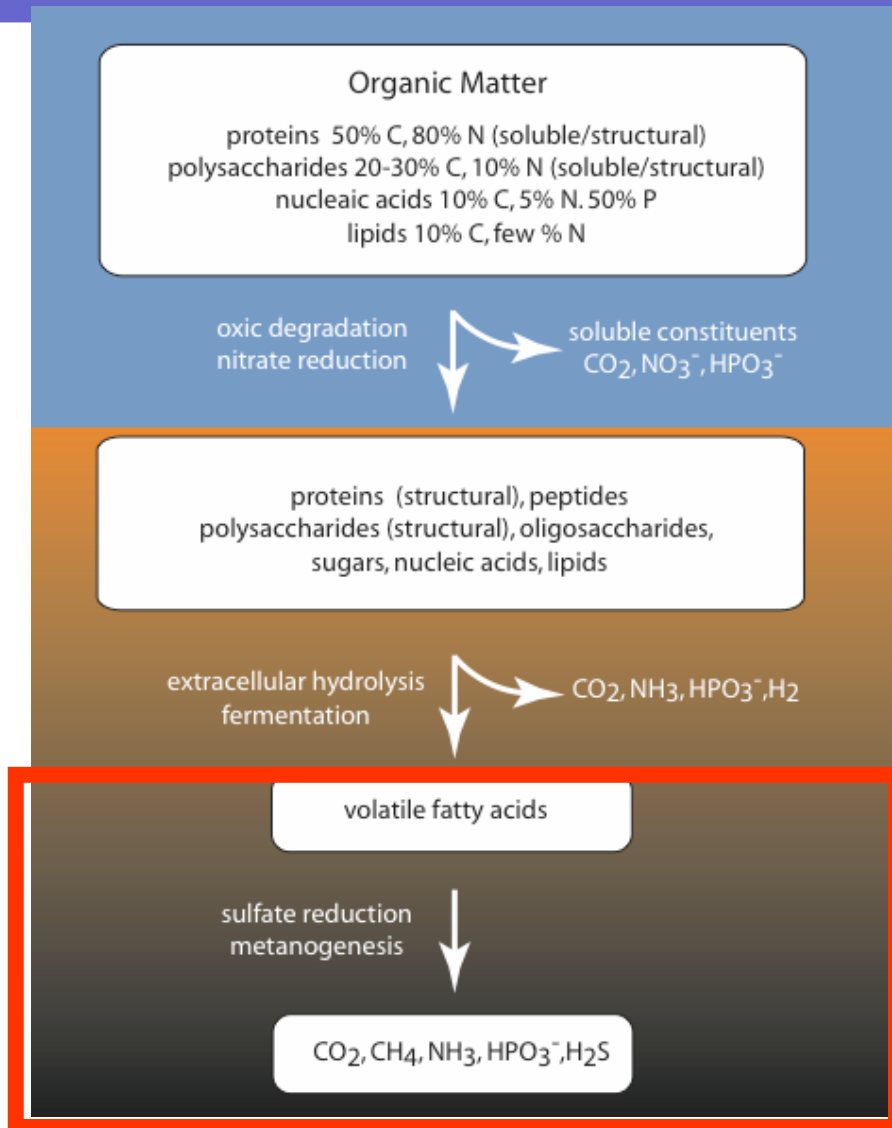
a) En restos de plantas

b) Asociaciones  $H_2S$  + Mat. Orgánica

c) Inmovilización microbiana de  $SO_4^{2-}$

**Forma más común de acumulación en humedales**

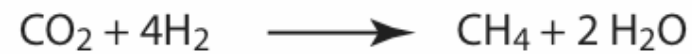
# Metanogénesis



**Zona de reducción de sulfatos  
solapada con  
Zona de metanogénesis**

# Metanogénesis

## *Methanogenesis*



Reacción	$E_h$ (V)	$\Delta G$ (kcal mol <sup>-1</sup> /e <sup>-</sup> )*
Reducción de $\text{SO}_4^{2-}$ a $\text{H}_2\text{S}$	-0.221	-5.9
Reducción de $\text{CO}_2$ a $\text{CH}_4$	-0.244	-5.6

Reducción de CO<sub>2</sub> – pendiente ≈ 1, todo H procedente del agua

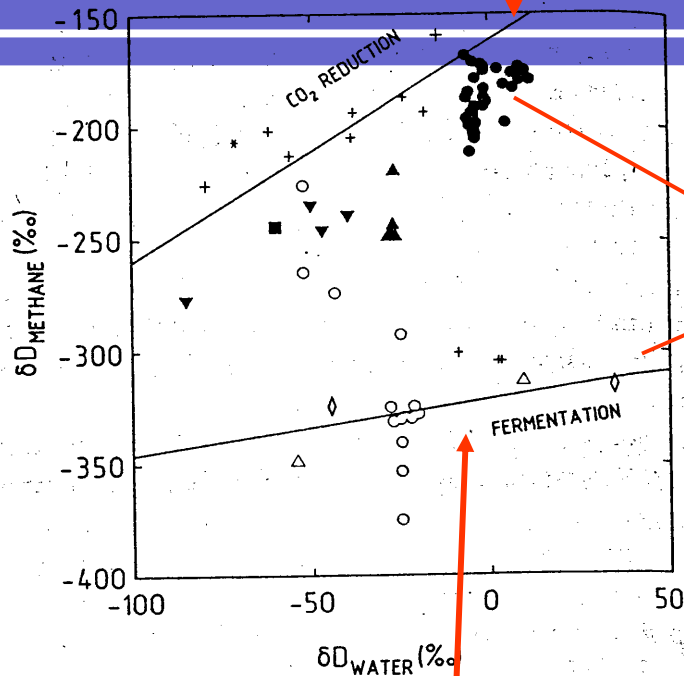


FIG. 9. Cross plot of methane and formation water  $\delta D$  coexisting pairs delineating the regions of freshwater and marine sediments. The lines describing methanogenesis by CO<sub>2</sub> reduction (Eqn. 6) and acetate fermentation (Eqn. 7) are shown.

Fermentación – Pendiente inferior, 1 de 4 H del agua

$$\alpha_D = \frac{\delta D_{H_2O} + 10^3}{\delta D_{CH_4} + 10^3}$$

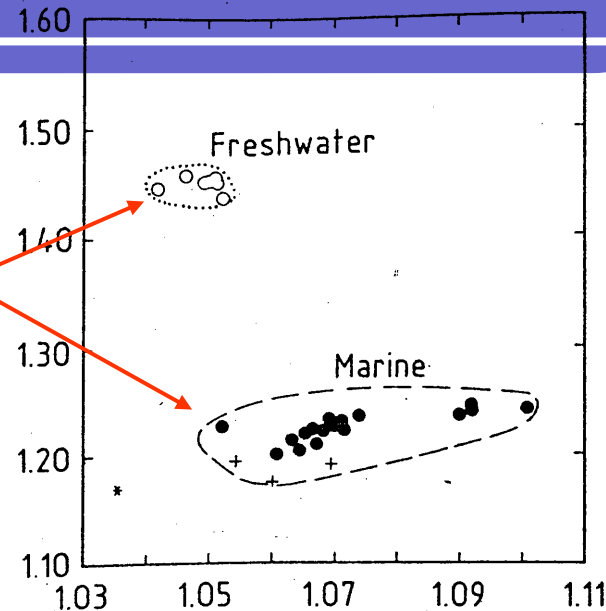


FIG. 10. Combination of carbon and hydrogen isotope fractionations ( $\alpha_C$  and  $\alpha_D$ ) for methane, carbon dioxide and formation water. The regions of CO<sub>2</sub> reduction and acetate fermentation are clearly differentiated using the coexisting CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> and H<sub>2</sub>O-CH<sub>4</sub> pairs.

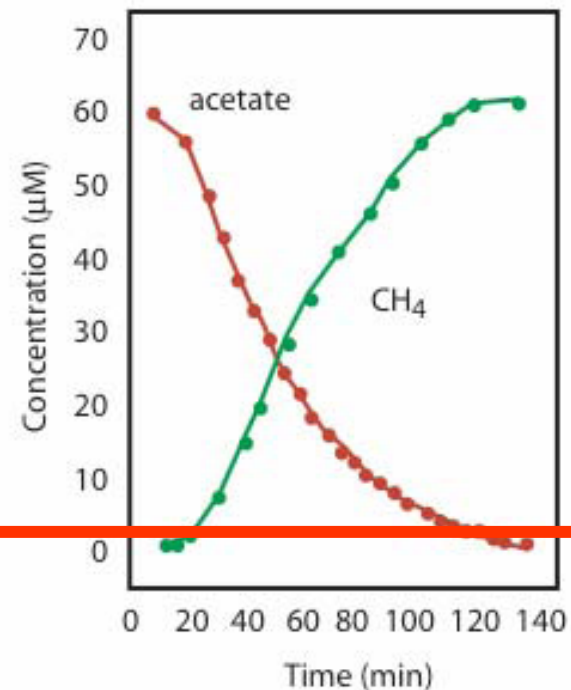
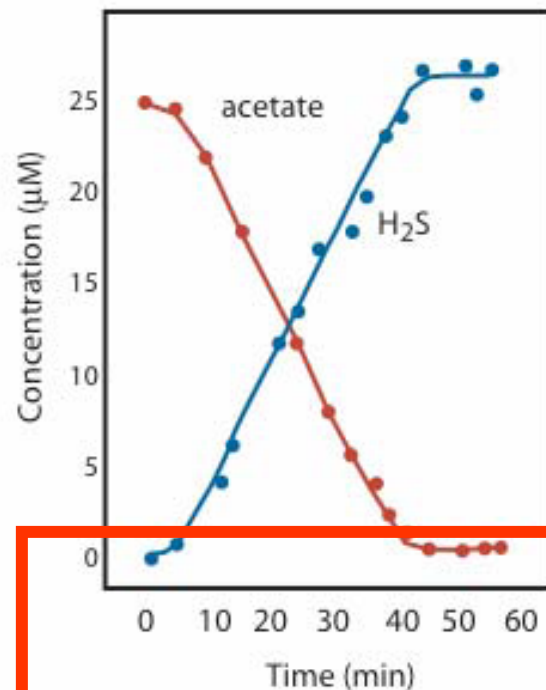
$$\alpha_C = \frac{\delta^{13}CO_2 + 10^3}{\delta^{13}CH_4 + 10^3}$$

- En aguas continentales dominada por fermentación de acetato
- En aguas marinas (libres de sulfato) dominada por reducción de CO<sub>2</sub>

# Metanogénesis

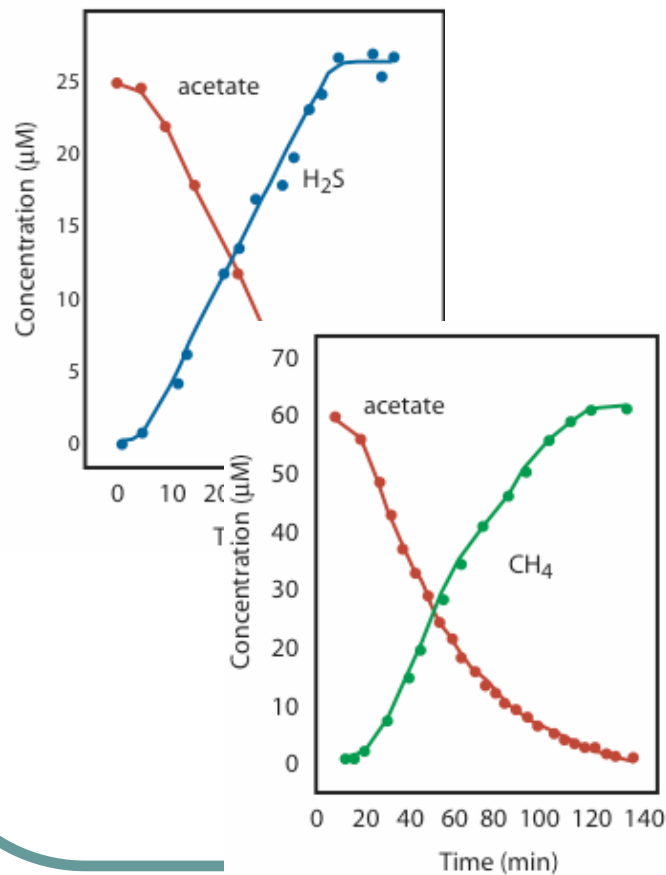
**“Competencia “**

Consumption of acetate by sulfate reducing and methanogenic bacteria

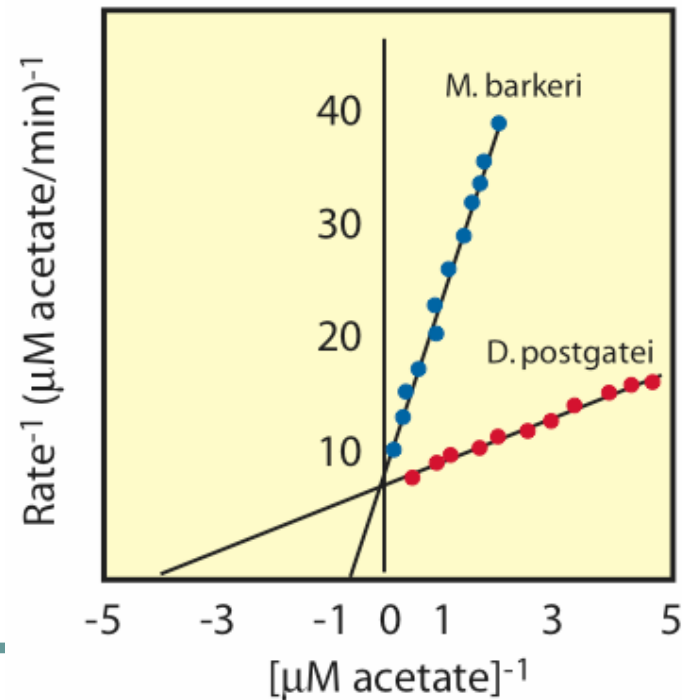


# Metanogénesis

“Competencia “



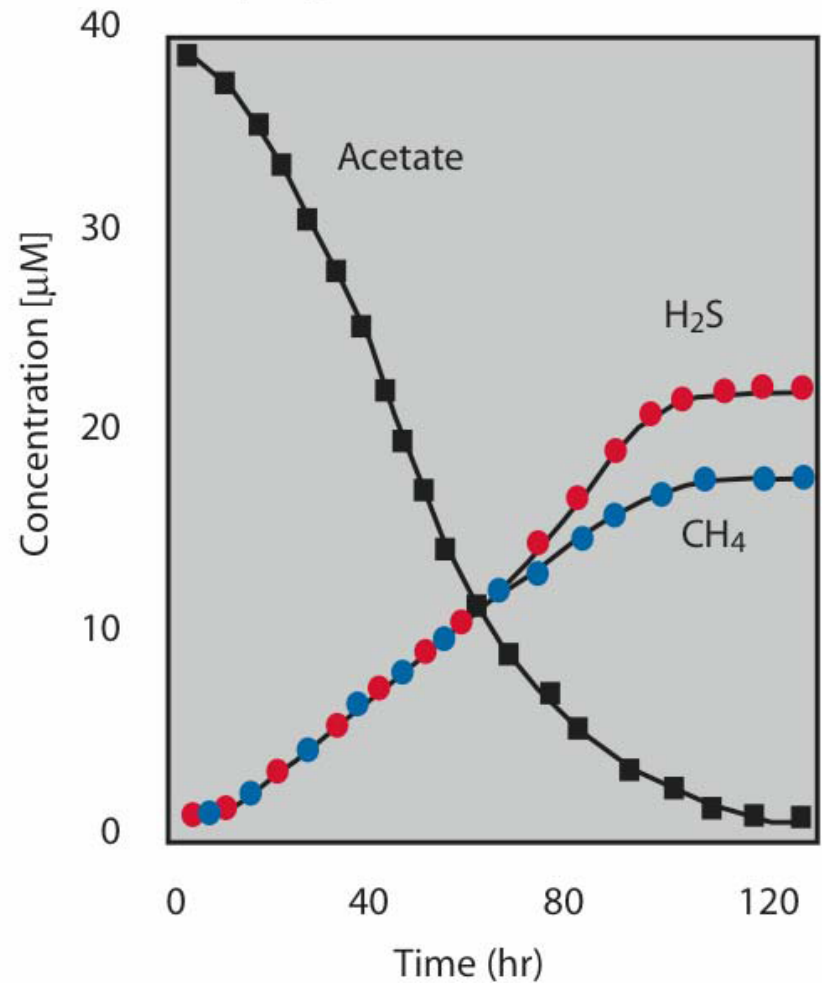
Double reciprocal plot  
of rate vs Acetate concentration



# Metanogénesis

## “Competencia”

Competition for acetate between *Desulfobacter postgatei* and *Methanosarcina bakerii*





# Metanogénesis

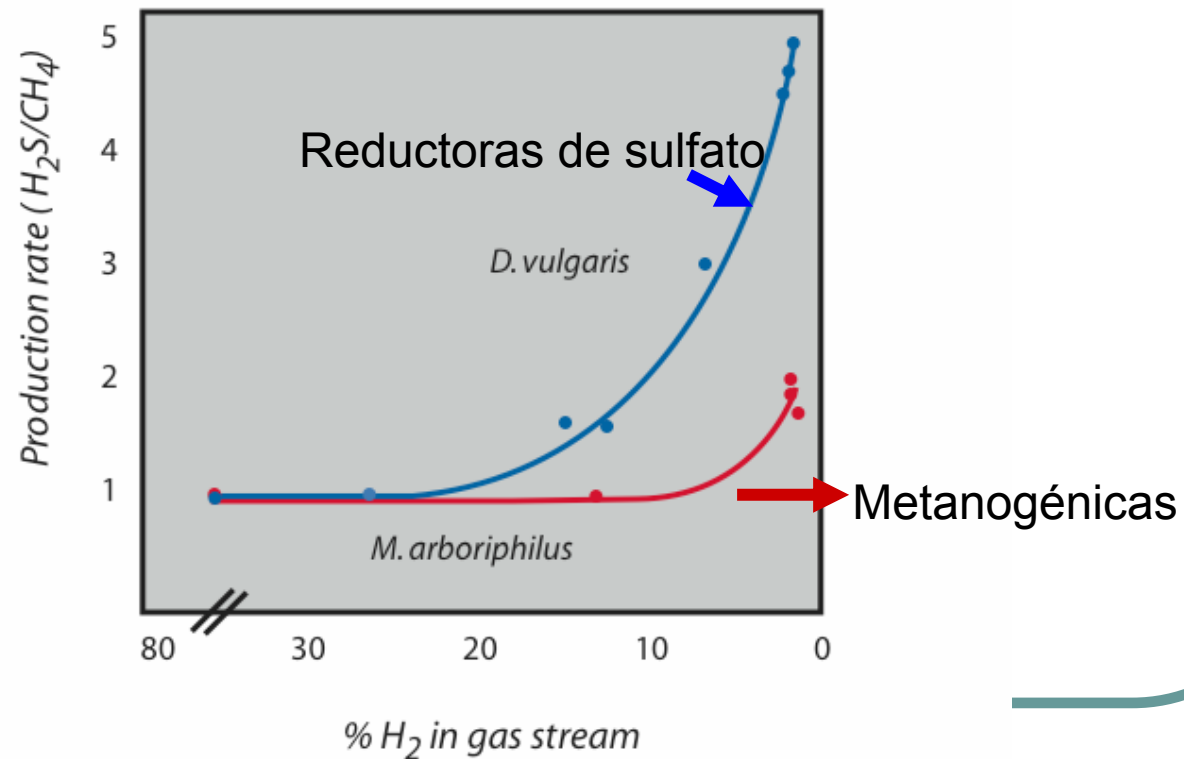
**“Competencia “**

**Bacterias reductoras de sulfato son competidoras más efectivas por los mismos compuestos (acetato) que las metanogénicas**

# Metanogénesis

## “Competencia”

Competition for hydrogen between sulfate reducing and methanogenic bacteria



# Metanogénesis

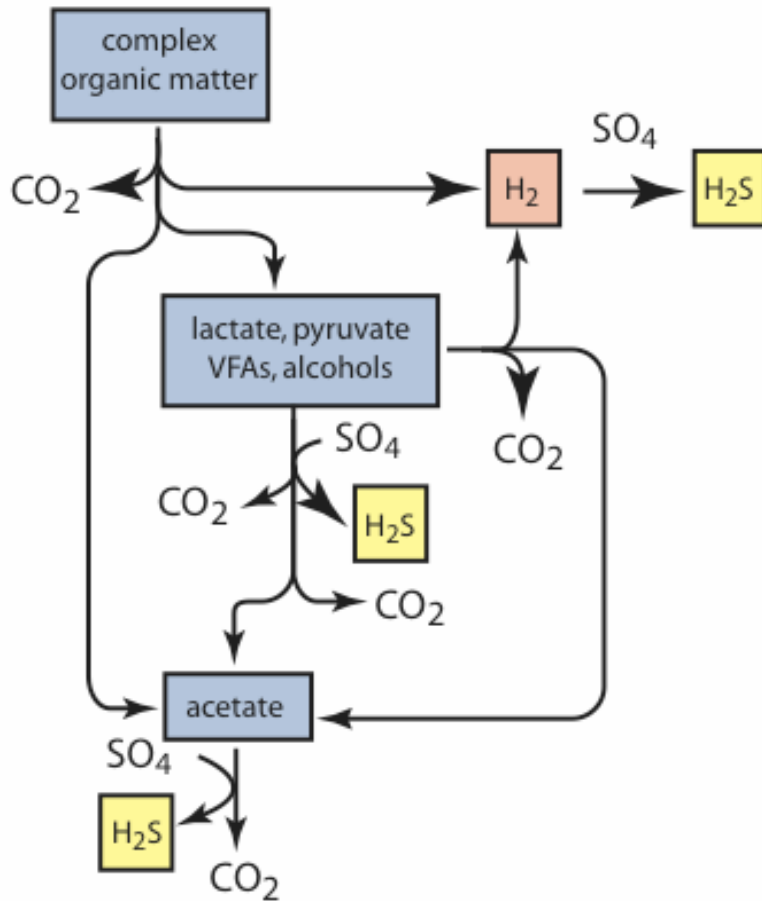
**“Competencia”**

**Bacterias reductoras de sulfato son competidoras más eficientes en el uso de H<sub>2</sub> como dador de e<sup>-</sup> que las metanogénicas que participan en la reducción de CO<sub>2</sub>**

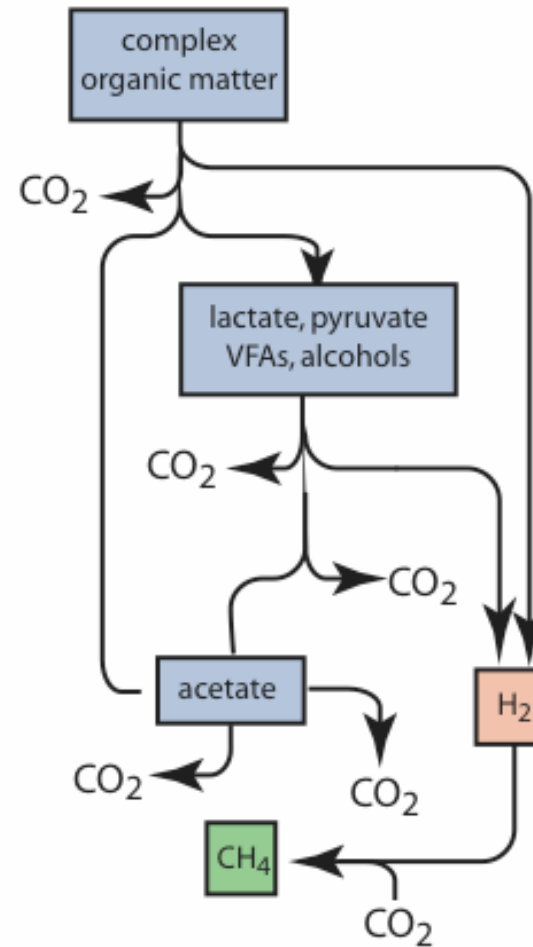


# Metanogénesis

Sulfate Present



Sulfate Absent



# Metanogénesis

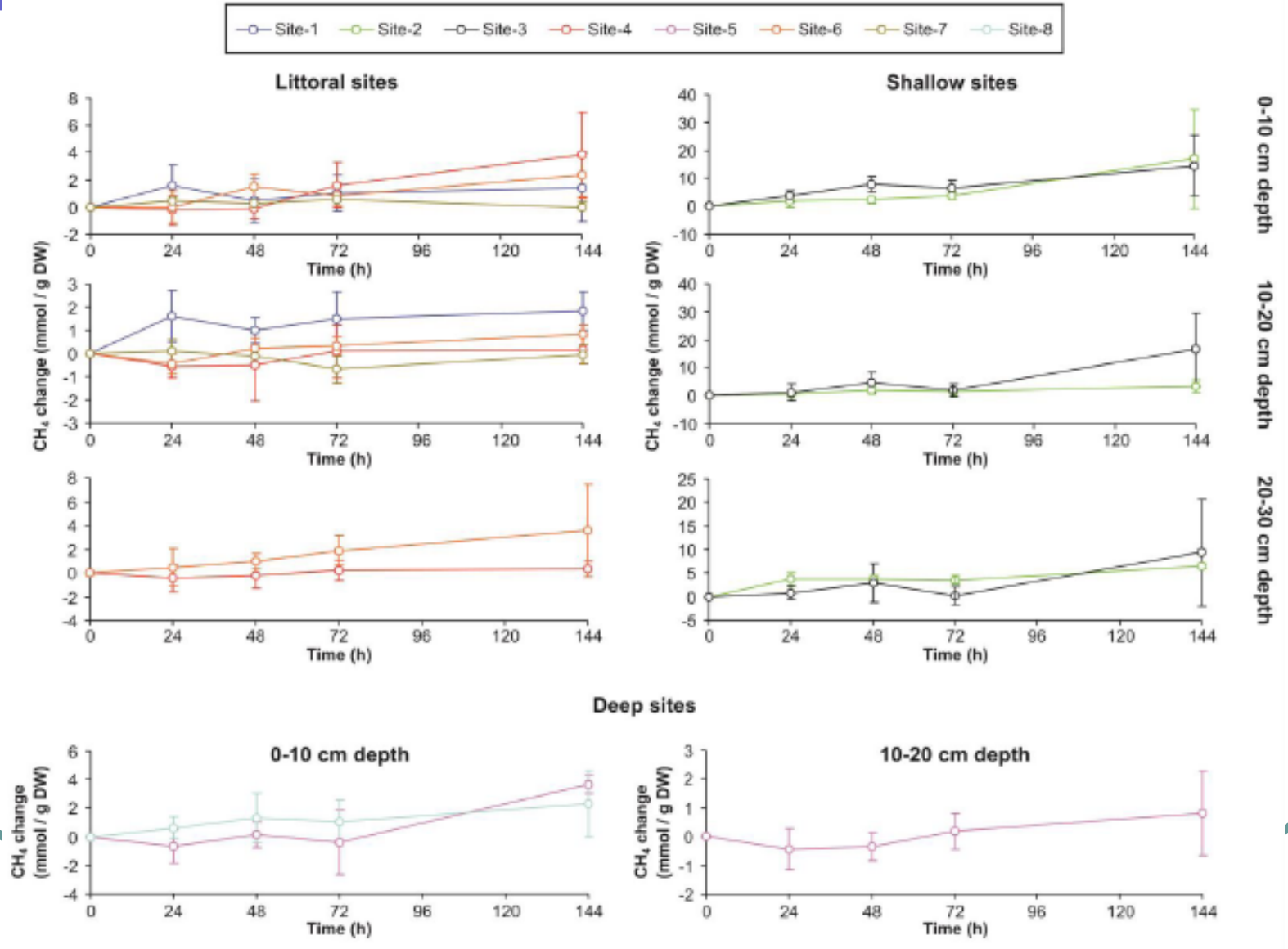
**“Competencia “**

**No hay solapamiento entre metanogénesis y  
reducción de sulfatos:**

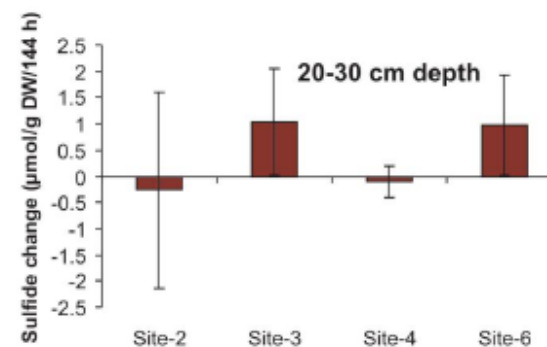
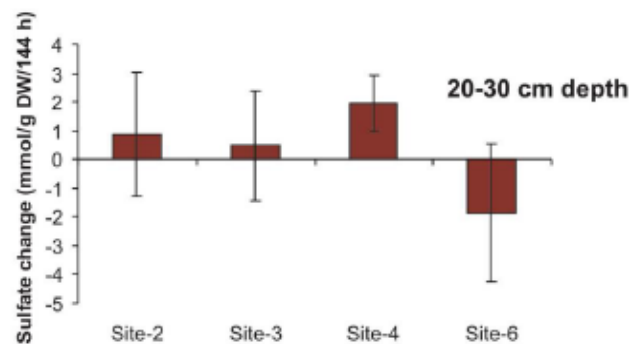
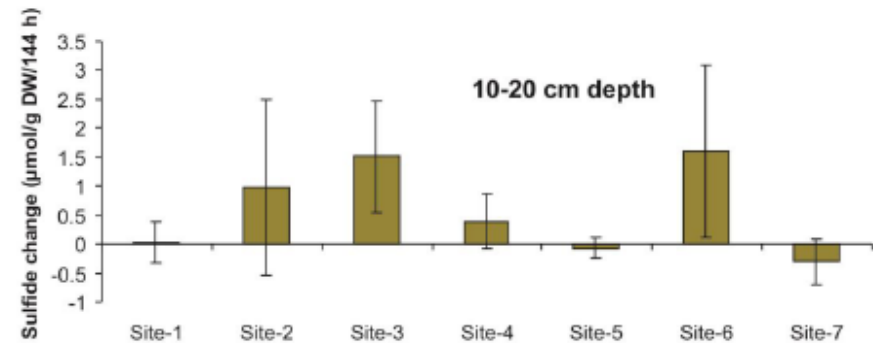
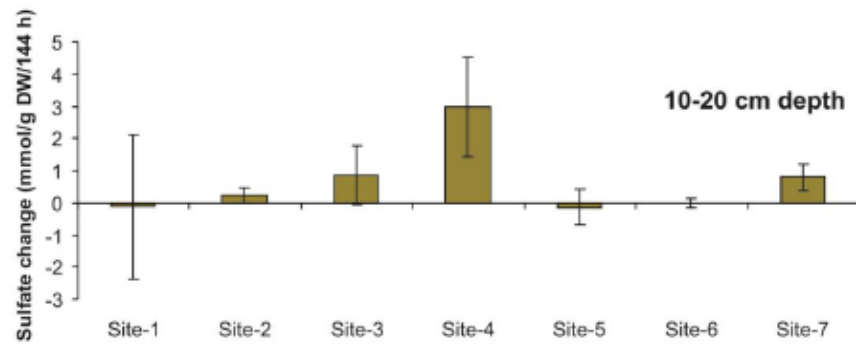
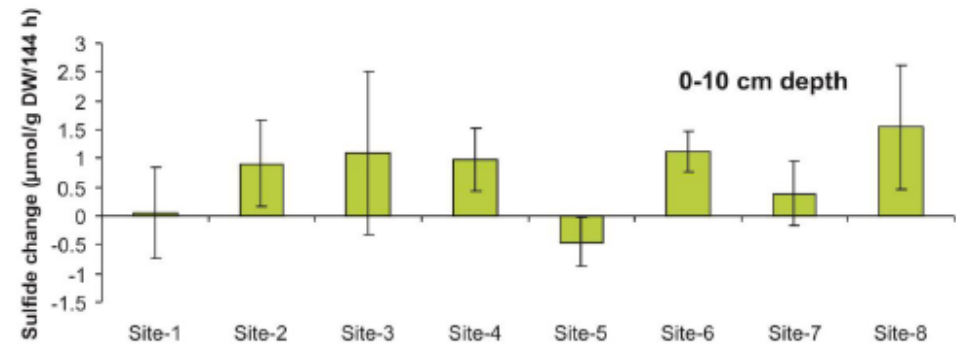
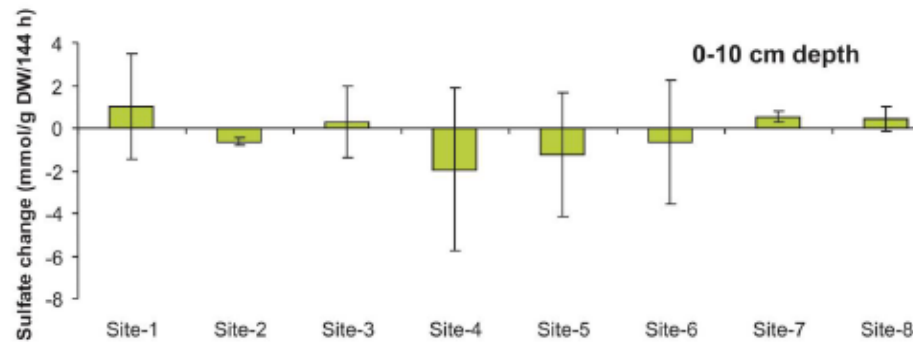
**Metanogénesis empieza cuando sulfatos son  
agotados en el medio**

**Presencia de sulfatos en el sustrato inhibe  
metanogénesis**

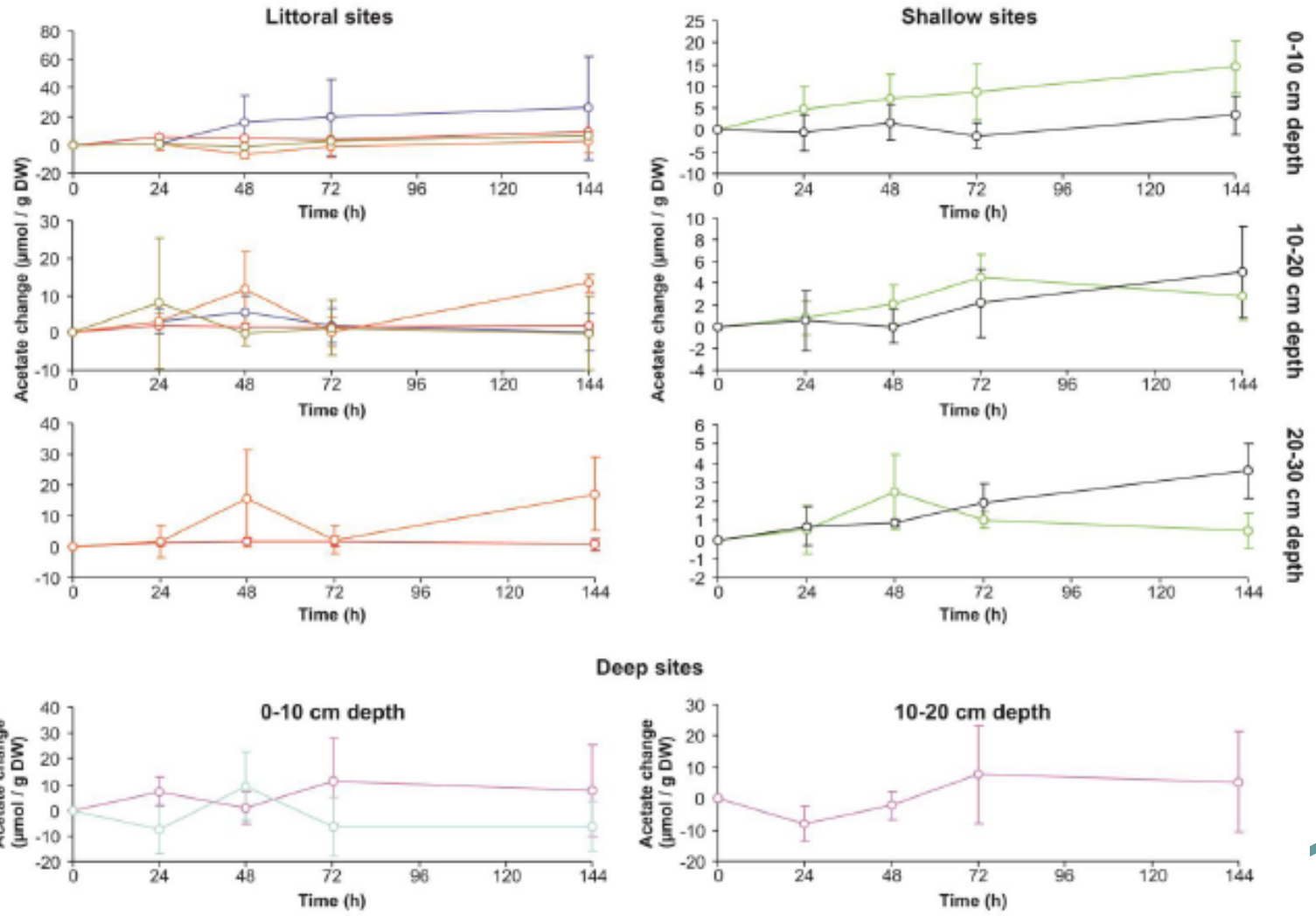
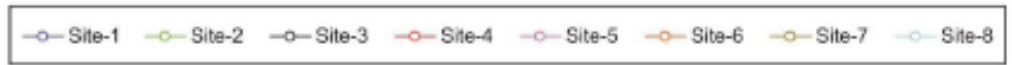
# Metanogénesis



# Metanogénesis



# Metanogénesis



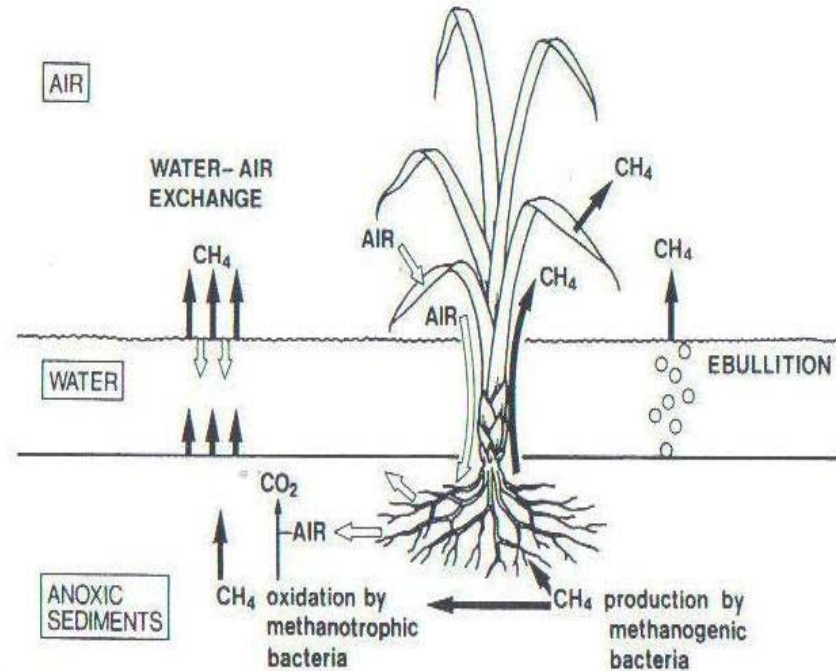


# Metanogénesis

Table 4.4. Relationships (Spearman Rank Correlations; r values) between sulfate and hydrogen sulfide concentrations and CH<sub>4</sub>, acetate, H<sub>2</sub>S, Fe<sup>2+</sup> and Fe<sup>3+</sup> concentrations at 144 hours. (Marked correlations are significant at p < 0.05).

	Sulfate	H <sub>2</sub> S
CH <sub>4</sub>	-0.088	--
Acetate	0.617	--
H <sub>2</sub> S	-0.463	--
Fe <sup>2+</sup>	0.333	0.473
Fe <sup>3+</sup>	-0.020	-0.04

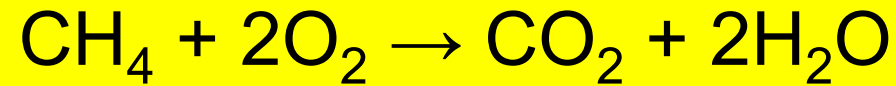
# Metanogénesis



## Balance de $\text{CH}_4$ :

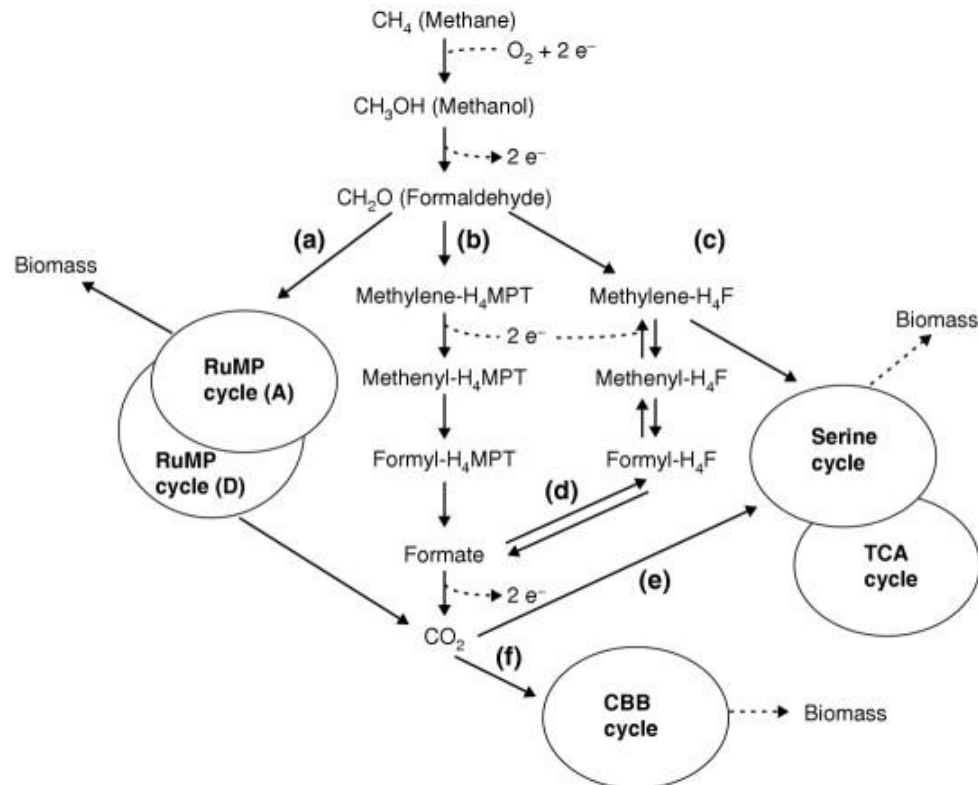
- Producción de  $\text{CH}_4$  en zonas profundas del suelo (anoxia)
- Oxidación aeróbica de  $\text{CH}_4$  por bacterias metanotróficas
- Oxidación anaeróbica de  $\text{CH}_4$  por consorcio sulfatoreductoras + metanotróficas (nitrito como aceptor)
- Difusión de  $\text{CH}_4$  hasta la superficie

# “Oxidación aeróbica de CH<sub>4</sub>”



## En aguas continentales:

Puede reducir de 80-90% las emisiones de CH<sub>4</sub>  
Responsable del 25% de emisiones de CO<sub>2</sub>



# “Oxidación anaeróbica de CH<sub>4</sub>” (Metanogénesis inversa)

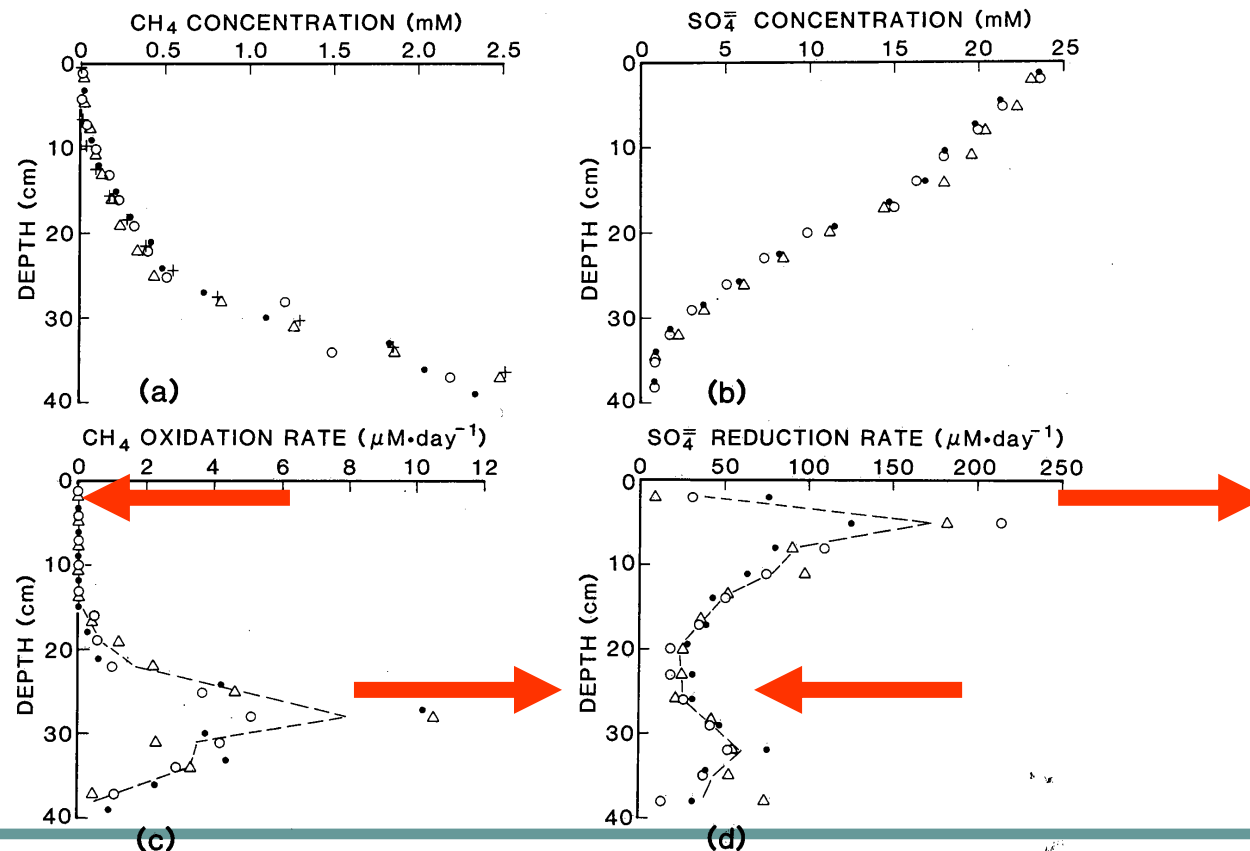
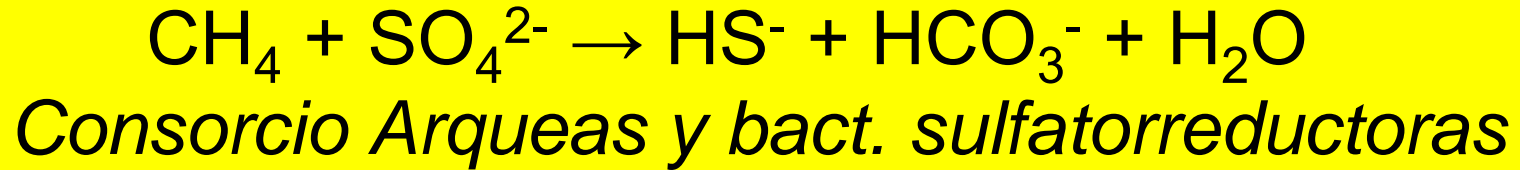
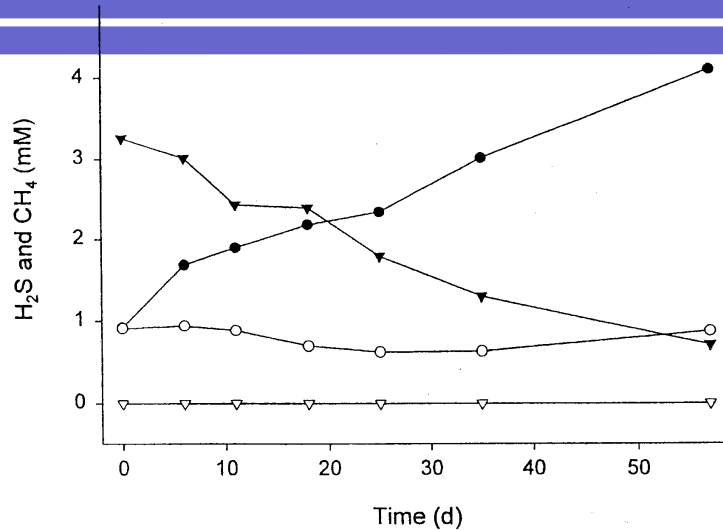


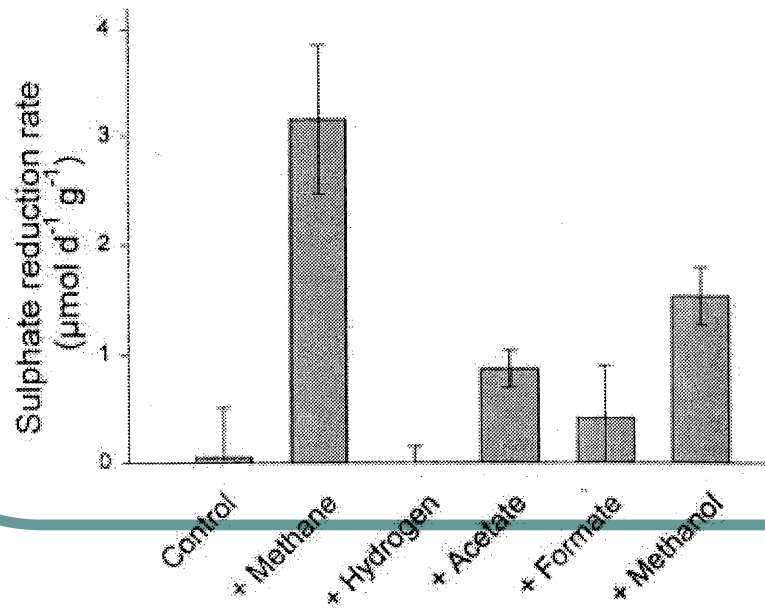
FIG. 2. Depth distributions in Skan Bay sediments. (a) Methane; (b) sulfate; (c) methane oxidation rate; (d) sulfate reduction rate. ●, ○, and △ represent triplicate subcores from the same box core on which both concentration and rate measurements were performed. In panel a, + is the average methane concentration from three subcores analyzed with a headspace technique. The dashed lines in panels c and d are through the mean of observations at a given depth.

# “Oxidación anaeróbica de CH<sub>4</sub>”



H<sub>2</sub>S producción

CH<sub>4</sub> consumo



Incubaciones de sedimento demuestran que reducción de sulfatos responde (+) a adición de CH<sub>4</sub>.

Hoeler et al. (1994) *Global Biogeochem Cycles* 8:451-463  
Nauhaus et al. (2002) *Environmental Microbiology* 4:296-305

# “Oxidación anaeróbica de $\text{CH}_4$ ” (Metanogénesis inversa)

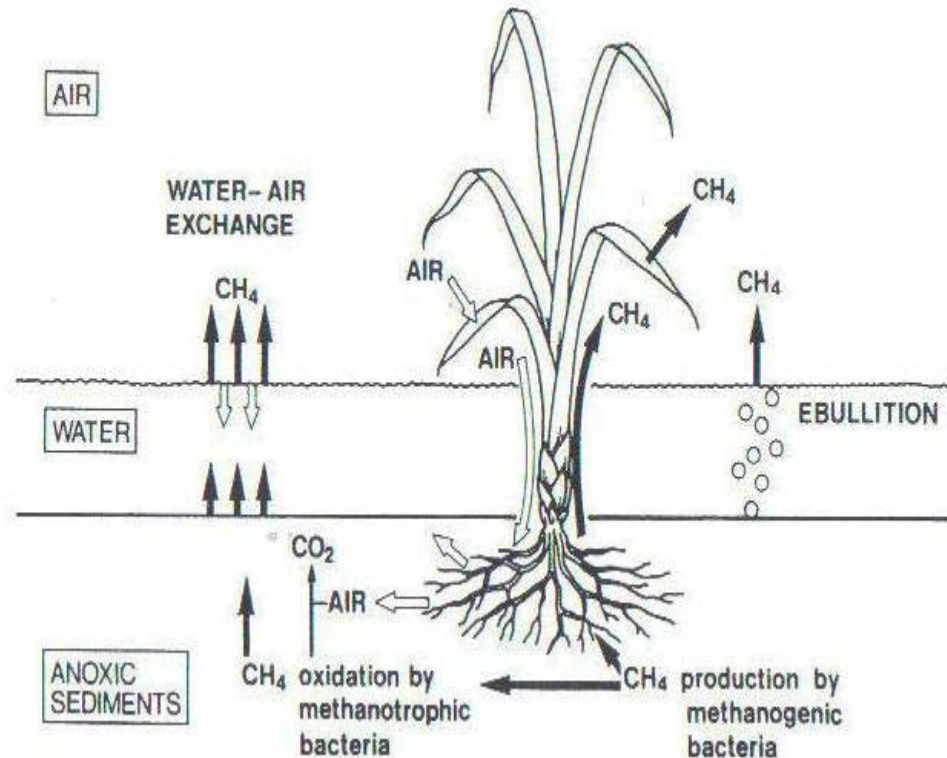
## En aguas continentales:

Poco estudiado aunque hay indicios de que coexiste metanogénesis y metanogénesis inversa en la columna de agua (se han observado arqueas en pool microbiano pero no el proceso)

Se ha observado que la oxidación de  $\text{CH}_4$  en condiciones anaeróbicas se acopla con la desnitrificación (usa nitrito como aceptor de  $e^-$ )

(Raghoebarsing et al. (2006) Nature 440:918-921)

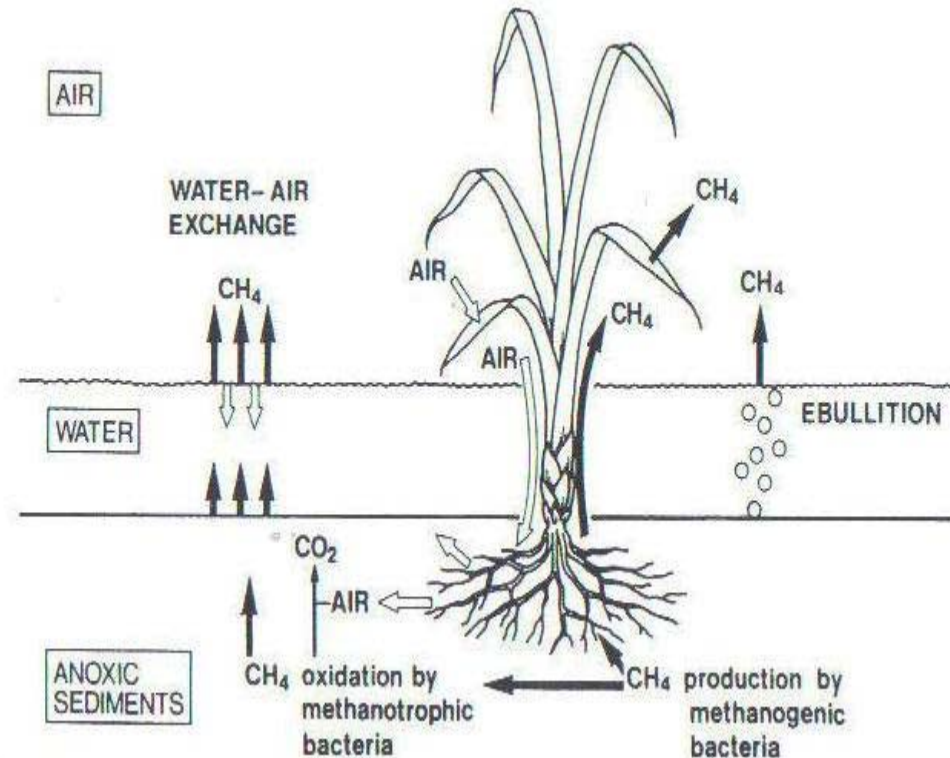
# Metanogénesis



## Balance de CH<sub>4</sub>:

- Competencia** por O<sub>2</sub> de metanotróficas con bacterias nitrificantes si ↑↑↑[CH<sub>4</sub>]
- Ebullición**: burbujas por sobresaturación en gases
- Transporte por vegetación**: en especies con tallos huecos

# Metanogénesis



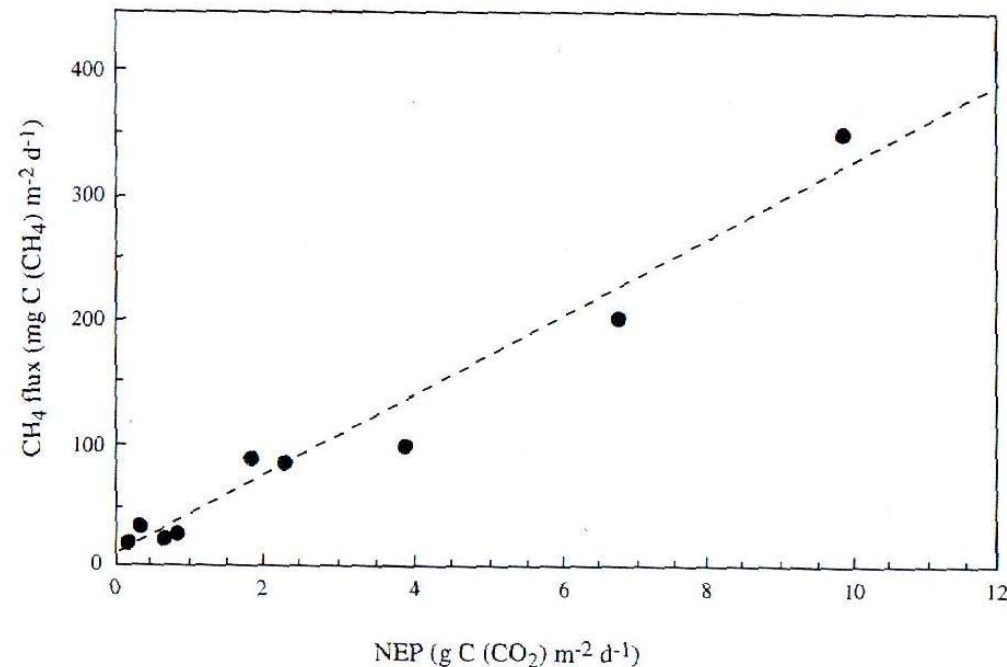
**GRAN HETEROGENEIDAD ESPACIAL POR  
DIFERENCIAS EN PROPIEDADES Y  
CONDICIONES AMBIENTALES EN SUELO Y  
SEDIMENTOS**



# Metanogénesis

## Condicionantes básicos de emisiones de CH<sub>4</sub>:

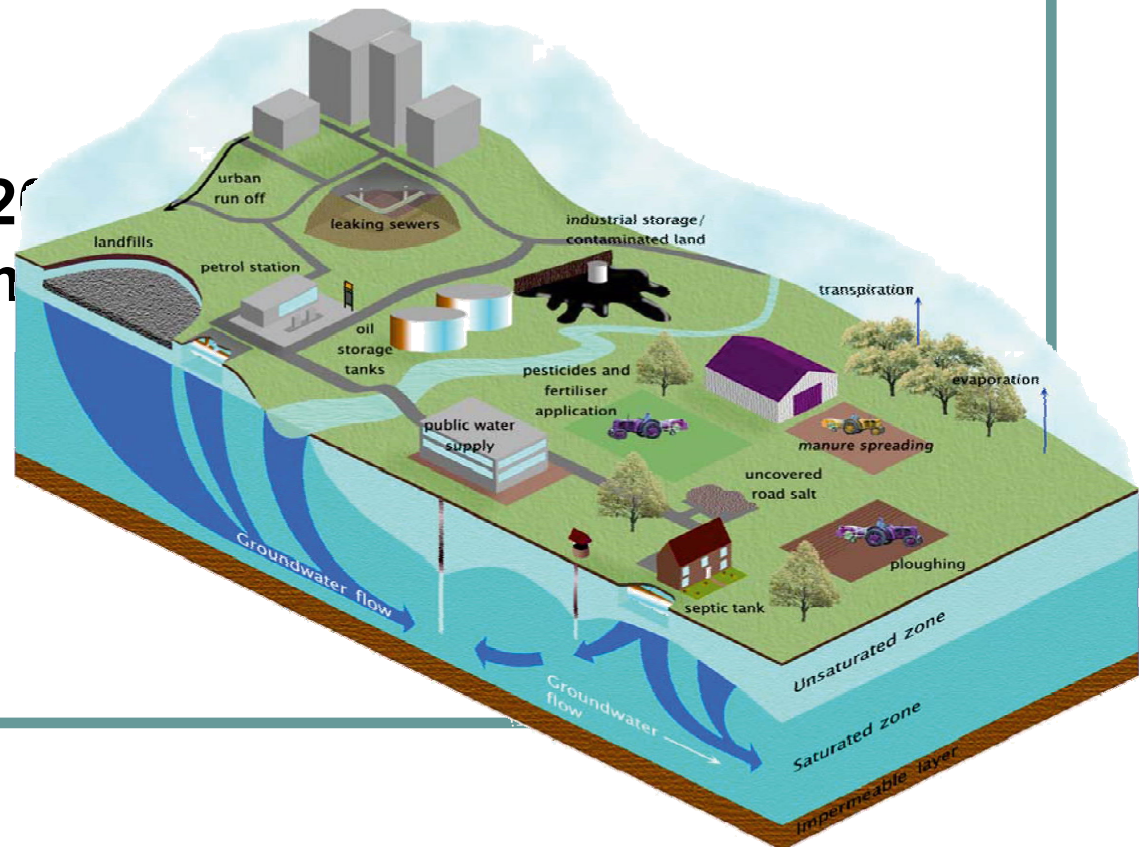
- 1) ↑ Nivel freático o inundación → ↑ CH<sub>4</sub>
- 2) ↑ Temperatura del suelo → ↑ CH<sub>4</sub>
- 3) ↑ NEP → ↑ CH<sub>4</sub>
- 4) ↑ Materia orgánica lábil → ↑ CH<sub>4</sub>
- 5) ↓ SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>



# Transformaciones en aguas subterráneas

## Principales procesos biogeoquímicos:

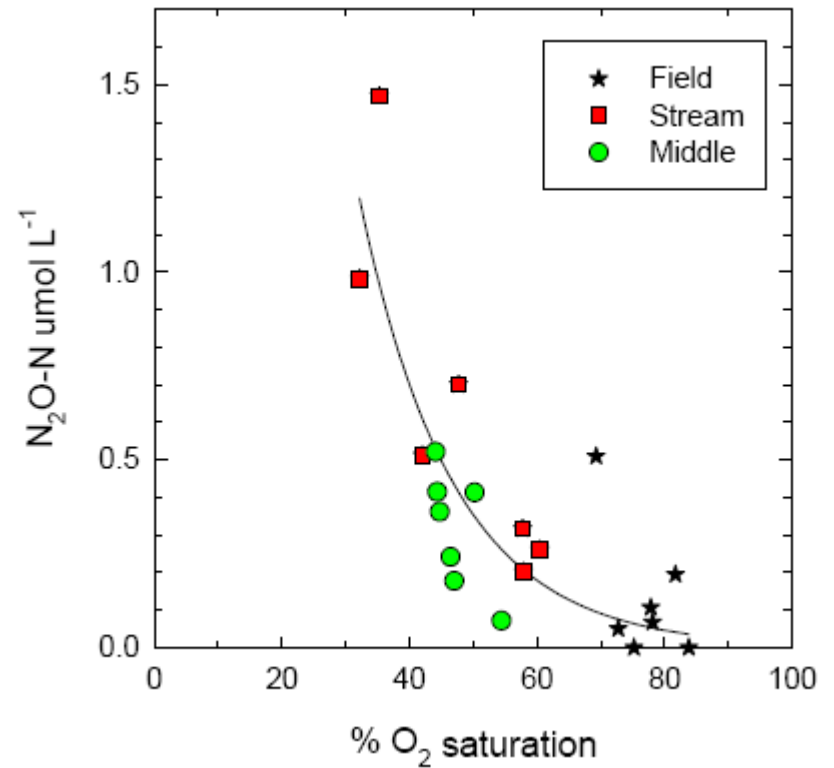
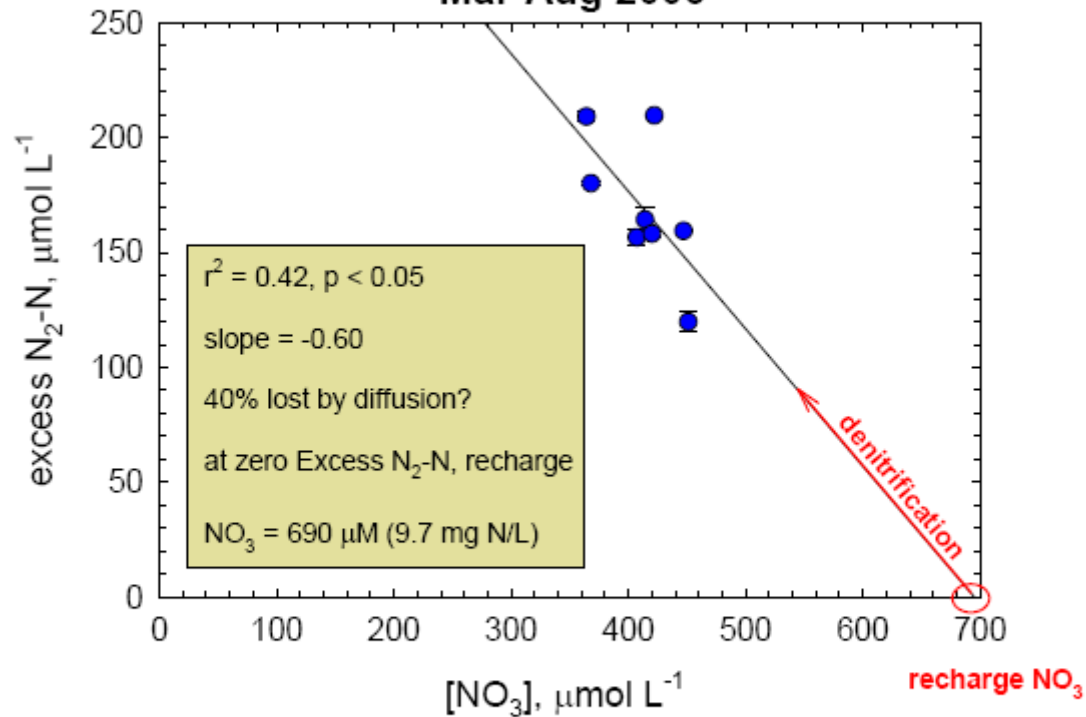
- 1) Desnitrificación (bacterias hasta 300 m de prof.)
- 2) DRNA?
- 3) Anammox
- 4)  $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$
- 5)  $\text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{S} \uparrow$  (más 20 m)
- 6)  $\text{CO}_2 \rightarrow \text{CH}_4 \uparrow$  (> 100 m)



# Transformaciones en aguas subterráneas

1) Desnitrificación  $\rightarrow \downarrow \text{Eh} + \uparrow\uparrow [\text{NO}_3^-] \rightarrow \text{N}_2\text{O}$  a atmósfera

Radcliffe Farm CREP-1  
Mar-Aug 2006

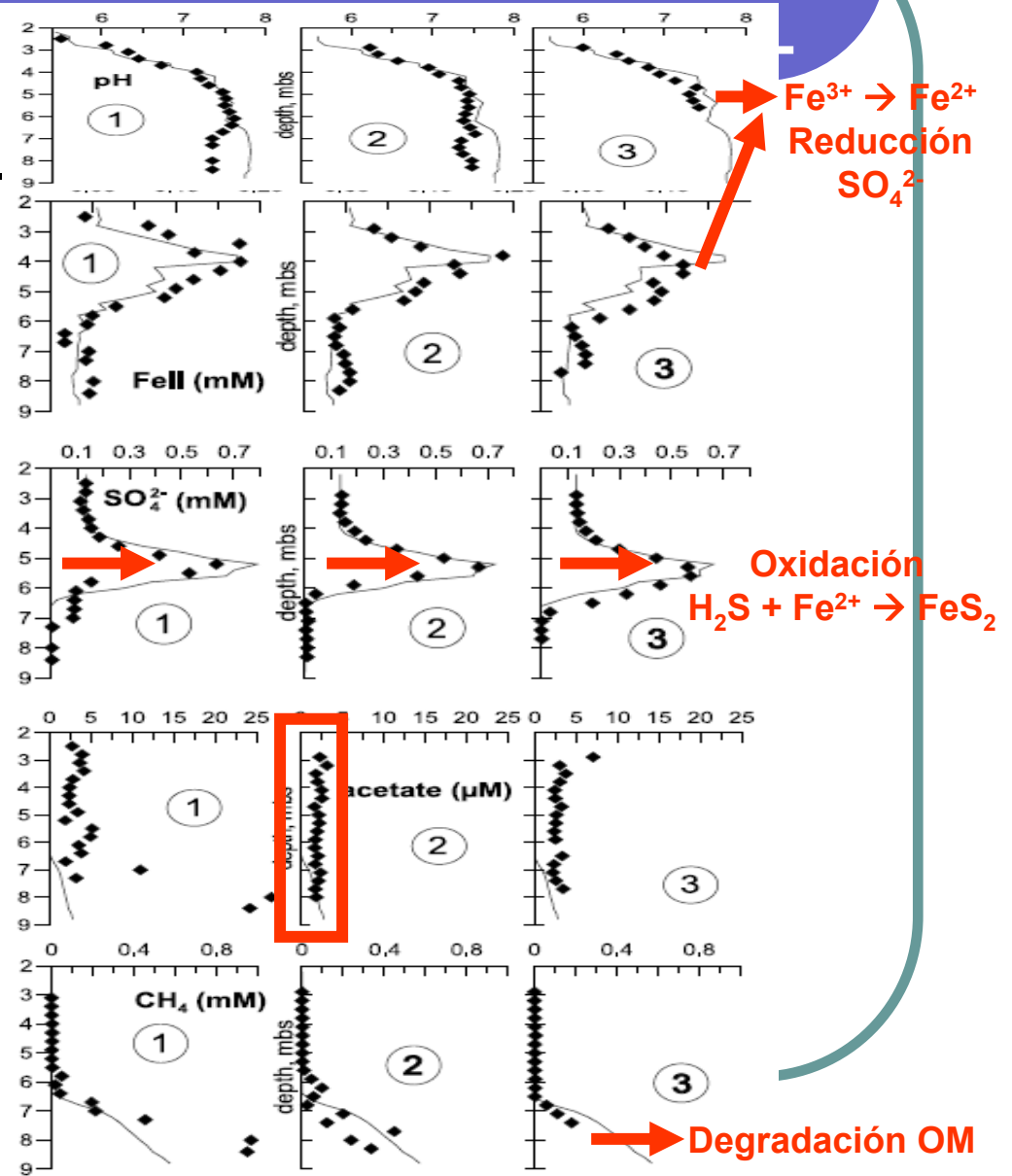


Inverse relationship between  $\text{NO}_3$  and excess  $\text{N}_2\text{-N}$  at one well over time suggests that variations in  $\text{NO}_3$  are caused by denitrification and that diffusive losses of excess  $\text{N}_2$  to groundwater may occur.

# Transf. en aguas subterráneas

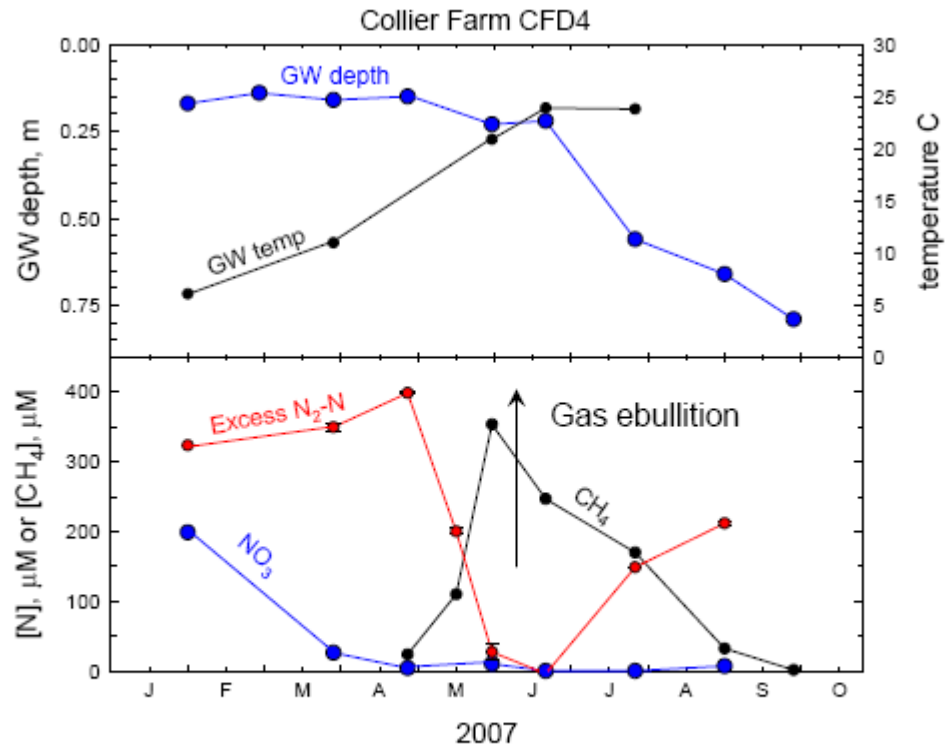
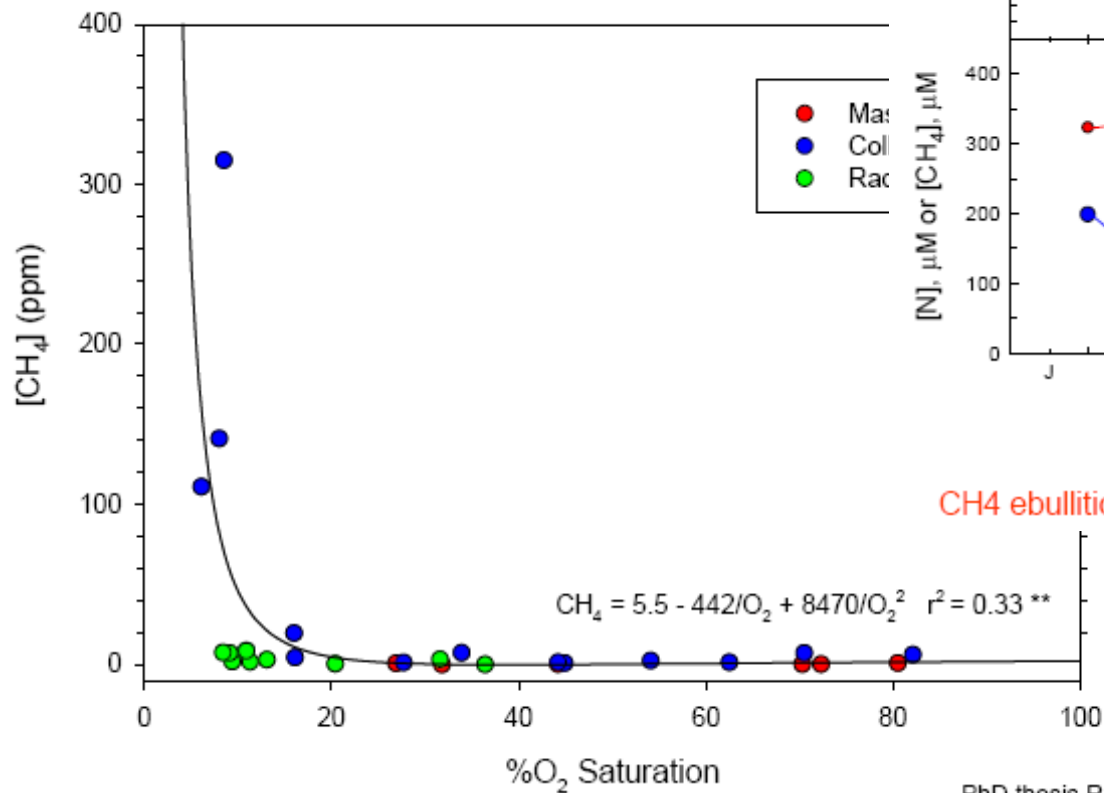
En condiciones reductoras:

- 2)  $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$
- 3)  $\text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{S} \uparrow$



# Transformaciones en aguas subterráneas

4)  $\text{CO}_2 \rightarrow \text{CH}_4 \uparrow$



CH<sub>4</sub> ebullition events can strip dissolved gases from groundwater