



UNIVERSIDADE DA CORUÑA

Tesis doctoral

**FORMAS GEOQUÍMICAS, BIODISPONIBILIDAD POTENCIAL Y
ENRIQUECIMIENTO DE METALES PESADOS EN SEDIMENTOS DEL RÍO
MATANZA-RIACHUELO EN AMBIENTES AGROPECUARIOS,
URBANOS E INDUSTRIALES DE LA CUENCA**

Alicia Elena Rendina

Septiembre de 2015



UNIVERSIDADE DA CORUÑA

D. Marcos Lado Liñares, Profesor Contratado Doctor del área de Edafología y Química Agrícola de la Universidad de A Coruña (UDC), y **Dña. Alicia Fabrizio de Iorio**, Profesora Regular Titular del Departamento de Recursos Naturales y Ambiente de la Facultad de Agronomía de la Universidad de Buenos Aires,

CERTIFICAN:

Que la presente Memoria titulada “**Formas geoquímicas, biodisponibilidad potencial y enriquecimiento de metales pesados en sedimentos del Río Matanza-Riachuelo en ambientes agropecuarios, urbanos e industriales de la cuenca**” que para optar al grado de Doctor por la Universidade da Coruña presenta **Dña. Alicia Elena Rendina**, ha sido realizada bajo nuestra dirección y supervisión dentro del programa oficial de Doctorado en Ciencia y Tecnología Ambiental de la UDC.

Considerando que constituye trabajo de *Tesis Doctoral*, autorizamos su presentación.

Y para que así conste, expedimos el presente certificado en A Coruña, a 8 de Septiembre de 2015

Fdo: Marcos Lado Liñares

Fdo: Alicia Fabrizio de Iorio

AGRADECIMIENTOS

A Antonio por la posibilidad que me brindó de realizar mi doctorado.

A la Dra. Alicia Fabrizio de Iorio quien me alentó para llegar a esta instancia.

A la Universidad de Buenos Aires y a la Agencia de Promoción Científica y Tecnológica por financiar esta investigación.

A mi mamá, porque con sus palabras, cariño y más me ayudó en los momentos difíciles de la vida.

A mi hijo Agustín, el motor que me moviliza día a día...Te quiero.

RESUMO

Nos ecosistemas acuáticos, os sedimentos representan o principal sumidoiro de metais pesados. A capacidade de mobilización dos metais nos sedimentos relaciónase coa das súas formas químicas, cuxa abundancia relativa depende de cada metal e das características xeoquímicas dos sedimentos. O obxectivo desta tesis foi o de proporcionar un estudo detallado das formas químicas, o enriquecemento dunha serie de metais pesados (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn) e da calidade dos sedimentos do Río Matanza-Riachuelo (Arxentina) e dos tributarios Morales, Rodríguez e Cañuelas. As características químicas e físicas dos sedimentos determináronse principalmente co fin de interpretar os mecanismos implicados na asociación de metais pesados nos sedimentos. As mostras colectáronse en oito puntos, incluíndo zonas rurais, periurbanas, urbanas e industriais da cunca do Río Matanza-Riachuelo.

O estudo das formas químicas dos metais pesados realizouse empregando un procedemento de extracción secuencial (baseado na extracción secuencial de Tessier) complementado con medicións de sulfuro volatilizable en ácido (AVS) e metais simultaneamente extraídos (SEM). Obtivéronse así catro fraccións: F1-metais asociados a sulfuro amorfo; F2-metais unidos a óxidos de Fe e Mn (fracción reducible); F3-metais unidos a materia orgánica e sulfuro; F4-fracción residual. O estudo incluíu a análise da distribución espacial e vertical das concentracións totais e das formas non residuais dos metais. A diferenza SEM-AVS foi negativa nas seccións dos sedimentos máis cercanas á interface coa columna de auga, indicando que Cd, Cu, Ni, Pb e Zn extractados con ácido clorhídrico atópanse asociados principalmente con sulfuros amorfos. Os perfís verticais dos sedimentos amosaron unha diminución das concentracións totais dos metais co aumento da profundidade. Ademais, observouse que a distribución dos Cd, Cu, Ni e Zn nas fraccións non residuais dos sedimentos superficiais non está relacionada

coas variacións das propiedades físico-químicas dos sedimentos no Río Matanza-Riachuelo. Na sección superficial dos sedimentos, Cu, Cr e Ni non residual atopáronse principalmente asociados á fase oxidable, mentres que Cd, Pb e Zn asociáronse maioritariamente a sulfuro amorfo.

O enriquecemento dos metais foi evaluado mediante dous índices: un factor de enriquecemento plantexado sobre a base da distribución xeoquímica dos metais, e un índice de xeoacumulación. Así, observouse que o enriquecemento diminúe dende a sección superficial cara á parte máis profunda do perfil de sedimentos. Entre os metais analizados, o Pb exhibiu o maior enriquecemento en tódolos puntos de mostraxe da cunca alta e media, mentres que na parte baixa da cunca foi o Cr o que amosou un maior enriquecemento. Ademáis, comprobouse a importancia da determinación dos niveis base de metais locais, ou niveis de referencia, para a estimación do grao de enriquecemento de metais en sedimentos.

A avaliación da calidade dos sedimentos superficiais mediante os valores TEC-PEC, o índice Q-SQG, e a diferenza SEM-AVS, amosou que os sedimentos da zona agropecuaria da cunca poseen moi baixo risco ecolóxico potencial. En cambio, no Riachuelo, onde se ubica unha das zonas máis poboadas e industrializadas da Arxentina, as concentracións de Cr, Cu, Ni e Zn resultaron ser maiores que o valor PEC. Tamén se observaron valores altos do índice SQG-Q, o que indica unha alta probabilidade de que ocorran efectos adversos sobre os organismos bentónicos. Finalmente, discutíronse os problemas relacionados co uso da diferenza AVS-SEM.

RESUMEN

En los ecosistemas acuáticos, los sedimentos representan el principal sumidero de metales pesados. La capacidad de movilización de los metales en los sedimentos se relaciona con sus formas químicas, cuya abundancia relativa depende de cada metal y de las características geoquímicas de los sedimentos. El objetivo de esta tesis fue proporcionar un estudio detallado de las formas químicas, el enriquecimiento de una serie de metales pesados (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb y Zn) y la calidad de los sedimentos del fondo del cauce del Río Matanza-Riachuelo (Argentina) y de los arroyos tributarios Morales, Rodríguez y Cañuelas. Las características químicas y físicas de los sedimentos se determinaron principalmente con el fin de identificar los mecanismos implicados en la asociación de metales pesados en los sedimentos. Las muestras se tomaron en ocho puntos, incluyendo zonas rurales, peri-urbanas, urbanas e industriales de la cuenca del Río Matanza-Riachuelo.

El estudio de las formas químicas de los metales pesados se realizó empleando un procedimiento de extracción secuencial (basado en la extracción secuencial de Tessier) complementado con mediciones de sulfuro volatilizable en ácido (AVS) y metales extraídos simultáneamente (SEM). Los metales se separaron en cuatro fracciones: F1-metales intercambiables y asociados a sulfuros amorfos y carbonatos; F2-metales ligados a óxidos de Fe/Mn (fracción reducible); F3-metales unidos a materia orgánica/sulfuros y; F4-fracción residual. El estudio incluyó el análisis de la distribución espacial y vertical de las concentraciones totales y de las formas no residuales de los metales. La diferencia SEM-AVS fue negativa en las secciones de los sedimentos más cercanas a la interfaz con la columna de agua, indicando que Cd, Cu, Ni, Pb y Zn extractados con ácido clorhídrico se encuentran asociados principalmente

con sulfuros amorfos. Los perfiles verticales de sedimentos mostraron una disminución de las concentraciones totales de metales con el aumento de la profundidad. Además, se observó que, las diferencias de las características físico-químicas de los sedimentos de los arroyos y del Río Matanza-Riachuelo no modificaron la distribución de Cd, Cu, Ni y Zn entre las fracciones no residuales de los sedimentos superficiales. En la sección superficial de los sedimentos, Cu, Cr y Ni no residual se encontraron asociados principalmente a la fase oxidable, mientras que Cd, Pb y Zn se encontraron mayoritariamente asociados a sulfuros amorfos.

El enriquecimiento de los metales se evaluó mediante dos índices: un factor de enriquecimiento planteado sobre la base de la distribución geoquímica de los metales y un índice de geoacumulación. Así, se observó que el enriquecimiento disminuye desde la sección superficial hacia las partes más profundas del perfil de sedimentos. Entre los metales analizados, el Pb exhibió el mayor enriquecimiento en todos los puntos de muestreo de la cuenca alta y media, mientras que en la cuenca baja es el Cr el que mostró un mayor enriquecimiento. Además, se comprobó la importancia de la determinación de los niveles base de metales locales, o niveles de referencia, para la estimación del grado de enriquecimiento de metales en sedimentos.

La evaluación de la calidad de los sedimentos superficiales mediante los valores TEC-PEC, el índice Q-SQG, y la diferencia SEM-AVS mostró que los sedimentos de la zona agropecuaria de la cuenca poseen muy bajo riesgo ecológico potencial. En cambio, en el Riachuelo, donde se ubica una de las zonas más pobladas e industrializadas de Argentina, las concentraciones de Cr, Cu, Ni y Zn fueron mayores que el valor PEC. También se observaron valores elevados del índice SQG-Q, lo que indica una alta probabilidad de que ocurran efectos adversos sobre organismos bentónicos. Finalmente, se discutieron los problemas relacionados con el uso de la diferencia AVS-SEM.

ABSTRACT

In aquatic ecosystem, sediments are the main sink of heavy metals. The capacity of metal mobilization in sediments is related to its chemical form, whose relative abundance depends on each metal and the geochemical characteristics of the sediments. The aim of this thesis was to provide a detailed study of the chemical forms of some heavy metals (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn), their enrichment, and the quality of the sediments of the Matanza-Riachuelo River (Argentina) and its main tributaries (Morales, Rodríguez and Cañuelas). Chemical and physical properties of the sediments were determined in order to identify the mechanisms involved in the association of heavy metals in the sediments. Samples were collected at eight sampling sites, including industrial, urban, peri-urban and rural areas along the Matanza-Riachuelo River basin.

A modified Tessier sequential extraction procedure, complemented with acid volatile sulfide (AVS) and simultaneous extracted metals (SEM) measurements, was applied to determine the partitioning of metals into four fractions: F1-metals bound to amorphous sulfide, carbonate, and exchangeable; F2-metals bound to Fe/Mn oxides (reducible); F3-metals bound to organic matter/sulfide (oxidizable) and; F4-residual fraction. Spatial and vertical distributions of total and non-residual forms were also studied.

The difference SEM-AVS was negative in sediment sections located close to the water column, indicating that Cd, Cu, Ni, Pb and Zn extracted with hydrochloric acid were mainly associated with amorphous sulfide. Vertical profiles of the sediments showed decreasing concentrations of metals with increasing depth. In addition, it was observed that differences in the physical-chemical characteristics of sediments between

sites do not change the distribution of Cd, Cu, Ni and Zn among the non-residual fractions of the surface sediments.

In the upper section of the sediment profiles, non-residual Cu, Cr and Ni were mainly associated with the oxidizable phase, whereas Cd, Pb and Zn were mainly associated with amorphous sulfide.

Metal enrichment was assessed using two indexes: an enrichment factor based on the geochemical distribution of metals, and a geoaccumulation index. Thus, metal enrichment decreased with depth from the closest section to the water-sediment interphase. Among the analyzed metals, Pb exhibited the highest enrichment factor in rural as well as in peri-urban and industrial sites of the upper and middle catchment, while Cr was the metal that showed the highest enrichment in the lower catchment. In addition, the importance of determining local background metal levels, or reference levels, was discussed.

The quality of the surface sediments evaluated using TEC-PEC values, Q-SQG indexes, and SEM-AVS differences, showed that sediments from the agricultural zone of the basin have very low potential ecological risk. On the other hand, in the Riachuelo, one of the most populated and industrialized areas of Argentina, the concentrations of Cr, Cu, Ni and Zn were found to be higher than the PEC values. Moreover, the SQG-Q index values were also very high, indicating a high probability of occurrence of adverse effects on benthonic organisms. Finally, the problems associated with the use of the AVS-SEM difference were also discussed.

ÍNDICE GENERAL

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN GENERAL

1.1. Metales pesados	1
1.2. Metales pesados en sistemas acuáticos	1
1.3. Metales pesados en sedimentos acuáticos.	4
1.4. Formas químicas de los metales pesados en sedimentos	6
1.5. Metales pesados y sulfuro	8
1.6. Importancia de este estudio	9
1.7. Hipótesis y objetivos.....	10

CAPÍTULO 2. ZONA DE ESTUDIO Y TOMA DE MUESTRAS

2.1. Consideraciones generales	12
2.2. Hidrografía	14
2.3. Geología y geomorfología	14
2.4. Suelos	16
2.5. Clima	17
2.6. Vegetación	18
2.7. Fauna ictícola	19
2.8. Sitios de muestreo	19
2.9. Muestreo y acondicionamiento de las muestras	23

CAPÍTULO 3. CARACTERÍSTICAS FÍSICAS Y QUÍMICAS DE LOS SEDIMENTOS

3.1. Objetivo del capítulo	25
3.2. Metodologías analíticas generales	25
3.3. Determinación de AVS (sulfuros volatilizables en ácido)	26
3.4. Expresión de los resultados y tratamiento estadístico de los datos	28
3.5. Resultados y Discusión	29

3.5.1. Variación vertical y espacial de las propiedades físico-químicas de los sedimentos	29
3.5.2. Concentración de AVS en los sedimentos	33
3.5.3. Concentración total de metales en sedimentos superficiales	34
3.5.4. Variación vertical de la concentración de metales	37
3.5.5. Análisis de correlación lineal de Pearson	39
3.5.6. Análisis de conglomerados	41
3.6. Conclusiones del capítulo	42
CAPÍTULO 4 BIODISPONIBILIDAD POTENCIAL DE METALES	
4.1. Objetivo del capítulo	44
4.2. Modelo SEM-AVS	44
4.3. Resultados y Discusión	47
4.3.1. Características del SEM en los sedimentos superficiales	47
4.3.2. Relación entre SEM y AVS	48
4.4. Conclusiones del capítulo	52
CAPÍTULO 5 DISTRIBUCIÓN GEOQUÍMICA DE LOS METALES	
5.1. Objetivo del capítulo	53
5.2. Procedimientos de extracción química secuencial	53
5.3. Procedimiento de extracción secuencial empleado	56
5.3.1. Determinación de Cd, Cr, Cu, Ni, Pb y Zn en cada fracción	58
5.3.2. Validación del método de extracción secuencial propuesto	58
5.4. Análisis estadístico de los datos	59
5.5. Resultados y discusión	59
5.5.1. Fraccionamiento de los metales en los sedimentos superficiales....	59
5.5.2. Variación de las formas no residuales de los metales con la profundidad	70
5.6. Conclusiones del capítulo.....	78

CAPÍTULO 6 ENRIQUECIMIENTO DE LOS METALES EN LOS	
SEDIMENTOS	
6.1. Objetivo del capítulo	80
6.2. Formas de evaluar el grado de enriquecimiento	80
6.2.1. Selección de los índices de enriquecimiento utilizados	81
6.3. Resultados y discusión	82
6.3.1. Factor de Enriquecimiento	82
6.3.2. Índice de geoacumulación.....	85
6.3.3. Efecto del material de referencia utilizado sobre los valores del	
<i>Igeo</i>	88
6.4. Conclusiones del capítulo	92
CAPÍTULO 7 EVALUACIÓN DE LA CALIDAD DE LOS	
SEDIMENTOS	
7.1. Objetivo del capítulo	93
7.2. Criterios de calidad de sedimentos	93
7.2.1. Directrices numéricas de calidad de sedimentos (SQGs)	94
7.2.2. Modelo SEM-AVS	96
7.3. Selección de datos	96
7.4. Resultados y discusión	96
7.5. Conclusiones del capítulo	100
CAPÍTULO 8 CONCLUSIONES GENERALES	102
BIBLIOGRAFÍA	107

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN GENERAL

1.1 Metales pesados

Los metales pesados (MPs) son contaminantes ambientales de gran interés debido a que pueden producir daño a los seres vivos aún a bajas concentraciones y tienden a acumularse en la cadena alimentaria. Con respecto a su toxicidad, se pueden dividir en dos grupos: los micronutrientes (ej.: Fe, Mn, Mo, Cu, Cr, Ni y Zn), que son esenciales para las funciones vitales de las plantas y animales en bajas concentraciones, y los no esenciales (ej.: Cd, As, Pb, Hg), que son tóxicos aún en bajas concentraciones, y no poseen una función biológica conocida. Este último grupo presenta los mayores impactos sobre los organismos, aunque los MPs esenciales también pueden ser tóxicos si exceden un nivel determinado (Alloway, 2013).

El término MPs es ampliamente utilizado en las publicaciones científicas y en legislación ambiental. Sin embargo, una definición rigurosa de metal pesado todavía no ha sido establecida por los científicos y es tema de discusión y controversias (Duffus, 2002; Hodson, 2004). Una de sus definiciones considera MPs a los metales que tienen densidad mayor a 5g cm^{-3} (Parker, 1989), en tanto que otras se basan en la masa atómica relativa, número atómico, u otras propiedades químicas. Sin embargo, una definición útil respecto a los efectos toxicológicos es considerar “metales pesados” al grupo de metales o metaloides asociados con contaminación y toxicidad potencial.

1.2 Metales pesados en sistemas acuáticos

Debido a que los MPs forman parte de la corteza terrestre, se encuentran de forma natural en el ambiente. Los MPs que ingresan a los sistemas acuáticos provienen de fuentes naturales (meteorización de las rocas, suelos, emisiones volcánicas), y en la

mayoría de los casos, también de fuentes relacionadas con las actividades humanas (antropogénicas). Las fuentes no puntuales de MPs se refieren a fuentes difusas como la meteorización de materiales geológicos, escorrentía, uso de agroquímicos, tránsito vehicular, emisiones volcánicas, o emisiones a la atmósfera de gases de la combustión del carbón, entre otros. Por otro lado, las fuentes puntuales de contaminación incluyen el vuelco de barros cloacales, efluentes industriales y domésticos, y el drenaje ácido de minas (Techounwou *et al.*, 2012).

La concentración de MPs en sistemas acuáticos (ríos, lagos, mar) exhibe un amplio intervalo de valores, desde niveles cercanos a los naturales hasta valores muy superiores a ellos. La concentración total de los mismos está influenciada por la litología, la hidrología, las actividades humanas, y la vegetación (Salomons y Förstner, 1984).

Dependiendo de las condiciones del ambiente (ej.: pH, potencial redox, temperatura, contenido de materia orgánica y biota), los metales pueden estar en la columna de agua o ser removidos a los sedimentos, ya sea por precipitación o por adsorción en las partículas que sedimentan (Figura 1.1). En la columna de agua o en el agua de los poros de los sedimentos (agua intersticial), los MPs pueden estar como iones libres o complejados con ligandos orgánicos o inorgánicos que influyen en su especiación y en su biodisponibilidad (Di Toro, 2001; Zanella, 2011).

La evaluación de los efectos de los MPs en la biota debe tener en cuenta que solo una fracción de contaminante está disponible en el ecosistema. Lo que primero debe ser considerado es la especiación química, ya que hay una fuerte evidencia de que la concentración biodisponible se correlaciona bien con la concentración de los contaminantes presente en el agua intersticial (Peijnenburg *et al.*, 2005; Vijver *et al.*, 2003), especialmente de las formas ion metálico libre. Para la mayoría de los

organismos bentónicos (que viven en los sedimentos) se asume que la absorción de los contaminantes tiene lugar vía agua intersticial.

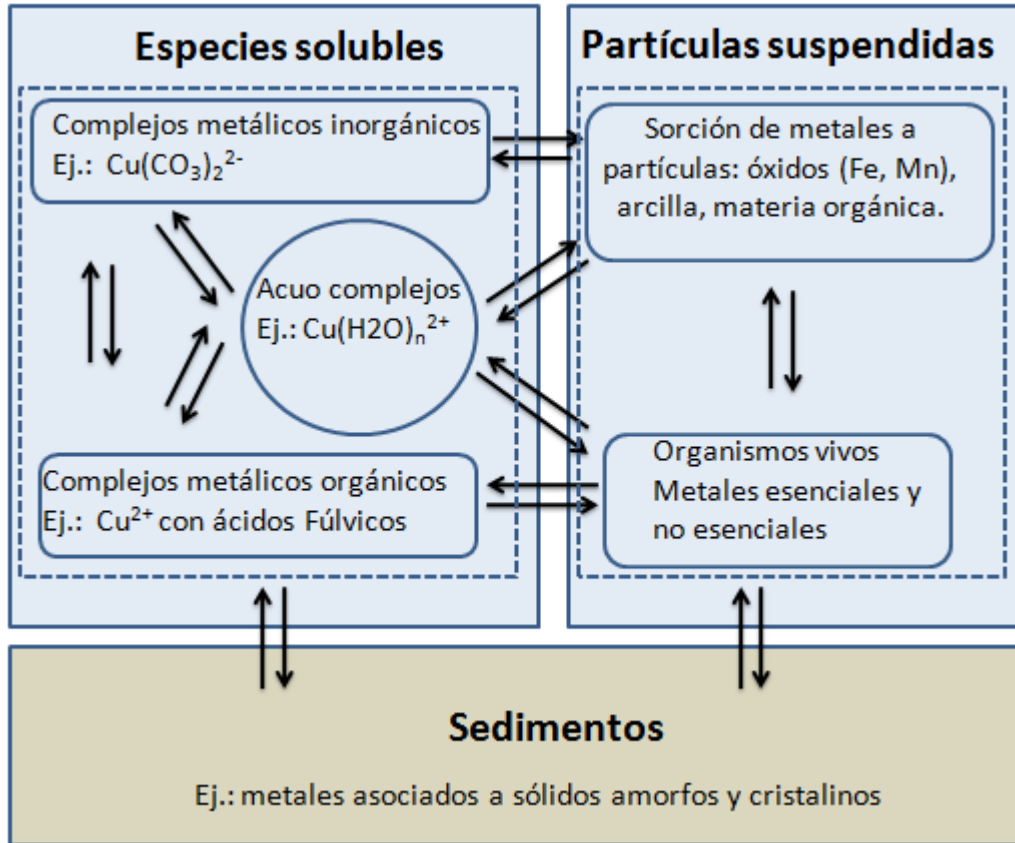


Figura 1.1 Esquema de la especiación de metales en sistemas acuáticos. Adaptado de Zanella (2011).

El aumento creciente de los niveles de MPs a nivel mundial en el medio acuático representa una preocupación debido a su persistencia y toxicidad (Bhattacharya *et al.*, 2008), lo cual se evidencia por las actuales normativas de diferentes países y organizaciones internacionales para la preservación de los sistemas de agua dulce y mar.

1.3 Metales pesados en sedimentos acuáticos

Los sedimentos del fondo del cauce de los cursos de agua provienen de la sedimentación de las partículas suspendidas en la columna de agua. Los sedimentos están compuestos principalmente por agua intersticial y partículas que pueden provenir de la erosión de los suelos, deposición atmosférica y/o desechos. El agua intersticial puede ocupar hasta el 90% del volumen total de los sedimentos no consolidados, apareciendo estos valores en las secciones más cercanas a la interfaz agua-sedimento. Los materiales que forman los sedimentos van sufriendo procesos de alteración (diagénesis) produciendo nuevos compuestos. Así, la composición del sedimento dependerá de los materiales que le dieron origen por procesos de meteorización, factores físicos, climáticos, morfológicos y otros influenciados por las actividades humanas (Goudie, 2005; Lesmes, 1996).

Los sedimentos constituyen un componente importante de los ecosistemas acuáticos pues son el hábitat del bentos (organismos bentónicos), o comunidad de organismos que vive sobre, dentro o cerca de los sedimentos del fondo de los cuerpos de agua. El bentos tiene un rol importante en la cadena trófica, siendo alimento para muchas especies acuáticas. La exposición de los organismos a contaminantes en los sedimentos puede representar un peligro potencial para la salud de los mismos y del ecosistema en general. Patógenos, nutrientes, metales y compuestos orgánicos tienden a adsorberse sobre las partículas en suspensión que en zonas de deposición sedimentan en el fondo de los cauces. De esta manera, los sedimentos pueden acumular cantidades excesivas de contaminantes que directa o indirectamente afectan al ecosistema acuático y por lo tanto a los organismos que allí habitan. Esta importancia de la contaminación de los sedimentos en la calidad del ecosistema acuático ha sido bien documentada (Burton, 2002).

Durante la sedimentación, los contaminantes asociados a las partículas en suspensión son transportados y retenidos en los sedimentos del fondo. La capacidad de retención de metales depende de las características físicas y químicas de los sedimentos. Por ejemplo, la presencia de MPs en los sedimentos está influenciada por el tamaño de las partículas y por su composición (materia orgánica, carbonato, óxidos de Fe y Mn, minerales primarios y secundarios). La abundancia de partículas finas de tamaño de arcilla y limo, que exhiben un área superficial elevada y con cargas favorece la acumulación de MPs (Hokowitz, 1985). Se estima que más del 90% de los metales que ingresan al sistema acuático son eliminados de la columna de agua y retenidos por los sedimentos finos del fondo (Martín, 2000). Un sedimento contaminado se define como el material acumulado en el fondo de un cuerpo de agua conteniendo sustancias químicas en exceso en relación a criterios geoquímicos y/o toxicológicos, o que puede tener efectos adversos en el ambiente o en la salud humana (Burton, 2002).

Los sedimentos contaminados representan un riesgo potencial debido a que pueden producir daños a los organismos acuáticos y a los seres humanos. Sin embargo, sólo una fracción del contaminante que está disponible para la absorción biológica tiene el potencial de causar riesgos ecológicos o a la salud humana.

La biodisponibilidad puede ser definida como el grado en que los contaminantes presentes en el sedimento/suelo son absorbidos o metabolizados por humanos o receptores ecológicos. Esto depende del organismo, del contaminante y de las características del sedimento, incluyendo el tiempo de exposición, la transferencia de los contaminantes desde el sedimento a los organismos, su acumulación en los organismos y los efectos producidos (Paller y Knox, 2013).

La biodisponibilidad es un proceso dinámico que puede ser descrito en tres pasos (Peijnenburg *et al.*, 1997): 1) la disponibilidad de los contaminantes en el sedimento

(disponibilidad ambiental); 2) la absorción del contaminante por el organismo (biodisponibilidad ambiental); y 3) la disponibilidad en el organismo, acumulación y efecto del contaminante (biodisponibilidad toxicológica).

1.4 Formas químicas de los metales pesados en sedimentos

Las formas de unión de los MPs con la fase sólida se relacionan con la intensidad de liberación a la fase líquida y por ende con la probabilidad de removilización y biodisponibilidad (Giani *et al.*, 1994; Macklin *et al.*, 1992). Por lo tanto, usar la concentración total como único criterio para evaluar los efectos potenciales de la contaminación metálica en sedimentos implica erróneamente considerar que todas las formas de un determinado metal tienen igual impacto en el medio ambiente (Quevauviller, 2002; Spencer y MacLeod, 2002). Así, la concentración total de un contaminante que produce un efecto biológico en un sedimento puede ser muy diferente de la concentración que produce ese mismo efecto en otro sedimento con distintas características físico-químicas (Allen, 1993). Estas diferencias son consecuencia de las formas y especies de los MPs en cada sedimento.

El término especiación en el contexto de suelos y sedimentos se define como el proceso de identificación y cuantificación de las diferentes especies, formas o fases en las cuales el elemento se encuentra en el material. La especiación operacionalmente definida es adecuada para la cuantificación de elementos en fases específicas en la matriz de suelos o sedimentos (Figura 1.2).

Conceptualmente el material sólido puede ser particionado en fracciones específicas, las cuales son extraídas selectivamente con el uso de agentes apropiados. Es así que varios procedimientos han sido propuestos para determinar la especiación de los MPs. Estos procedimientos pueden ser agrupados en: (a) métodos que separan los metales en

una fracción detrítica (residual) y otra no residual, y (b) procedimientos de extracciones secuenciales (PES).

Los PES, aunque insumen más tiempo, proveen información detallada de la disponibilidad, movilización y transporte de los MPs en ecosistemas acuáticos (Tessier *et al.*, 1979; Salomons y Förstner, 1980; Okoro *et al.*, 2012). La distribución de los MPs asociados a diferentes fases de los sedimentos (ej.: carbonatos, materia orgánica, óxidos) puede variar entre diferentes ubicaciones dentro de una misma cuenca, dependiendo de la litología, las actividades humanas o las condiciones ambientales (Fernandes, 1997).

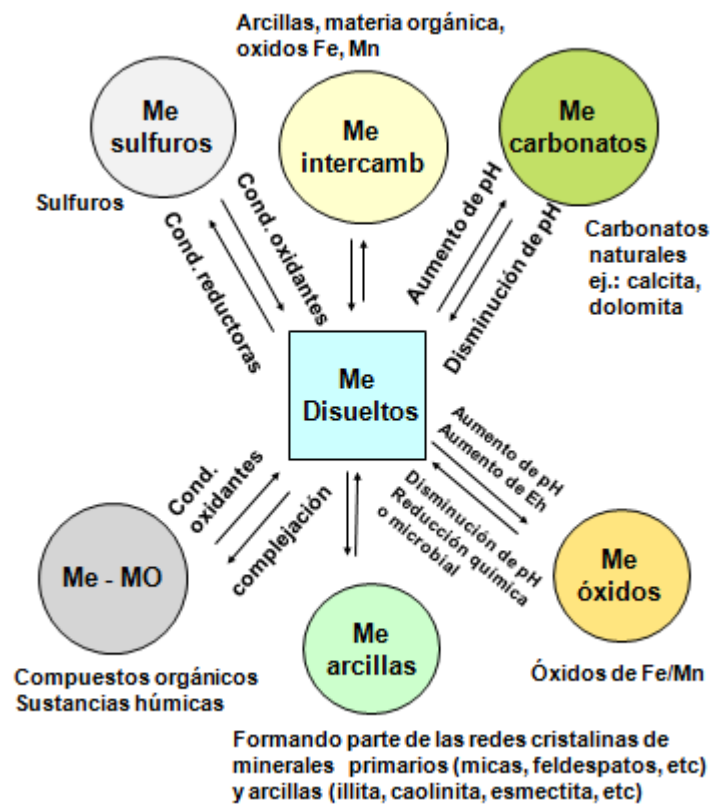


Figura 1.2 Formas químicas de los metales pesados en sedimentos acuáticos.

La biodisponibilidad varía según el tipo de asociación entre el metal y las partículas, de los mecanismos de liberación del metal de los sedimentos, y de las formas de exposición (Chapman *et al.*, 1998). En consecuencia, los efectos toxicológicos pueden variar considerablemente entre sedimentos con diferentes parámetros fisicoquímicos, tales como el tamaño de las partículas, pH, o el contenido de carbono orgánico y sulfuros (Ankley *et al.*, 1993).

Los MPs disueltos en el agua intersticial y los adsorbidos electrostáticamente a minerales arcillosos, material húmico y óxidos por procesos de intercambio catiónico son considerados los más disponibles para los organismos (Figura 1.2). En el extremo opuesto están los MPs que forman parte de las estructuras cristalinas de las arcillas y minerales primarios (formas residuales), los cuales se encuentran fuertemente inmovilizados y se consideran no biodisponibles. Entre esos dos extremos se encuentran los MPs potencialmente disponibles. Las principales formas químicas potencialmente disponibles son: MPs unidos a carbonatos, MPs adsorbidos u ocluidos en óxidos de Fe y Mn, MPs asociados con materia orgánica, y MPs formando parte de sulfuros.

1.5 Metales pesados y sulfuros

Los sedimentos en condiciones anóxicas constituyen un gran reservorio de sulfuros. Algunos MPs forman sulfuros metálicos muy insolubles con las formas de sulfuro más reactivas (sulfuros volatilizables en ácido, AVS), que son producidas durante la degradación de la materia orgánica mediada por bacterias reductoras de sulfato. Estas reacciones son de gran importancia ambiental, ya que la precipitación de sulfuros de Cd, Cu, Ni, Pb, Ag y Zn puede conducir a que sus concentraciones sean muy bajas en el agua intersticial y en consecuencia no observarse efectos biológicos adversos sobre los organismos bentónicos (Di Toro *et al.*, 1990; Ankley *et al.*, 1996; Di Toro *et al.*, 2005).

Sin embargo, los PES tradicionales no permiten cuantificar los MPs asociados a sulfuros amorfos. Durante la aplicación de los PES, los MPs que originalmente se encuentran asociados a AVS son parcialmente solubilizados y luego redistribuidos entre otras fases del sedimento (Hirner, 1992; Brumbaugh *et al.*, 1994; Peltier *et al.*, 2005; Rao *et al.*, 2008).

1.6 Importancia de este estudio

La cuenca del Río Matanza-Riachuelo abarca ambientes agropecuarios, urbanos e industriales. La principal actividad en la cuenca alta es la ganadería y la agricultura. La zona más urbanizada e industrial se encuentra en la cuenca baja, sobre el tramo del río denominado Riachuelo. Esta zona sufre una degradación histórica desde la época colonial.

El espacio natural que constituía la cuenca en sus comienzos se fue transformando por las necesidades habitacionales, productivas y comerciales de una población en continuo crecimiento. A principios del siglo XIX se instalaron los primeros saladeros en las márgenes del Riachuelo que comenzaron a arrojar al río restos de cuero, carne, huesos y grasa de los animales. Años después, el río ya presentaba deterioro por la actividad de las curtiembres, mataderos y graserías (Autoridad de la Cuenca Matanza-Riachuelo, ACUMAR). El auge industrial, el aumento poblacional y productivo ha llevado a considerar al Río Matanza-Riachuelo uno de los más contaminados de América Latina (Olson *et al.*, 1998).

En este marco, es necesario establecer el nivel actual de contaminación de los sedimentos en los distintos ambientes de la cuenca y la calidad de los mismos en relación con la afectación del ecosistema acuático. La recuperación de la cuenca no sólo requiere de la articulación de políticas efectivas para el control de la contaminación,

sino también del conocimiento del estado del sistema, en particular de las características físico-químicas de los sedimentos y de las formas químicas de los MPs para comprender los factores que afectan la retención, potencial movilidad y biodisponibilidad.

1.7 Hipótesis y objetivos

Considerando los ambientes contrastados que se encuentran en el recorrido del Río Matanza-Riachuelo y afluentes (Capítulo 2), se espera que las perturbaciones antropogénicas sobre el ambiente geoquímico de los sedimentos determinen un aumento de las concentraciones totales de Cd, Cr, Cu, Ni, Pb y Zn en los sedimentos superficiales desde la zona rural hacia la desembocadura del Riachuelo en el Río de la Plata, donde se concentra gran parte de la actividad industrial.

Aunque el rol de los sulfuros amorfos en la retención de Cd, Cu, Ni, Pb y Zn es importante en sedimentos anóxicos, los procedimientos de extracciones secuenciales no contemplan la identificación y cuantificación de esta fase geoquímica. Debido a lo expuesto, se utilizará un esquema de fraccionamiento para evaluar la importancia relativa de los metales asociados con AVS en los sedimentos estudiados. Se espera que la formación de sulfuros metálicos reactivos sea mayor en las secciones de los sedimentos más cercanas a la interfaz agua-sedimento y disminuya en profundidad consecuentemente con la disminución de AVS.

Debido a que los sedimentos del fondo del río y tributarios hasta hoy no han sido disturbados excepto en la desembocadura, donde se realizan periódicos dragados para permitir la navegación, se plantea una disminución de la concentración de materia orgánica y AVS con la profundidad de los sedimentos, que determinará una variación en la distribución geoquímica de las formas no residuales de los metales.

Así los principales objetivos de esta tesis son:

- 1) Determinar las características físico-químicas de los sedimentos superficiales y su variación con el aumento de la profundidad (Capítulo 3).
- 2) Determinar las concentraciones totales de los metales, estableciendo el grado de asociación entre ellos y su relación con las características de los sedimentos y evaluar las similitudes entre sitios de muestreo mediante un análisis multivariante (Capítulo 3).
- 3) Evaluar la biodisponibilidad potencial de los metales mediante el modelo SEM-AVS (sumatoria de metales simultáneamente extractados - sulfuros volatilizables en ácido) (Capítulo 4).
- 4) Proveer de un procedimiento de extracción secuencial que permita evaluar los metales asociados a sulfuros amorfos y otras formas potencialmente disponibles (metales unidos a carbonatos e intercambiables, metales unidos a óxidos de Fe y Mn y metales asociados a materia orgánica/sulfuros) y residuales, analizando los cambios en la partición de los metales con el aumento de la profundidad en relación con la variación de las propiedades físico-químicas en el perfil (Capítulo 5).
- 5) Evaluar el enriquecimiento de los metales en sedimentos superficiales y su variación con el aumento de la profundidad del sedimento mediante diferentes índices (Capítulo 6).
- 6) Analizar la calidad de los sedimentos mediante índices de riesgo potencial (Capítulo 7).

CAPÍTULO 2

ZONA DE ESTUDIO Y TOMA DE MUESTRAS

2.1 Consideraciones generales

El Río Matanza-Riachuelo se encuentra en la provincia de Buenos Aires, Argentina. Los límites de cuenca son: al norte, la Cuenca del Río Reconquista; al sur y al oeste la Cuenca del Río Salado y al este el Río de la Plata (Figura 2.1).



Figura 2.1. Límites de las cuencas hidrográficas (Fuente: Gobierno de la Provincia de Buenos Aires, en: www.gobierno.gba.gov.ar).

La cuenca incluye 14 municipios de la provincia de Buenos Aires, más la Ciudad Autónoma de Buenos Aires (Figura 2.2). Dentro de sus límites geográficos conviven alrededor de ocho millones de habitantes (ACUMAR, 2011).

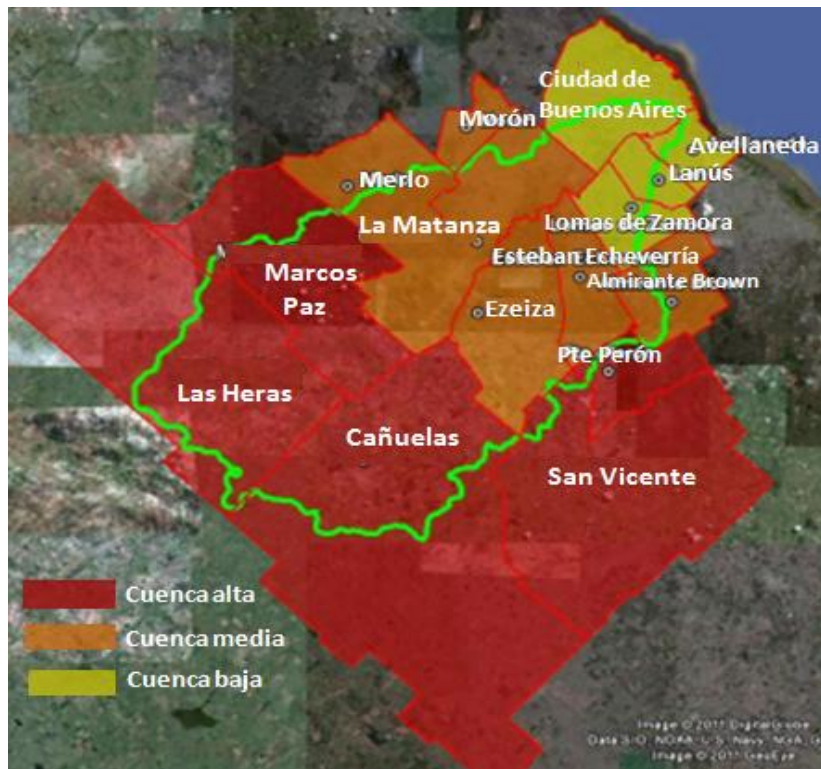


Figura 2.2 Ubicación geográfica de los 14 Municipios que conforman la Cuenca Matanza Riachuelo. Fuente ACUMAR (2011).

La cuenca Matanza-Riachuelo se caracteriza por un paisaje de llanura que se desarrolla por debajo de los 35 m sobre el nivel del mar con escasas pendientes. Posee una longitud de aproximadamente 64 km, y un ancho medio de 35 km, con una superficie de 2238 km² hasta la desembocadura al Río de la Plata.

El curso principal del Río Matanza-Riachuelo y sus tributarios presentan cauces bien definidos. El gradiente del uso del suelo es predominantemente agropecuario en la zona alta de la cuenca, presenta un área de zonas bajas de inundación, con bañados y lagunas y con pastizales en la zona media, y un área urbana e industrial en la zona baja de la cuenca. Las industrias de la zona vuelcan los efluentes en su curso sin las previsiones ambientales adecuadas para la preservación del suelo y los cursos de agua. El resto de la contaminación de la cuenca procede de las aguas cloacales del uso

doméstico, los basurales a cielo abierto, y las aguas pluviales contaminadas y de fuentes difusas. (Auditoría General de la Nación, 1997; Mondino, 2003).

2.2 Hidrografía

La red hidrográfica superficial de la parte superior y media de la cuenca se forma por el aporte de más de doscientos cursos que descargan sus aguas en él, siendo los más importantes el arroyo Rodríguez (21 Km), Morales (39 Km) y Cañuelas (25 Km). Además existen otros de gran relevancia, entre los que se encuentran los arroyos: Aguirre (17 Km), Chacón (16 Km), Castro (14 Km), Sta. Catalina (17 Km) y Cildáñez (5 Km).

Se denomina con el nombre de Riachuelo al tramo final del Río Matanza comprendido entre el Puente de La Noria y su desembocadura en el Río de la Plata.

2.3 Geología y geomorfología

La cuenca del Río Matanza-Riachuelo se encuentra localizada en la subregión denominada Pampa Ondulada, que se extiende como una franja de unos 60 km de ancho paralela al eje fluvial Paraná-de la Plata. Desde el punto de vista geológico, una de las características de la Región Pampeana es la de constituir una extensa y profunda cuenca sedimentaria, en la cual la roca dura del basamento cristalino se encuentra a gran profundidad, cubierta por una sucesión de sedimentos de distinta edad y diverso origen. Ese basamento está constituido principalmente por rocas graníticas y metamórficas (2.000 millones de años de antigüedad). Por encima del basamento cristalino, se encuentra una cubierta de sedimentos continentales (eólicos y fluviales) y marinos, que se depositaron durante los dos períodos en que se divide la Era Cenozoica: el Terciario (que abarca entre los sesenta y cinco millones y los dos millones de años antes del

presente) y el Cuaternario (los últimos dos millones de años). Apoyados en el basamento, se encuentran los sedimentos continentales de Edad Terciaria de la Formación Olivos, que se acumularon como consecuencia del lento hundimiento de la región central de la Argentina. A continuación se encuentran los sedimentos marinos de la Formación Paraná. Esta ingesión proveniente del Océano Atlántico, que abarcó gran parte de América del Sur como consecuencia de su hundimiento, tuvo un gran impacto en la evolución geomórfica posterior de la mayor parte de la actual Región Chaco-Pampeana y en darle su carácter de llanura. Posteriormente, hace unos cinco millones de años, como consecuencia del ascenso de la Cordillera de los Andes, se intensificó la acción erosiva de los ríos Paraná y Uruguay, que arrastraron aguas abajo una enorme cantidad de arena cuarzosa; esas arenas depositadas en la Región Pampeana son conocidas como Formación Puelches (Arenas Puelches) que son portadoras del acuífero más importante de toda la Región Pampeana. Los sedimentos más recientes y superficiales son denominados Pampeanos y Pospampeanos, su origen se encuentra en las cambiantes condiciones ambientales que se fueron sucediendo durante el Cuaternario (Pleistoceno y Holoceno). Sobrepuestos a las Arenas Puelches, se hallan los Sedimentos Pampeanos. Estos son materiales limosos de origen eólico (loess primarios) o retrabajados principalmente por la acción fluvial (loess secundarios). Su composición mineralógica indica que su origen principal se halla en el vulcanismo pleistoceno de la Cordillera de los Andes. La importancia de la porción superior de los sedimentos pampeanos radica en que en esta formación se han desarrollado la mayor parte de los suelos de la región. A partir del último período glacial en el Pleistoceno Superior, se inicia la deposición de los sedimentos Pospampeanos. Este ciclo se inicia con la Formación Luján o “lujanense”, cuya edad, según se considera, se habría extendido entre unos 40.000 y 10.000 años antes del presente. Corresponde a depósitos

sedimentados en las llanuras aluviales y en depresiones, y en el ámbito metropolitano aparece en los principales cursos fluviales (ríos Matanza-Riachuelo, Reconquista y Luján). Hace unos 10.000 años, se inicia el actual período interglacial: el Holoceno. Esto se corresponde con un progresivo aumento de las temperaturas y de las precipitaciones en la Región Pampeana, la finalización de la deposición de los sedimentos loésicos y el inicio de la formación de los suelos actuales (Morrás, 2010). Manassero *et al.* (2010) indican que la illita es el mineral arcilloso más abundante en cuencas de la provincia de Buenos Aires, con mayor proporción de esmectita en la zona de influencia del Río de la Plata.

En el ámbito de la Ciudad de Buenos Aires, se encuentran diferentes materiales de relleno antrópico, tanto minerales como orgánicos, localizados sobre todo en las márgenes del Río de la Plata y de sus afluentes (Morrás, 2010).

2.4 Suelos

Los suelos de la Pampa Ondulada se han desarrollado en el loess pampeano, de textura limosa y abundante en minerales ricos en nutrientes. Estas características, sumadas a las condiciones climáticas y a un relieve llano, configuran una combinación de gran potencialidad agrícola y constituyen una de las causas del mayor desarrollo económico de esta región del país (Morrás, 2010).

Los suelos en las lomas y pendientes de la Pampa Ondulada son Mollisoles. Son suelos que tienen un horizonte superficial de color oscuro, formados generalmente bajo una vegetación herbácea de gramíneas, siendo ricos en materia orgánica y nutrientes. Existen dos tipos dominantes de Molisoles: los Argiudoles típicos y los Argiudoles vérticos, ambos con horizontes subsuperficiales fuertemente arcillosos, siendo el factor fundamental que los diferencia la proporción y composición de su fracción arcilla.

Ambos suelos presentan en la parte inferior acumulaciones de carbonato de calcio (tosca).

En el área metropolitana de Buenos Aires, en general, los suelos “vérticos” dominan las alturas más elevadas, y los “típicos” las suaves pendientes hacia los arroyos (Morrás, 2010). Además de los Argiudoles, se encuentran otros tipos de suelo en la parte baja de las pendientes y en las planicies aluviales del borde de los cursos de agua (Natracuafes, Natracuoles y Fluventes). Los Natracuafes y Natracuoles se encuentran saturados con agua la mayor parte del año. Los Fluventes se encuentran en las cercanías de los cursos (planicie de inundación) y tienen escaso desarrollo pedogenético (Pereyra, 2004).

En el caso de las áreas urbanas, la acción humana ha disturbado los suelos originales, y se pueden encontrar desde suelos casi naturales hasta suelos antropogénicos en los que sus horizontes han sido mezclados, invertidos o truncados, o bien suelos formados con diversos materiales de relleno (suelos o rocas naturales desplazadas, escombros, basura, o una combinación de ellos). Así, las variaciones del suelo urbano pueden ser muy marcadas en cortas distancias (Morrás, 2010).

2.5 Clima

El clima es templado húmedo, con temperaturas medias anuales de 17° C. En verano la temperatura media es de 23-24° C y en invierno es de 9° C. La humedad relativa media anual es de 75%, con valores en el mes de enero entre 65% y 70% y siendo en julio mayor del 85%. La precipitación media anual es 1160 mm. El 60% de las lluvias se concentran entre octubre y marzo (primavera-verano), mientras que la estación menos lluviosa es el invierno, con el 17% de la precipitación anual (Camilloni, 2010).

Los vientos son en general de velocidad media baja (15 a 20 km h⁻¹), predominando ampliamente los del sector Norte y Nordeste (viento Norte) que son cálidos y húmedos.

Le siguen en importancia los del sudeste (Sudestada) que son fríos y, finalmente los del sudoeste (Pampero) que son secos y violentos. Las heladas no son frecuentes a causa de la influencia moderadora del Río de la Plata, aumentando su intensidad desde las partes bajas de la cuenca hacia las más altas.

2.6 Vegetación

La cuenca se encuentra ubicada en la región biogeográfica del pastizal pampeano. Localmente se distinguen dos ambientes bien diferenciados: uno constituido por los terrenos altos, y otro por las tierras bajas, inundables o pantanosas de los bañados y las orillas de los arroyos.

La influencia antrópogénica ha modificado la vegetación natural. Coexisten especies nativas e introducidas a través de la agricultura y ganadería. Las especies más representativas dentro de las gramíneas son: *Cortaderia selloana*, *Arundo donax*, *Bromus catharticus*, *Lolium multiflorum*, además de *Poa spp.*, *Festuca spp.*, *Avena fatua* (avena gaucha), *Avena ludoviciana* (avena cimarrona), *Hordeum murinum* (cebada silvestre), *Stipa neesiana*, *Melica macra* (paja brava), y *Eragrostis legans* (pasto ilusión). También se encuentran algunas especies de las familias iridáceas, urticáceas, quenopodiáceas, crucíferas, leguminosas, umbelíferas, plantagináceas y numerosas compuestas (Mondino, 2003).

En los ambientes de bañados, orillas del Río Matanza-Riachuelo y arroyos, se encuentran juncales, totorales, *Hydrocotyle bonariensis*, *Sagittaria montevidensis* y pajonales de cortaderas y *Ricinus communis* (Figura 2.2). Entre las plantas flotantes es abundante *Eichhornia crassipes*.



Figura 2.2 Ejemplos de vegetación ribereña de la cuenca.

2.7 Fauna ictícola

La fauna ictícola ha sido muy afectada, principalmente en los tramos medio e inferior del Río Matanza-Riachuelo, por un deterioro en la calidad del agua (Iorio *et al.*, 2015) que ha determinado la mortandad, desaparición o disminución notoria de las especies que alguna vez existieron en él. A principios de siglo, se contaba con pejerrey, sábalo y pacucito, los cuales han desaparecido. Actualmente solo existen moluscos (caracoles), anfibios, tortugas y culebras.

2.8 Sitios de muestreo

Se muestrearon sedimentos del fondo del cauce del Río Matanza-Riachuelo y de los arroyos Morales, Rodríguez y Cañuelas. Se seleccionaron ocho puntos de muestreo (Figura 2.3), considerando diferentes ambientes de la cuenca y accesibilidad para la toma de las muestras. Las coordenadas geográficas de cada sitio y su imagen satelital se muestran en las Figuras 2.4a y 2.4b.

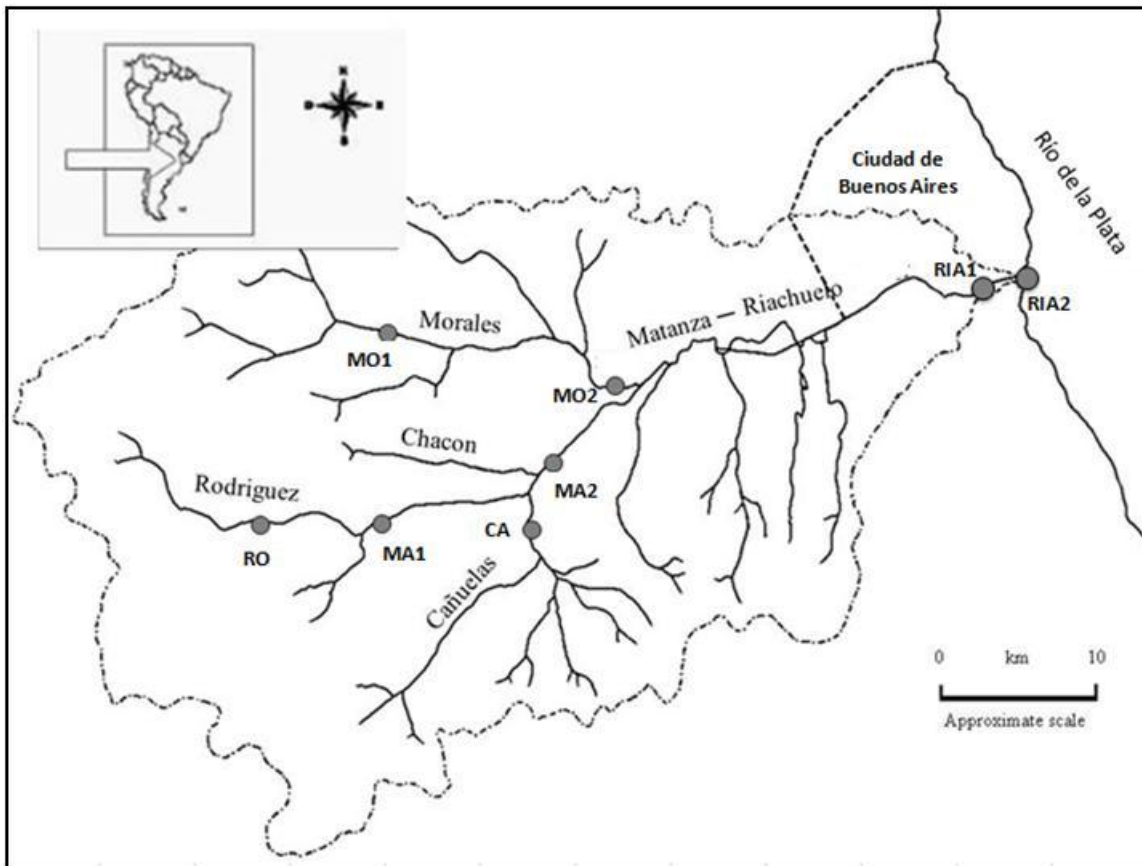


Figura 2.3 Zona de estudio y localización de los puntos de muestreo de sedimentos.

Sitios en la cuenca alta: El punto MO1 está ubicado en el Arroyo Morales, cerca de sus nacientes; el punto RO en el Arroyo Rodríguez y el sitio MA1 en el Río Matanza-Riachuelo, aguas abajo del Arroyo Rodríguez. Las principales actividades en la cuenca alta son la ganadería bovina sobre pastizales naturales, agricultura extensiva, cría de aves de corral, producción porcina y establecimientos de producción bovina en corrales de engorde.

Sitios en la cuenca media: La zona de la cuenca media es semiurbanizada, formada por sectores periféricos del área urbana (zona periurbana), con carencias en la infraestructura de alguno de los servicios (ej.: agua corriente, cloacas, pavimento). El punto de muestreo CA, está ubicado sobre el Arroyo Cañuelas, en un área en la que no

se observó actividad industrial. El punto MO2 está ubicado sobre el Arroyo Morales, en una zona que posee baja influencia industrial. El punto MA2 se ubicó sobre el curso principal del Río Matanza, aguas abajo de la desembocadura del arroyo Cañuelas y del



Sitio de muestreo MO1. Arroyo Morales. Cuenca Alta. Establecimiento Los Grillos. $34^{\circ}52'34.78''S$ $58^{\circ}52'51.89''O$



Sitio de muestreo RO. Arroyo Rodríguez. Cuenca Alta. $34^{\circ}57'19.53''S$ $58^{\circ}49'38.82''O$



Sitio de muestreo MA1. Nacientes del Río Matanza. Cuenca Alta. Cruce con Ruta 3. $34^{\circ}55'21.48''S$ $58^{\circ}43'18.96''O$



Sitio de muestreo CA. Arroyo Cañuelas. Cuenca Media. $34^{\circ}55'21.43''S$ $58^{\circ}43'19.27''O$

Figura 2.4a Imágenes (Google Earth) y coordenadas de los puntos de muestreo MO1, RO, MA1 y CA.

arroyo Chacón, receptor de efluentes industriales con tratamiento inadecuado o inexistente. En este punto, las tierras que bordean la margen izquierda del río son

utilizadas clandestinamente para el depósito de desechos, y además se encuentran hornos de ladrillos en activo.



Sitio MO2. Ao. Morales. Cuenca Media.
34°48'14.20''S 58°37'57.99''O



Sitio MA2. Río Matanza. Cuenca Media
34°52'28.87''S 58°38'38.63''O



Sitio RIA1. Riachuelo. Avellaneda. Cuenca baja. 34°39'29.38''S 58°22'58.71''O



Sitio RIA2. Desembocadura del Riachuelo en el Río de la Plata.
34°38'02.98''S 58°21'08.23''O

Figura 2.4b Imágenes (Google Earth) y coordenadas de los sitios de muestreo MO2, MA2, RIA1 y RIA2.

Sitios en la cuenca baja: La zona de la cuenca baja es mayoritariamente urbana e industrial, con asentamientos urbanos intensivos y localización de industrias agrupadas.

La Cuenca Matanza-Riachuelo hospeda más de 20.000 industrias estando la mayoría instaladas en la zona baja de la cuenca. Los puntos RIA1 y RIA2 ubicados sobre el Riachuelo, representan la zona más industrializada (curtiembres, metalúrgicas, galvanoplastia, alimentos, pinturas, textiles, frigoríficos, químicas, petroquímicas, y estaciones de servicio, entre otras) de la Argentina con una elevada densidad poblacional. El punto RIA1 se ubicó sobre el Riachuelo 0,4 km aguas arriba del Puente Bosch, y el punto RIA2 se ubicó en la desembocadura del Riachuelo en el Río de la Plata (Figura 2.4b).

2.9 Muestreo y acondicionamiento de las muestras

Los sedimentos se colectaron manualmente, utilizando cilindros de PVC (policloruro de vinilo) de 50 cm de largo y 4 cm de diámetro.

El muestreo en cada sitio se realizó en tres ubicaciones aproximadamente a un tercio de la distancia entre la orilla y el centro del cauce y espaciadas entre 2 y 4 metros.

En cada ubicación se tomaron diez muestras (diez perfiles verticales). Una vez extraídas las muestras, los cilindros correspondientes a cada ubicación se cerraron, se refrigeraron en heladera y se transportaron al laboratorio donde se guardaron a 4° C hasta su análisis.

Cada perfil vertical de sedimento contenido en los tubos de PVC fue dividido en secciones de 2 cm hasta los 4 cm de profundidad y en secciones de 4 cm desde los 4 cm de profundidad en adelante. En cada sitio las muestras correspondientes a una misma ubicación y profundidad se mezclaron y se homogeneizaron en húmedo, separando restos de vegetales, vidrios, plásticos y otros. Se obtuvo en consecuencia para cada sitio, tres muestras compuestas de diez sub-muestras para cada sección del perfil vertical. La

preservación posterior dependió de cada determinación físico-química, aspecto que será tratado en los respectivos capítulos.

CAPÍTULO 3

CARACTERÍSTICAS FÍSICAS Y QUÍMICAS DE LOS SEDIMENTOS

3.1 Objetivo del capítulo

Los objetivos de este capítulo fueron describir las principales características físicas y químicas de los sedimentos, establecer el grado de asociación entre los metales analizados en las muestras de sedimentos superficiales y los parámetros físicos y químicos, y agrupar los sitios de muestreo según sus similitudes en relación con los niveles de los metales.

3.2 Metodologías analíticas generales

El pH (relación sedimento-agua 1:5) se midió con un electrodo de vidrio combinado conectado a un pH-metro (Allison *et al.*, 1985). La capacidad de intercambio catiónico (CIC) se determinó después de la saturación con acetato de amonio (Allison *et al.*, 1985). El contenido de materia orgánica (MO) se evaluó mediante la determinación del carbono orgánico (CO) por el método de Walkley-Black (Walkley y Black, 1946) convertido a porcentaje de materia orgánica ($\%MO = 1,72 \times CO$). La distribución por tamaño de las partículas (arena, limo y arcilla) se realizó por el método de sedimentación en agua con un hidrómetro de Bouyoucos (Gee y Bauder, 1986), previo tamizado de las muestras de sedimento por un tamiz de 2mm. La concentración total de Fe se determinó por Espectrometría de Absorción Atómica (EAA) luego de la digestión de la muestra con HNO_3-HClO_4-HF (método EPA 3052). El potencial redox se midió con un electrodo de platino y electrodo de calomel saturado (Orion N°96-78), los datos fueron posteriormente corregidos siendo los valores relativos al electrodo normal de hidrógeno (Eh). El contenido de agua de los sedimentos se determinó midiendo la pérdida de peso entre el sedimento húmedo y después del secado a $105^\circ C$ durante 24 h.

La concentración total de los metales (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb y Zn) en los sedimentos se calculó como suma de las cuatro fracciones del procedimiento de extracción secuencial utilizado, el cual es descrito en detalle en el capítulo 5.

3.3 Determinación de AVS (sulfuros volatilizables en ácido)

Los sulfuros amorfos presentes en los sedimentos se cuantificaron como sulfuro volatilizable en ácido (AVS, *acid volatile sulfide*), el cual fue determinado mediante la adición de ácido clorhídrico frío al sedimento (Allen *et al.*, 1993). Este método no tiene en cuenta el sulfuro de la pirita.

Para la determinación de AVS, las muestras fueron manipuladas minimizando el contacto con el aire con el objetivo de inhibir la oxidación de AVS. Los análisis se llevaron a cabo entre 2-5 días después del muestreo. El equipo diseñado (Figura 3.1) para la liberación de sulfuro y para la determinación de los metales simultáneamente extractados (SEM, *simultaneous extracted metals*) fue adaptado del equipo descrito por Allen *et al.* (1993). Los valores de SEM y la relación entre AVS y SEM serán tratados en el capítulo 4.

El equipo consiste de un tubo de gas nitrógeno el cual es desoxigenado por burbujeo en un frasco lavador conteniendo metavanadato de amonio, y luego lavado en un segundo frasco conteniendo agua destilada. El segundo frasco lavador se conecta con un balón de reacción de tres bocas (dos superiores y una lateral), el cual se apoya sobre la base de un agitador magnético. El balón contiene 100 ml de agua desionizada y una barra magnética. La boca de salida superior se conecta con dos trampas en serie que contienen 80 ml de NaOH 0,5 M. El aire en el equipo es expulsado por burbujeo continuo de nitrógeno gaseoso durante 15 minutos.

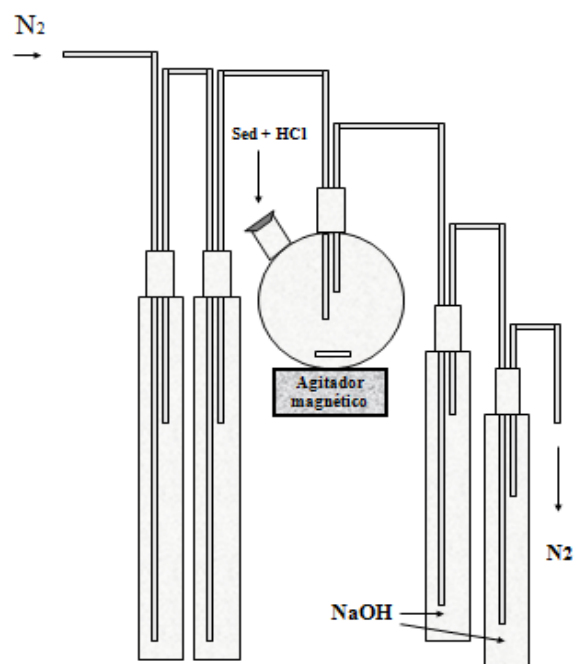


Fig. 3.1 Esquema del equipo para obtención de AVS y SEM

La muestra de sedimento (entre 1 a 10 g) pesada en una pieza de Parafilm de 3x3 cm^2 , se introduce por la boca lateral del balón de reacción. Se agregan 20 ml de HCl 6 M con una jeringa, a través de un cierre de teflón ubicado en el tope de la salida lateral del balón de reacción. El H_2S liberado es atrapado en las dos trampas conteniendo NaOH, y a continuación la solución de S^{2-} en NaOH es trasvasada a un matraz de 100 ml.

Determinación Espectrofotométrica de Sulfuro. El sulfuro reacciona en solución ácida de *p*-aminodimetilanilina (*N,N*-dimetil *p*-fenilendiamina) en presencia de Fe^{3+} como catalizador para formar azul de metileno. El color del azul de metileno, que es estable por más de 5 horas, se mide espectrofotométricamente. Si la absorbancia de la muestra es muy elevada, se diluye con H_2SO_4 1 M, tomando una alícuota adecuada.

Curva de calibración: Se agregan 0,5; 1,0; 1,5 y 2,0 ml de un patrón de Na_2S de aproximadamente 32 mg l^{-1} de S^{2-} con pipeta en matraces de 100 ml conteniendo 80 ml

de NaOH 0,5 M, por debajo de la superficie de la solución, se agregan 10 ml del reactivo (MDR) y se enrasa con agua desionizada.

Muestras: A los matraces conteniendo la solución de S^{2-} en NaOH se le agregan 10 ml del reactivo (MDR).

Reactivo MDR: Esta solución se prepara por mezcla de dos componentes: Componente A: se prepara agregando 660 ml de H_2SO_4 concentrado a 340 ml de agua desionizada, se enfría a temperatura ambiente y se agregan 2,25 g de oxalato de *N,N*-dimetil *p*-fenilendiamina. Componente B: se disuelven 5,4 g de $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ en 100 ml de HCl concentrado y se diluye a 200 ml con agua desionizada. El reactivo MDR se obtiene mezclando las soluciones A y B en relación (10:2). Las lecturas de las absorbancias de las muestras y de los patrones se realizaron a 670 nm.

Determinación del título de la solución patrón de sulfuro de sodio. Debido a que tanto el reactivo sólido (Na_2S) como la solución se oxidan en contacto con el aire, su titulación debe ser realizada cada vez que sea preparada o utilizada para construir la curva de calibración. La estandarización de esta solución se realiza por volumetría con tiosulfato según método normalizado (APHA, 1992).

3.4 Expresión de los resultados y tratamiento estadístico de los datos

Las concentraciones de materia orgánica, sulfuro, CIC y metales fueron normalizadas sobre la base del peso seco del sedimento ($105^\circ C$ durante 24h.), para evitar así la influencia de los distintos porcentajes de humedad y de los distintos procedimientos de secado del material en los análisis realizados.

Los resultados de los análisis son presentados como la media de las determinaciones. Para evaluar la existencia de diferencias significativas entre los valores medios de las variables entre los sitios de muestreo y para un mismo sitio entre

profundidades, se utilizó un Análisis de Varianza (ANOVA). Antes de realizar el ANOVA, se aplicó el test de normalidad de Kolmogorov-Smirnov y el test de homogeneidad de varianza de Bartlett. A posteriori, las medias fueron comparadas usando el test de Tukey ($\alpha=0,05$). Adicionalmente, para encontrar la dependencia entre dos variables, se utilizó el coeficiente de correlación lineal de Pearson, con el fin esclarecer las relaciones entre las principales características físico-químicas y las concentraciones de los MPs en los sedimentos. Se realizó además un análisis de Conglomerados (cluster) usando como medida de similitud la distancia Euclidiana para determinar similitudes y diferencias entre los sitios de muestreo en relación con las concentraciones de MPs. El tratamiento estadístico de los datos fue realizado mediante los programas *Statistix 8* e *Infostat*.

3.5 Resultados y Discusión

3.5.1 Variación vertical y espacial de las propiedades físico-químicas de los sedimentos

Las principales características de los sedimentos en los diferentes sitios y profundidades se muestran en la Figura 3.2.

La textura de los sedimentos de los sitios MO1, RO y MA1 (cuenca alta) fue franca, la de los sedimentos de los sitios CA, MO2, MA2, (cuenca media) fue franco arcillosa y la de los sitios RIA1 y RIA2 (cuenca baja) fue franco limosa.

Debido a que la textura de los sedimentos de todos los sitios no mostró diferencias significativas entre las profundidades, las variaciones verticales (en profundidad) de las concentraciones de cada metal no son atribuidas a cambios en el tamaño de las partículas de los sedimentos sino a fuentes antropogénicas y litogénicas (Mecray *et al.*, 2001).

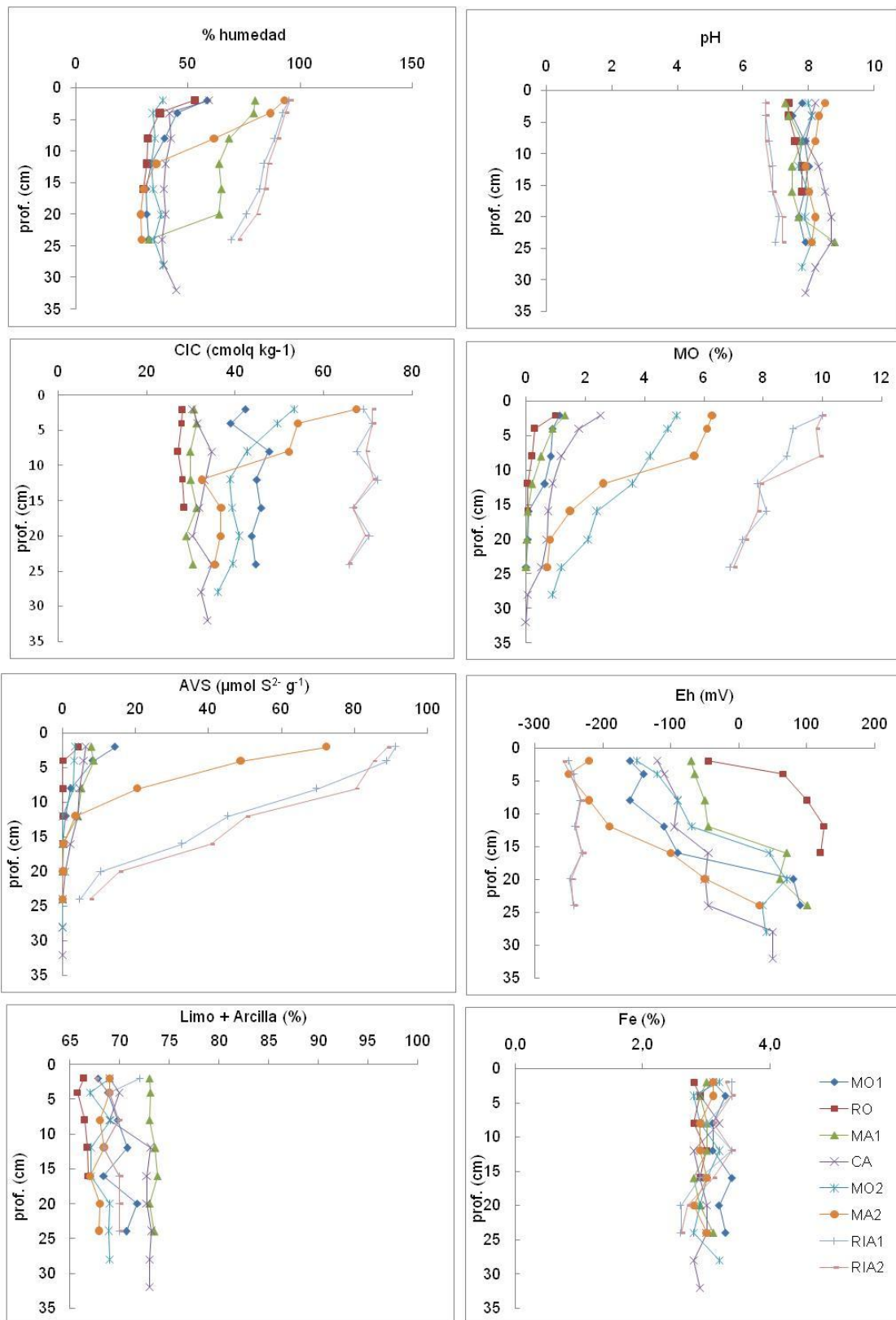


Figura 3.2 Características físicas y químicas de los sedimentos en cada sección para cada sitio.

En todos los sitios, el mayor contenido de agua se observó en las secciones más superficiales de los sedimentos (entre 0 y 4 cm). El menor contenido hídrico en las

secciones subsuperficiales es atribuido a la compactación resultante de la carga de nuevos sedimentos depositados. Consecuentemente se produce la reducción del espacio poroso y del volumen del sedimento dando lugar a materiales más consolidados en profundidad.

Los sedimentos de la cuenca alta y media fueron neutros a levemente alcalinos (7,4 a 8,7 unidades de pH), mientras que los de la cuenca baja fueron levemente ácidos (6,7 unidades de pH). Los valores de CIC variaron entre 27,0 y 71,0 $\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$. Los sitios MO2 y MA2 de la cuenca media y los ubicados en el Riachuelo presentaron altos valores de CIC (53,2-71,0 $\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$) en los sedimentos superficiales (sección 0-2 cm) coincidente con elevados contenidos de MO (5,1% en MO2, 6,3% en MA2 y 10% en RIA1 y RIA2).

La observación visual del color de cada sección del perfil vertical indicó que en ningún sitio los sedimentos superficiales (sección 0-2 cm) en contacto con la columna de agua presentaron color marrón claro, lo que se correspondió con los bajos valores de Eh. En condiciones reductoras, el Fe(II) precipita principalmente como sulfuro de hierro impartiendo el color negro y gris a los sedimentos. El sitio MA2 presentó color negro hasta los 12 cm de profundidad, gris entre 12-16 cm y marrón entre 16-24 cm de profundidad. En los sitios RIA1 y RIA2 los perfiles tuvieron color negro a todas las profundidades, mientras que el resto de los sitios presentó en las primeras secciones color marrón a gris y color marrón en el resto del perfil. La Figura 3.3 muestra los perfiles de sedimentos en MA1 (cuenca alta), MA2 (cuenca media) y RIA1 (cuenca baja) respectivamente.

Las condiciones redox en los sedimentos son generalmente estratificadas y las zonas del perfil, según el valor del potencial redox (Eh), se denominan zonas óxicas ($\text{Eh} > 300\text{mV}$), sub-óxicas (Eh entre 100mV y 300mV) y anóxicas ($\text{Eh} < 100\text{mV}$)

(Jorgensen y Revsbech, 1985). Los valores de Eh en el perfil estuvieron en concordancia con el color de las secciones, oscuras en zonas altamente reducidas y marrón claro en zonas reducidas a moderadamente reducidas. Las condiciones anóxicas de los sedimentos prevalecieron a todas las profundidades (Eh menor de 100 mV), excepto en el sitio RO, en el arroyo Rodríguez, donde los sedimentos mostraron condiciones sub-óxicas (Eh mayor de 100mV) a profundidad mayor de 8 cm.



A. Río Matanza. Sitio MA1

B. Río Matanza. Sitio MA2



C. Riachuelo. Sitio RIA1

Figura 3.3 Imágenes de los perfiles en el sitio MA1 (A), MA2 (B) y RIA1 (C).

Las concentraciones de Fe en los sedimentos superficiales fueron similares en todos los sitios ($3,0 \pm 0,3\%$) y sin diferencias significativas entre las secciones (en profundidad), sugiriendo que hay un bajo aporte de Fe al sistema en el área de estudio

y que su origen es mayoritariamente litogénico. Este resultado es consistente con los datos de Villar *et al.* (1998) en sedimentos del fondo del cauce del Río Paraná y en los sedimentos del estuario del Río de la Plata y lo informado por Santos *et al.* (2013) en sedimentos de la bahía de Fuzil (Brasil).

Con respecto a la materia orgánica (MO), su origen en los sedimentos puede ser de origen natural (deposición de material vegetal, suelo) o de fuentes antropogénicas que ingresan a los sistemas acuáticos.

La distribución de MO mostró un máximo en los sedimentos superficiales (sección de 0-2 cm), con un decrecimiento en profundidad para todos los sitios. El alto contenido de MO en los sitios MA2 y MO2 (6,3% y 5,3% respectivamente) en la cuenca media es probable que provenga de basurales a cielo abierto, frigoríficos y lodos cloacales. Los sedimentos del Riachuelo (sitios RIA1 y RIA2) tuvieron un 10,0% de MO, que probablemente se relacione además con efluentes industriales y domésticos.

3.5.2 Concentración de AVS en los sedimentos

Los valores AVS (Figura 3.2) en sedimentos superficiales oscilaron entre 3,4 y 91,2 $\mu\text{mol g}^{-1}$. En los sitios de la cuenca alta y media, los valores de AVS fueron bajos (4,3-14,3 $\mu\text{mol g}^{-1}$), excepto en MA2 que presentó alto contenido AVS (72,3 $\mu\text{mol g}^{-1}$), MO (6,3%) y muy bajo valor de Eh (-200 mV). Los marcados cambios en las características de los sedimentos del Río Matanza-Riachuelo entre MA1 y MA2 se atribuyen al impacto antropogénico producido por las aguas del arroyo Chacón (Capítulo 2, Figura 2.2), que recibe aguas residuales de una industria automotriz y un establecimiento donde se realiza el despiece de res y elaboración de embutidos para consumo humano.

Las concentraciones de AVS en los sedimentos de los sitios de la cuenca alta y media disminuyeron drásticamente por debajo de 8 a 12 cm de profundidad. En las secciones

más profundas donde los sedimentos son más consolidados (bajo contenido de agua), la concentración de AVS fue cercana o menor que el límite de detección del método de determinación ($0,01 \mu\text{mol S}^{2-} \text{ g}^{-1}$ sedimento). En estas secciones los sedimentos presentaron color marrón claro, por lo tanto la observación visual del perfil de los sedimentos indicaría el nivel de AVS.

La mayor concentración de AVS en los sedimentos superficiales con respecto a las secciones profundas indicaría una baja transferencia de oxígeno desde la columna de agua favoreciendo la formación de AVS e inhibiendo su oxidación.

En la cuenca baja (sitios RIA1 y RIA2), los sedimentos superficiales tuvieron las más altas concentraciones de AVS ($91,2$ y $89,0 \mu\text{mol g}^{-1}$, respectivamente) y a diferencia de los sitios precedentes, fue detectado en todo el perfil, siendo su concentración en la sección más profunda (20-24 cm) de $4,8 \mu\text{mol g}^{-1}$ y $7,6 \mu\text{mol g}^{-1}$ para RIA1 y RIA2 respectivamente.

3.5.3 Concentración total de metales en sedimentos superficiales

Las concentraciones de los metales en los sedimentos superficiales (Tabla 3.1) mostraron los siguientes intervalos: Cd ($1,3-4,9 \text{ mg kg}^{-1}$), Cr ($25,8-2400 \text{ mg kg}^{-1}$), Cu ($24,7-715 \text{ mg kg}^{-1}$), Ni ($26,5-80,6 \text{ mg kg}^{-1}$), Pb ($41,9-594 \text{ mg kg}^{-1}$) y Zn ($79,0-1528 \text{ mg kg}^{-1}$). El sitio RIA1 mostró concentraciones de Cu, Cr, Pb y Zn significativamente más altas ($p < 0,05$) que el resto de los sitios. Una gran cantidad de industrias de curtido de cueros se encuentran ubicadas en la cuenca baja, principalmente en los partidos de Lanús, Avellaneda y en menor cantidad en Lomas de Zamora, La Matanza y en la Ciudad Autónoma de Buenos Aires (Figura 2.2). Más de 80 curtiembres han sido declaradas como “Agente Contaminante” por la Autoridad Cuenca Matanza-Riachuelo (ACUMAR) hasta el 2011, ya que se comprobó que estos establecimientos vertían

efluentes líquidos y/o sólidos al río. Esta actividad industrial junto con la de aceros y fundiciones no ferrosas, operaciones de chapado, acabado metálico y plantas textiles mayoritariamente ubicadas en la cuenca baja, se relacionarían con las altas concentraciones totales de Cu (715 mg kg⁻¹), Cr (2400 mg kg⁻¹), Pb (594 mg kg⁻¹) y Zn (1528 mg kg⁻¹) en los sedimentos superficiales.

Tabla 3.1 Concentraciones medias de metales en sedimentos superficiales (0-2 cm) en cada sitio.

Sitio	Uso de la tierra	Cd	Cu	Cr	Ni	Pb	Zn
MO1	agropecuario	1,7 c	26,0 d	27,2 d	26,9 b	48,1 e	86,7 d
RO	agropecuario	1,9 c	28,1 d	26,5 d	28,7 b	46,3 e	79,9 d
MA1	agropecuario	1,3 c	24,7 d	25,8 d	24,1 b	41,9 e	95,6 d
CA	periurbano	2,3 c	29,6 d	33,7 d	26,6 b	64,0 d	94,6 d
MO2	periurbano/industrial	3,0 b	32,2 cd	68,4 c	27,7 b	58,0 d	114 d
MA2	periurbano/industrial	4,9 a	37,9 c	51,3 c	25,1 b	130 b	261 c
RIA1	urbano/industrial	3,5 ab	715 a	2400 a	80,4 a	594 a	1528 a
RIA2	urbano/industrial	2,9 b	210 b	1240 b	80,6 a	80,2 c	665 b

Letras diferentes en una misma columna indican diferencias significativas entre sitios ($p < 0,05$).

Desde las nacientes del Río Matanza, hasta en el sitio RIA1 en el Riachuelo, no se realizan actividades de dragado, en cambio en el sitio RIA2 en la desembocadura del Riachuelo, al ser una zona navegable se realizan periódicos dragados para mantener la profundidad requerida para las actividades del puerto de Dock Sud (Figura 2.4b). Debido a ello, los sedimentos de este sitio probablemente hayan sido disturbados por la actividad portuaria, lo cual explicaría la disminución de las concentraciones de la mayoría de los metales con respecto al sitio RIA1.

Las concentraciones de todos los metales fueron significativamente más bajas ($p < 0,05$) en la cuenca alta (Tabla 3.1), sitios donde el uso de la tierra es

predominantemente agropecuario con respecto a los sitios urbanos e industriales. Lavado *et al.* (1998) han encontrado que los suelos de las zonas agrícolas y de pastoreo de ganado de la Provincia de Buenos Aires tienen bajas concentraciones naturales de metales pesados (Cd 0,77 mg kg⁻¹, Cu 29,7 mg kg⁻¹, Pb 33,9 mg kg⁻¹ y Zn 84,1 mg kg⁻¹ en promedio), resultado que se ha atribuido a que la aplicación de fertilizantes fosfatados no ha sido excesiva, por lo cual solo se ha producido una ligera acumulación de MPs. Lavado y Zubillaga (2002) informaron que en un suelo argiudol típico de la Pampa Ondulada que recibió fertilización fosfatada (fosfato de amonio) durante 20 años de agricultura extensiva, solo se encontró un aumento de Zn disponible con respecto al suelo prístino. En cuanto al Cd, tanto en el suelo con fertilización como en el prístino el valor fue de menor que 2,5 mg kg⁻¹, siendo el límite de detección muy alto para poder saber si hubo acumulación de Cd por la aplicación de fertilizante fosfatado en los suelos. En contraste, Andrade *et al.* (2005) han encontrado, en Argiustoles de Bahía Blanca (sureste de la Provincia de Buenos Aires) dedicados a la producción de cereales y oleaginosas, altas concentraciones de Cd total (mayor de 45 mg kg⁻¹), resultado que fue atribuido al uso de fertilizantes fosfatados. La roca fosfática puede contener hasta 10 mg kg⁻¹ de Cd, y su uso prolongado como fertilizante puede aumentar notoriamente su concentración en el suelo (Butler y Timperley, 1995; Micó *et al.*, 2008) e ingresar a los cuerpos de agua superficial a través de la escorrentía.

Hay pocos estudios en Argentina y en particular en cuencas de la Provincia de Buenos Aires que relacionen el contenido de metales en suelos y sedimentos de ríos y arroyos. Camillón *et al.* (2003) estudiaron la relación existente entre la concentración de algunos metales en los suelos y sedimentos del fondo de ríos y arroyos y encontraron una clara relación entre las concentraciones de Cu, Pb y Zn en horizontes superficiales (Argiudoles) y sedimentos del cauce de arroyos de la zona costera del Río de la Plata (al

sureste del Río Matanza-Riachuelo). Este resultado fue atribuido a que los suelos de la zona son afectados por la erosión hídrica, la cual lava materiales finos de los suelos con metales adsorbidos hacia los arroyos. Así, los sedimentos se enriquecen con arcilla, materia orgánica y metales. La topografía y litología bajo las condiciones climáticas templadas de temperatura y humedad controlarían el destino de los metales en pequeñas cuencas.

Por otro lado, De Siervi *et al.* (2005) han mostrado que en suelos de la subcuenca del arroyo Morales, tributario del Río Matanza Riachuelo (cercano al sitio MO1), la concentración total de Cd, Pb, Cu y Ni es mayor en los suelos del plano aluvial (Natracualf típico) cercanos al curso de agua, con respecto a los suelos de loma (Argiudol típico). Además, se ha encontrado que el escurrimiento superficial en estos suelos conduce a un aumento de materia orgánica y nutrientes que ingresan al arroyo Morales (De Siervi *et al.* 2013).

3.5.4 Variación vertical de la concentración de metales

Las concentraciones de metales en los sedimentos disminuyeron con la profundidad (Figura 3.4). En todos los sitios se observaron diferencias significativas ($p < 0,05$) entre las concentraciones de metales en los sedimentos superficiales y en la sección más profunda.

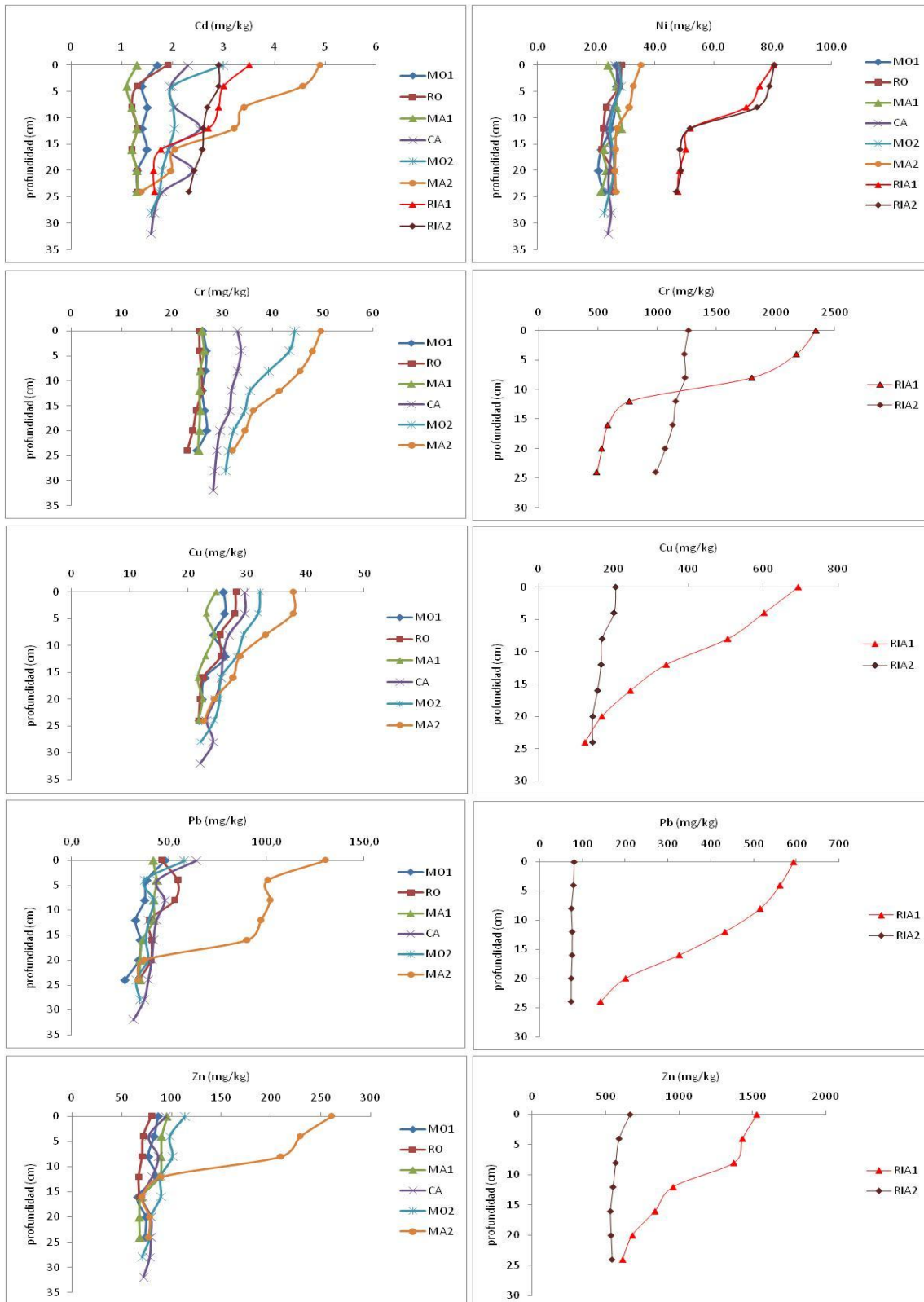


Figura 3.4 Variación de las concentraciones de Cd, Cr, Cu, Ni, Pb y Zn con la profundidad.

Los metales en las secciones más profundas mostraron concentraciones aproximadamente constantes. La concentración media de los seis sitios de la cuenca alta y media de Cd, Cr, Cu, Ni, Pb y Zn en la sección más profunda del perfil varió entre 1,3-1,6 mg kg⁻¹, 24,9-32,2 mg kg⁻¹, 21,7-22,7 mg kg⁻¹, 21,6-26,7 mg kg⁻¹, 27,4-35,3 mg kg⁻¹ y 67,9-77,0 mg kg⁻¹ respectivamente. Por otro lado, en ambos sitios del Riachuelo las concentraciones de Cr, Cu, Ni, Pb y Zn en las secciones más profundas en RIA1 (990 mg Cr kg⁻¹, 223 mg Cu kg⁻¹, 47,7 mg Ni kg⁻¹, 142 mg Pb kg⁻¹ y 616 mg Zn kg⁻¹) y RIA2 (490 mg Cr kg⁻¹, 144 mg Cu kg⁻¹, 47,4 mg Ni kg⁻¹, 73,4 mg Pb kg⁻¹, y 543 mg Zn kg⁻¹) fueron significativamente más elevadas ($p < 0,05$) que la de los sitios precedentes indicando una gran acumulación de estos metales en todo el perfil.

3.5.5 Análisis de correlación lineal de Pearson

Este análisis se realizó para establecer el grado de asociación entre los metales analizados en las muestras de sedimentos superficiales (sección 0-2 cm) y sus principales características físicas y químicas. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 3.2. Las asociaciones entre Cr-Cu ($r = 0,973$), Cr-Pb ($r = 0,883$), Cr-Zn ($r = 0,988$), Cu-Pb ($r = 0,964$), Ni-Zn ($r = 0,879$), Ni-Cr ($r = 0,934$), Pb-Zn ($r = 0,938$) y Cu-Zn ($r = 0,988$) fueron positivas y altamente significativas.

Las asociación entre el Zn-Cr-Pb-Cu y Ni-Cr-Zn indicarían fuentes comunes de contaminación (Acosta *et al.*, 2009). MacDonald *et al.* (1991) indicaron que la alta asociación Zn-Pb-Cu es un indicio de aportes antropogénicos del mismo origen. Una significativa asociación entre Cu-Pb y Cu-Zn también ha sido encontrada en sedimentos de la ría de Vigo (Rubio *et al.*, 2000).

Un interesante resultado de la Tabla 3.2 es que el Cd no se asoció a ningún otro metal, lo cual sugiere que los aportes de este metal provienen de otros orígenes no

relacionados con el resto de los metales o que tiene un comportamiento geoquímico diferente.

Tabla 3.2. Matriz de correlación lineal de Pearson (r) para los metales y las características físicas y químicas en los sedimentos superficiales.

	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	MO	AVS	pH	Eh	finos	Fe
Cd												
Cr	0,316											
Cu	0,320	0,973 **										
Ni	0,265	0,934 **	0,827									
Pb	0,418	0,883 *	0,964 **	0,663								
Zn	0,406	0,988 **	0,988 **	0,879 *	0,938 **							
MO	0,647	0,898 *	0,841 *	0,880 **	0,774	0,905 *						
AVS	0,683	0,781	0,701	0,811	0,642	0,800	0,897 *					
pH	0,248	-0,752	-0,663	-0,812	-0,470	-0,668	-0,516	-0,452				
Eh	-0,705	-0,686	-0,603	-0,812 *	-0,551	-0,698	-0,871 *	-0,892 *	0,251			
finos	-0,001	0,334	0,334	0,117	0,483	0,385	0,246	0,139	-0,222	-0,060		
Fe	0,467	0,768	0,714	0,747	0,643	0,759	0,862 *	0,700	-0,368	-0,875 *	0,334	
CIC	0,790	0,654	0,574	0,691 *	0,533	0,678	0,889 *	0,893 *	-0,259	-0,951 **	0,063	0,797

** p<0,001 * p<0,01

Finos: limo+arcilla

El Cr, Cu, Ni y Zn se correlacionaron significativamente con la MO. La relación altamente significativa entre AVS, MO, CIC y Eh sugiere que la formación de sulfuros amorfos es favorecida por altos contenidos de MO y condiciones reductoras en los sedimentos. Frecuentemente en aguas costeras y ríos se produce la entrada de metales al ecosistema acuático en conjunción con la entrada de nutrientes o materia orgánica o ambos (Mason, 2013), situación que determina la presencia de sedimentos con una alta capacidad de retener metales. La carga orgánica provoca una disminución de la presencia de oxígeno en la interfaz agua-sedimento y la formación de sulfuros reactivos (AVS) en los sedimentos por la actividad de las bacterias reductoras de sulfato (Machado *et al.*, 2008). Debido a esta interrelación de factores, se explica la correlación entre la mayoría de los metales y la MO, y entre MO, AVS, CIC y Eh en los sedimentos superficiales.

La relación entre los metales y la fracción fina (limo + arcilla) no fue significativa, indicando que no es un factor que controle la distribución de los metales en estos sedimentos. Si bien el tamaño de partícula es importante en la retención de metales (Salomon y Förstner, 1984; Segura *et al.*, 2006), en los sedimentos en estudio el porcentaje de la fracción fina no varió significativamente ($p > 0,05$) entre los sitios (67,6-72,0%).

3.5.6 Análisis de conglomerados (AC)

Se utilizó el AC jerárquicos (complementario al ACP) para agrupar los sitios de muestreo similares con respecto a la concentración de los MPs. La distancia euclidiana se utilizó como coeficiente de similitud (Rubio *et al.*, 2001). El agrupamiento de los sitios de muestreo se muestra en el dendrograma de la Figura 3.5, pudiéndose distinguir tres grupos:

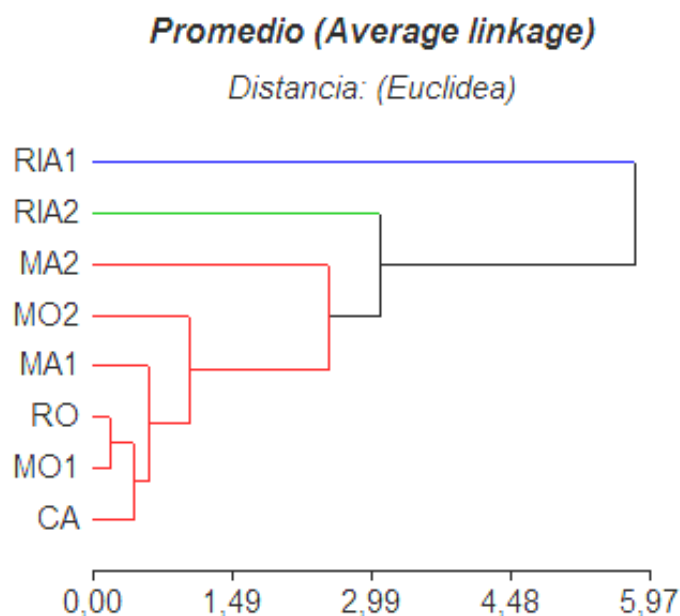


Fig. 3.5 Dendrograma indicando la similitud entre los sitios de muestreo basada en la concentración de Cd, Cr, Cu, Ni, Pb y Zn en sedimentos superficiales.

Grupo 1: Sitio RIA1, muestra características (contaminación metálica) diferentes del resto de los sitios. Presenta las concentraciones más elevadas de Cu, Cr, Pb y Zn de toda la zona de estudio.

Grupo 2: Sitio RIA 2, presenta concentraciones elevadas de Cu, Cr, Pb y Zn pero más bajas que las del sitio RIA2, disminución relacionada probablemente con el dragado de mantenimiento, realizado periódicamente en la zona del puerto de Dock Sud (Capítulo 2, Figura 2.4b).

Grupo 3: formado por el resto de los sitios. Dentro de este grupo se pueden observar dos subgrupos:

Subgrupo A: Sitio MA2, el cual se diferencia del resto de los sitios de la cuenca media y de la cuenca alta, representa una zona de transición donde los sedimentos superficiales tienen concentraciones de Cd, Pb y Zn mayores a la de los sitios precedentes (MO1, MA1, RO y CA).

Subgrupo B: formado por los sitios de la cuenca alta y los sitios de la cuenca media, excepto MA2. Este grupo está caracterizado por bajas concentraciones de todos los metales estudiados.

3.6 Conclusiones del capítulo

La mayoría de los sedimentos fueron anóxicos a todas las profundidades. Las concentraciones de MO y AVS en sedimentos superficiales aumentaron desde la cuenca alta hacia la desembocadura del Río Matanza-Riachuelo y disminuyeron con el aumento de la profundidad del sedimento.

En las áreas donde el uso del suelo es principalmente agrícola y de pastoreo de ganado, la concentración de metales totales en sedimentos superficiales fue baja. Por el

contrario, en aquellas áreas donde los usos de la tierra son el urbano e industrial, la concentración de metales totales en sedimentos fue mayor.

Independientemente de la ubicación espacial, las concentraciones de metales en los sedimentos de todos los sitios disminuyeron con la profundidad. Sin embargo en el Riachuelo, las concentraciones de Cu, Cr, Ni, Pb y Zn en las secciones más profundas de los sedimentos fueron significativamente más elevadas que la de los sitios precedentes, indicando una gran acumulación de estos metales en todo el perfil.

Los sitios presentaron características diferentes en relación con los niveles de los metales. El sitio RIA1 se diferenció del resto de los sitios, presentando las concentraciones más elevadas de Cu, Cr, Pb y Zn de toda la zona de estudio. El sitio RIA2, tuvo concentraciones elevadas de Cu, Cr, Pb y Zn pero más bajas que las del sitio RIA1, disminución relacionada probablemente con el dragado de mantenimiento realizado periódicamente en la zona del puerto Dock Sud. Un tercer grupo está conformado por el resto de los sitios, siendo diferenciable dentro de él el sitio MA2, el cual representa una zona donde los sedimentos superficiales tienen concentraciones de Cd, Pb y Zn mayores a las encontradas en las zonas rurales de los tributarios y nacientes del Río Matanza-Riachuelo.

CAPÍTULO 4

BIODISPONIBILIDAD POTENCIAL DE METALES

4.1 Objetivo del capítulo

El objetivo de este capítulo fue evaluar la biodisponibilidad potencial de los metales mediante el modelo SEM-AVS en sedimentos superficiales y su variación con la profundidad.

4.2 Modelo SEM-AVS

En sedimentos anóxicos, el sulfuro producido por reducción del sulfato reacciona con los iones Fe^{2+} y Mn^{2+} para formar sulfuros de Fe y Mn sólidos. La mayoría del sulfuro inorgánico en los sedimentos se encuentra como monosulfuros de hierro y disulfuro de hierro (pirita) (Allen *et al.*, 1993; Wang y Chapman, 1999; Liu *et al.*, 2010). Aunque la pirita (FeS_2) puede ser abundante en sedimentos, las formas de sulfuro más reactivas con los metales pesados son los monosulfuros de Fe, los cuales se denominan sulfuros volatilizables en ácido (AVS). El AVS es extractado fácilmente con HCl 1M en frío (metodología detallada en el Capítulo 3). En cambio, la pirita es más resistente y no es solubilizada en la extracción con ácido utilizada para la determinación de AVS.

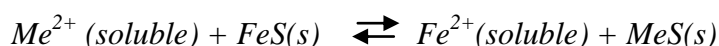
Otro término que se utiliza en conjunción con AVS es el SEM (metal simultáneamente extractado) que se define como el metal que se extrae simultáneamente en las mismas condiciones bajo las cuales se determina el contenido de AVS.

El SEM se refiere al metal unido a sulfuro y a cualquier otra fase a la cual el metal esté asociado que pueda ser solubilizada en la extracción con HCl 1M en frío (Allen *et al.*, 1993). Si hay múltiples metales (ej.: Ag^+ , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+}) los SEM totales se calcularán sumando la contribución de cada metal:

$$SEM_{total} = \sum_{i=1}^n SEM_i$$

donde n es el número de metales considerados.

Debido a que los valores de la constante del producto de solubilidad (Kps) de muchos sulfuros metálicos son menores a la Kps del FeS, estos iones metálicos (ej.: Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+}) desplazan al ion Fe^{2+} para formar los sulfuros metálicos correspondientes más insolubles:



Las solubilidades de los MeS sigue el orden: $Cu > Pb > Cd > Zn > Ni$, siendo el CuS el más soluble.

La alta insolubilidad de los sulfuros metálicos y la baja concentración del ion metálico libre en equilibrio en el agua intersticial han llevado a proponer un criterio de calidad de sedimentos para inferir sobre la biodisponibilidad metálica para organismos bentónicos (Ankley *et al.* 1996).

Muchas investigaciones mostraron que la relación molar entre AVS y el SEM (total) puede ser utilizada para predecir la disponibilidad de los metales a diferentes organismos bentónicos (Di Toro *et al.*, 1990; Allen *et al.*, 1993; USEPA, 2004). Si la relación molar SEM-AVS es menor que cero ($SEM-AVS < 0$), los metales pueden reaccionar eficientemente con el sulfuro, teniendo así muy baja disponibilidad biológica (Ankley *et al.*, 1996). En este caso, se puede considerar que los iones metálicos simultáneamente extractados (SEM) se encontraban asociados a sulfuros. Por otro lado, si la diferencia SEM-AVS es mayor que cero ($SEM-AVS > 0$), los metales pueden presentar toxicidad al estar en formas más biodisponibles (Allen *et al.*, 1993) debido a que los metales solubilizados conjuntamente con el sulfuro pueden estar asociados a

otras formas que son solubilizadas con HCl 1M en frío (ej.: intercambiables y asociados a carbonato).

Diversos ensayos de toxicidad realizados en sedimentos adicionados con un determinado metal y con mezclas de metales (USEPA, 2005) mostraron que en el 100% de los casos no se observó toxicidad a organismos bentónicos cuando $SEM-AVS < 0$, mientras que en los sedimentos donde se observó $SEM-AVS > 0$, solo el 37% mostró toxicidad. En el año 2004, sobre este mismo concepto, USEPA propuso una modificación del criterio para evaluar la calidad de los sedimentos, en el cual se diferencian los sedimentos en tres categorías: Categoría I, cuando $SEM-AVS > 5$, para los cuales hay alta probabilidad de encontrar efectos adversos sobre los organismos bentónicos; Categoría II, cuando $0 < SEM-AVS < 5$, siendo poco probable encontrar efectos adversos para los organismos; y Categoría III, cuando $SEM-AVS < 0$, en la que no se han observado efectos adversos.

La ausencia o presencia de toxicidad observada en sedimentos con $SEM-AVS > 0$ se puede explicar por la unión de los metales a otras fases de unión en los sedimentos tal como lo es la materia orgánica (Di Toro *et al.*, 2005). Un criterio complementario al anterior, que tiene en cuenta la concentración del carbono orgánico total fue propuesto por USEPA (2005). Si bien la ausencia de toxicidad a organismos es bien predicha cuando AVS excede al SEM, en sedimentos con $AVS/SEM < 1$ no siempre se ha manifestado toxicidad, pues los metales extractados pueden estar en el sedimento complejados con ligandos orgánicos.

El criterio propuesto por USEPA (2005) tiene en cuenta la influencia de la complejación entre el carbono orgánico del sedimento y los metales sobre su toxicidad. Este nuevo criterio está diseñado para predecir condiciones tóxicas y no tóxicas. El

carbono orgánico es introducido en el modelo dividiendo la diferencia entre el SEM y el AVS por la fracción total de carbono orgánico en el sedimento (*foc*).

$$\frac{(SEM - AVS)}{foc}$$

Los resultados de bioensayos con organismos bentónicos mostraron que cuando la diferencia SEM-AVS fue normalizada utilizando la *foc* no se observó toxicidad en aquellos casos en que el exceso de SEM/*foc* fue menor que 130 $\mu\text{mol g}^{-1}$, mientras que cuando el exceso de SEM/*foc* fue mayor de 3000 $\mu\text{mol g}^{-1}$, la toxicidad fue frecuentemente observada.

4.3 Resultados y Discusión

4.3.1 Características del SEM en los sedimentos superficiales

La Tabla 4.1 muestra la contribución porcentual de cada metal en SEM total. En todos los sitios el Zn es el metal que más contribuyó en la suma de SEM (50,3-83,6%), mientras que el Cd fue el que menos contribuyó ($\leq 1,8\%$).

Tabla 4.1 Contribución porcentual de cada metal en SEM en sedimentos superficiales (0-2 cm) de cada sitio.

Sitios	% [SEM] _{Cd}		% [SEM] _{Cu}		% [SEM] _{Ni}		% [SEM] _{Pb}		% [SEM] _{Zn}	
MO1	0,56	d	7,11	c	7,15	c	16,06	b	69,11	a
RO	1,80	e	6,55	d	14,17	c	21,41	b	56,07	a
MA1	<0,08	e	4,23	d	7,20	c	11,31	b	77,26	a
CA	1,73	e	11,25	c	7,81	d	28,93	b	50,29	a
MO2	1,18	e	8,72	c	5,24	d	13,34	b	71,52	a
MA2	1,21	d	4,50	c	2,80	c	17,15	b	74,36	a
RIA1	0,10	d	11,72	b	1,86	c	10,90	b	75,43	a
RIA2	0,21	d	7,74	b	5,49	bc	2,94	c	83,62	a

Letras diferentes en una misma fila indican diferencias significativas entre SEM_i para cada sitio.

Zhuang y Gao (2013) y Li *et al.* (2014), analizando sedimentos superficiales (0-5 cm) de ríos que desembocan en la bahía de Laizhou en China, también informaron que la

mayor parte de la suma de SEM es debida a la contribución del Zn, en tanto que el aporte del Cd fue menor al 1%. En general, la contribución porcentual de los metales a la suma SEM siguió el mismo orden que las concentraciones totales de los metales en los sedimentos.

4.3.2 Relación entre SEM y AVS

La Tabla 4.2 muestra las concentraciones de AVS ($\mu\text{mol g}^{-1}$), SEM ($\mu\text{mol g}^{-1}$) y la diferencia SEM-AVS en cada sección del perfil de los sedimentos para cada sitio.

La concentración de los metales (Cd, Cu, Pb, Zn y Ni) solubilizados durante la etapa de acidificación (SEM) en los sedimentos superficiales de todos los sitios fueron menores que las concentraciones de AVS (SEM-AVS<0), lo cual indicaría ausencia de efectos adversos a los organismos bentónicos.

Debido a que las muestras de los sedimentos se colectaron en invierno, la temperatura del agua y los sedimentos son comparativamente bajas en relación a la época estival. Estas variaciones estacionales en la temperatura del agua se presentan en zonas geográficas de clima templado. En verano el ascenso de la temperatura del agua favorece la actividad de las bacterias reductoras de sulfato y en consecuencia la producción de AVS. Por lo tanto, es esperable que durante el verano las concentraciones de AVS aumenten con respecto al invierno, por lo cual SEM-AVS seguiría siendo menor que cero (SEM-AVS<0). Este comportamiento fue observado por varios investigadores (Zhuang y Gao, 2013; Campana *et al.*, 2009; Leonard *et al.*, 1993; Mackey y Mackay, 1996). Es por esto que la USEPA (2005) recomienda que la diferencia entre SEM y AVS se mida en invierno, donde la producción de AVS por las bacterias reductoras de sulfato es baja.

Tabla 4.2. Sulfuro volatilizable en ácido: AVS ($\mu\text{mol g}^{-1}$), metales simultáneamente extractados: SEM ($\mu\text{mol g}^{-1}$) y SEM-AVS ($\mu\text{mol g}^{-1}$) en los sedimentos.

Prof. (cm)	MO1			RO			MA1			CA			MO2			MA2			RIA1			RIA2		
	AVS	SEM	SEM-AVS	AVS	SEM	SEM-AVS	AVS	SEM	SEM-AVS	AVS	SEM	SEM-AVS	AVS	SEM	SEM-AVS	AVS	SEM	SEM-AVS	AVS	SEM	SEM-AVS	AVS	SEM	SEM-AVS
0-2	14	0,62	-13,7	4,30	0,36	-3,9	8	0,52	-7,4	6,40	0,55	-5,9	3,4	0,81	-2,5	72,3	2,67	-69,6	91,2	20,7	-70,5	89,1	6,91	-82,2
2-4	8,2	0,28	-7,9	0,1	0,26	0,2	8,6	0,51	-8,1	5,80	0,40	-5,4	3,20	0,59	-2,6	48,8	2,47	-46,3	88,7	19,5	-69,2	85,2	6,43	-78,8
4-8	2,2	0,22	-2,0	0	0,17	0,2	5,2	0,49	-4,7	4,60	0,34	-4,3	2,90	0,53	-2,4	20,5	2,13	-18,4	69,7	18,6	-51,1	80,3	6,23	-74,1
8-12	0,8	0,19	-0,6	nd	0,14		4,2	0,42	-3,7	4,20	0,29	-3,9	0,1	0,48	0,4	3,47	0,70	-2,8	45,3	13,4	-31,9	50,4	6,02	-44,4
12-16	0,1	0,14	0,1	nd	0,12		nd	0,16		0,41	0,21	-0,2	0,1	0,42	0,3	0,13	0,19	0,1	32,8	11,2	-21,6	40,6	5,82	-34,8
16-20	0	0,11	0,1				nd	0,13		0,05	0,23	0,2	0,1	0,34	0,3	0,05	0,16	0,1	10,5	8,61	-1,9	15,6	5,80	-9,8
20-24	nd	0,10					nd	0,11		nd	0,19		0,1	0,29	0,2	nd	0,14		4,8	7,25	2,4	7,6	5,83	-1,8
24-28										nd	0,22		0	0,13	0,1									
28-32										nd	0,17													

El SEM fue calculado como suma de las concentraciones de Cd, Cu, Ni, Pb y Zn solubilizados con ácido clorhídrico.

nd: no detectado (valores de AVS menores que el límite de detección: $0,01 \mu\text{mol g}^{-1}$).

Tabla 4.3 Clasificación de los sedimentos según cada modelo de calidad de sedimentos.

Modelo calidad de sedimentos	Clasificación	Criterio para la clasificación	Referencia	Sitios de muestreo (prof.)
AVS/SEM	no tóxico	$[\text{SEM}] - [\text{AVS}] < 0$	USEPA 2000	MO1, MA1 y, MA2 (0-12cm); RO(0-2cm); CA y RIA1 (0-20cm) MO2 (0-8cm); RIA2 (0-24cm)
	tóxico	$[\text{SEM}] - [\text{AVS}] > 0$		RO (2-8cm); MO1 (12-20cm); MO2 (8-28cm); MA2(12-20cm); RIA1(20-24cm)
[SEM]-[AVS]	Categoría I	$[\text{SEM}] - [\text{AVS}] > 5$	USEPA 2004	Ninguno
	Categoría II	$[\text{SEM}] - [\text{AVS}]$ entre 0 y 5		RIA1(20-24cm)
	Categoría III	$[\text{SEM}] - [\text{AVS}] < 0$		MO1, MA1 y, MA2 (0-12cm); RO(0-2cm); CA y RIA1 (0-20cm) MO2 (0-8cm); RIA2 (0-24cm)
((SEM)-[AVS])/fco	Categoría I	$((\text{SEM}) - [\text{AVS}]) / \text{fco} > 3000$	USEPA 2005	Ninguno
	Categoría II	$((\text{SEM}) - [\text{AVS}]) / \text{fco}$ entre 130 y 3000		Ninguno
	Categoría III	$((\text{SEM}) - [\text{AVS}]) / \text{fco} < 130$		Todos

La diferencia SEM-AVS aumentó con la profundidad (Tabla 4.2). El sitio RO presentó SEM-AVS<0 solo en los sedimentos superficiales (0-2 cm), resultado consistente con las condiciones menos anóxicas de los sedimentos de este sitio con respecto a los otros (Capítulo 3, Figura 3.2). En las secciones donde SEM-AVS<0, los metales (Cd, Cu, Ni, Pb y Zn) solubilizados simultáneamente con AVS se encuentran asociados principalmente a la fase AVS (Di Toro *et al.*, 1990).

Los metales en formas intercambiables y carbonatos (fases que son solubilizadas con HCl), se espera que sean importantes sólo para sedimentos en los cuales SEM-AVS>0. Esta situación se presentó en las secciones más profundas de los sedimentos de la cuenca alta y media, donde el AVS no fue detectado o su concentración fue muy baja. En estas secciones, los metales solubilizados con HCl (SEM) podrían provenir de formas intercambiables, carbonatos y/o óxidos de baja estabilidad (Berry *et al.*, 1996). Aunque esas formas químicas de los metales son más biodisponibles, la ausencia de materia orgánica en las secciones profundas (Capítulo 3, Figura 3.5) sugiere que la actividad biológica es baja. En contraposición, los sedimentos del sitio RIA1 en la sección más profunda (20-24 cm), presentaron SEM-AVS>0 y un alto contenido de materia orgánica (10%) y humedad (90%). La Tabla 4.3 muestra los tres criterios de calidad de sedimentos basados en la relación entre AVS y SEM utilizados para la clasificación de los sedimentos en estudio. Según el criterio de USEPA (2004), los sedimentos del sitio RIA1 (20-24 cm) tendrían Categoría II (Tabla 4.3), por lo cual sería poco probable que presenten efectos adversos a los organismos bentónicos. Según el criterio revisado de USEPA (2005), los sedimentos de todos los sitios y para todas las secciones pertenecerían a la Categoría III.

El modelo AVS-SEM (USEPA, 2000; USEPA, 2004 y USEPA 2005), si bien ha mostrado ser un método adecuado para predecir el potencial riesgo ecológico, tiene

limitaciones. Aunque el AVS puede favorecer la ausencia de toxicidad de iones metálicos, concentraciones excesivamente altas de AVS pueden ser perjudiciales, produciendo la muerte de peces y otros organismos acuáticos (Zhuang y Gao, 2013).

Las implicaciones biológicas del sulfuro en sedimentos no son muy conocidas e incluso son frecuentemente ignoradas (Wang y Chapman, 1999). En sedimentos del puerto de Bellingham (Washington), Blakley y Wittmann (2004) observaron concentraciones de sulfuros de $118,8 \mu\text{mol g}^{-1}$, resultado que se relacionó con la existencia de una planta de tratamiento de aguas residuales. En estos sedimentos, la mortalidad del anfípodo *Ampelisca abdita* utilizado en biosayos se relacionaría con el nivel de sulfuro y amonio de los sedimentos. Peluso (2011) encontró que la toxicidad a *H. curvispira* se correlacionó positivamente con la concentración de sulfuros en sedimentos de ríos y arroyos de la Provincia de Buenos Aires. Así, hay dos efectos opuestos en la presencia de sulfuro en sedimentos acuáticos: por un lado, el sulfuro incide en la toxicidad del sedimento por ser tóxico a elevadas concentraciones, y por otro lado, reduce la toxicidad metálica por formación de sulfuros metálicos altamente insolubles y en consecuencia no biodisponibles.

Otra limitación de este análisis es la dependencia de la concentración de AVS de las condiciones presentes en el ambiente. En este sentido, el AVS puede variar estacionalmente (ej.: efecto de la temperatura) y también por la resuspensión de sedimentos (ej.: dragado). En este último caso, un aumento en el potencial redox (oxidación) de los sedimentos puede disminuir la concentración de AVS y consecuentemente movilizar metales unidos a la fracción sulfuro de forma que aumenten sus concentraciones en la columna de agua. Besser *et al.* (1996) observaron una rápida oxidación de AVS en sedimentos con altas concentraciones de Cu y Zn. Sin embargo, considerando que la concentración de oxígeno disuelto en la columna de agua del Riachuelo (cuenca baja) es cercana a cero (Iorio *et al.*, 2015), estos efectos no ocurrirían en

gran extensión o serían solo temporales. En cambio, la reubicación de los materiales dragados en ambientes más oxigenados (ej.: Río de la Plata) no es fácilmente predecible, ya que la solubilización de los sulfuros metálicos podría conducir a un deterioro más persistente del medio receptor de los sedimentos si los metales son re-adsorbidos en formas lábiles en el sedimento (ej.: intercambiable) o no producir cambios considerables, si los metales son redistribuidos en formas poco disponibles (ej.: óxidos de Fe y Mn, materia orgánica).

4.4 Conclusiones del capítulo

Los sedimentos superficiales en todos los sitios presentaron una relación SEM-AVS<0, indicando que los metales solubilizados con HCl están asociados principalmente con AVS.

De acuerdo con los criterios de USEPA, los sedimentos no tendrían efectos biológicos adversos. Solo la sección más profunda de los sedimentos extraídos del sitio RIA1 tener efectos adversos a los organismos bentónicos, aunque la probabilidad de que esto suceda es baja.

CAPÍTULO 5

DISTRIBUCIÓN GEOQUÍMICA DE LOS METALES

5.1 Objetivo del capítulo

El objetivo de este capítulo fue determinar la distribución de Cd, Cr, Cu, Ni, Pb y Zn entre las fases geoquímicas de los sedimentos del Río Matanza-Riachuelo y principales arroyos afluentes, mediante un procedimiento de extracción secuencial que permita cuantificar los metales asociados a sulfuros amorfos, otras formas potencialmente disponibles (metales unidos a carbonatos e intercambiables, metales unidos a óxidos de Fe y Mn y metales asociados a materia orgánica/sulfuros) y residuales, analizando los cambios en la partición de los metales con el aumento de la profundidad en relación con la variación de las propiedades de los sedimentos en el perfil.

5.2 Procedimientos de extracción química secuencial

El término especiación en el contexto de suelos y sedimentos se define como el proceso de identificación y cuantificación de especies, formas o fases en las cuales el elemento se encuentra en el material. La especiación operacionalmente definida por las soluciones extractantes utilizadas es adecuada para la cuantificación de elementos en fases específicas de la matriz suelo o sedimento.

Conceptualmente el material sólido puede ser particionado en fracciones, las cuales son extractadas selectivamente con el uso de agentes apropiados. El uso de procedimientos de extracción secuencial (PES) proporciona información sobre la persistencia, capacidad de movilización y disponibilidad biológica (Sakan *et al.*, 2007; Okoro *et al.*, 2012).

Los PES varían en el número de etapas de extracción y reactivos utilizados (Gutierrez, 1999; Rodriges y Formoso, 2005). Cada investigador adopta un esquema y condiciones de

extracción en función de los objetivos planteados. Estos objetivos determinan cómo se deben conservar los suelos o sedimentos hasta el momento de las extracciones y las condiciones bajo las cuales se deben realizar las mismas. Si el objetivo es determinar la distribución de los metales entre las diferentes fases de un sedimento anóxico, el mismo no deberá ser expuesto ni antes ni durante las extracciones al oxígeno atmosférico (Rapín *et al.*, 1986). En cambio, si interesa conocer el fraccionamiento de los metales en suelos bien aireados o en sedimentos dragados dispuestos sobre las tierras, el procedimiento generalmente es secar el material al aire y luego realizar el PES.

Debido a que la mayoría de los suelos naturales están caracterizados por condiciones óxicas, mientras que los sedimentos son usualmente depositados bajo condiciones deficientes en O₂, los estudios de especiación de suelos y sedimentos son informados independientemente.

Los PES de metales pesados más utilizados a nivel mundial son el BCR desarrollado bajo el auspicio del “Community Bureau of Reference” de la Comisión Europea (Ure *et al.*, 1993; Thomas *et al.*, 1994; Rauret, *et al.*, 1999; Horváth *et al.*, 2010) y el procedimiento de Tessier *et al.* (1979).

El fraccionamiento de Tessier contempla cinco fracciones (Tabla 5.1), la fracción intercambiable (fracción I) consistente en los metales que interactúan con las superficies de los sólidos, tales como minerales arcillosos, materia orgánica u óxidos por fuerzas electrostáticas. Esta fracción se puede extraer empleando una solución de MgCl₂, que por intercambio iónico permite liberar los metales adsorbidos. La fracción unida a carbonato (fracción II) incluye los metales adsorbidos o precipitados como carbonatos, los cuales son liberados por disolución del carbonato mediante una extracción con NaAc-HAc a pH=5. La fracción unida a óxidos amorfos de Fe y Mn (fracción III), llamada también fracción

reducible, corresponde a los metales asociados a óxidos amorfos de hierro y manganeso. La fracción unida a materia orgánica o fracción oxidable (fracción IV) corresponde a los metales complejados con el material orgánico y metales asociados a pirita (Huerta-Diaz y Morse, 1993; Ouddane *et al.*, 2000). Los metales en esta fracción son liberados por oxidación de la materia orgánica y de la pirita con peróxido de hidrógeno. La fracción residual (fracción V), representa los metales formando parte de las estructuras cristalinas de minerales primarios y secundarios. Los metales unidos a esta fracción son solubilizados mediante la digestión con ácidos concentrados, siendo en consecuencia considerados estables y poco reactivos bajo condiciones ambientales, mientras que los metales extractados en las cuatro primeras fracciones representan metales en las fases potencialmente móviles (fracciones no residuales).

Aunque los sedimentos generalmente contienen una fracción lábil natural de metales, en general se asume que el pool de metales no residuales es predominantemente antropogénico, lo que está sustentado por la disminución sustancial de metales no residuales en las capas profundas de los sedimento (Griffin *et al.*, 1989).

Tabla 5.1. Procedimiento de extracción secuencial de Tessier *et al.* (1979).

Fracción	Formas	solución extractante
I	Intercambiable	MgCl ₂ 1M, pH=7
II	Unido a carbonatos	NaAc 1M, pH=5
III	Unido a óxidos de Fe y Mn	NH ₂ OH.HCl 0,04M, 25% HAc
IV	Unido a materia orgánica y sulfuros cristalinos	H ₂ O ₂ 8M, HNO ₃ /NH ₄ Ac
V	Forma residual, dentro de las estructuras cristalinas de minerales primarios y secundarios.	HF/HClO ₄

Diversos trabajos han mostrado la importancia de los sulfuros amorfos en la retención de metales en sedimentos anóxicos. Sin embargo, esta fracción no es evaluada en los PES tradicionales. Por el contrario, durante la aplicación de los PES, los metales originalmente presentes como sulfuros amorfos son parcialmente solubilizados y luego redistribuidos entre otras fases del sedimento (Hirner, 1992; Brumbaugh *et al.*, 1994; Peltier *et al.*, 2005; Rao *et al.*, 2008).

5.3 Procedimiento de extracción secuencial empleado

El esquema del PES utilizado se muestra en la Figura 5.1. Debido a que los sedimentos bajo estudio son anóxicos (capítulo 3), y para evitar los problemas de la falta de especificidad de los sulfuros amorfos durante las extracciones químicas, se procedió a realizar una primera extracción con HCl 1M en atmósfera de N₂ con el equipo descrito en el Capítulo 3 con el que se determinó la concentración de sulfuro amorfo (AVS) y metales simultáneamente extractados (SEM).

En esta primera etapa se extraen los metales intercambiables, unidos a carbonatos, los metales formando sulfuros amorfos y ciertos óxidos metaestables de Fe y Mn (Berry *et al.*, 1996). La fracción intercambiable y carbonato son extraídas cuantitativamente en la extracción con HCl (la primera por reemplazo de los metales de los sitios activos por H⁺, y la segunda por destrucción de la fase carbonatos por acción del HCl).

Para evitar contaminación, el material de laboratorio utilizado en contacto con las muestras o reactivos fue previamente lavado con ácido nítrico (1:10 v/v) y luego con agua desionizada.

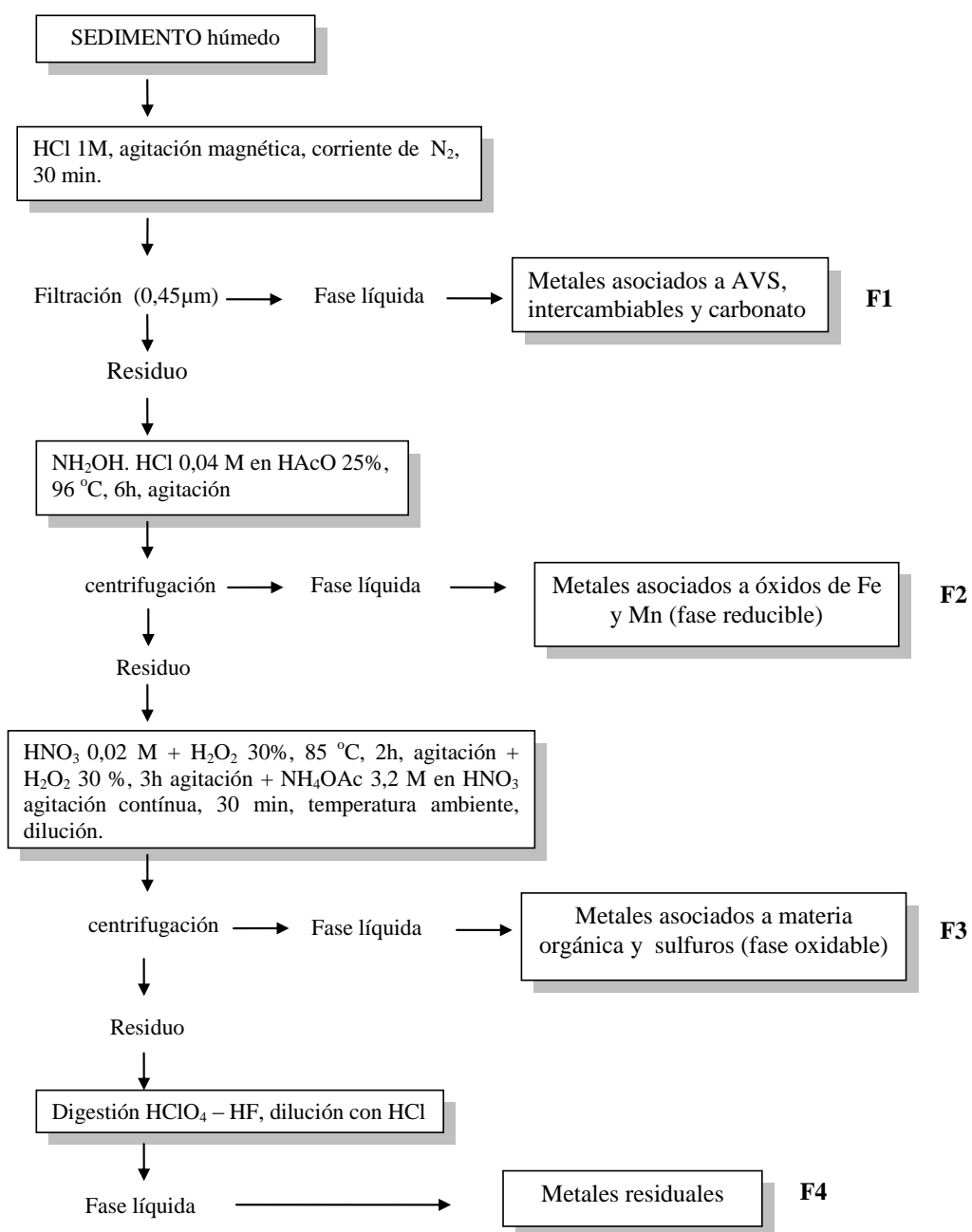


Figura 5.1 Esquema del procedimiento de extracción secuencial utilizado

La primera etapa de extracción se realizó entre 24 y 72 horas luego de la toma de las muestras. Durante esta etapa se manipularon las muestras minimizando el contacto con el aire. El residuo de la primera extracción se secó al aire. Una masa equivalente a 1 gramo de

sedimento secado a 105° C durante 24 horas fue utilizada para realizar las etapas siguientes del fraccionamiento. La agitación de las muestras en las sucesivas etapas de extracción se realizó mecánicamente con un agitador de tipo rotatorio horizontal y las separaciones en las sucesivas extracciones se hicieron por centrifugación a 10.000 rpm durante 15 minutos.

5.3.1 Determinación de Cd, Cr, Cu, Ni, Pb y Zn en cada fracción

Las concentraciones de los MPs en todos los extractos fueron medidas por Espectrometría de Absorción Atómica con llama aire/acetileno (Perkin Elmer Modelo AAnalyst 200).

Las concentraciones de los metales están expresadas sobre la base del peso seco del sedimento (secado a 105° C, durante 24h), evitando así la influencia de los distintos porcentajes de humedad de los sedimentos estudiados y de los distintos procedimientos de secado en los análisis realizados.

5.3.2 Validación del método de extracción secuencial propuesto

La precisión y exactitud del método de extracción secuencial utilizado se determinó comparando las medias de las concentraciones de Cd, Cr, Cu, Ni, Pb y Zn resultantes de la suma de las cuatro fracciones (F1+F2+F3+F4) y la concentración total de cada metal determinado por el método SW-846 EPA 3052 (USEPA, 1996) en sedimentos superficiales (0-2 cm) de tres sitios: MO1 (cuenca alta), MA2 (cuenca media) y RIA1 (cuenca baja).

Las muestras de sedimento se analizaron por triplicado y los valores promedio de los coeficientes de variación fueron menores del 8%. Las concentraciones de los metales obtenidos mediante el PES, EPA 3052 y porcentaje de recuperación de cada metal en el PES se muestran en la Tabla 5.2. La recuperación relativa varió entre 82 y 113%, lo cual se considera adecuado para este tipo de muestras (Rodrigues y Formoso, 2005).

5.4 Análisis estadístico de los datos

La comparación de una variable en los distintos sitios se realizó a través de un ANOVA (análisis de varianza) a un criterio de clasificación. Se realizaron comparaciones a posteriori del ANOVA usando el test de Tukey ($\alpha= 0,05$). Estos análisis se realizaron para comparar la concentración de los metales en cada fracción del PES en sedimentos superficiales entre sitios y para cada sitio comparando profundidades.

Tabla 5.2 Concentraciones de los metales (mg kg^{-1}) obtenidas mediante el PES (F1+Fe+F3+F4) y método EPA 3052 en tres sitios seleccionados.

Sitio	Método	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
MO1 (0-2cm)	Suma 4 fracciones	1,4	26,2	26,0	26,9	48,1	86,7
	EPA 3052	1,7	24,2	24,1	24,4	54,2	98,6
	Recuperación(%)	82,4	108,3	107,9	110,2	88,7	87,9
MA2 (0-2cm)	Suma 4 fracciones	4,9	44,5	32,2	27,7	58,0	114
	EPA 3052	4,5	49,6	33,4	23,5	62,0	121
	Recuperación(%)	108,9	89,7	96,4	117,9	93,5	94,2
RIA1 (0-2cm)	Suma 4 fracciones	3,5	2340	694	80,4	595	1528
	EPA 3052	3,6	2850	715	71,3	550	1650
	Recuperación(%)	97,2	82,1	97,1	112,8	108,2	92,6

5.5 Resultados y discusión

5.5.1 Fraccionamiento de los metales en los sedimentos superficiales

Cadmio. En todos los sitios, las únicas formas de Cd no residual (Figura 5.2) fueron las solubilizadas con HCl (F1). Aunque este extractante puede liberar metales de la fase sulfuro (AVS), intercambiable y carbonato, la diferencia SEM-AVS menor que cero (Capítulo 4, Tabla 4.2) sugiere que los metales (Cd, Cu, Ni, Pb y Zn) se encuentran principalmente asociados con sulfuro amorfo en los sedimentos superficiales (0-2 cm).

Si bien, en condiciones anóxicas el Cd puede estar fuertemente retenido como CdS, recientes investigaciones han mostrado que este metal puede ser rápidamente movilizado por aireación de los sedimentos y ser biodisponible a los organismos bentónicos (Wang *et al.*, 2010).

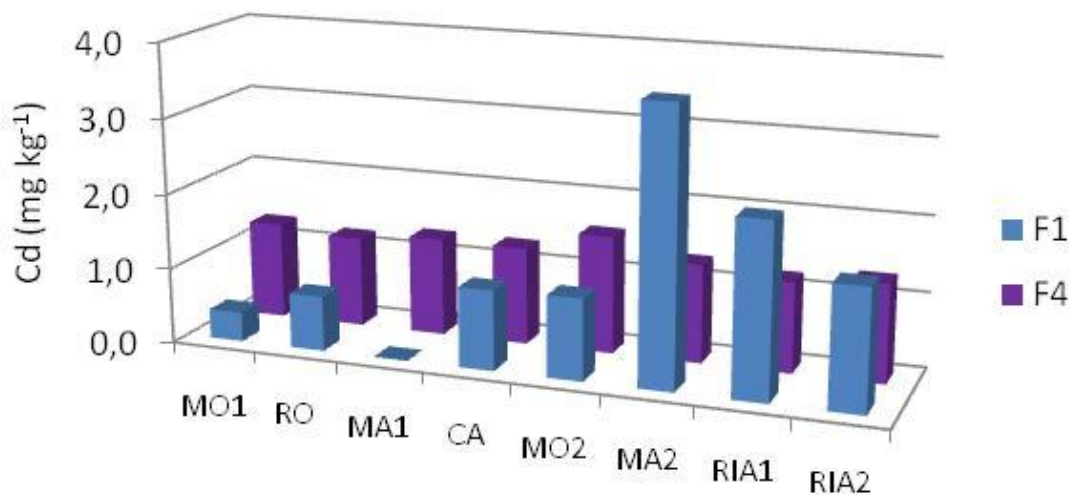


Figura 5.2 Fraccionamiento de Cd en sedimentos superficiales.

La ausencia de Cd en las fracciones F2 y F3 es consistente con los datos de Abrameto *et al.* (2000) en sedimentos del Río Negro (Argentina). La baja estabilidad de los complejos entre Cd y ácidos húmicos y el bajo grado de asociación con pirita (Cooper y Morse 1998) podrían explicar la ausencia de Cd en la fracción materia orgánica/sulfuros (F3), mientras que la baja afinidad de este metal por los óxidos amorfos de Fe y Mn no facilitarían la adsorción de Cd en F2. Kinniburgh *et al.* (1976) establecieron que el orden de afinidad de metales por óxidos amorfos de Fe fue el siguiente: $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Zn^{2+} > Ni^{2+} > Cd^{2+}$.

Algunos trabajos (Carroll *et al.*, 1998) han mostrado que la unión de Zn con óxidos amorfos de Fe inhibe la adsorción de Cd en esa fase cuando las concentraciones de Zn son mucho más elevadas que las de Cd. Esta situación es la que presentaron los sedimentos del Río Matanza-Riachuelo, en los cuales las concentraciones de Cd variaron entre 1,3 y 4,9 mg kg⁻¹ (Figura 5.2) mientras que las concentraciones de Zn variaron entre 79,0 y 1630 mg kg⁻¹ (Figura 5.8).

Los sitios MA2, RIA1 y RIA2 mostraron (Figura 5.3) altos porcentajes de Cd no residual (73,6%, 65,7% y 55,2% respectivamente), indicando una apreciable acumulación antropogénica de este metal. En cambio, los sitios de la cuenca alta (MO1, RO y MA1) tuvieron porcentajes de Cd no residual sustancialmente más bajos (23,2%, 37,8% y 0%, respectivamente).

Las concentraciones de Cd en la fracción residual (F4) variaron entre 1,2 y 1,6 mg kg⁻¹. Los MPs en esta fracción forman parte de las estructuras cristalinas de minerales primarios y secundarios del sedimento por lo cual los metales son considerados químicamente estables y biológicamente inactivos (Sharmin *et al.*, 2010). El Cd, al igual que otros metales ocluidos dentro de los silicatos, solo es liberado después de la destrucción total de la matriz. Por lo tanto, bajo condiciones ambientales normales es improbable que esta fracción sea liberada aun a largo plazo.

Cromo. La distribución de Cr entre las fracciones no residuales varió entre sitios (Figura 5.4). En los sitios de la cuenca alta y media no se detectó Cr en la fracción F1, lo cual indicó la ausencia de Cr en formas intercambiables y asociado a carbonatos. En contraste, en los sitios RIA1 y RIA2 el Cr en la fracción F1 (482 y 211 mg kg⁻¹ respectivamente) representó el 22% y 17%, respectivamente, de las formas no residuales (Figura 5.3).

En todos los sitios el Cr no residual se asoció principalmente a la fracción F3 (68-81% de las formas no residuales) y en menor proporción a F2 (4-31% de las formas no residuales), los menores porcentajes en esta fracción correspondieron a los sitios donde los sedimentos tuvieron condiciones anóxicas más pronunciadas (MA2, RIA1 y RIA2).

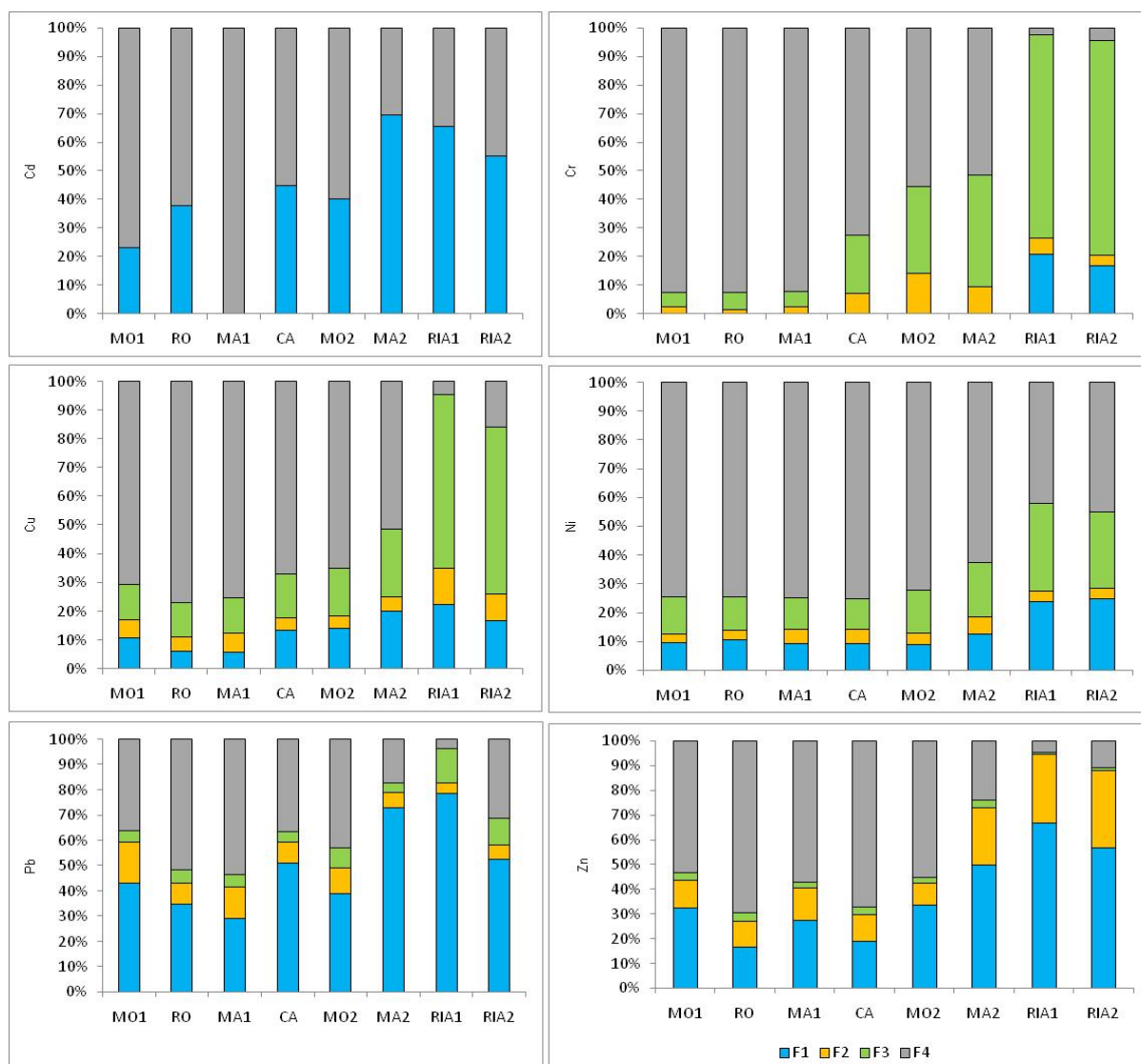


Figura 5.3 Porcentaje de cada metal en F1, F2, F3 y F4 para cada sitio en los sedimentos superficiales.

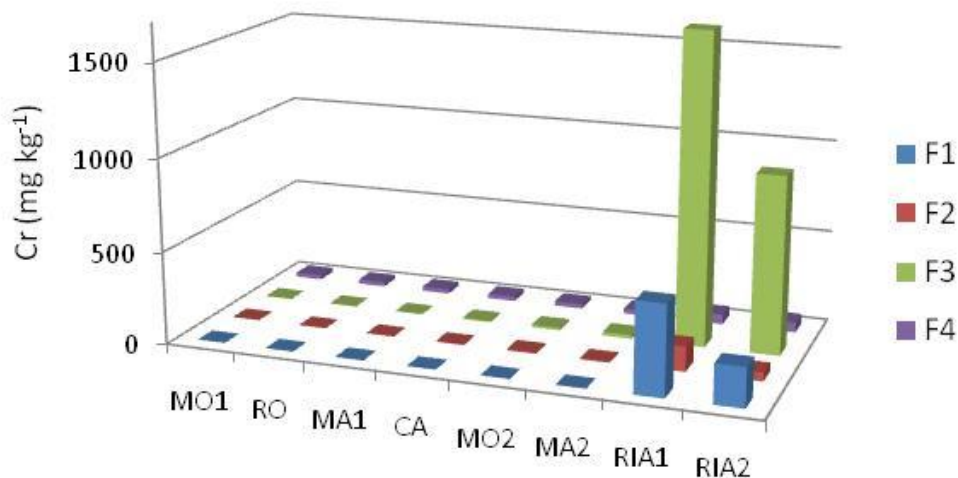


Figura 5.4 Fraccionamiento de Cr en sedimentos superficiales.

La movilidad y toxicidad del Cr en ambientes terrestres y ecosistemas acuáticos depende de su estado de oxidación, siendo los más comunes el Cr(VI) y el Cr(III). Sin embargo muchos trabajos han mostrado que el Cr(VI) es termodinámicamente inestable en sedimentos anóxicos (Berry *et al.*, 2004). Graham y Bower (2010) demostraron que en ambientes reductores, con presencia de AVS, MO y Fe(II), el Cr(VI) es reducido cuantitativamente en pocos minutos a Cr trivalente.

El Cr en la fracción residual de los sitios de la cuenca alta y media (24,0-25,5 mg kg⁻¹) no presentaron diferencias significativas entre ellos, pero el Cr en los sitios del Riachuelo, mostraron valores significativamente más elevados (53,7 y 54,9 mg kg⁻¹ para RIA1 y RIA2 respectivamente). En los sitios agropecuarios el porcentaje de las formas residuales de Cr fue del 92% del Cr total y en los sitios de la cuenca media varió entre 72 y 50%. En contraste, en los sitios de la cuenca baja la fracción residual de Cr varió entre el 2 y 4%, lo que indica que más del 96% del Cr total (2400 mg kg⁻¹ en RIA1 y 1240 mg kg⁻¹ en RIA2) es producto de la

intensa actividad antropogénica en el Riachuelo. El Cr puede introducirse en el ambiente acuático principalmente por actividades industriales como curtidos, torres de refrigeración, aceros y fundiciones no ferrosas, operación de chapado y acabado metálico, plantas de producción de espejos, cementos, fertilizantes, plantas textiles e industrias petroquímicas (Barceloux, 1999).

Cobre. En todos los sitios la distribución de Cu entre las fracciones no residuales (Figura 5.5) mostró el siguiente orden: $F3 > F1 \geq F2$. En todos los sitios, la principal forma no residual de Cu presente en los sedimentos superficiales fue la materia orgánica/sulfuros. En la fracción F3, el Cu puede estar unido a sitios activos de las moléculas orgánicas (OH de los grupos carboxílicos y fenólicos de las sustancias orgánicas) o precipitado/ocluido en pirita.

Estudios sobre adsorción preferencial (Rashid, 1985) indicaron que entre los metales de transición estudiados, el Cu fue el metal que compitió más fuertemente por los sitios de unión del material húmico. Los metales en la fracción orgánica no se consideran muy móviles o disponibles debido a su fuerte asociación con las sustancias húmicas de alto peso molecular.

Los sitios RIA1 y RIA2 presentaron concentraciones de Cu en F3 significativamente mayores (420 y 120 mg kg⁻¹ respectivamente) que las de los sitios precedentes (3,0- 9,0 mg kg⁻¹). En RIA1 y RIA2, los altos porcentajes de Cu en F3 (63,5 y 69,3% de las formas no residuales respectivamente) son consistentes con los mayores contenidos de MO (Capítulo 3, Figura 3.2).

Aunque la MO domina la distribución de Cu en los sedimentos superficiales, en la fracción F1 hubo cantidades sustanciales de Cu (1,4-154 mg kg⁻¹) representando entre 20 - 41% de las formas no residuales del metal (Figura 5.3).

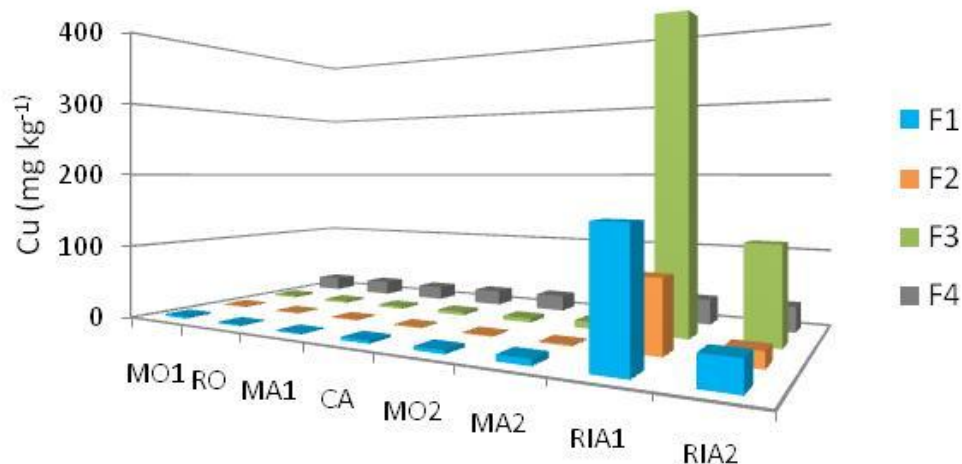


Figura 5.5 Fraccionamiento de Cu en sedimentos superficiales.

Las concentraciones de Cu en la fracción residual (F4) no mostraron diferencias significativas entre los sitios de la cuenca alta y media (18,4-21,0 mg kg⁻¹), pero se diferenciaron de los sedimentos del Riachuelo, donde la concentración de Cu residual fue significativamente mayor (32,6 y 32,8 mg kg⁻¹ respectivamente). En RIA1 y RIA2 se encontraron los porcentajes más bajos de Cu en F4 (4,7 y 15,9% del total de Cu respectivamente), en coincidencia con el mayor aporte de MO de residuos de origen urbano e industrial, mientras que los mayores porcentajes de Cu en F4 fueron encontrados en MO1, RO y MA1 (71, 77 y 75% respectivamente). En la cuenca alta del Río Reconquista (área rural de la provincia de Buenos Aires), la fracción residual Cu de los sedimentos fluviales presentó porcentajes muy similares (71% en promedio) a los de este estudio (Rendina *et al.*, 2001), mostrando el origen predominantemente litogénico de este elemento en ambas zonas rurales.

Niquel. La distribución entre las formas no residuales de Ni siguió el siguiente orden: $F3 \geq F1 > F2$ en todos los sitios (Figura 5.6). La concentración de Ni en la fracción F3 varió entre 2,7 y 25,4 mg kg⁻¹, y representó entre 42-53% de las formas no residuales del metal (Figura 5.3).

Varios trabajos han mostrado la asociación de Ni con AVS y piritita. Charriau *et al.* (2010) encontraron que el Ni en sedimentos del río Escalda (Francia) estaban asociados a la fracción oxidable, especialmente en los sedimentos que presentaron alta concentración de sulfuros insolubles en ácido, indicando la importancia de la incorporación de Ni en piritita y asociado a materia orgánica. Zanella (2011) ha demostrado la formación de dos tipos de NiS en sedimentos anóxicos: NiS reactivo (relacionado con AVS) y otra fracción más estable de NiS. Ese trabajo también provee evidencia de que el Ni asociado a sulfuro es propenso a la oxidación, posibilitando su liberación a la columna de agua por la resuspensión de los sedimentos. Morse y Luther (1999) mostraron que el Mn, Zn, Cd y Pb precipitan sus respectivos sulfuros, mientras que el Co y Ni tienden a ser adsorbidos sobre los sulfuros de Fe o incorporados en piritita.

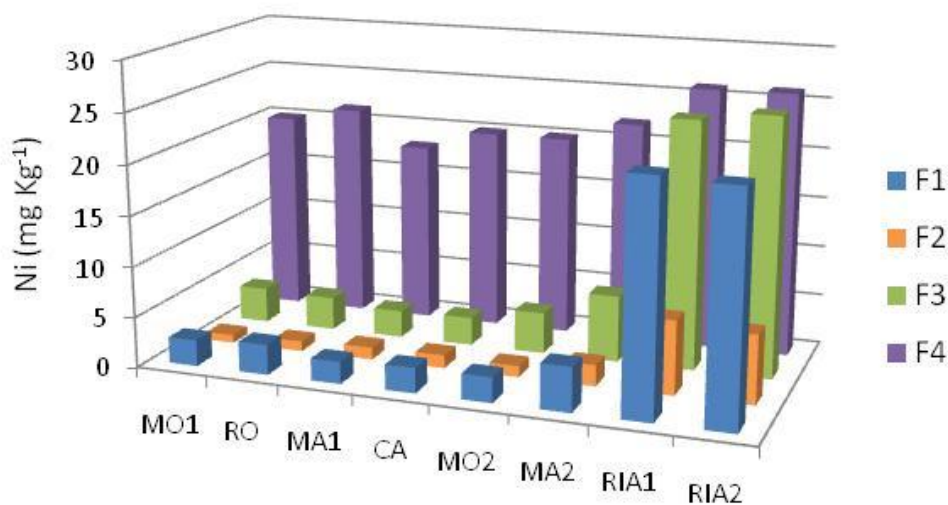


Figura 5.6 Fraccionamiento de Ni en sedimentos superficiales.

La fracción residual de Ni en los sitios de la cuenca alta y media varió entre 18,0 y 22,0 mg kg⁻¹, representando entre 62,7-75,2% del Ni total. Otros autores encontraron que Ni en sedimentos es mayoritariamente de origen natural (Tessier *et al.*, 1980; Li *et al.*, 2000). Sin embargo en los sitios RIA1 y RIA2, el porcentaje de Ni residual fue significativamente menor con respecto al resto de los sitios (32,3 y 32,4% respectivamente), mostrando que aproximadamente el 70% de este elemento fue acumulado en los sedimentos por actividades antropogénicas.

Plomo. La especiación química del Pb mostró que las principales formas no residuales de este metal fueron las lixiviadas con HCl (F1). El Pb en F1 varió entre 12,2-467 mg kg⁻¹ (Tabla 5.7) y representó entre 63 y 88% de las formas no residuales (Figura 5.3), indicando que el metal está principalmente asociado a sulfuros amorfos.

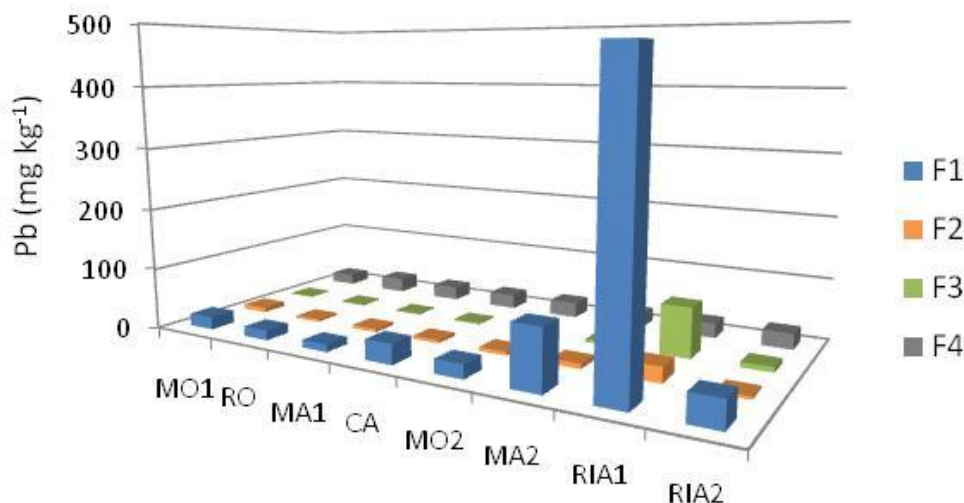


Figura 5.7 Fraccionamiento de Pb en sedimentos superficiales.

En contraste, el Pb en la fracción F2 mostró concentraciones (4,0 24,5 mg kg⁻¹) significativamente menores que las de Pb en la fracción F1. El Pb en F2 puede considerarse poco móvil debido a la fuerza de las uniones covalentes de los complejos de esfera interna que forma este metal con los óxidos de Fe y Mn (McBride, 1988) y así no ser fácilmente liberado al ambiente.

Aunque el Pb tiene afinidad por la MO (Gonzalez *et al.*, 2000), el porcentaje de Pb asociado a F3 fue muy bajo en todos los sitios (5-15% de las formas no residuales), indicando que la MO no es un factor importante en el comportamiento de este metal en el área de estudio, aun en los sedimentos con elevado contenido de MO (MA2, RA1 y RIA2). Peltier *et al.* (2005), utilizando el PES de Tessier, también observaron un bajo porcentaje de Pb en la fracción oxidable (15% del Pb total).

La distribución de Pb entre las formas no residuales siguió el orden F1>F2>F3 en los sitios de la cuenca media y alta y F1>F3>F2 en los sitios del Riachuelo. Los sitios RIA1 y RIA2 presentaron los mayores porcentajes de Pb en formas no residuales (99 y 93% del Pb total respectivamente) seguido de MA2 (83%). En el resto de los sitios los porcentajes de Pb no residual variaron entre 46,3-63,6%.

Los altos porcentajes de Pb no residual, tanto en ambientes rurales como urbanos e industriales muestran la importancia del aporte de Pb de fuentes antropogénicas. La presencia de Pb en los sedimentos puede deberse al uso de fertilizantes y plaguicidas en áreas de cultivo próximas a los cursos de agua, que ingresan al cauce por escorrentía superficial; al uso de combustibles fósiles que contienen Pb y a la descarga de aguas de escorrentía de centros urbanos provenientes del lavado de calles y aceras impregnadas con aceites, pinturas y combustible. La fracción residual de Pb varió entre 17,5 y 25,2 mg kg⁻¹ (Tabla 5.4), no mostrando diferencias significativas entre los sitios de muestreo.

Cinc. La principal fracción no residual de Zn en todos los sitios fue F1. La concentración de Zn en F1 varió entre 13,2 y 1020 mg kg⁻¹ (Figura 5.8), abarcando entre 48 y 75% de las formas no residuales (Figura 5.3).

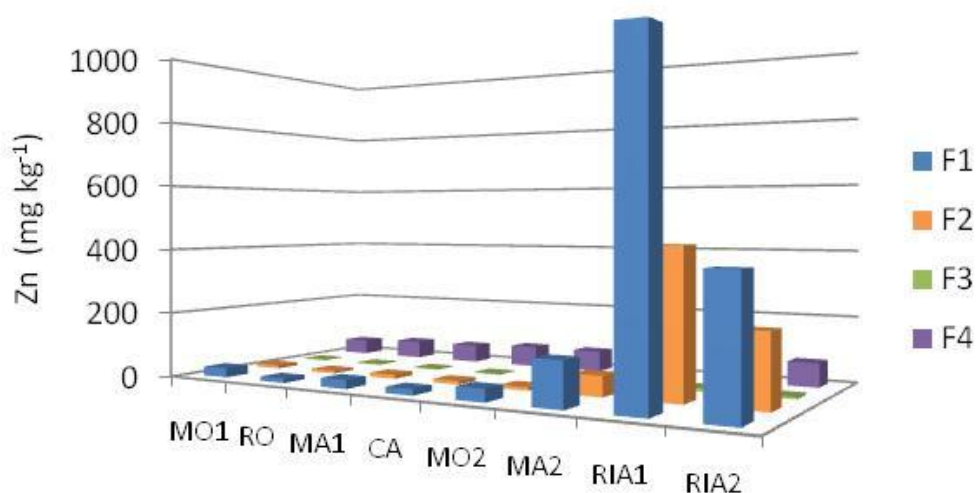


Figura 5.8 Fraccionamiento de Zn en sedimentos superficiales

Estos resultados muestran que la fase sulfuro amorfo es la más importante en regular la cantidad de Zn libre o disponible en estos sedimentos y en consecuencia en el intercambio del metal entre la biota y el agua. Otros autores indican también que la formación de ZnS es importante en sedimentos reducidos (Perin *et al.*, 1997).

Le sigue en importancia la fracción de Zn unido a óxidos de Fe y Mn (20,4 a 35,2% de las formas no residuales), indicando que la adsorción o coprecipitación con óxidos de Fe y Mn son también mecanismos de retención de este elemento. La asociación entre el Zn y los óxidos de Fe y Mn en sedimentos y suelos ha sido ampliamente reconocida (Fernandes, 1997; Li *et al.*, 2000). Sin embargo debido a que en los sedimentos la diferencia SEM-AVS es

menor que cero (Capítulo 4), los óxidos e hidróxidos de Fe y Mn no son el principal factor responsable de la retención de este metal.

El Zn unido a la fracción materia orgánica/sulfuros cristalinos representó el menor porcentaje del total de formas no residuales (0,6-11,5%), implicando que la formación de complejos orgánicos y la oclusión en pirita no son mecanismos importantes en controlar la movilidad del Zn en los ambientes bajo estudio.

Los altos porcentajes de Zn no residual en MA2, RIA1 y RIA2 (76%, 89 y 95% respectivamente) contrastan con los del resto de los sitios (30,6-46,5%). Estos resultados indican que existe una gran abundancia de Zn en formas potencialmente móviles en los sedimentos superficiales del cauce del Río Matanza, en su tramo medio y bajo, relacionado con aportes antropogénicos. Su origen se relacionaría con la industria metalúrgica, automotriz y también de basurales a cielo abierto ubicados en zonas cercanas al río donde se observan depositados sobre los terrenos materiales de demolición, desechos industriales y domésticos (Magdaleno *et al.*, 2008).

El patrón de distribución del Zn entre las fases no residuales de los sedimentos superficiales (Figura 5.3) es similar para todos los sitios ($F1 > F2 > F3$) e independiente del contenido total. Estos resultados indican que los mecanismos por los cuales este elemento ha sido acumulado fueron similares para todos los sedimentos estudiados.

La concentración de Zn residual varió entre 46,4 y 72 mg kg⁻¹. El Zn asociado con la fracción residual puede considerarse estable y por lo tanto no será removilizado por cambios en las condiciones físico-químicas del medio (Griffin *et al.*, 1989).

5.5.2 Variación de las formas no residuales de los metales con la profundidad

Las concentraciones de los metales extractados con HCl (F1) disminuyeron con el aumento de la profundidad en todos los sitios. En las secciones más profundas de los perfiles donde no hay presencia de AVS, o sus concentraciones son cercanas a cero (situación que se encontró en los sitios de la cuenca alta y media), los metales lixiviados con HCl deben provenir de otras fases de retención.

Debido a que la extracción con HCl puede liberar metales en formas intercambiables y carbonato, se procedió a confirmar esta hipótesis. Para ello, los sedimentos correspondientes a las secciones donde no se detectó AVS fueron sometidos a una extracción simple utilizando NaAc 1M ajustado a pH=5 con HAc. Esta solución es utilizada para extraer metales intercambiables y unidos a carbonatos (Tack y Verloo, 1999).

La comparación del contenido de cada metal obtenido entre los dos métodos (HCl 1M y NaAc 1 M, pH=5) se realizó mediante el test de datos apareados de Student, utilizando para cada sitio una única profundidad con el fin de tener pares independientes de datos. Para este contraste, la sección del perfil seleccionada fue la más profunda de cada sitio sin presencia de AVS. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 5.2.

Tabla 5.2 Concentración de Cd, Cu, Ni, Pb y Zn (en mg kg⁻¹) extractadas en la F1 con HCl 1M y con NaAc 1M, pH=5 en sedimentos sin presencia de AVS.

Sitio	prof. (cm)	Cd		Cu		Ni		Pb		Zn	
		HCl	NaAc	HCl	NaAc	HCl	NaAc	HCl	NaAc	HCl	NaAc
MO1	20-24	1,3	1,4	0,3	0,3	0,7	0,9	5,2	5,6	4,3	4,0
RO	12-16	1,3	1,2	0,4	0,5	1,7	1,5	7,1	6,7	4,1	4,1
MA1	20-24	1,3	1,4	0,2	0,3	0,7	0,8	6,5	7,0	4,2	3,9
CA	28-32	1,6	1,5	0,6	0,4	1,3	1,2	7,4	7,4	6,9	5,7
MA2	20-24	1,4	1,2	0,6	0,7	1,2	1,1	6,3	7,0	5,0	4,1

El Cr no fue incluido pues fue detectado en la fracción F1 solo en los sitios RIA1 y RIA2, donde hubo presencia de AVS en todas las secciones del sedimento (Capítulo 3, Figura 3.2).

Los resultados obtenidos indicaron que no hubo diferencias significativas ($p=0,54$ para Cd, $p=0,75$ para Cu, $p=0,80$ para Ni, $p=0,29$ para Pb y $p=0,08$ para Zn) entre ambos extractantes, lo cual sugiere que las formas de retención de estos metales extractadas con HCl en las secciones profundas de los perfiles fueron principalmente intercambiables y asociados a carbonatos.

Las Figuras 5.8, 5.9, 5.10, 5.11 y 5.12 muestran la variación porcentual de cada una de las fracciones no residuales de Cr, Cu, Ni, Pb y Zn con el aumento de la profundidad en cada uno de los sitios. El Cd no se incluyó en esta discusión ya que en todos los sitios y en todas las secciones la única fracción no residual de Cd fue F1.

En la cuenca alta y media, la distribución del Cu y Zn entre las fracciones no residuales (Figura 5.9 y Figura 5.12) se modificó con la profundidad. La proporción de Cu y Zn en las fracciones F1 y F3 disminuyeron con el aumento de la profundidad de los sedimentos y el porcentaje de estos metales aumentó en la fracción F2.

Los cambios en la distribución de Cu y Zn en el perfil en los sedimentos de la cuenca alta y media son consistentes con la disminución de las concentraciones de MO y AVS y menores condiciones anóxicas con el aumento de la profundidad (Capítulo 3, Figura 3.2), condiciones que favorecen la presencia de óxidos de Fe y Mn, y en consecuencia la unión preferencial del Cu y Zn con los óxidos.

En cambio, en los sitios RIA1 y RIA2, el Cu estuvo mayoritariamente asociado a F3 en todo el perfil, mientras que el Zn se asoció principalmente a F1. Estos resultados pueden explicarse por la prevalencia de condiciones altamente reductoras, y las elevadas concentraciones de AVS y MO en todo el perfil de los sedimentos del Riachuelo.

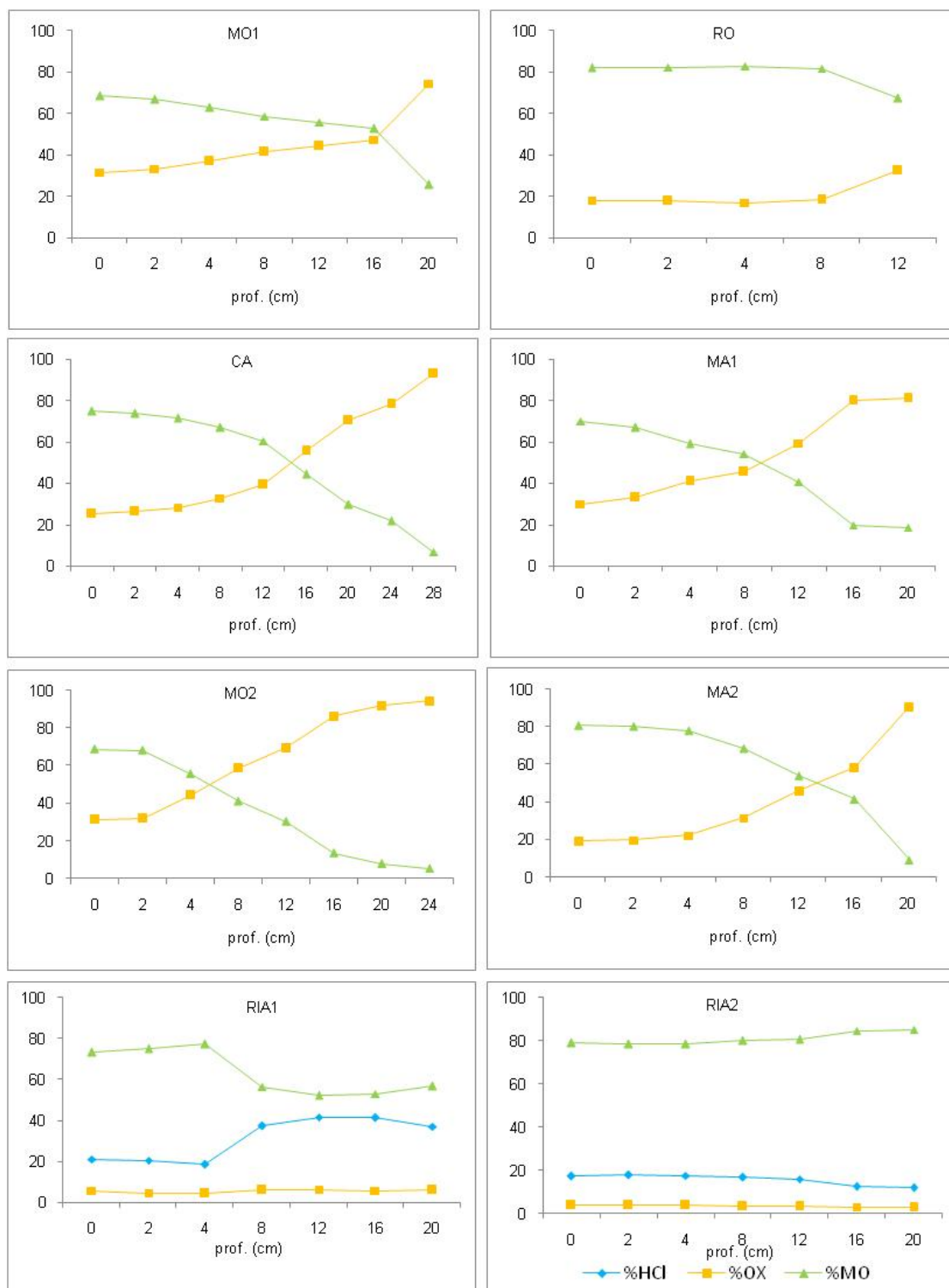


Figura 5.8 Variación del porcentaje de cada una de las formas no residuales de Cr con la profundidad.

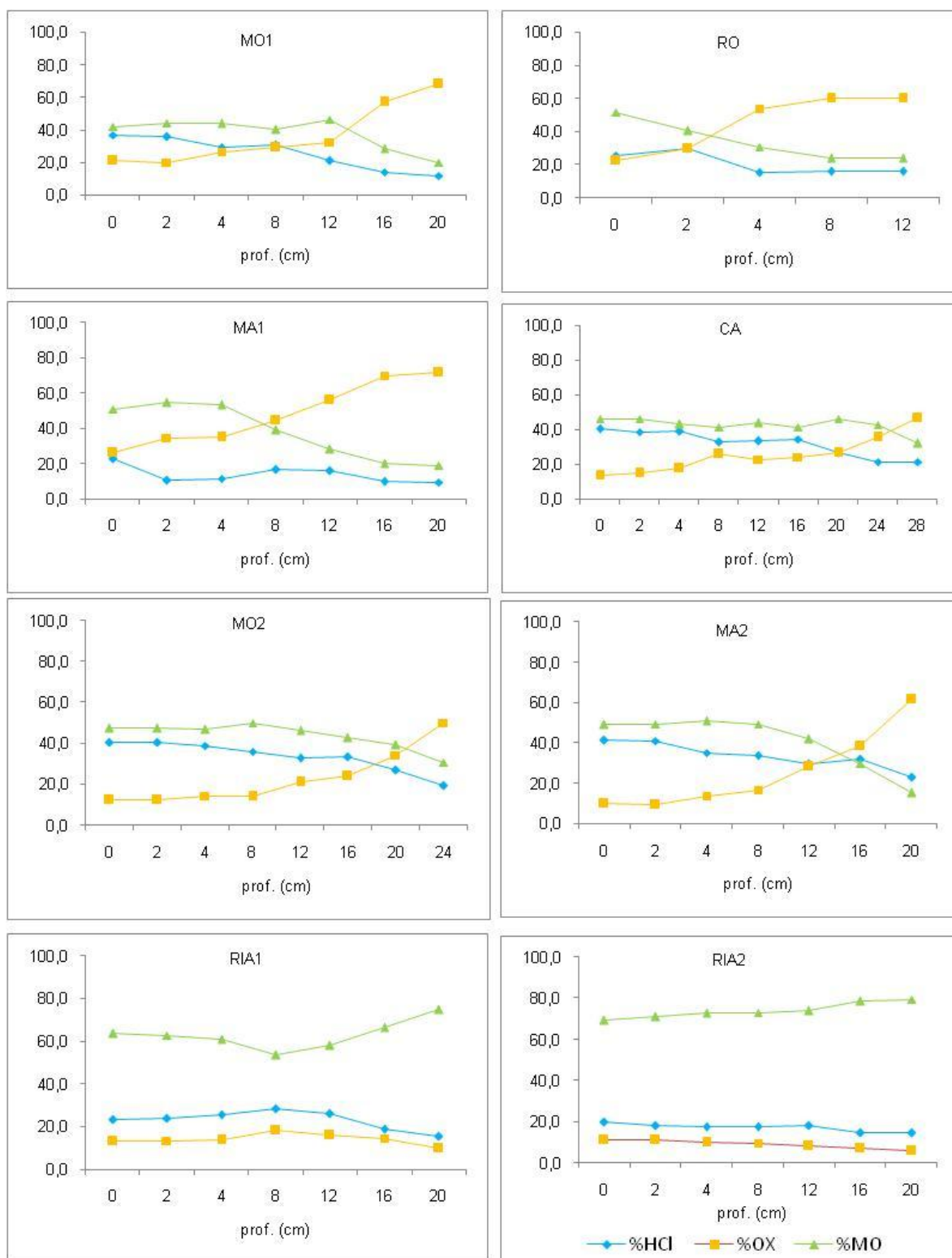


Figura 5.9 Variación del porcentaje de cada una de las formas no residuales de Cu con la profundidad.

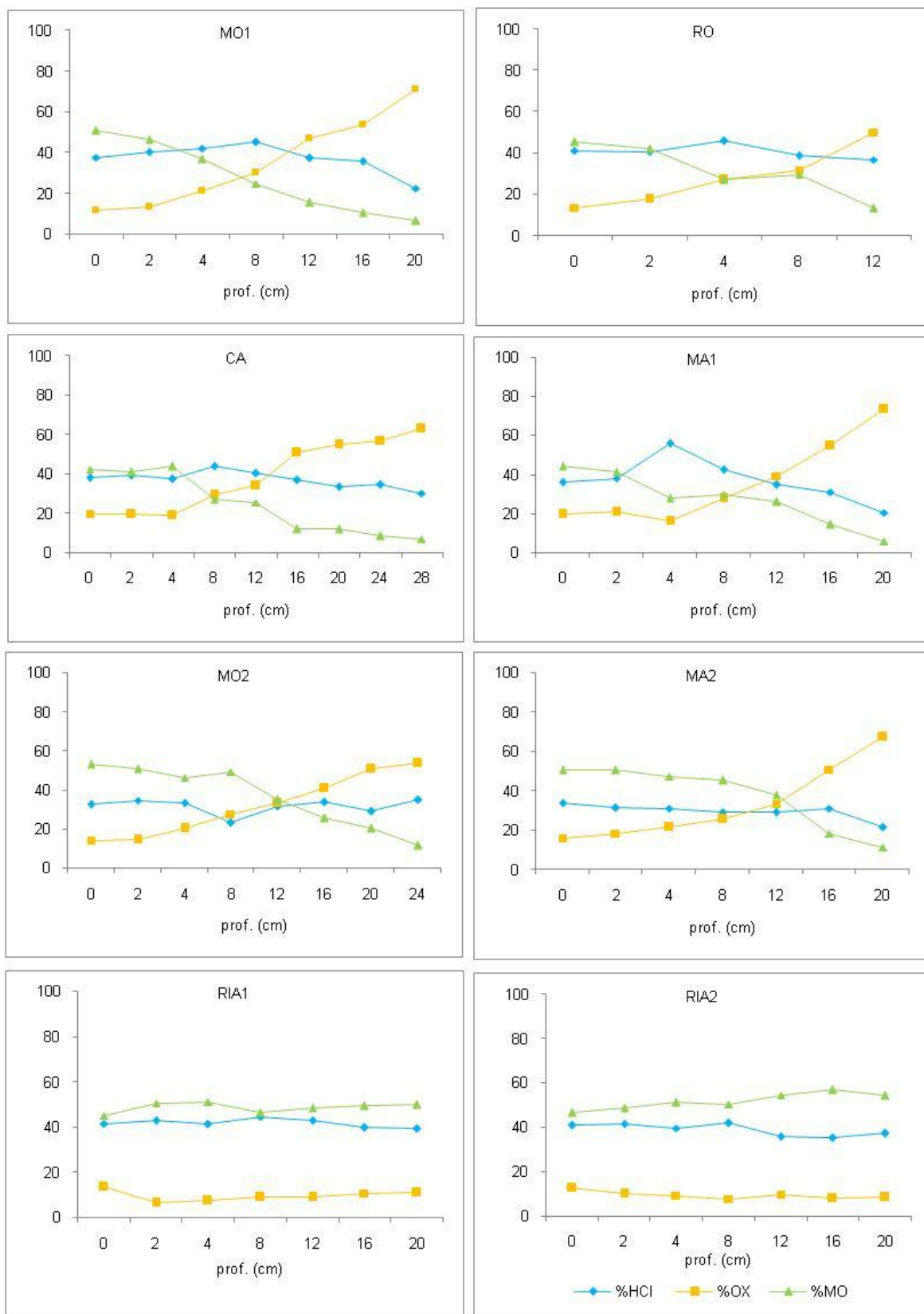


Figura 5.10 Variación del porcentaje de cada una de las formas no residuales de Ni con la profundidad.

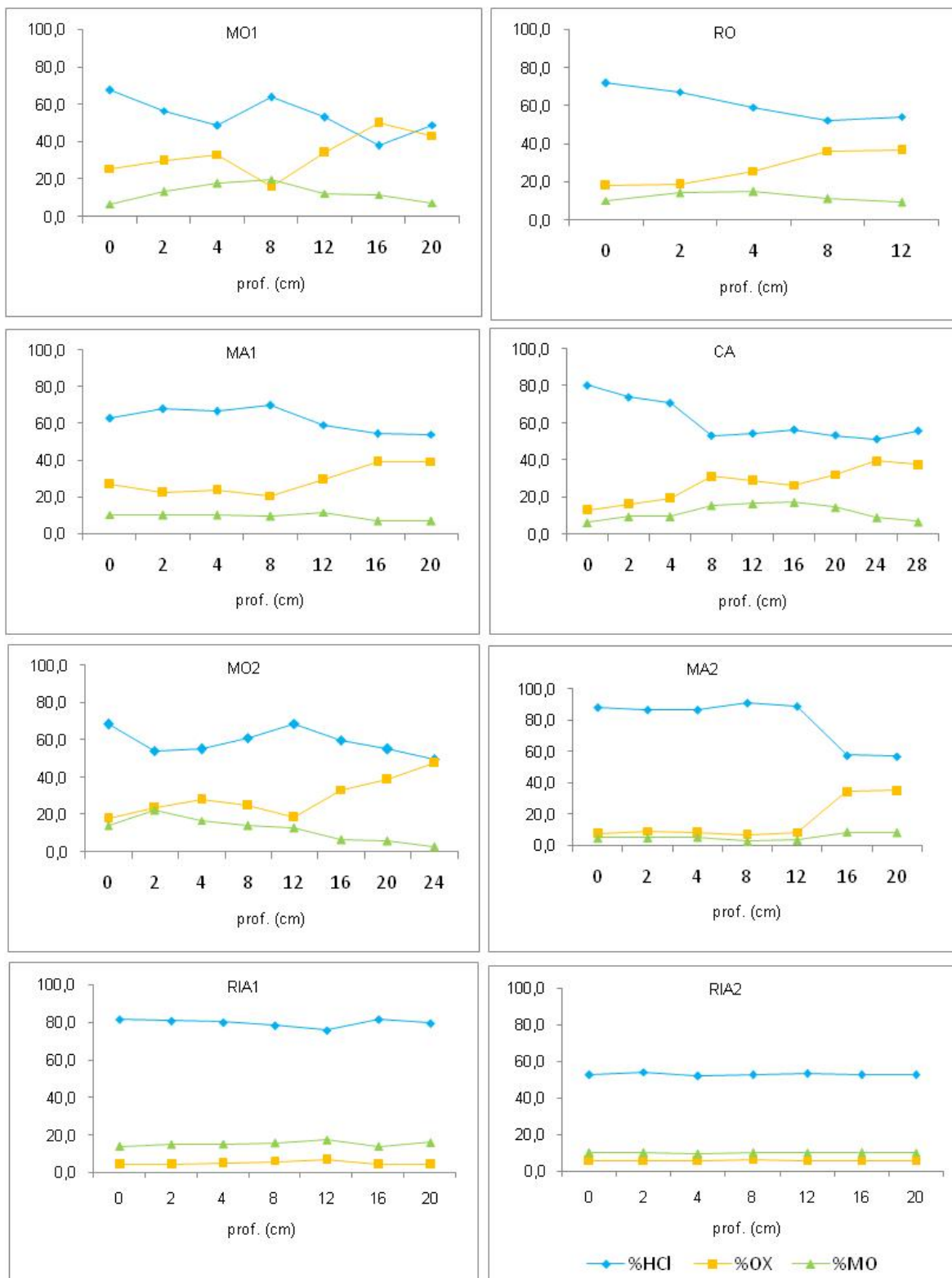


Figura 5.11 Variación del porcentaje de cada una de las formas no residuales de Pb con la profundidad.

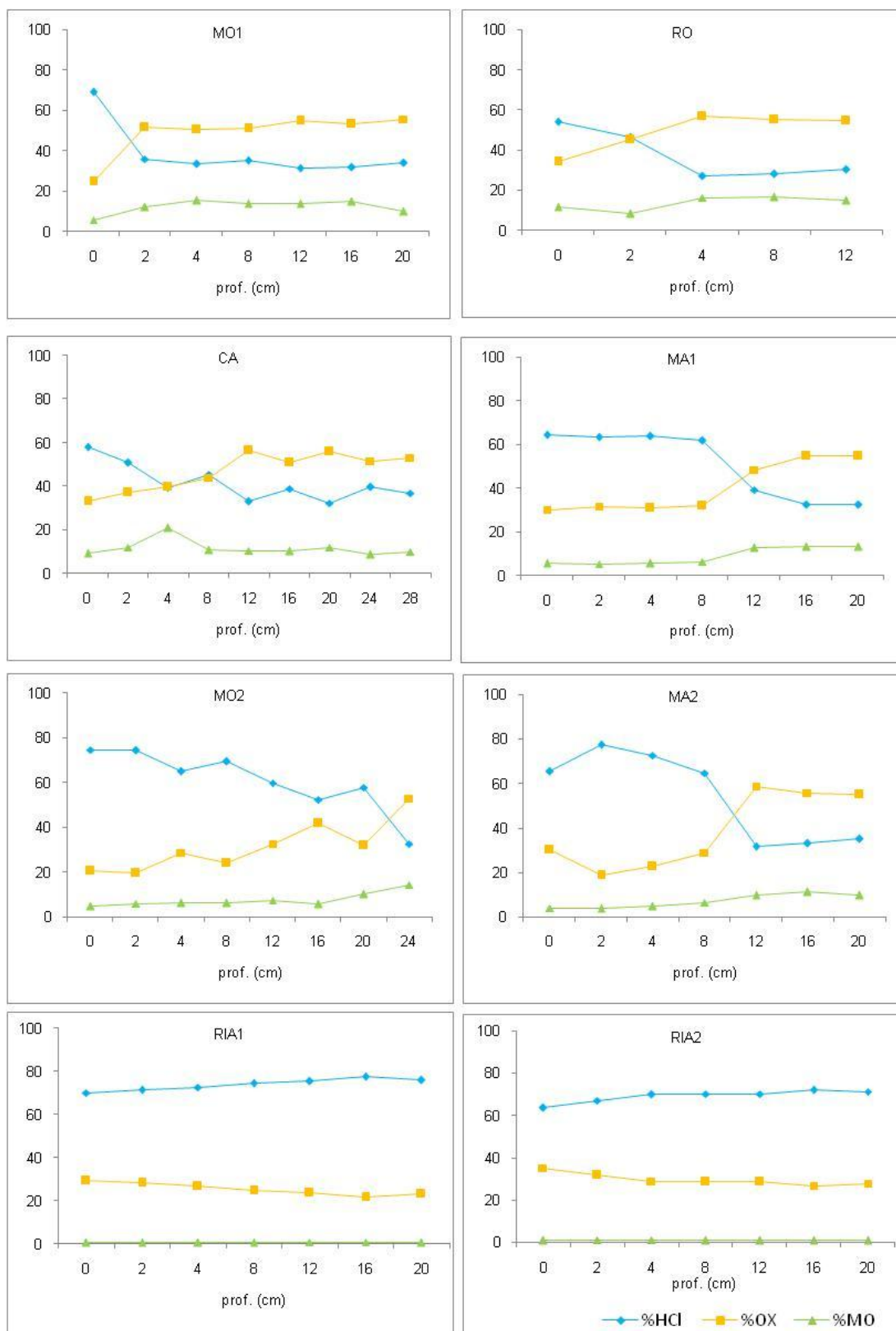


Figura 5.12 Variación del porcentaje de cada una de las formas no residuales de Zn con la profundidad.

A diferencia del Cu y Zn, la fracción no residual de Pb predominante en todo el perfil fue F1 en la mayoría de los sitios. En las secciones de los sedimentos donde no se detectó AVS, el Pb extractado con HCl (F1) correspondería a formas intercambiables y/o asociados a carbonatos. Así, los resultados mostraron que en los sitios de la cuenca alta y media más del 37% del Pb total en las secciones más profundas está presente en formas lábiles, mientras que en los sitios de la cuenca baja, el porcentaje se eleva al 83,7% y 68,8% del Pb total en RIA1 y RIA2, respectivamente.

En las primeras secciones de los sedimentos de la cuenca alta y media y en todas las secciones de los sedimentos de la cuenca baja, el Cr se asoció principalmente a la fracción F3. El comportamiento del Cr en RIA1 y RIA2 es similar al del Cu ($F3 > F1 > F2$), presentando un bajo porcentaje en la fracción F2 en todo el perfil (4-6% en RIA1 y 3-4% en RIA2).

La variación de las formas no residuales del Ni (Figura 5.10) con la profundidad de los sedimentos en los sitios de la cuenca alta y media muestra un aumento de Ni asociado a F2 y una disminución del metal en las fracciones F1 y F3, en contraste en el Riachuelo la fracción F2 fue baja en todo el perfil de RIA1 y RIA2 (9-13% y 8-12% respectivamente).

Los resultados obtenidos indican que la distribución de los metales entre las fases geoquímicas no residuales depende no sólo de la afinidad entre el metal y la fase de retención, sino de las características físico-químicas de los sedimentos. Así el ambiente geoquímico determina la presencia, abundancia y estabilidad de las diferentes fases, lo cual influye en la retención preferencial de los metales.

5.6 Conclusiones del capítulo

La extracción química secuencial utilizada en este estudio demostró que el Cd, Pb y Zn en los sedimentos superficiales estuvieron principalmente asociados con la fase AVS, por lo cual

la fase sulfuro amorfo debe incluirse cuando se realiza la partición de estos metales en sedimentos anóxicos. Por otro lado, Cr, Cu y Ni se asociaron principalmente a la fracción oxidable en la mayoría de los sitios.

Las diferencias en la composición de los sedimentos desde la cuenca alta hacia la cuenca baja en los arroyos y el Río Matanza-Riachuelo no cambiaron el patrón de distribución de Cd, Cu, Ni y Zn entre las fracciones no residuales de los sedimentos superficiales.

En los sitios de la cuenca alta y media, debido a la marcada disminución de AVS y del contenido de materia orgánica con la profundidad, Cr, Cu, Ni y Zn mostraron una variación vertical en la distribución de sus formas no residuales. El Cr, Cu, Ni y Zn unidos a la fracción reducible aumentó con la profundidad del sedimento. En contraste, Cd y Pb fueron principalmente asociados a formas lixiviadas con ácido clorhídrico, las cuales se correspondería con formas intercambiables y asociadas a carbonatos en las secciones en que AVS estuvo ausente.

En los sitios de la cuenca baja, en los sedimentos de Riachuelo no hubo cambios en la distribución de las formas no residuales de los metales con el aumento de la profundidad, lo cual es atribuido a las condiciones altamente reductoras, y la presencia de AVS y de materia orgánica en todo el perfil.

CAPÍTULO 6

ENRIQUECIMIENTO DE LOS METALES EN LOS SEDIMENTOS

6.1 Objetivo del capítulo

El objetivo de este capítulo fue evaluar el enriquecimiento de los metales en sedimentos superficiales y su variación con el aumento de la profundidad mediante diferentes índices.

6.2 Formas de evaluar el grado de enriquecimiento

Para determinar el grado de enriquecimiento antropogénico de metales en los sedimentos pueden emplearse diversos índices, los cuales se basan en la comparación de la concentración total de un metal con el nivel natural del mismo. Así, la determinación de los niveles naturales es indispensable para averiguar el grado en el cual un metal se enriqueció en el sedimento (Rubio, 2005). Estos valores son usados como una medida relativa para distinguir entre concentraciones naturales de metales y de influencia antropogénica (de Paula Filho *et al.*, 2015; Hernández Crespo y Martín, 2015). El valor de fondo o nivel base de un metal en un sedimento será la concentración natural de ese metal en el sedimento sin intervención humana, el cual dependerá de la geoquímica de la región.

A continuación se enumeran los criterios más utilizados para su estimación:

1. Media de los elementos que contiene la corteza terrestre. Existen críticas al uso de estos valores. Riemann y Caritat (2005) han demostrado que la normalización con las concentraciones de los elementos en la corteza terrestre (media global) puede llevar a errores debido a que la composición de las rocas naturales es variable.
2. Utilización de los contenidos de metales en una lutita estándar no afectada por actividades humanas como referencia global. Estas concentraciones medias de metales fueron calculadas por Turekian y Wedepohl (1961) y fueron posteriormente

utilizadas por Müller (1969) en la elaboración del Índice de Geoacumulación. Este índice es utilizado mundialmente para evaluar la calidad de sedimentos fluviales, marinos y de estuarios.

3. Concentraciones de los elementos en sedimentos de un sitio presumiblemente sin contaminación. Una manera de determinar el fondo geoquímico natural (litogénico) es usar las concentraciones medias de los elementos de la fracción residual de las secciones más profundas del sedimento (Sharmin *et al.*, 2010).

6.2.1 Selección de los índices de enriquecimiento utilizados

Sobre la base de la discusión anterior, para evaluar el enriquecimiento de los metales en los sedimentos se utilizaron dos índices: un factor de enriquecimiento (FE) definido sobre la base de la concentración de los metales en las fases geoquímicas determinadas mediante el PES utilizado y el índice de geoacumulación (*Igeo*) de Müller (1979).

Para el cálculo del FE (sección 6.3.1) se tomó como nivel base las concentraciones de metales de la fracción residual (litogénica) obtenida en el PES, para cada una de las secciones del perfil vertical de cada sitio.

Los valores y las clases del *Igeo* se calcularon utilizando como referencia del nivel base (B_n) las concentraciones de los metales en lutita (Turkian y Wedephol, 1961) y se contrastaron con los valores obtenidos utilizando las concentraciones de los metales en la fracción residual. En este caso, los B_n de cada metal se calcularon como el promedio de las concentraciones del metal en la fracción residual (F4) de la sección más profunda de los sedimentos de los sitios de la cuenca alta (MO1, RO y MA1), y los valores de C_n para cada metal se correspondieron con la concentración total obtenida como suma de las cuatro

fracciones del PES utilizado. El *Igeo* se calculó para los sedimentos superficiales y para la sección más profunda muestreada en cada sitio.

6.3 Resultados y discusión

6.3.1 Factor de Enriquecimiento

El factor de enriquecimiento (FE) de cada metal en los sedimentos se calculó como el cociente entre la concentración total del metal (suma de las concentraciones en F1, F2, F3 y F4) y la concentración del metal en la fracción residual (F4):

$$FE = \frac{([Me]_{F1} + [Me]_{F2} + [Me]_{F3} + [Me]_{F4})}{[Me]_{F4}}$$

Conceptualmente, este FE indica cuánto se enriqueció el sedimento por aportes antropogénicos con respecto a la concentración del metal en la fracción residual, la cual se asume predominantemente de origen litogénico. Los valores del FE igual a 1 indican que no hay enriquecimiento, mientras que los valores sustancialmente mayores de 1 indican aportes antropogénicos.

En la Tabla 6.1 se muestran los FE para cada metal en las secciones superficiales (0-2 cm) y a la máxima profundidad muestreada en cada sitio, en la que se observa que los sedimentos superficiales de todos los sitios estuvieron enriquecidos con Cd, Cr, Cu, Ni, Pb y Zn, excepto para Cd en MA1. En los sedimentos superficiales, en general, se observó un aumento del enriquecimiento de los metales desde la cuenca alta hasta el sitio RIA1 en el Riachuelo, mientras que en la desembocadura del Riachuelo en el Río de la Plata (sitio RIA2) se observó una disminución significativa de los FE de Cu, Cr, Pb y Zn. La disminución de las concentraciones totales de estos elementos y los menores FE encontrados en el sitio RIA2, se

Tabla 6.1 Factores de enriquecimiento de Cd, Cr, Cu, Ni, Pb y Zn en sedimentos superficiales y profundos en cada sitio de muestreo. Superficial (sup.): sección 0-2 cm; profundo (prof.): sección correspondiente a la máxima profundidad muestreada en cada sitio. Los valores entre paréntesis corresponden a la contribución antropogénica (%) de cada metal en los sedimentos relativo a la concentración de metal en la fracción residual.

Sitios	FE - Cd		FE - Cr		FE - Cu		FE - Ni		FE - Pb		FE - Zn	
	sup.	prof.	sup.	prof.	sup.	prof.	sup.	prof.	sup.	prof.	sup.	prof.
MO1	1,3 d (30)	1,0 c (-)	1,1 e (8)	1,1 c (4)	1,4 d (41)	1,1 b (13)	1,3 c (35)	1,2 b (16)	2,7 c (170)	1,6 c (60)	1,8 d (87)	1,2 b (19)
RO	1,6 c (60)	1,0 c (-)	1,1 e (8)	1,1 c (3)	1,3 e (30)	1,1 b (13)	1,3 c (34)	1,2 b (13)	1,9 d (90)	1,5 c (50)	1,4 e (44)	1,2 b (25)
MA1	1,0 d (-)	1,0 c (-)	1,1 e (8)	1,1 c (8)	1,3 e (33)	1,1 b (11)	1,3 c (34)	1,2 b (19)	1,9 d (90)	1,5 c (50)	1,7 d (75)	1,2 b (24)
CA	1,8 bc (82)	1,0 c (-)	1,4 d (38)	1,2 c (18)	1,5 d (49)	1,1 b (15)	1,3 c (33)	1,2 b (22)	2,7 c (174)	1,7 c (71)	1,5 e (49)	1,3 b (35)
MO2	1,7 bc (69)	1,1 c (7)	1,8 c (80)	1,3 c (32)	1,5 d (53)	1,1 b (13)	1,4 c (38)	1,2 b (24)	2,3 c (130)	1,5 c (50)	1,8 d (81)	1,2 b (24)
MA2	3,8 a (280)	1,1 c (6)	2,0 c (94)	1,3 c (31)	1,9 c (94)	1,1 b (13)	1,6 b (59)	1,3 b (34)	5,8 b (479)	1,5 c (47)	4,1 c (315)	1,2 b (23)
RIA1	2,9 ab (192)	1,3 b (27)	44 a (4257)	9,1 b (809)	21 a (2028)	3,6 a (260)	3,1 a (209)	1,9 a (85)	25 a (2441)	6,1 a (514)	21 a (2022)	9,8 a (881)
RIA2	2,2 b (123)	1,8 a (79)	23 b (2206)	19 a (1764)	6,3 b (528)	4,4 a (338)	3,1 a (209)	1,9 a (91)	3,2 c (218)	3,2 b (220)	9,2 b (824)	8,6 a (765)

Letras diferentes en una misma columna indican diferencias significativas entre sitios ($p < 0,05$).

atribuyen al dragado periódico para la actividad portuaria.

Los FE de Cr, Cu, Pb y Zn (44, 21, 25 y 21, respectivamente) en el sitio RIA1 fueron significativamente más altos que en el resto de los sitios. Estos FE representan un enriquecimiento antropogénico (relativo a la concentración del metal residual) del 4257, 2028, 2441 y 2022% para Cr, Cu, Pb y Zn, respectivamente. Si estos valores se comparan con los del sitio MA2 (de mayor influencia antrópica en la cuenca media) se puede ver que estos últimos son significativamente menores (2,0; 1,9; 5,8 y 4,1 para Cr, Cu, Pb y Zn, respectivamente).

El Pb presentó los más altos valores de EF en los sitios rurales de la cuenca alta y los sitios periurbanos e industriales de la cuenca media. El aporte de Pb atmosférico es probablemente una de las entradas más importantes de este metal en ambientes rurales (Komárek *et al.*, 2008). Otro factor que explicaría la dispersión de Pb es el funcionamiento de hornos de ladrillos ampliamente distribuidos en áreas rurales y periurbanas de la Cuenca Matanza-Riachuelo. Las cenizas generadas por la combustión de carbón y desechos son una fuente potencial de metales, dioxinas y otros contaminantes que se liberan a la atmósfera.

Con respecto al enriquecimiento de las secciones más profundas de los sedimentos, se observó que en los sitios de la cuenca alta y media los sedimentos tuvieron FE de Cd y Cu cercanos a 1 (1,1-1,0), no presentando diferencias significativas entre sitios. Los FE de Cr variaron entre 1 y 1,3, y los de Ni y Zn variaron entre 1,2 y 1,3. En contraste, los FE de Pb variaron entre 1,5 y 1,7 indicando que en la sección más profunda, entre el 50 y 70% del Pb proviene de fuentes antropogénicas.

Por otro lado, en los sitios RIA1 y RIA2 se observó EF para todos los metales significativamente más altos que en las secciones profundas de los sitios precedentes en todo el perfil.

6.3.2 Índice de geoacumulación

El Índice de geoacumulación (*I_{geo}*) fue propuesto por Müller (1981):

$$I_{geo} = \log_2\left(\frac{C_n}{1,5B_n}\right)$$

Donde C_n es la concentración del metal (mg kg^{-1}) en la muestra del sedimento y B_n es la concentración base del metal (mg kg^{-1}). El factor 1,5 se utiliza para minimizar posibles variaciones en los niveles base que pueden ser atribuidos a variaciones litológicas en los sedimentos (Stoffers *et al.*, 1986). Según el valor del *I_{geo}* se asignan clases que indican la intensidad de la contaminación para cada uno de los metales en el sedimento (Tabla 6.2).

Tabla 6.2 Descripción del nivel de contaminación de los sedimentos según la clasificación del *I_{geo}* (Müller, 1979).

Clase	valor <i>I_{geo}</i>	Nivel de contaminación
0	<0	no contaminado
1	0 - 1	no contaminado a moderadamente contaminado
2	1 - 2	moderadamente contaminado
3	2 - 3	moderadamente contaminado a fuertemente contaminado
4	3 - 4	fuertemente contaminado
5	4 - 5	fuertemente contaminado a extremadamente contaminado
6	>5	extremadamente contaminado

La Figura 6.1 muestra los valores del *I_{geo}* para cada metal y sitio en los sedimentos superficiales, utilizando la concentración de los metales en la fracción residual (sección 6.2.1) como estimador de B_n . Al igual que los FE, los valores para todos los metales en general aumentaron desde la cuenca alta hacia la cuenca baja hasta el sitio RIA1, con disminución de los *I_{geo}* en RIA2, excepto para Ni.

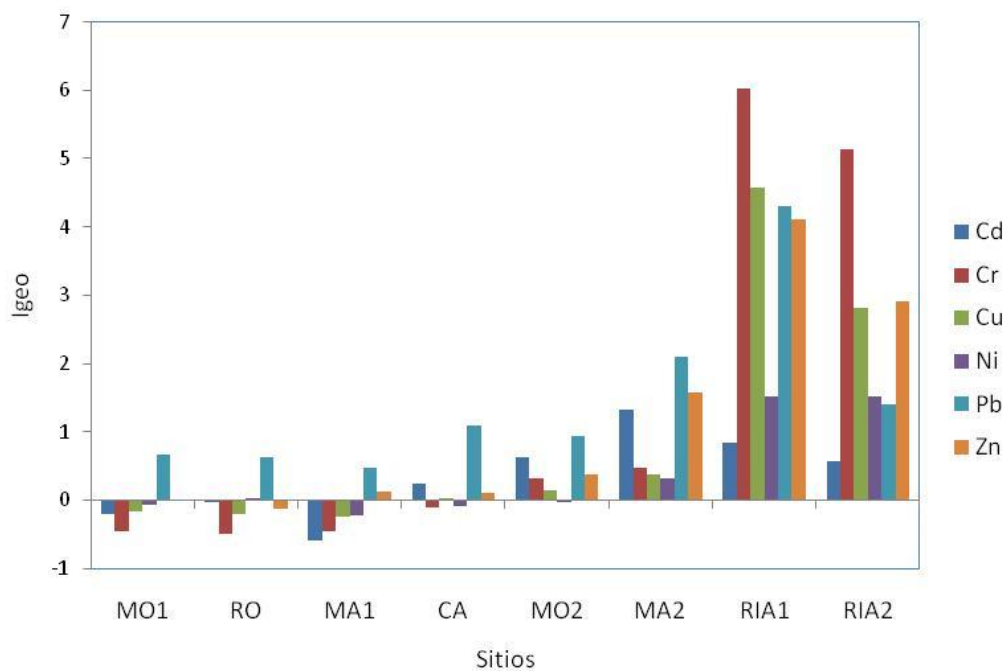


Figura 6.1 Valores del *Igeo* en los sedimentos superficiales.

Los valores del *Igeo* para Cd, Cu, Cr, Ni y Zn en los sitios de la cuenca alta (MO1, RO y MA1) fueron negativos o cercanos a cero, por lo cual según este índice, los sedimentos no presentan contaminación con estos metales (Clase 0).

El sitio MA2 resultó moderadamente contaminado (Clase 2) con Cd (1,33) y Zn (1,57), y moderadamente a altamente contaminado (Clase 3) con Pb (2,11). En la cuenca baja el sitio RIA1 presentó los mayores valores del índice para Cr (6,03), Cu (4,57), Pb (4,30) y Zn (4,12), siendo los sedimentos altamente a extremadamente contaminados con estos metales (Clase 5 para Cu, Pb y Zn y Clase 6 para Cr).

En la sección más profunda de los sedimentos, todos los sitios de la cuenca alta y media presentaron valores del *Igeo* menores de cero (Clase 0) para Cd, Cr, Cu, Ni y Zn, indicando ausencia de contaminación (Figura 6.2). El Pb varió entre -0,14 y 0,31 indicando ausencia de contaminación a contaminación moderada.

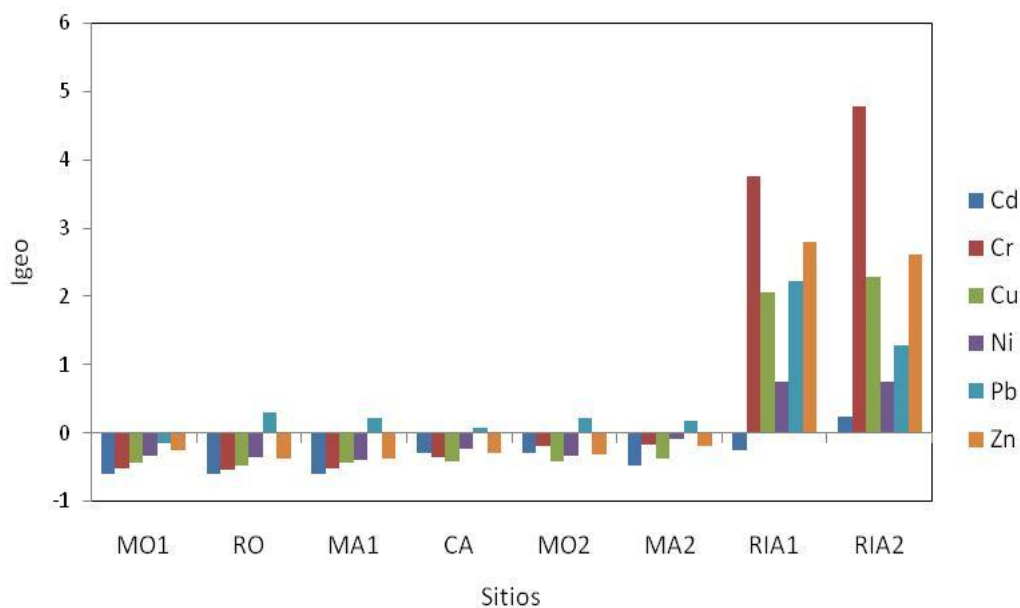


Figura 6.2. Valores del *Igeo* en la sección más profunda de los sedimentos.

En la cuenca baja, los sedimentos de la sección más profunda, fueron de Clase 0-1 para Cd y de Clase 1 para Ni. En cambio, para Cr, Cu, Pb y Zn, los valores del *Igeo* fueron altos, siendo de Clase 4-5 para Cr, de Clase 3 para Cu y Zn, y de Clase 2-3 para Pb.

6.3.3 Efecto del material de referencia utilizado sobre los valores del *Igeo*

La Figura 6.3 muestra los valores del *Igeo* en sedimentos superficiales, obtenidos utilizando la concentración de metales en F4 y los obtenidos utilizando las concentraciones de metales en lutita (Tabla 6.3) como estimadores de Bn.

Tabla 6.3 Concentración de metales (mg kg^{-1}) en lutita, fracción residual (F4) y en Loess pampeano.

Referencia	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
Lutita *	0,3	90	45	68	20	95
F4	1,3	23,9	19,5	18,8	20,1	58,5
Loess **		35,6	18,1	15,7	16,4	59,9

* Turkian y Wedephol (1961); ** Gallet *et al.* (1998)

Excepto en el caso del Pb, para el cual los valores base son similares ($20,2$ y $20,0 \text{ mg kg}^{-1}$) en F4 y en lutita, respectivamente (Tabla 6.3), los *Igeo* muestran diferencias entre ambas formas de cálculo (Figura 6.3).

Para Cr, Cu, Ni y Zn, los valores base en lutitas son más elevados que las concentraciones de los metales en la fracción residual (Tabla 6.3). Por tanto, los valores *Igeo* calculados utilizando lutita subestiman el enriquecimiento de los metales en los sedimentos. En cambio, los *Igeo* del Cd tomando como nivel base la lutita ($0,3 \text{ mg kg}^{-1}$) muestran valores sustancialmente más elevados que los obtenidos utilizando la concentración de Cd en F4 ($1,3 \text{ mg kg}^{-1}$). Para este metal, y en los tres sitios de la cuenca alta, la sección más profunda de los sedimentos mostró valores de FE igual a la unidad (Tabla 6.1), sugiriendo una concentración de base para este elemento de $1,3 \text{ mg kg}^{-1}$.

La asignación de las clases fue afectada por el valor base utilizado (lutita o fracción residual), lo cual no solo tiene implicaciones sobre el manejo de los sedimentos sino que también puede tener efectos sociales y económicos en una región. Gallet *et al.* (1997) han estudiado la geoquímica del Loess pampeano (Argentina) en perforaciones realizadas en la localidad de Mercedes, en la cuenca del Río Luján (Figura 2.1), informando concentraciones promedio de Cr, Cu, Ni, Pb y Zn de $35,6$; $18,1$; $15,7$; $16,4$ y $59,9 \text{ mg kg}^{-1}$, respectivamente (Tabla 6.3), las cuales son cercanas a las concentraciones de estos metales obtenidas en la fracción residual en este estudio. Esto sugiere que la concentración de los metales en la

fracción residual en secciones profundas del perfil son un buen estimador de los valores base en los sedimentos del Río Matanza-Riachuelo y afluentes.

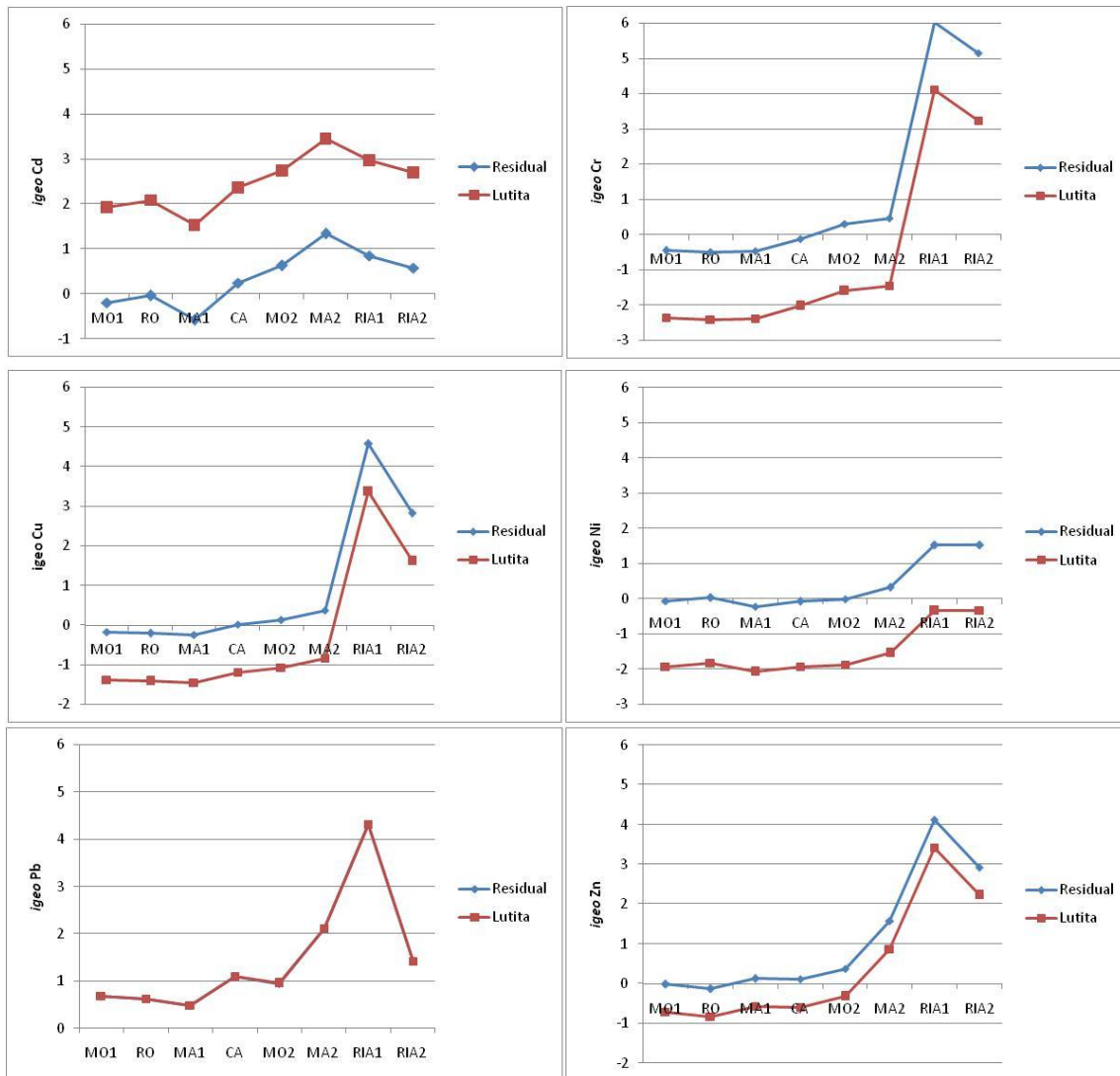


Figura 6.3 Valores del *Igeo* en sedimentos superficiales utilizando como referencia de nivel base de los metales en lutita y los obtenidos utilizando las concentraciones de los metales en la fracción residual.

La determinación de los niveles base de metales en secciones profundas de los perfiles (que muestren niveles de metales no afectados por la actividad antropogénica) es más complejo que el uso de materiales de referencias globales (ej. lutita). Sin embargo, es un

procedimiento más adecuado y realista ya que ambas medidas (Cn y Bn) son obtenidas a nivel local o regional. Abraham y Parker (2008) cuantificaron el enriquecimiento de metales en sedimentos del estuario de Tamaki (Nueva Zelanda) mediante varios índices, y observaron que al utilizar la lutita como material de referencia, los valores de los índices fueron en general mayores a aquellos calculados utilizando como referencia las concentraciones de los metales en la sección más profunda de los perfiles.

En general, los valores de metales (excepto Cd) en lutita resultan ser más elevados que los encontrados en sedimentos no contaminados de origen sedimentario. Irabien y Yusta (1999) mostraron que el uso de lutita subestimó el enriquecimiento de metales en sedimentos de la bahía de Santander (España), sugiriendo el uso de niveles base locales como metodología más adecuada para el cálculo de los factores de enriquecimiento.

En la Figura 6.4 se pueden comparar los *Igeo* en la sección más profunda de los sedimentos. En el caso del Pb debido a que los valores del metal en lutita y en la fracción residual son similares los valores de *Igeo* en la Figura 6.4 (al igual que en la Figura 6.3) están superpuestos. Debido a la función logarítmica que involucra el cálculo del *Igeo*, en los sitios donde las concentraciones totales de los metales fueron bajas, la asignación de la Clases no se vio muy afectada por la elección del nivel base (lutita o F4).

Así, las secciones más profundas de los sedimentos de los sitios de la cuenca alta y media pueden considerarse no contaminados en Cr, Cu, Ni y Zn ($I_{geo} < 0$, Clase 0), y no contaminados a moderadamente contaminados en Pb ($I_{geo} > 0$, Clase 1) para ambas referencias. En contraste, las diferencias se acentúan en el Riachuelo, donde el uso de lutita subestima marcadamente la Clase asignada para Cr, Cu, Ni y Zn con respecto al uso del nivel base local.

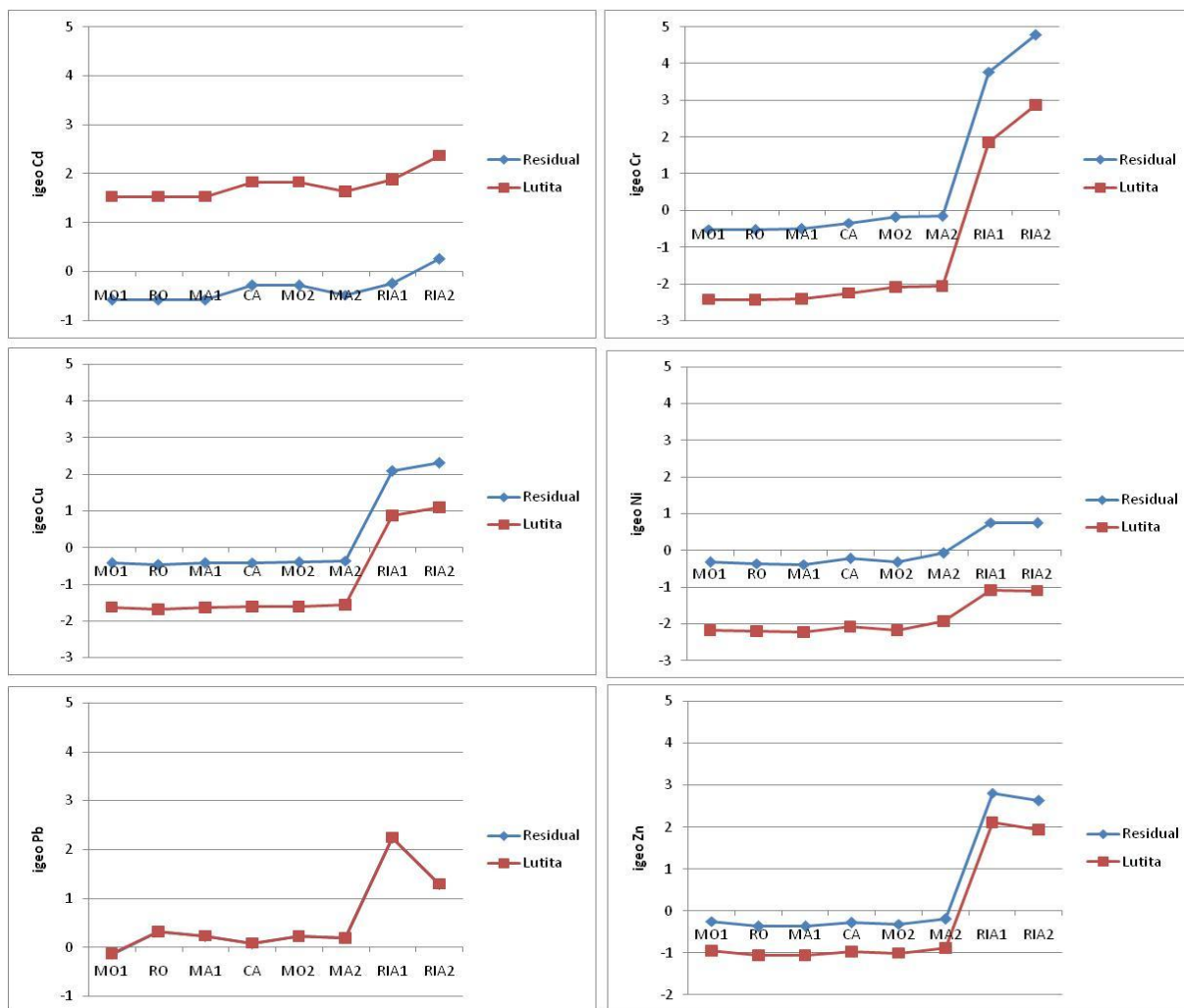


Fig. 6.4 Valores del *Igeo* en sedimentos profundos utilizando como referencia de nivel base de los metales en lutita y los obtenidos utilizando las concentraciones de los metales en la fracción residual.

6.4 Conclusiones del capítulo

Los sedimentos superficiales de todos los sitios mostraron $FE > 1$, indicando que están enriquecidos con Cd, Cr, Cu, Ni, Pb y Zn, excepto para Cd en MA1. En general, se observó un aumento del enriquecimiento de los metales en los sedimentos desde la cuenca alta hacia la cuenca baja, es decir, desde ambientes agropecuarios hacia ambientes urbanos e industriales.

Los FE de los metales mostraron una disminución desde la sección superficial hacia la sección más profunda. Entre los metales analizados, el Pb presentó los FE más altos en los ambientes rurales de la cuenca alta y en los periurbanos e industriales de la cuenca media.

Excepto en el caso del Pb, para el cual el nivel en lutita y en la fracción residual fue similar, los *Igeo* muestran diferencias entre ambas formas de cálculo. Los niveles de Cr, Cu, Ni y Zn en lutita estándar son sustancialmente mayores que las concentraciones de los metales en la fracción residual. Por lo tanto, los *Igeo* utilizando lutita subestiman el enriquecimiento de los metales en los sedimentos. En cambio, los *Igeo* de Cd calculados utilizando lutita mostraron valores sustancialmente más elevados que los obtenidos utilizando la concentración de Cd en la fracción residual. Los resultados ponen de manifiesto la importancia del conocimiento de los niveles base locales de los metales como referencia en la estimación del grado de enriquecimiento de metales en sedimentos.

CAPÍTULO 7

EVALUACIÓN DE LA CALIDAD DE LOS SEDIMENTOS

7.1 Objetivo del capítulo

El objetivo del capítulo fue evaluar la calidad de los sedimentos relacionada con los metales pesados mediante índices de riesgo potencial.

7.2 Criterios de calidad de sedimentos

La evaluación de la calidad de un sedimento requiere de procedimientos integrados que incluyan tres aspectos: 1) concentración de los contaminantes, 2) tests de toxicidad en laboratorio a organismos bentónicos, y 3) caracterización de la comunidad bentónica (Mc Pherson *et al.*, 2008). Cuando esta evaluación muestra niveles de contaminantes por encima de niveles de referencia (criterios de calidad), alta toxicidad en ensayos en laboratorio, y cambios en la estructura de la comunidad de los organismos bentónicos, hay evidencias de peso para inferir sobre la calidad de los sedimentos. Cualquier análisis realizado solo con alguno/os de estos tres aspectos conlleva un cierto grado de incertidumbre en la evaluación de la calidad del sedimento (Chapman, 1990; Paller y Knox, 2013).

El primer paso para evaluar la calidad de un sedimento es comparar las concentraciones de cada contaminante con directrices o guías de calidad (SQGs, Sediment Quality Guidelines). Estas SQG han sido derivadas mediante una combinación de enfoques teóricos y empíricos (Di Toro *et al.* 1991; MacDonald *et al.*, 2000). Las SQGs pueden dividirse en dos categorías: las denominadas numéricas o empíricas, en las cuales básicamente se asocian los niveles de contaminantes a la incidencia de la respuesta toxica en test de laboratorio; y la basada en el modelo SEM-AVS.

7.2.1 Directrices numéricas de calidad de sedimentos (SQGs)

Las SQGs se utilizan en el diseño de programas de monitoreo, interpretación de datos históricos, evaluación detallada de la calidad del sedimento, evaluación de la calidad de los materiales dragado, y para fundamentar la necesidad de remediación o de confinamiento e identificación de áreas de riesgo (CCME, 1994; CEDEX, 1994; USEPA, 1997; Long y MacDonald 1998; Burton, 2002; Kelderman *et al.*, 2005; CEDEX, 2014). En Argentina no hay normativas de calidad de sedimentos, por eso es habitual utilizar guías de calidad de otros países, las cuales fueron desarrolladas con distintos objetivos.

Los diferentes valores de las SQGs dificultan la comparación entre los resultados de diferentes estudios (Burton, 2002). Cada método tiene ciertas ventajas y limitaciones que influyen en el proceso de evaluación de la calidad del sedimento. MacDonald *et al.* (2000) han integrado todos los valores de las SQGs existentes en diferentes regiones de Norteamérica en una SQG de consenso. Esta SQG de consenso incluye 28 contaminantes (metales, hidrocarburos aromáticos policíclicos, bifenilos policlorados y plaguicidas). Para cada contaminante de interés, se desarrollaron dos valores: una concentración umbral (TEC: *threshold effect concentration*), por debajo de la cual no se esperan efectos nocivos sobre los organismos bentónicos; y una concentración probable de efecto (PEC: *probable effect concentration*), por encima de la cual se espera que los efectos nocivos en los organismos ocurran con frecuencia. Cuando las concentraciones de los contaminantes se encuentran entre el valor TEC y el valor PEC pueden o no existir efectos adversos dependiendo de las características del sitio.

Long *et al.* (1998) desarrollaron un procedimiento para evaluar la significancia biológica de mezclas de contaminantes, denominado cociente PEC medio (índice SQG-Q, *Sediment*

Quality guideline Quotient). Para calcular este índice, la concentración de cada metal (o contaminante orgánico) en el sedimento se divide por su correspondiente PEC:

$$PEC - Qi = \frac{[Metal]}{PEC}$$

A continuación, se suman los cocientes PEC y se divide el resultado por el número de contaminantes considerados, obteniéndose en consecuencia un valor medio del cociente PEC para cada muestra de sedimento.

$$SQG - Q = \frac{\sum_{i=1}^n PEC - Qi}{n}$$

El índice SQG-Q permite evaluar los potenciales efectos biológicos adversos en sedimentos multicontaminados, siendo así utilizado como un índice de riesgo ecológico potencial (Bakan *et al.*, 2010). La Tabla 7.1 muestra la probabilidad de ocurrencia de efectos en organismos bentónicos según el índice SQG-Q (MacDonald *et al.*, 2000).

Tabla 7.1 Predicción de la toxicidad de sedimentos según el índice SQG-Q (MacDonald *et al.*, 2000).

SQG-Q<0,1	90% probabilidad de ausencia de toxicidad
SQG-Q<0,5	83% probabilidad de ausencia de toxicidad
SQG-Q>0,5	85% probabilidad de presentar toxicidad
SQGC-Q>1	92% probabilidad de presentar toxicidad

7.2.2 Modelo SEM-AVS

Este modelo asume que la concentración de los metales en el agua intersticial representa la principal ruta de exposición a los organismos bentónicos y que la concentración de los metales en el agua intersticial puede ser controlada por el AVS en el sedimento (Di toro *et al.*, 1990). Los resultados obtenidos del modelo SEM-AVS en los sedimentos en estudio han sido

evaluados en el Capítulo 4 y en el presente capítulo son contrastados con los valores TEC y PEC (MacDonald *et al.* 2000).

7.3 Selección de datos

Debido a que los valores TEC y PEC corresponden a concentraciones pseudototales de metales (US EPA, 1996), se han utilizado las concentraciones de los metales correspondientes a la suma de las tres fracciones no residuales obtenidas en el PES (Capítulo 5).

La profundidad del sedimento para evaluar la calidad difiere entre estudios. La sección del sedimento recomendada por CCME (Canadian Council of Ministers of the Environment, 1995) abarca desde la interfaz agua-sedimento hasta 5 cm de profundidad (0-5cm), ya que la mayoría de los organismos bentónicos habitan los primeros centímetros de profundidad. Sin embargo, debido a que en los sedimentos del Río Matanza-Riachuelo y afluentes las concentraciones de los metales en la sección de 0-2cm fueron las más elevadas del perfil, se decidió utilizar las concentraciones de los metales en esta sección (sedimentos superficiales) para evaluar la calidad de los sedimentos en los sitios de muestreo.

7.4 Resultados y discusión

Los resultados de la Tabla 7.2 muestran que las concentraciones (suma de fracciones no residuales, F1+F2+F3) de todos los metales en los sitios de la cuenca alta son menores que el TEC, indicando que en esos sitios, las concentraciones potencialmente biodisponibles para todos los metales fueron menores que el nivel umbral de efectos (TEC), habiendo en consecuencia una alta probabilidad de que no ocurran efectos adversos sobre los organismos bentónicos. Estos sitios tuvieron los más altos porcentajes de metales en la fracción residual (79,7%, 92,5%, 74,4%, 74,5%, 47,3% y 60,0% para Cd, Cr, Cu, Ni, Pb y Zn respectivamente,

promedio de MO1, RO y MA1, Capítulo 5). Lo mismo se observó en los sitios de la cuenca media para Cr, Cu y Ni.

Para Pb y Zn en los sitios CA y MA2 los valores se encontraron entre el valor TEC y el PEC, mientras que para Cd en los sitios de la cuenca media y baja se encontraron también entre el valor TEC y el PEC.

Tabla 7.2 Concentración de metales no residuales (mg kg^{-1}), valores TEC y PEC para cada metal, y diferencia SEM-AVS en sedimentos superficiales.

Sitios	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	SEM-AVS
MO1	0,4	1,9	7,6	6,9	19,4	40,0	-13,7
RO	0,7	1,9	5,8	7,3	22,3	24,0	-3,9
MA1	<0,1	26,0	6,1	6,1	30,6	41,0	-7,4
CA	1,1	2,0	9,7	6,6	40,6	31,0	-5,9
MO2	1,1	9,1	11,2	7,7	32,8	51,0	-2,5
MA2	3,6	19,8	18,4	13,1	108	198	-69,6
RIA1	2,3	2286	661	54,4	571	1456	-70,5
RIA2	1,6	1211	173	54,5	55	593	-82,2
TEC	0,99	43,4	31,6	22,7	35,8	121	
PEC	4,98	111	149	48,6	128	459	

En la cuenca alta, el uso de los valores TEC y PEC es consistente con el valor de la diferencia SEM-AVS, la cual fue menor que cero en todos los sitios (Tabla 7.2), por lo cual ambos criterios indicarían una muy baja probabilidad de que los sedimentos tengan efectos tóxicos para los organismos en cuanto a metales pesados se refiere.

Por otro lado, las concentraciones de Cr, Cu, Ni, Pb y Zn en el sitio RIA1 y las concentraciones de Cr, Cu, Ni y Zn en RIA2 fueron superiores a los valores PEC correspondientes, indicando que según el uso de los valores TEC-PEC los sedimentos tendrían una muy alta probabilidad de presentar efectos biológicos. Sin embargo la diferencia SEM-AVS en estos sitios también fue menor que cero.

Las discrepancias entre el modelo SEM-AVS y las directrices numéricas TEC-PEC podrían relacionarse con las características físico-químicas de los sedimentos superficiales de estos sitios, particularmente con el alto porcentaje de MO (10%), AVS ($91,2 - 89,0 \mu\text{mol g}^{-1}$) y condiciones muy reductoras (-250 y -258 mV), que influirían en la alta retención de los metales asociados a sulfuro y materia orgánica (fracción F1 y F3, Capítulo 5) y darían como resultado que la diferencia entre SEM y AVS sea menor que cero. Por este motivo, según el modelo SEM-AVS no habría efectos toxicológicos apreciables de Cd, Cu, Ni, Pb y Zn. Así, la evaluación de la calidad de los sedimentos utilizando las concentraciones pseudototales de estos metales podría sobreestimar el riesgo para la biota. Otros investigadores también han encontrado valores menores que cero en la diferencia SEM-AVS en sedimentos con concentraciones de metales mayores que el nivel ERM (*effects range-median*, Long *et al.*, 1998), indicativo de una alta frecuencia de efectos tóxicos (Hinkey y Zaidi, 2007).

Una de las limitaciones del modelo SEM-AVS es que no incluye Cr, ya que el AVS no controla la concentración de este metal en el agua intersticial. Las concentraciones de Cr en RIA1 (2286 mg kg^{-1}) y RIA2 (1211 mg kg^{-1}) fueron sustancialmente más elevadas que el PEC (111 mg kg^{-1}). Inclusive considerando únicamente las formas más lábiles de Cr (fracción F1 del PES) extractadas con HCl (482 mg kg^{-1} y 211 mg kg^{-1} en RIA1 y RIA2 respectivamente), las concentraciones resultaron ser mayores que el valor del PEC. Estos resultados son consistentes con el elevado valor del *Igeo* de Cr (Figura 6.1, capítulo 6).

Estos resultados sugieren que la calidad de los sedimentos del Riachuelo está afectada por la presencia de Cr, con alta probabilidad de tener efectos nocivos sobre los organismos bentónicos. El Cr(III) en F1 puede estar en forma soluble o adsorbido electrostáticamente. La complejación del Cr (III) con ligandos aminocarboxílicos aumenta la solubilidad y la biodisponibilidad del metal en ambientes acuáticos (Luo *et al.*, 2010). Douglas *et al.* (1986)

mostraron que un porcentaje considerable de Cr en el agua intersticial y la columna de agua de la Bahía de Narragansett (Estados Unidos) se encontraba en forma de complejos orgánicos solubles.

La Tabla 7.3 muestra los cocientes PEC-Qi para cada metal y el índice medio SQG-Q para los sedimentos superficiales en cada sitio. Según la incidencia de efectos observados (Tabla 7.1), los sedimentos superficiales de los sitios de la cuenca alta y CA y MO2 en la cuenca

Tabla 7.3 Cociente PEC-Qi e índice SQG-Q en sedimentos superficiales para cada sitio

Sitios	PEC-QCd	PEC-QCr	PEC-QCu	PEC-QNi	PEC-QPb	PEC-QZn	SQG-Q
MO1	0,08	0,02	0,05	0,14	0,15	0,09	0,09
RO	0,14	0,02	0,04	0,15	0,17	0,05	0,10
MA1	0,00	0,23	0,04	0,13	0,24	0,09	0,12
CA	0,22	0,02	0,07	0,14	0,32	0,07	0,14
MO2	0,22	0,08	0,08	0,16	0,26	0,11	0,15
MA2	0,72	0,18	0,12	0,27	0,84	0,43	0,43
RIA1	0,46	20,59	4,44	1,12	4,46	3,17	5,71
RIA2	0,32	10,91	1,16	1,12	0,43	1,29	2,54

media poseen un 90% de probabilidad de que no haya efectos adversos sobre los organismos, mientras que en el sitio MA2 la probabilidad de ausencia de efectos es del 83%. En cambio, los sitios sobre el Riachuelo tienen un 92% de probabilidad de presentar toxicidad. Es notorio para estos sitios la importancia del aporte del Cr en el cociente PEC-Q (20,56 y 10,91 en RIA1 y RIA2, respectivamente) comparado con los sitios precedentes.

Tal como se puntualizó en la sección 7.2, la contaminación de los sedimentos puede alterar las comunidades de invertebrados bentónicas, disminuyendo y modificando su riqueza específica e incluso desaparecer por completo (Peluso (2011). Rodrigues-Capítulo *et al.* (1997) estudiaron la distribución y abundancia de los meso y macroinvertebrados del bentos y asociados a macrófitas a lo largo del Río Matanza-Riachuelo. Estos autores observaron una

disminución en el número de taxa especialmente de los moluscos y aumento de la presencia de anélidos *Lumbriculidae* y *Tubificidae*, *Curculiónidos*, Colémbolos y dípteros *Chironomidae* desde la zona de la cuenca alta hacia la desembocadura en el Río de la Plata. Particularmente en el Riachuelo, estos investigadores indicaron que las condiciones de los sedimentos (anoxia, MO, metales, hidrocarburos) permiten solo el asentamiento de algunos nematodos y oligoquetos tubifícidos (*Limnodrilus hoffmeisteri*). Sin embargo, hay pocos trabajos en Argentina que relacionen el nivel MPs con efectos toxicológicos en organismos bentónicos. En sedimentos del Riachuelo, Peluso (2011) ha encontrado que el porcentaje de supervivencia del anfípodo *Hyaella curvispina* se relacionó principalmente con la concentración de sulfuro, Cr, Cu, Pb y Zn en el sedimento, categorizándolos de alta peligrosidad en relación a las características químicas y toxicológicas estudiadas.

7.5 Conclusiones del capítulo

La aplicación de las directrices de consenso (TEC-PEC) y el modelo SEM-AVS muestran resultados similares en la evaluación de la calidad de los sedimentos en la zona alta de la cuenca del Río Matanza-Riachuelo, mostrando bajo riesgo potencial para los organismos bentónicos.

En contraposición, la predicción de impactos utilizando esos dos criterios en los sedimentos del Riachuelo, en la zona más poblada e industrial de la cuenca, muestran resultados contradictorios. Por lo tanto, para evaluar la calidad de los sedimentos es necesario llevar a cabo ensayos de toxicidad con organismos autóctonos y validar el uso de estos criterios u otros desarrollados específicamente para las características físico-químicas y biológicas del Riachuelo.

En el Riachuelo, el Cr mostró concentraciones superiores al valor PEC (11 y 20 veces mayor al PEC en RIA2 y RIA1, respectivamente), siendo el metal que más contribuyó al valor del índice SQG-Q considerando la contaminación conjunta de los seis metales.

CAPÍTULO 8

CONCLUSIONES GENERALES

El desarrollo del trabajo ha conducido a las siguientes conclusiones generales:

- La caracterización físico-química de los sedimentos mostró que la mayoría de los mismos eran anóxicos en todo el perfil. En todos los sitios hubo presencia de sulfuros amorfos (AVS) en los sedimentos superficiales. El perfil vertical de concentración de AVS fue dependiente de la variación en el estado redox de los sedimentos. Todos los sitios analizados mostraron una mayor concentración de AVS en las secciones más cercanas a la interfaz con la columna de agua, lo que se correspondió con las condiciones más reductoras en dichas zonas.
- Las concentraciones de MO y AVS en sedimentos superficiales aumentaron desde la zona de la cuenca alta hacia la desembocadura del Río Matanza-Riachuelo. La relación altamente significativa entre AVS, MO, CIC y Eh sugiere que la formación de sulfuros amorfos es favorecida por altos contenidos de MO y condiciones reductoras en los sedimentos.
- En todos los perfiles, AVS y MO disminuyeron con el aumento de la profundidad del sedimento. En los sitios de la cuenca alta y media, las secciones más profundas de los perfiles de sedimentos presentaron un contenido de MO muy bajo o inexistente y no se detectó AVS. Estos resultados contrastaron con los sitios sobre el Riachuelo (zona baja de la cuenca), donde en todo el perfil hubo presencia de MO y AVS.
- Las correlaciones lineales positivas y significativas entre el Zn-Cr-Pb-Cu y Ni-Cr-Zn indicarían fuentes comunes de contaminación en los sedimentos. En cambio, el Cd no se relacionó con el resto de los metales, sugiriendo un origen diferente.

- Independientemente de la ubicación espacial, las concentraciones de metales en los sedimentos disminuyeron con la profundidad. Sin embargo, en el Riachuelo, las concentraciones de Cu, Cr, Ni, Pb y Zn en las secciones más profundas de los sedimentos fueron significativamente más elevadas que la de los sitios precedentes, indicando una gran acumulación de estos metales en todo el perfil.
- En las áreas donde el uso del suelo es principalmente agrícola y de pastoreo de ganado (áreas rurales), las concentraciones de metales totales en los sedimentos superficiales fueron relativamente bajas. Por el contrario, en las zonas urbanas con asentamientos humanos intensivos e industriales, la concentración de metales totales en los sedimentos fue significativamente mayor que en zonas rurales.
- El análisis de conglomerados permitió diferenciar los sitios en relación con las concentraciones de metales en los sedimentos superficiales. El mismo mostró que el sitio RIA1 (sobre el Riachuelo), ubicado en la zona más urbana e industrializada de la cuenca, se diferenció del resto de los sitios por las concentraciones más elevadas de Cu, Cr, Pb y Zn de toda la zona de estudio. El sitio RIA2 (ubicado en la desembocadura del Riachuelo) tuvo concentraciones elevadas de Cu, Cr, Pb y Zn pero más bajas que las del sitio RIA1, disminución relacionada probablemente con el dragado de mantenimiento, realizado periódicamente en la zona del puerto Dock Sud. Este análisis también diferenció claramente el sitio MA2 (área semiurbanizada con establecimientos industriales dispersos), el cual presentó concentraciones más elevadas de Cd, Pb y Zn en los sedimentos superficiales que los de los sitios de las zonas rurales de los tributarios y de la naciente del Río Matanza-Riachuelo.
- La diferencia SEM-AVS en los sedimentos superficiales de todos los sitios fue menor que cero ($SEM-AVS < 0$), por lo cual, según el criterio de calidad de sedimentos de

USEPA, los sedimentos no tendrían efectos biológicos adversos sobre los organismos bentónicos. Una de las limitaciones de este modelo es la variabilidad de la concentración de AVS con la temperatura ya que en muchos trabajos ha sido observado que el aumento de la temperatura del agua favorece la actividad de las bacterias reductoras de sulfato y en consecuencia la producción de AVS. Debido a esto, las muestras de los sedimentos se colectaron en invierno, cuando la temperatura del agua y los sedimentos son comparativamente bajas en relación a la época estival. Por lo tanto, es esperable que durante el verano las concentraciones de AVS aumenten con respecto al invierno, por lo cual la diferencia SEM-AVS seguiría siendo menor que cero. Sin embargo, debería realizarse trabajos posteriores en diferentes estaciones del año para validar este supuesto.

- La extracción química secuencial utilizada en este estudio demostró que el Cd, Pb y Zn en los sedimentos superficiales estaban principalmente asociados a AVS, por lo cual la fase sulfuro amorfo debe ser tomada en cuenta cuando se realiza la partición de estos metales en sedimentos anóxicos. Por otro lado, el Cr, Cu y Ni se asociaron principalmente a la fracción oxidable en la mayoría de los sitios muestreados.
- Las diferencias de las características físico-químicas de los sedimentos de los arroyos y el Río Matanza-Riachuelo, desde la zona de la cuenca alta hacia la cuenca baja, no cambiaron el patrón de distribución de Cd, Cu, Ni y Zn entre las fracciones no residuales de los sedimentos superficiales.
- En los sitios de la cuenca alta y media, debido a la marcada disminución de AVS y del contenido de materia orgánica con el aumento de la profundidad, Cr, Cu, Ni y Zn mostraron una variación vertical en la distribución de sus formas no residuales. Las concentraciones de Cr, Cu, Ni y Zn unidos a la fracción reducible aumentaron con la

- profundidad del sedimento. En contraste, Cd y Pb estuvieron principalmente asociados a formas lixiviadas con ácido clorhídrico, las cuales se corresponderían con la fracción intercambiable y asociada a carbonatos en aquellas secciones sin presencia de AVS.
- Por otro lado, en los sedimentos del Riachuelo no hubo cambios en la distribución de las formas no residuales de los metales con el aumento de la profundidad, resultado que se atribuye a las condiciones altamente reductoras con presencia de AVS y de materia orgánica en todo el perfil.
 - Los sedimentos superficiales de todos los sitios presentaron $FE > 1$, indicando que están enriquecidos con Cd, Cr, Cu, Ni, Pb y Zn, excepto para Cd en MA1. En general, se observó un aumento del enriquecimiento de los metales en los sedimentos desde la cuenca alta hacia la cuenca baja, o lo que es lo mismo, desde ambientes agropecuarios hacia ambientes urbanos e industriales.
 - Los FE de los metales mostraron una disminución desde la sección superficial hacia la sección más profunda. Entre los metales analizados, el Pb presentó los FE más altos en los ambientes rurales de la cuenca alta y en la zona periurbana de la cuenca media.
 - Se logró demostrar la importancia del conocimiento de los niveles base locales de los metales, como referencia en la estimación del grado de enriquecimiento de metales en sedimentos. Con este objetivo se compararon los *Igeo* utilizando las concentraciones de metales en lutita estándar de referencia global con las concentraciones de los metales en la fracción residual obtenida mediante el PES utilizado como medida local del nivel base geoquímico en sedimentos. Los resultados mostraron que excepto para el Pb, con niveles en lutita y en la fracción residual similares, los *Igeo* mostraron diferencias entre ambas formas de cálculo. Los niveles de Cr, Cu, Ni y Zn en lutita estándar fueron sustancialmente mayores que las concentraciones de los metales en la fracción residual.

Por tanto, los *Igeo* utilizando lutita subestimaron el enriquecimiento de los metales en los sedimentos. En cambio, los *Igeo* para Cd utilizando lutita mostraron valores sustancialmente más elevados que los obtenidos utilizando la concentración de Cd en la fracción residual. Los niveles de metales en loess pampeanos resultaron ser similares a las concentraciones de metales en la fracción residual, lo cual demuestra que los metales en esta fracción, en secciones profundas y en sitios con baja influencia antropogénica, son representativos de los niveles base de la zona en estudio.

- La aplicación de las directrices de consenso (TEC-PEC), índice SQG-Q, y el modelo SEM-AVS, mostraron resultados similares en la evaluación de la calidad de los sedimentos en la zona alta de la cuenca del Río Matanza-Riachuelo, siendo de bajo riesgo potencial para los organismos bentónicos.
- En contraposición, la predicción de impactos utilizando esos criterios en los sedimentos del Riachuelo muestra resultados contradictorios. Las concentraciones de Cr, Cu, Ni, Pb y Zn en RIA1 y Cr, Cu, Ni y Zn en RIA2 resultaron ser mayores que el valor PEC y los valores del índice SQG-Q fueron elevados, indicando alta probabilidad de que ocurran efectos adversos sobre los organismos bentónicos. En cambio según el modelo SEM-AVS no sería esperable observar toxicidad por Cd, Cu, Ni, Pb y Zn. Sobre la base de estos resultados sería necesario llevar a cabo ensayos de toxicidad con organismos autóctonos y estudios biológicos a campo para validar el uso de estos u otros criterios de calidad.
- En el caso del Cr, metal para el cual no es aplicable el modelo SEM-AVS, sus concentraciones potencialmente móviles en los sedimentos del Riachuelo fueron 20 y 11 veces mayores que el valor PEC en los sitios RIA1 y RIA2, respectivamente. Considerando solo la fracción lixiviada en ácido (F1), las concentraciones de Cr

resultaron ser en ambos sitios mayores que el valor PEC. Además, considerando la contaminación conjunta de los seis metales, el Cr fue el metal con una mayor contribución en el valor del índice SQG-Q. Este resultado sugiere una muy alta probabilidad de que los sedimentos tengan efectos adversos sobre los organismos bentónicos y un potencial riesgo ecológico en la disposición inadecuada de los materiales dragados.

BIBLIOGRAFÍA

- Abraham GM y Parker RJ. 2008. Assessment of heavy metal enrichment factors and the degree of contamination in marine sediments from Tamaki Estuary, Auckland, New Zealand. *Environmental monitoring and assessment*, 136(1-3): 227-238.
- Abrameto M, Gil MI, Freije RH y Marcovecchio J. 2000. Fe, Mn, Ni and Cd geochemical partitioning in sediments from the Negro River, Argentina. In: Nriagu JO (Ed.), *Heavy Metals in the Environment*, Contrib. N°1391, University of Michigan, School of Public Health, Ann Arbor, MI (CD-ROM).
- Acosta JA, Cano AF, Arocena JM, Debela F y Martínez-Martínez S. 2009. Distribution of metals in soil particle size fractions and its implication to risk assessment of playgrounds in Murcia City (Spain). *Geoderma*, 149: 101-109.
- ACUMAR. 2011. Plan de saneamiento ambiental de la Cuenca Matanza-Riachuelo. Estado del agua superficial, subterránea y calidad del aire. www.acumar.gov.ar.
- Allen H. 1993. The significance of trace metal speciation for water, sediment and soil quality criteria and standards. *The Science of the total Environment Supplement*, 23-45.
- Allen HE, Gongmin Fu y Baolin D. 1993. Analysis of acid-volatile sulfide (AVS) and simultaneously extracted metals (SEM) for the estimation of potential toxicity in aquatic sediments. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 12: 1441-1453.
- Allison LE, Brown JW, Hayward HE y Richards LA. 1985. *Diagnóstico y Rehabilitación de Suelos Salinos y Sódicos*. (L. A. Richards Ed.), México.
- Alloway BJ (Ed.). 2013. *Heavy Metals in Soils. Trace Metals and Metalloids in Soils and their Bioavailability*. 225p.
- Álvarez-Iglesias P y Rubio B. 2009. Redox status and heavy metal risk in intertidal sediments in NW Spain as inferred from the degrees of pyritization of iron and trace elements. *Marine Pollution Bulletin*, 58: 542-551.
- Andrade ML, Fernandez Covelo E y Alonso Vega MF. 2005. Influencia del manejo agrícola intensivo en la contaminación del suelo. *Revista Pilquen*, 7(7): 1-17.
- Ankley GT, Di Toro DM, Hansen DJ y Berry WJ. 1996. Technical basis and proposal for deriving sediment quality criteria for metals. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 15: 2056-2066.

- Ankley GT. 1996. Evaluation of metal/acid-volatile sulfide relationships in the prediction of metal bioaccumulation by benthic macroinvertebrates. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 15: 2138-2146.
- Ankley GT, Mattson VR, Leonard EN, West CW y Bennett JL. 1993. Predicting the acute toxicity of copper in freshwater sediments: Evaluation of the role of acid volatile sulphides. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 12, 315-320.
- APHA – AWWA – WPCF. 1992. Métodos normalizados para el análisis de aguas potables y residuales. Ed. Díaz de Santos. S.A, Madrid. España.
- Auditoría General de la Nación – Auditoría de Gestión Ambiental. 1997. Informe y estudios sobre la problemática del agua. Argentina. 91p.
- Bakan G, Hülya Böke Özkoç, Sevtap Tülek y Hüseyin Cüce. 2010. Integrated Environmental Quality Assessment of Kızılırmak River and its Coastal. *Environment Turkish Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 10: 453-462.
- Barceloux DG. 1999. Chromium. *Journal of Toxicology: Clinical Toxicology*. 37, 173-194.
- Berry WJ, Cantwell MG, Edwards PA, Serbst JR y Hansen DJ. 1999. Predicting toxicity of sediments spiked with silver. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 18: 40-55.
- Berry WJ, Boothman WS, Serbst JR y Edwards PA. 2004. Predicting the toxicity of chromium in sediments. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 23(12): 2981-2992.
- Berry WJ, Hansen DJ, J. D. Mahony JD, Robson DL, Di Toro DM, Shipley BP, Rogers B, Corbin BJM y Boothman WS. 1996. Predicting the toxicity of metal-spiked laboratory sediments using acid-volatile sulfide and interstitial water concentrations. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 15: 2067-2079.
- Besser JM, Ingersoll CG y Giesy JP. 1996. Effects of spatial and temporal variation of acid-volatile sulfide on bioavailability of copper and zinc in freshwater sediments. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 15: 286-293.
- Bhattacharya AK, Mandal SN y Das SK. 2008. Heavy metals accumulation in water, sediment and tissues of the different edible fishes in upper stretch of gangetic west Bengal. *Trend in Applied Science Research*, 3(1): 51-68
- Blakley N y Wittmann E. 2004. Quality Assurance Project Plan Post Point, Bellingham Bay Sediment Sulfide and Toxicity Assessment by Washington State Department of Ecology Environmental Assessment Program Olympia, Washington 98504-7710 Publication Number 04-03-116. <http://www.ecy.wa.gov/biblio/0403116.html>.

- Brumbaugh WG, Ingersoll CG, Kemble NE, May TW y Zajicek JL. 1994. Chemical characterization of sediments and pore water from the upper Clark Fork River and Milltown reservoir Montana. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 13: 1971-1983.
- Burton GA Jr. 2002. Sediment quality criteria in use around the world. *Limnology* 3, 65–75.
- Butler CA y Timperley MH. 1996. Fertilised farmland as a source of cadmium in oysters. *The Science of the Total Environment*, 181: 31-44.
- Camilión C, Manassero M, Hurtado M y Ronco A. 2003. Copper, Lead and Zinc distribution in soils and sediments of the South-Western coast of the Rio de la Plata estuary, Argentina. *Journal of Soils and Sediments, Scientific Journals* 3(3), 213-220.
- Camilloni IA. 2010. Clima y cambio climático. En: *Dinámica de una ciudad. Buenos Aires 1810-2010*. Gobierno de la Ciudad de Buenos Aires, 559 p.
- Carroll SA y Waychunas A. 1998. Rock-water interactions controlling zinc, cadmium and lead concentrations in surface waters and sediments. *Env. Sci Tech.* 32: 943-955.
- CCME (Canadian Council of Ministers of the Environment). 1995. Protocol for the derivation of Canadian sediment quality guidelines for the protection of aquatic life. CCME EPC-98E. Prepared by Environment Canada, Guidelines Division, Technical Secretariat of the CCME Task Group on Water Quality Guidelines, Ottawa. Reprinted in Canadian environmental quality guidelines, Chapter 6, Canadian Council of Ministers of the Environment 1999. Winnipeg.
- CEDEX, Centro de estudios y experimentación de obras públicas. 2014. *Directrices para la caracterización del material dragado y su reubicación en aguas del dominio público marítimo-terrestre*. Madrid, España.
- CEDEX, Centro de estudios y experimentación de obras públicas. 1994. *Recomendaciones para el material dragado en los puertos españoles*. Ministerio de obras públicas, transporte y medio ambiente. Madrid, España. 34p.
- Chapman PM. 1990. The Sediment Quality Triad approach to determining pollution-induced degradation. *The Science of the Total Environment*, (97/98): 815-825.
- Chapman PM, Wang F, Janssen C, Persoone G y Allen HE. 1998. Ecotoxicology of metals in aquatic sediments: binding 454 and release, bioavailability, risk assessment, and remediation. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Science*, 55: 2221-2243.

- Charriau A, Lesven L, Gao Y, Leermakers M y Baeyens W. 2010. Trace metal behaviour in riverine sediments: role of organic matter and sulphides. *Applied Geochemistry*, 26(1): 80-90.
- Cooper DC y Morse JW. 1998. Extractability of metal sulfide minerals in acid solution: Application to environmental studies of trace metal contamination within anoxic sediments. *Environmental Science and Technology*, 32: 1076-1078.
- de Paula Filho FJ, Drude de Lacerda L, Valente Marins R, Aguiar JE y Farias Peres T. 2015. Background values for evaluation of heavy metal contamination in sediments in the Parnaíba River Delta estuary, NE/Brazil. *Marine Pollution Bulletin*, 91: 424-428.
- De Siervi M, Grillo A e Iorio AF. 2013. Análisis de suelos, sedimentos y aguas de escorrentías pertenecientes a suelos de una toposecuencia de la cuenca del arroyo Morales. *Congreso de Ciencias Ambientales*. 2013. Buenos Aires.
- De Siervi M, Iorio A y Chagas CI. 2005. Heavy metals in sediments and runoff waters in soils of the Matanza River Basin, Argentina. *Communication in Soil Science and Plant Analyses*, 36(17 y 18): 2303-314.
- Di Toro DM, Mahony JD, Hansen KJ, Scott KJ, Hicks MB, Mayr SM y Redmond MS. 1990. Toxicity of cadmium in sediments: the role of acid volatile sulfide. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 9: 1487-1502.
- Di Toro DM. 2001. *Sediment Flux Modeling*. J. Wiley and Sons (Ed.). New York. 624p
- Di Toro DM, McGrath JA, Hansen DJ, Berry WJ, Paquin PR, Mathew R, Wu KU y Santore RC. 2005. Predicting sediment metal toxicity using a sediment biotic ligand model: methodology and initial application. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 24(10): 2410-2427.
- Douglas GS, Mills GL y Quinn JG. 1986. Organic copper and chromium complexes in the interstitial waters of Narragansett Bay sediments. *Marine Chemistry*, 19(2), 161-174
- Duffus JH. 2002. Heavy metals-A meaningless term? IUPAC Technical Report. *Pure and Applied Chemistry*, 74(5): 793-802.
- Fernandes HM. 1997. Heavy metal distribution in sediments and ecological risk assessment: the role of diagenetic processes in reducing metal toxicity in bottom sediments. *Environmental Pollution*, 97 : 317-325.

- Gallet BJ, Van Vliet LB, Dia A y Rossello E. 1998. Loess geochemistry and its implications for particle origin and composition of the upper continental crust Sylvain. *Earth and Planetary Science Letters*, 156: 157-172.
- Gee GW y Gauder JW. 1986. Particle-size analysis. In A. Klute (ed) *Methods of soil analysis*. Part I. 2da. Ed. Madison, WI. 383-412.
- Giani M, Gabellini M, Pellegrini D, Constantini S, Beccaloni E y Giordano R. 1994. Concentration and partitioning of Hg, Cr and Pb in sediments of dredge and disposal sites of northern Adriatic sea. *The Science of the Total Environment*, 158: 97-112.
- Gonzalez E, Rodríguez MT, Jiménez Sánchez JC, Fernández Espinosa AJ y Barragán De La Rosa FJ. 2000. Assessment of metals in Sediments in a Tributary of Guadalquivir River (Spain). Heavy metals partitioning and relation between the water and sediment system. *Water Air and Soil Pollution*, 121: 11-29.
- Goudie A. 2005. *The human impact on the natural environment: Past, present, and future*; Blackwell Publishers, 357p.
- Graham AM y Bouwer EJ. 2010. Rates of hexavalent chromium reduction in anoxic estuarine sediments: pH effects and role of acid volatile sulfides. *Environmental Science and Technology*, 44(1): 136-142.
- Griffin TM, Rabenhorst MC y Fanning DS. 1989. Iron and trace metals in some tidal marsh soils of the Chesapeake bay. *Soil Sci. Society of American Journal*, 53 : 1010-1019.
- Gutierrez M. 1999. Trace element concentration patterns in sediments of the lower Rio Conchos, Mexico. *Water, Air and Soil Pollution*, 121 : 259-270.
- Hernández-Crespo C y Martín M. 2015. Determination of background levels and pollution assessment for seven metals (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn, Fe, Mn) in sediments of a Mediterranean coastal lagoon. *Catena*, 133: 206-214.
- Hinkey LM y Zaidi BR. 2007. Differences in SEM-AVS and ERM-ERL predictions of sediment impacts from metals in two US Virgin Islands marinas. *Marine Pollution Bulletin*, 54: 180-185.
- Hirner AV. 1992. Trace element speciation in soils and sediments using sequential chemical extraction methods. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 46: 77-85.
- Hodson MD. 2004. Heavy metals-geochemistry bogey men? *Environmental Pollution*, 129: 341-343.

- Hokowitz AJ. 1985. A Primer on trace metals-sediment chemistry. US Geological Survey. Water supply, paper 2277.
- Horváth M, Boková V, Heltai G, Flórián K y Fekete L. 2010. Study of application of BCR sequential extraction procedure for fractionation of heavy metal content of soils, sediments, and gravitation dusts. Special Issue: XIII Italian-Hungarian Symposium on Spectrochemistry: Environmental Contamination and Food Safety (Bologna, April 20–24, 2008). *Toxicological and Environmental Chemistry*, 92(3): 429-441.
- Huerta-Diaz MA y Morse JW. 1993. Pyritization of trace metals in anoxic marine sediments. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 56: 2681-2702.
- Iorio A, Rendina A, Serafini R y Arreghini S. Metales pesados y su relación con plantas nativas en un río altamente contaminado de Argentina. En: Impactos ambientais provenientes da produção agrícola: Experiências Argentinas e Brasileiras. NMB Amaral Sobrinho, CI Chagas (Eds). FAPERJ Rio de Janeiro Brasil. En prensa. 2015.
- Irabien MJ y Yusta I. 1999. Selección del fondo geoquímico para metales pesados en sedimentos actuales: aplicación en la Bahía de Santander. *Geogaceta*, 26: 39-42.
- Jomgensen BB y Niels PR. 1985. Diffusive bound layers and the oxygen uptake of sediments and detritus. *Limnology and Oceanography*, 30(1): 111-122.
- Kelderman P, Yang Xuedong y Drossaer WME. 2005. Sediment pollution with respect to the heavy metal and organic pollutants in the city canal of Delft (The Netherlands). Official publication of the European Water Association (EWA). 16p.
- Kinniburgh DG, Jackson ML y Syers JK. 1976. Adsorption of alkaline earth transition and heavy metal cations by hydrous oxide gels of iron and aluminum *Soil Science Society of American Journal*, 40: 796-799.
- Komárek M, Ettler V y Mihaljevic EM. 2008. Lead isotopes in environmental sciences: a review. *Environment International Journal*, 34: 562-577.
- Lavado RS, Rodriguez MB, Scheiner JD, Taboada MA, Rubio G, Alvarez R, Alconada M y Zubillaga MS. 1998. Heavy metals in soils of Argentina: Comparison between urban and agricultural soils. *Communication in Soil Science and Plant Analysis*, 29: 1913-1917.
- Lesmes LE. 1996. Estudio de un factor de movilidad en geoquímica ambiental. *Environmental Geochemistry in Tropical Countries*. 2nd International Symposium Cartagena, Colombia.

- Li X, Shen Z, Onyx WH, Wai WH y Li Y. 2000. Chemical partitioning of heavy metal contaminants in sediments of the Pearl River Estuary. *Chemical Speciation and Bioavailability*, 12(1): 17-25.
- Li YM, Chaney R, Brewer E, Roseberg R, Angle JS, Baker AJM, Reeves RJ y Li J. 2013. Ecological risks assessment and pollution source identification of trace elements in contaminated sediments from the Pearl River Delta, China. *Biological Trace Element Research*, 155: 301-313.
- Liu JC, Yan CL, Spencer KL, Zhang RF y Lu HL. 2010. The distribution of acidvolatile sulfide and simultaneously extracted metals in sediments from a mangrove forest and adjacent mudflat in Zhangjiang Estuary, China. *Marine Pollution Bulletin*, 60: 1209-1216.
- Long ER y MacDonald DD. 1998, Recommended uses of empirically derived, sediment quality guidelines for Marine and Estuarine Ecosystems. *Human and Ecological Risk Assessment*, 4: 1019-1039.
- Long ER, Field LJ y MacDonald DD. 1998. Predicting toxicity in marine sediments with numerical sediment quality guidelines. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 17:714-27.
- Luo W, Yonglong L, Wang T, Hu W, Jiao W, Naile JE, Seong Khim J y Giesy JP. 2010. Ecological risk assessment of arsenic and metals in sediments of coastal areas of northern Bohai and Yellow Seas, China. *Ambio*, 39(5-6): 367-375.
- MacDonald DD, Ingersoll CG y Berger TA. 2000. Development and Evaluation of Consensus-Based Sediment Quality Guidelines for Freshwater Ecosystems. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 39:20-31.
- Machado W, Santelli RE, Carvalho MF, Molisani MM, Barreto RC y Lacerda LD. 2008. Relation of reactive sulfides with organic carbon, iron, and manganese in anaerobic mangrove sediments: implications for sediment suitability to trap trace metals. *Journal of Coastal Research*, 24 (4A): 25-32.
- Mackey A P y Mackay S. 1996. Spatial distribution of acid-volatile sulphide concentration and metal bioavailability in mangrove sediments from the Brisbane river, Australia. *Environmental Pollution*, 93: 205-209.
- Macklin MG. 1992. Dispersal, storage and transformation of metal-contaminated alluvium in the upper Vistula basin, southwest Poland. *Applied Geography*, 12: 7-30.

- Magdaleno A, Mendelson A, Iorio A, Rendina A y Moretton J. 2008. Genotoxicity of leachates from highly polluted lowland river destined for disposal in landfill. *Waste Management*, 28: 2134-2139.
- Manassero M, Camilión C y Ronco A. 2011. Texturas argilominerales y metales en sedimentos de fondo de arroyos de la franja costera sur del río de la Plata. *Revista de la Asociación Geológica Argentina*, 67(1): 105-11.
- Martin CW. 2000. Heavy metal trends in floodplain sediments and valley fill, River Lahn, Germany. *Catena*, 39: 53-68.
- Mason RP. 2013. *Trace Metals in Aquatic Systems*. Ed. Wiley-Blackwell. 440p.
- McBride MB. 1988. Reactions controlling heavy metal solubility in soils. *Advances in Soil Science*. Springer-Verlag, NY, 56 p.
- McPherson C, Chapman PM, deBruyna AMH y Cooper L. 2008. The importance of benthos in weight of evidence sediment assessments- A case study. *Science of Total Environment*, 394: 252-264.
- Mecray EL, King JW, Appleby PG y Hunt AS. 2001. Historical trace accumulation in sediments of an urbanized region of the lake Champlain watershed, Burlington, Vermont. *Water, Air and soil Pollution*, 12: 201-230.
- Micó C, Recatalá L, Peris M y Sánchez J. 2006. Assessing heavy metal sources in agricultural soils of an European Mediterranean area by multivariate analysis. *Chemosphere*, 65:863-72.
- Mondino E. 2003. Informe Especial. Cuenca Matanza-Riachuelo. 284p.
- Morrás H. 2010. Ambiente Físico del área metropolitana. En: *Dinámica de una ciudad. Buenos Aires 1810-2010*. Gobierno de la Ciudad de Buenos Aires, 559p.
- Morse JW y Luther GW. 1999. Chemical influences on trace metal-sulfide interactions in anoxic sediments. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 63:3373-3378.
- Müller G. 1969. Index of geoaccumulation in sediments of the Rhine River. *Geology Journal*, 2: 109-118.
- Okoro HK, Fatoki OS, Folahan A, Adekola FA, Ximba BA y Snyman RG. 2012. A Review of Sequential Extraction Procedures for Heavy Metals Speciation in Soil and Sediments. 1:181. doi:10.4172/scientificreports.181.

- Olson D, Dinerstein E, Canevari P, Davidson I, Castro G, Morisset V, Abell R y Toledo E. 1998. Freshwater Biodiversity of Latin America and the Caribbean: A Conservation Assessment. Biodiversity Support Program, Washington, DC.
- Ouddane B, Billon G, Boughriet A y Wartel M. 2000. Artifact in the Speciation of Sulfides in Anoxic Estuarine Sediments. ESPR – Environmental Science Pollution Research. Abstracts, 7th FECS Conference.
- Paller MH y Knox AS. 2013. Bioavailability of Metals in Contaminated Sediments. E3S Web of Conferences 1, 02001. Published by EDP Sciences.
- Parker SP (Ed.). 1989. McGraw-Hill Dictionary of Scientific and Technical Terms, (4th edition) McGrawHill, New York.
- Peijnenburg W, De Groot A, Jager T y Posthuma L. 2005. Short-term ecological risks of depositing contaminated sediment on arable soil. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 60: 1-14.
- Peltier E, Dahl AL y Gaillard JF. 2005. Metal speciation in anoxic sediments: When sulfides can be construed as oxides. *Environment Science and Technology*, 39(1): 311-316.
- Peluso ML. 2011. Evaluación de efectos biológicos y biodisponibilidad de contaminantes del Río de la Plata y afluentes. Tesis de doctorado. UNLP. 178p.
- Pereyra FX. 2004. Geología urbana del área metropolitana bonaerense y su influencia en la problemática ambiental. *Revista de la Asociación Geológica Argentina*, 59 (3): 394-410.
- Perin G, Fabris R, Manente S, Rebello Wagener A, Hamacher C y Scotto S. 1997. A five-year study on the heavy metal pollution of Guanabara bay sediments (Rio de Janeiro, Brazil) and evaluation of the metal bioavailability by means of geochemical speciation. *Water Research*, 31: 3017-3028.
- Quevauviller PH. 2002. SM&T Activities in Support of standardization of operationally-defined extraction procedures for soil and sediment analysis. In: Ph. Quevauviller (ed.), *Methodologies for soil and sediment fractionation studies*. The Royal Society of Chemistry, Brussel.
- Rao CRM, Sahuquillo A y Lopez-Sanchez JF. 2008. A review of the different methods applied in environmental geochemistry for single and sequential extraction of trace elements in soils and related materials. *Water Air and Soil Pollution*, 189: 291-333.

- Rapin F, Membrini GP, Förstner U y Gracia LJ. 1983. Heavy metals in marine sediment phases determined by sequential chemical extraction and their interaction with interstitial water. *Environmental Technology Letters*, 4: 387-396.
- Rashid MA. 1985. *Geochemistry of Marine Humic Compounds*, Springer-Verlag, New York.
- Rauret G, Lopez-Sanchez JF, Sahuquillo A, Rubio R, Davidson C, Ure A y Quevauviller P. 1999. Improvement of the BCR three-step sequential extraction procedure prior to the certifications of new sediment and soil reference materials. *Journal of Environmental Monitoring*, 1(1): 57-61.
- Reimann C y de Caritat P, 2005. Distinguishing between natural and anthropogenic sources for elements in the environment: regional geochemical surveys versus enrichment factors. *Science of the Total Environment*, 337, 91-107.
- Rendina A, Arrheguini A, de Cabo L, Bargiela M y Iorio AF. 2001. Geochemical distribution and mobility factors of Zn and Cu in sediments of the Reconquista river, Argentina. *International Journal of Environmental Pollution*, 4 (17): 187-192.
- Rodrigues Capítulo, Ocon CS y Tangorra M. 1997. Una visión bentónica de los arroyos y ríos pampeanos. *Ecología acuática*, 21: 1-18.
- Rubio B, Álvarez-Iglesias P, Bernabeu AM, León I, Kais J. M., Rey D y Vilas F. 2011. Factors Controlling the Incorporation of Trace Metals to Coastal Marine sediments: Cases of Study in the Galician Rías Baixas (NW Spain) Relevant Perspectives in Global Environmental Change, Dr. Julius Agboola (Ed.).
- Rubio B, Nombela MA y Vilas F. 2000. Heavy metal pollution in the Galician Rías Baixas: new background values for Ría de Vigo (NW Spain). *Journal of Iberian Geology*, 26: 121-149.
- Sakan S, Grnetic I y Worpevic D. 2007. Distribution and fractionation of heavy metals in the Tisa Tisza River sediments. *Environmental Science Pollution Research*, 14:229-236.
- Salomons W y Förstner U. 1980. Trace metal analysis on polluted sediments. II. Evaluation of environment impact. *Environmental Technology Letters*, 1: 506-517.
- Salomons W y Förstner U. 1984. *Metals in hydrocycle*. Springer, Berlin Heidelberg New York. 166p.
- Santos IS, Garcia CAB, Passos EA y Alves JPH. 2013. Distributions of Trace Metals in Sediment Cores from a Hypertrophic Reservoir in Northeast Brazil. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 24 (2): 246-255.

- Segura R, Arancibia V, Zúñiga MC y Pastén P. 2006. Distribution of copper, zinc, lead and cadmium concentrations in stream sediments from the Mapocho River in Santiago, Chile. *Journal of Geochemical Exploration*, 91: 71-80.
- Sharmin S, Zakir HM y Shikazono N. 2010. Fractionation profile and mobility pattern of trace metals in sediments of Nomi River, Tokyo, Japan. *Journal of Soil Science and Environmental Management*, 1(1): 1-14.
- Spencer KL y MacLeod CL. 2002. Distribution and partitioning of heavy metals in estuarine sediment cores and implications for the use of sediment quality standards. *Hidrology and Earth Sciences*, 6(6): 989-998.
- Stoffers P, Glasby GP, Wilson CJ, Davies KR y Walter P. 1986. Heavy metal pollution in Wellington Harbour. *New Zealand Journal of Marine Freshwater Research*, 20: 495-512.
- Tack F MG y Verloo MG. 1999. Single extractions versus sequential extraction for the estimation of heavy metal fractions in reduced and oxidized sediments. *Chemical Speciation and Bioavailability*, 11: 43-50.
- Tchounwou PB, Yedjou CG, Patlolla AK y Sutton DJ. 2012. Heavy Metals Toxicity and the Environment. *EXS*, 101: 133-164.
- Tessier A, Campbell PGC y Bisson M. 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry*, 51: 844-851.
- Tessier A, Campbell PGC y Bisson M. 1980. Trace metal speciation in Yamaska and St. Francois rives (Québec). *Canadian Journal of Earth Science*, 17: 90-105.
- Thomas RP, Ure AM, Davidson CM, Littlejohn D, Rauret G, Rubio R y López-Sánchez JF. 1994. Three-stage sequential extraction procedure for the determination of metals in river sediments. *Analytica Chimica Acta*, 286: 423-429.
- Turekian KK y Wedepohl KH. 1961. Distribution of the elements in some major units of the earth's crust. *Geological Society of America*, 72: 175-192.
- USEPA, US Environmental Protection Agency. 2000. Draft equilibrium partitioning sediment guidelines (ESG) for the protection of benthic organisms: Metal mixtures (cadmium, copper, lead, nickel, silver, and zinc). EPA-822-R-00-005. Washington, DC.
- Ure AM, Quevauviller P, Muntau H y Griepink B. 1993. Improvements in the determination of extractable contents of trace metals in soil and sediment prior to certification. *EUR Report*, Brussels, EN.14763.

- USEPA, US Environmental Protection Agency. 2004. The incidence and severity of sediment contamination in surface waters of the United States (National Sediment Quality Survey). EPA 823-R-04-007, Second Edition Washington, DC: U.S. Environmental Protection Agency, Office of Water.
- USEPA, US Environmental Protection Agency. 2005. Procedures for the Derivation of Equilibrium Partitioning Sediment Benchmarks (ESBs) for the Protection of Benthic Organisms: Metal Mixtures (Cadmium, Copper, Lead, Nickel, Silver, and Zinc) (EPA-600-R-02-011, Washington, DC: United States Environmental Protection Agency, Office of Research and Development).
- USEPA, US Environmental Protection Agency. 1996. Method 3052, SW-846.
- Vijver M, Jager T, Posthuma L y Peijnenburg W. 2003. Metal uptake from soils and soil-sediment mixtures by larvae of *Tenebrio molitor* (L.) (Coleoptera). *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 54:277-289.
- Villar C, Tudino M, Bonetto C, de Cabo L, Stripeikis J, d'Huicque L y Troccoli O. 1998. Heavy metal concentrations in the lower Paraná river and right margin of the Río de la Plata estuary. *Verhandlungen des Internationalen Verein Limnologie*, 26: 963-966.
- Walkley A y Black CA. 1946. Total carbon, organic carbon, and organic matter. En D.L. Sparks (edt.) *Methods of Soil Analysis Part 3, Chemical Methods*, pp. 1367-1378. Soil Science Society of American Journal, Madison, WI.
- Wang FY, Chapman PM. 1999. Biological implications of sulfide in sediment-A review focusing on sediment toxicity. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 18:2526-2532.
- Wang S, Jia Y, Wang S, Wang X, Wang H, Zhao Z y Liu B. 2010. Fractionation of heavy metals in shallow marine sediments from Jinzhou Bay, China. *Journal of Environmental Science*, 22 (1): 23-31.
- Zanella L. 2011. The Role of Sulfides in the Speciation of Nickel in Anoxic Sediments. Thesis. Northwestern University, 209p.
- Zhuang W y Gao X. 2013. Acid-volatile sulfide and simultaneously extracted metals in surface sediments of the southwestern coastal Laizhou Bay, Bohai Sea: Concentrations, spatial distributions and the indication of heavy metal pollution status *Marine Pollution Bulletin*, 76:128-138.

Zubillaga MS y Lavado RS. 2002. Efecto de la fertilización fosfatada prolongada sobre el contenido de elementos traza en un Argiudol típico. *Ciencia del Suelo*, 20 (2): 110-113.