

METALES PESADOS EN SEDIMENTOS FLUVIALES DEL DELTA BONAERENSE

SILVIA RATTO DE MÍGUEZ⁽¹⁾; LIDIA GIUFFRÉ DE LÓPEZ CAMELO⁽¹⁾
y LILIANA MARBÁN⁽²⁾

Recibido: 01/02/97

Aceptado: 20/02/98

RESUMEN

El contenido de elementos traza en el suelo es una consecuencia de la cantidad de los mismos en el material parental y de las condiciones climáticas asociadas a las propiedades geoquímicas de cada elemento. El conocimiento de estas circunstancias permite predecir el contenido de metales en suelo. En el presente trabajo se midió el contenido total de cinc, cobre, cadmio, mercurio, plomo, manganeso, níquel y cromo en sedimentos fluviales del Delta bonaerense. Los niveles obtenidos indican ausencia de contaminación y se considera que sirven como valores de referencia para futuros estudios de impacto ambiental.

Palabras clave: cinc, cobre, cadmio, mercurio, plomo, manganeso, níquel, cromo, metales pesados, sedimentos fluviales, Delta bonaerense.

CONTENT OF ZINC, COPPER, CADMIUM, LEAD, MANGANESE, NICKEL AND CROMIUM IN FLUVIAL SEDIMENTS-DELTA BONAERENSE

SUMMARY

The natural budget of trace elements in the soil should be a consequence of the amounts present in the parents rocks related to climatic conditions as well as geochemical properties of each element. This allows to predict the natural content of many elements based on their typical occurrence in parent soils. The soil total content of Zn, Cu, Hg, Cd, Pb, Co, Cr and Ni was measured. The levels indicated absence of pollution and are considered the baseline (or background) for future environment impact studies.

Key words: Zinc, copper, cadmium, lead, manganese, nickel, chromium, heavy metals, fluvial sediments, soils

INTRODUCCIÓN

Conocer el contenido de metales pesados en el material de origen es de vital importancia para la comprensión de la evolución posterior del suelo a través de la pedogénesis y para la predicción de posibles procesos de contaminación. Esta puede darse a través de ganancias en ciertos elementos como resultado de la actividad antropogénica, sea por el agregado de fertilizantes, pesticidas o residuos de origen diverso (Adriano, 1986). En Europa es casi imposible hacer una estimación de la cantidad origi-

nal de metales pesados en los suelos debido a la intensa actividad del hombre a lo largo de los siglos, especialmente en zonas mineras o de gran desarrollo industrial. Las estimaciones efectuadas en suelos de áreas no expuestas a la contaminación parecen indicar que los valores en suelo no han sufrido cambios sustanciales y son semejantes a la de los países vecinos no contaminados y a la media mundial (Kabata-Pendías *et al.*, 1992). Comparando las concentraciones de metales en rocas o materiales parentales con las de suelo se evidencia un

⁽¹⁾Cátedra de Edafología-FAUBA. Avda. San Martín 4453-1417-Bs. As. (2) LAQUIGE-CONICET. Ramírez de Velazco tcl.: 847-1414 Buenos Aires

enriquecimiento pronunciado con cadmio, menor enriquecimiento para plomo y zinc y un empobrecimiento en Cu (Kabata-Pendías, 1995).

El patrón de distribución de elementos traza está estrechamente relacionado con las condiciones medio ambientales, especialmente el pH y el rH. El contenido de materia orgánica, el contenido de arcilla, presencia de carbonatos y régimen de humedad son otras características de utilidad para efectuar una predicción del comportamiento de estos elementos (Kabata-Pendías y Pendías, 1985). La mayoría de los llamados "metales pesados" justamente por su elevada densidad, tienen baja movilidad en suelo y tienden a acumularse en los suelos en la medida en que son depositados en ellos. Es por eso que, aparte del proceso pedogenético que pudiera desarrollarse, es de vital importancia la carga del metal en el material original. La actividad agrícola no altera mayormente el contenido de metales pesados si no se utilizan pesticidas orgánicos con sales de metales para el control de malezas o insectos (Novotny, 1995). Aunque el contenido de metales pesados en suelo no escapa a la variabilidad espacial y a la diferencia que se produce entre suelos derivados de un mismo material en función de los agentes de la pedogénesis, tener valores de referencia es de suma utilidad para estudios de tipo ambiental (Abollino *et al*, 1996).

En la Argentina aún se pueden establecer los valores de referencia para áreas no contaminadas y de esa manera estar alertas ante una variación en los valores de concentración. En la zona del Delta Bonaerense existe una dinámica permanente por el aporte de sedimentos arrastrados por los cursos de agua. Los terrenos costeros están formados principalmente por sedimentos fluviales aportados por el río Paraná y provenientes de su muy vasta cuenca de avenamiento. Tal como ocurre con terrenos de origen y remodelación fluvial, el paisaje sufre constantes modificaciones, fundamentalmente en el sector distal (Atlas de suelo de la República Argentina, 1990).

El presente trabajo estuvo dirigido a evaluar el nivel de metales pesados en sedimentos fluviales del Delta bonaerense, sobre el río Luján y relacionarlo con otras propiedades de interés edafológico.

MATERIALES Y MÉTODOS

Las muestras se obtuvieron a partir de sedimentos provenientes de la desembocadura del río Luján que eran dragados y posteriormente se depositaban sobre terrenos bajos costeros mediante el proceso de refulado. Se obtuvieron nueve muestras compuestas con distintas fechas de dragado.

Para la caracterización de los sedimentos se midieron una serie de propiedades: carbono total (Walkley y Black, %), nitrógeno total (Kjeldhal), pH 1:2.5 (H₂O), conductividad eléctrica del extracto, capacidad de intercambio catiónico (acetato de amonio 1N pH7), y cationes calcio, magnesio, potasio y sodio de cambio. La textura se determinó por el método de la pipeta.

Se midió el contenido total de elementos pesados. Se realizó una digestión en medio ácido nítrico-fluorhídrico-perclórico. La evaluación de cadmio (Cd), Níquel (Ni) Cromo (Cr) y Plomo (Pb) se efectuó por ICP (Emisión por inducción de Plasma) mientras que el Zinc (Zn) Cobre (Cu) Manganeseo (Mn) y Cobalto (Co) por AAS (Absorción Atómica). Para el Mercurio (Hg) se efectuó una digestión en medio oxidante de permanganato y se leyó en vapor frío por Absorción Atómica. Se efectuaron análisis estadísticos.

RESULTADOS Y DISCUSION

En el Cuadro N°1 se presentan los resultados obtenidos de la caracterización de las muestras, presentándose el valor máximo, mínimo y la media para cada una de las propiedades de interés edafológico estudiadas. En la Fig.1 se presentan los valores promedio de Cu, Zn, Cr, Co y Ni obtenidos.

Cobre: Los valores encontrados oscilaron entre 17,8 y 34,1 mg kg⁻¹ (Fig.1) que se asocian con sedimentos ricos en arenas (Kabata-Pendías y Pendía, 1985) ya que los sedimentos arcillosos suelen ser más ricos, entre 40 y 60 mg kg⁻¹. Suelos del mundo derivados de materiales limosos y loésicos tienen un contenido total de Cu promedio de 19 a 31 mg kg⁻¹, muy semejantes a los encontrados. En suelos aluviales de Estados Unidos de Norte América el contenido de Cu oscila entre 5 y 50 mg kg⁻¹ (Kabata-Pendías, 1985) y es semejante a los valores encontrados en suelos limosos de pradera. En suelos con predominio de limos las medias están entre 8 y 54 mg kg⁻¹. Valores medios de cobre en suelo a nivel mundial se ubican entre 6 y 60 mg kg⁻¹ (Kabata Pendías y Pendías, 1985). En sedimentos no contaminados del río Rin, la

Cuadro N°1: Variables físicas, fisico-químicas y químicas de los sedimentos estudiados

Variable	Valor Máximo	Valor Mínimo	Media	Variable	Valor Máximo	Valor Mínimo	Media
Arena (%)	62,0	4,0	39,86	Ca cmole/kg	23	11,08	15,00
Limo (%)	75,0	24,3	43,9	Mg "	5,59	2,60	3,65
Arcilla (%)	28,4	9,0	16,23	K "	1,24	0,53	1,12
Carbono %	2,43	0,13	0,91	Na "	3,24	0,24	1,80
Nitrógeno(0,21	0,01	0,06	ClC "	32,4	17,01	22,90
Fósforo mg	9,19	4,04	6,01	pH(H ₂ O, 1:2, 5)	8,37	6,05	7,02
CE dSm-1	2,82	0,33	1,33				

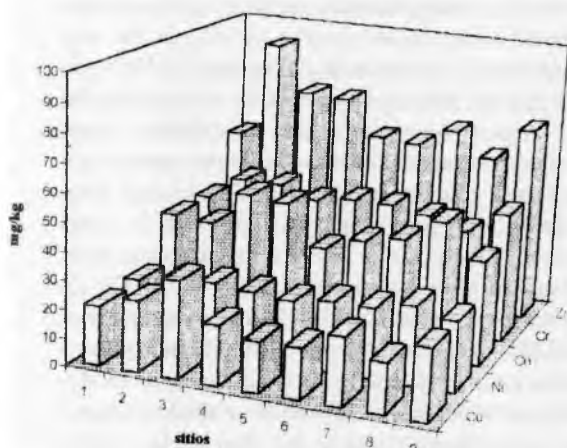


Fig. 1: Metales pesados en sedimentos

concentración fue de 51 mg kg⁻¹ y en sedimentos lacustres de 45 mg kg⁻¹ correspondiendo a suelos circundantes un valor de 25,8 mg kg⁻¹ (Novotny, 1995). El valor de 100 mg kg⁻¹ puede ser tomado como índice para considerar que el suelo pueda haber recibido aportes adicionales de este elemento por acción antropogénica, descartada en el caso en estudio por la magnitud de los valores encontrados. Hubo regresión significativa entre el Cu y el contenido de arcilla de los sedimentos que alcanzó a explicar el 49% de la variación del contenido de Cu (Cuadro N° 2).

Tanto el Zn como el Cd y el Hg son metales de transición y relativamente móviles en la superficie de la tierra. Su ciclo puede ser modificado por las plantas y bioacumulación.

Cinc: Su concentración aumenta en sedimentos de arcilla y esquistos y disminuye con arenas o sedimentos de rocas carboníferas. Los rangos encontrados para sedimentos arcillosos oscilan entre 80 y 120 mg kg⁻¹ y para arenosos entre 15 y 30 mg kg⁻¹. El contenido total de Zn en suelos oscila entre 17 y 125 mg kg⁻¹. Los mayores valores corresponden a suelos aluviales. En sedimentos del río Rín los valores de Zn en sedimentos fueron de 115 mg kg⁻¹ (Novotny, 1995). En el presente estudio los sedimentos presentaron valores entre 57,3 y 92,8 mg kg⁻¹ Zn (Fig.1). Hubo asociación entre el contenido de Zn y Mg (Cuadro N° 2) en consonancia con su afinidad en la etapa geoquímica (Kabata Pendias y Pendias, 1985) y entre Zn y Cr.

Cadmio: Es un elemento muy poco abundante en la corteza terrestre y su contenido en rocas

Cuadro N°2: Ecuaciones de ajuste lineal para algunos metales pesados

Y=	a	+ b	x	
Cobalto=	52,40***	0,25*	limo	R2=49*
Cobre=	11,94*	6,58*	Arcilla	R2=49*
Manganeso=	515,48***	196,98*	Carbono	R2=70*
Cromo=	17,03***	37,47*	Zn	R2=36*
Cinc=	36,79**	9,45**	Mg	R2=0,79**
* P<=0,05				
** P<=0,01				
*** P<=0,001				

sedimentarias está entre 0,05 y 0,3 mg kg⁻¹. La sensibilidad de lectura obtenida para la determinación de Cd no fue suficiente para caracterizar a los sedimentos por el contenido del mismo. El valor determinado indica la ausencia de contaminación. La riqueza en el material original generalmente no excede 0,3 mg kg⁻¹, mientras que en suelos puede concentrarse hasta 0,5 mg kg⁻¹ (Kabata Pendías y Pendías, 1985). El valor 0,5 mg kg⁻¹ es utilizado como límite indicativo de ausencia o presencia de actividad antropogénica, si está por encima de éste generalmente se relaciona con contaminación (Jackson, Alloway, 1992).

Mercurio: El contenido en sedimentos puede estar entre 0,10 y 0,40 mg kg⁻¹ (Kabata Pendías y Pendías, 1985). En el presente estudio el límite de detección fue de 0,2 mg kg⁻¹ y no se obtuvo lectura positiva.

Plomo: El contenido en rocas sedimentarias oscila entre 5 y 40 mg kg⁻¹, siendo el límite de sensibilidad obtenida de 40 mg kg⁻¹. La lectura permite descartar la contaminación pero no alcanza para caracterizar al sedimento. En materiales arenosos está en concentraciones que van de 10-12 mg kg⁻¹ y en arcillosos entre 20-23 mg kg⁻¹ (Abollino 1996).

Cromo: Los valores obtenidos oscilaron entre 38,5 y 46,6 mg kg⁻¹ (Fig. 1). Son ligeramente mayores a los indicados para sedimentos arenosos (20-40 mg kg⁻¹) y menores a los de los sedimentos arcillosos (60-120 mg kg⁻¹) (Kabata Pendías y Pendías, 1985). Se asoció negativamente con la arena y positivamente con el Zn (Cuadro N° 2)

Níquel: El rango estuvo entre 22 y 28 mg kg⁻¹, semejante a la media para los suelos del mundo y al valor mínimo de sedimentos arcillosos (Abollino 1996).

Cobalto: Los valores en sedimentos arcillosos oscilan entre 14 y 20 mg kg⁻¹. Aparentemente, su riqueza está asociada con minerales de arcilla y materia orgánica. En el ciclo geoquímico el Co se halla asociado con el Fe y el Mn. En los sedimentos estudiados el Co osciló entre 33,7 y 49,6 mg kg⁻¹ (Fig. 1). Estos valores tan elevados pueden deberse a que su distribución en sedimentos y en el perfil

del suelo parece estar regulada por la formación de óxidos de manganeso (McKenzie, 1966). Aparentemente los óxidos de Mn controlan en suelo la solubilidad y biodisponibilidad del Co (Khattak y Page, 1992). Taylor y MacKenzie (1966) encontraron en Australia un 79% en promedio de cobalto de suelos asociado con óxidos minerales de manganeso. El Co se asoció negativamente con el limo y positivamente con el Ca (Cuadro N°2).

Manganeso: Su contenido en rocas sedimentarias oscila entre 100 y 850 mg kg⁻¹. El rango encontrado fue muy amplio, de 425 a 945 mg kg⁻¹. El comportamiento del Mn en depósitos superficiales es muy complejo y está gobernado por factores del ambiente dentro de los cuales el pH y el rH son los más importantes. La mineralogía compleja del Mn y su comportamiento químico resultan en la formación de un gran número de óxidos e hidróxidos. Estos compuestos en suelo suelen presentar tamaño pequeño y gran superficie específica lo cual tiene implicancias geoquímicas, ya que sería la causa del elevado grado de asociación entre concentraciones de Mn y otros metales como Ni, Co, Cu, Zn y Mo (Taylor y McKenzie, 1966). Los compuestos del Mn son conocidos por su rápida oxidación y reducción de acuerdo a las condiciones de óxido-reducción del medio. En estado oxidado disminuye la disponibilidad del Mn y los otros microelementos asociados y en estado reducido se produce elevada disponibilidad y movilidad. En este caso es posible que las condiciones de reducción imperantes por tratarse de sedimentos de origen fluvial sea la causa de los valores tan elevados. El hecho de que los compuestos de Mn sean metaestables, que se formen compuestos orgánicos y que el pH y Eh lo afecten, hace muy difícil predecir sus niveles (Khattak y Page, 1992). Hay una estrecha relación entre el Mn y los compuestos orgánicos (Tabla 2).

CONCLUSIONES

Los elementos considerados de mayor peligrosidad como Pb, Cd, Hg presentaron niveles muy bajos, inferiores al límite de detección.

Los valores de níquel, cobre, cromo y cinc se asemejan a los mayores valores encontrados en sedimentos arenosos y a los menores de sedimentos arcillosos.

El manganeso y el cobalto presentaron valores muy elevados y esto se relaciona con la dinámica

del Mn en ambientes con fuerte hidromorfismo y su gran interacción con el resto de los elementos menores.

Los resultados obtenidos indican ausencia de contaminación y sirven de referencia para futuros estudios de impacto ambiental.

BIBLIOGRAFÍA

- ABOLLINO, O.; R. BARBERIS y P. BOSCHETTI.** 1996. "Concentrazioni di metalli pesanti in terreni non inquinati-Parte I: Rassegna delle concentrazioni di fondo in terreni di tutto il mondo". *Ingegneria Ambientale*, XXV,10:559-568
- ADRIANO, D. C.** 1986. "Trace elements en the Terrestrial Environment". Springer-Verlag. Berlin Heidelberg, New York.
- ADRIANO D.** "Biochemistry of Trace Metals". Ed.D Adriano. Lewis Publishers
- JACKSON, A. and B. ALLOWAY.** 1992. "The transfer of cadmium from agricultural soils to the human food chain". En "Biochemistry of Trace Metals" Ed.D. Adriano. Lewis Publishers. pag:109-158
- KABATA PENDÍAS, A. and H. PENDÍAS.** 1985. Trace metales in soils and plants, 2da. Ed. CRC Press Inc Boca Raton, Fl 365.
- KABATA PENDÍAS, A.** 1995. "Agricultural Problems Related to Excessive Trace Metal Contents of Soils". En "Heavy Metals". Ed: W. Salomons, U. Forstner, P. Mader. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. pag.3-18.
- KABATA-PENDÍAS, A.; S. DUDKA, A. CHLOPECKA and T. GAWINOWSKA.** 1992. "Background levels and environmental influences on trace metals in soils of the temperate humid zone of Europe". En "Biochemistry of Trace Metals" Ed.D. Adriano. Lewis Publishers pag:61-84
- KHATTAK, R. A.; A. L. PAGE.** 1992. "Mechanism of manganese adsorption on soil constituents". En "Biochemistry of Trace Metals" Ed.D. Adriano. Lewis Publishers. pag:383-400
- McKENZIE, R.M.** 1970. "The reaction of cobalt with manganese dioxide minerales". *Aust. J. Soil Res.* 8:97-106.
- NOVOTNY, V.** 1995. "Diffuse Sources of Pollution" En "Heavy Metals". Ed: W. Salomons, U. Forstner, P. Mader. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. pag33-52.
- PAGE, A.L.** 1978. Methods of soil analysis Part 2. ASA-SSSA Madison, Wisconsin USA.
- TAYLOR, R. M. and R. M. McKENZIE.** 1966. "The association of trace elements with manganese minerals in australian soils". *Aust. J. Soil Res.* 4:29-39.
- ZEISS, C.** 1978. Analytical methods for atomic absorption and flame emission. FMD4 Germany