JUAN F. GALLARDO LANCHO (Coord.)

PROCESOS GEOQUÍMICOS SUPERFICIALES EN IBEROAMÉRICA

Red Iberoamericana de Física y Química Ambiental

SOCIEDAD IBEROAMERICANA DE FÍSICA Y QUÍMICA AMBIENTAL

Jorge E. Marcovecchio, Sandra E. Botté
y Rubén Hugo Freija (Eds.)

PROCESOS GEOQUÍMICOS SUPERFICIALES EN IBEROAMÉRICA

RED IBEROAMERICANA DE FÍSICA Y QUÍMICA AMBIENTAL (RiFyQA)

SOCIEDAD IBEROAMERICANA DE FÍSICA Y QUÍMICA AMBIENTAL

Editores:
Jorge E. Marcovecchio, Sandra E. Botté
y Rubén Hugo Freije

Bahía Blanca, Argentina (2014)

IMAGEN DE PORTADA:

Diferencias de manejo ganadero en *Beira Baixa* (Castelo Branco, Portugal). Autor: Juan F. GALLARDO.

FOTOGRAFÍAS DE CONTRAPORTADA:

Alteración de bolo granítico, San Martín de Trevejo (Alta Extremadura, España). Autor: Juan F. GALLARDO.

FOTOGRAFÍAS DE SOLAPAS:

- Arroyo de drenaje de una cuenca; mallín patagónico de Puesto Riera (Chubut, Patagonia argentina). Autor: Pablo G. ACEÑOLAZA.
- Efectos sobre las acículas de emanaciones ácidas de azufre (Veracruz, Méjico). Autor: Juan F. GALLARDO.

COMENTARIOS: Juan F. GALLARDO (Coordinador de la obra).

El manejo humano de los recursos, sea ganadero o de otro tipo, tiene grandes repercusiones sobre el ambiente. En la fotografía de portada podemos ver la notable diferencia entre la acción del ganado de cerda (izquierda) en comparación con el ganado lanar (derecha) sobre el suelo a semejante carga ganadera. Por tanto, actividades antrópicas tan aparentemente inocuas como puede ser la dieta proteínica humana tiene grandes impactos ambientales, pues si la cultura alimentaria es a base de cerdos el riesgo de erosión edáfica se acrecienta en comparación con la cultura alimentaria del cordero. Ello no significa que en el segundo caso se eviten erosiones pues, evidentemente, éstas están vienen también condicionadas por la carga ganadera (como es conocido). Es decir, se coma jamón serrano o se coma lechazo el manejo aplicado en la cría de tales los animales va a determinar el mantenimiento o degradación del recurso suelo.

En la acción de la formación de suelos la alteración del roquedo es fundamental, puesto que algunas características edáficas son heredada de la roca. Pero ésta no sólo determina la calidad del suelo originado (al menos mientras este sea joven), si no que sirve tanto de asiento para las edificaciones permanentes humanas como (a su vez) de material de construcción. Todos estos servicios se pueden ver conjuntamente en la fotografía de contraportada. El material del bolo granítico que se presenta ha dado origen al suelo circundante; pero su núcleo central residual sirve de sólido soporte de un muro defensivo que, más recientemente, se ha convertido en pared tras la construcción de una casa (véase ángulo superior derecha), habiendo sido parte del mismo bolo, a su vez, utilizado como material de construcción de la vivienda. Por tanto, el medio condiciona la actividad humana al poner a disposición diferentes clases de bienes en cada ambiente.

Los productos químicos resultantes de la alteración del roquedo finalmente se eliminan (si fueran solubles) por las aguas de drenaje, por lo que el estudio de la composición química de las aguas superficiales (arroyos) de una cuenca (fotografía de solapa) son de gran importancia no sólo en cuanto a la calidad de las aguas para su uso (humano y/o industrial) sino que también para conocer el proceso biogeoquímico dominante que sucede en la cuenca o sistema, incluso para conocer el grado de contaminación ambiental en lugares industrializados o con alta carga humana o ganadera. Obviamente la cuantificación del balance hídrico es crucial en estos estudios, dado que el sistema puede ser percolativo (excedente de agua, lo que conlleva usualmente a una acidificación progresiva del medio) o exudativo (déficit de agua, lo que conlleva usualmente a una salinización del medio). Precisamente el término medio de ambos extremos suele ser el más favorable y precisamente el desarrollo de algunos países considerados 'ricos' se han basado en la existencia de tales condiciones ambientales (suelos 'molliformes' o, como se les conocen popularmente en Sudamérica, suelos de 'pampas').

La búsqueda de energía 'barata' ocasiona, a veces, efectos indeseados, algunos de ellos en forma de emanaciones de carácter ácido por un alto contenido en nitratos o azufre (fotografía de solapa). En este caso puede verse que las emanaciones procedentes del aprovechamiento de energía geotérmica (aparentemente 'natural') están ocasionando lluvia ácida en su entorno, como puede comprobarse por la necrosis de las acículas (compárense las de color pardo respecto a las de verde natural) de los pinos que rodean la Central térmica (en este caso concreto los vapores portan azufre).

Juan F. GALLARDO LANCHO (Coord.)

PROCESOS GEOQUÍMICOS SUPERFICIALES EN IBEROAMÉRICA

Red Iberoamericana de Física y Química Ambiental

SOCIEDAD IBEROAMERICANA DE FÍSICA Y QUÍMICA AMBIENTAL

<www.sifyqa.org.es>

Editores de este volumen:

Jorge E. Marcovecchio, Sandra E. Botté y Rubén Hugo Freije

Bahía Blanca, Argentina (2014)

COORDINADOR DE LA OBRA

Juan F. GALLARDO LANCHO (Secretario Ejecutivo, SiFyQA).

EDITORES

Jorge E. MARCOVECCHIO (IADO – CONICET/UNS, Argentina)
Sandra E. BOTTÉ (IADO – CONICET/UNS, Argentina)
y Rubén Hugo FREIJE (UNS, Argentina)

Los investigadores que se mencionan a continuación han actuado como revisores de los capítulos incluidos en este libro. A todos ellos les agradecemos profundamente por su generosa colaboración:

M. ÁLVAREZ, N. AMIOTTI, N. BORRELLI, S.E. BOTTÉ, J.L. CIONCHI, J.C. COLOMBO, P. DEPETRIS, C. DOMINI, M. DOS SANTOS AFONSO, J.L. ESTEVES, M.D. FERNÁNDEZ SEVERINI, R.H. FREIJE, , M. GIL, G. KOPPRIO, K. LECOMPTE, F. LIMBOZZI, M.A. MAINE, J.E. MARCOVECCHIO, K. MIGLIORANZA y F. PEDROZO (Argentina); F.C. FERNANDES de PAULA, L.D. LACERDA, R. MARINS y C.E. REZENDE (Brasil); R. AHUMADA BERMUDEZ y S. ANDRADE (Chile); L.D. FERRER y J. F. GALLARDO LANCHO (España); G. PONCE VELEZ, A. VAZQUEZ BOTELLO, S. VILLANUEVA FRAGOSO (México); W. SENIOR (Venezuela); .

Esta Obra es producto de la Red RiFyQA (Red Iberoamericana de Física y Química Ambiental)

© **SiFyQA** <www.sifyqa.org.es>

RESERVADOS TODOS LOS DERECHOS.
PROHIBIDA LA REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL DE ESTA OBRA POR CUALQUIER PROCEDIMIENTO, INCLUIDA LA FOTOCOPIA, SIN PERMISO ESCRITO DEL EDITOR.

I.S.B.N.: 978-84-937437-6-5
Depósito legal: S. 457-2014

Maquetación:
JÁSER PROYECTOS EDITORIALES
<www.jasernet.com>

Impresión y encuadernación:
NUEVA GRAFICESA, S.L.
Avda. de la Aldehuela, 80
37003 Salamanca (España)

Impreso en España
Printed in Spain

BREVES *Curricula* DE LOS EDITORES Y COORDINADOR

Sandra Elizabeth BOTTÉ

Lic. en Ciencias Biológicas y Dra. en Biología, Universidad Nacional del Sur (UNS; Argentina). Especialista en contaminantes inorgánicos (metales). Investigadora Adjunta (CONICET) y categoría IV del Programa de Incentivos. Desarrolla sus tareas de investigación en el Área de Oceanografía Química, del Instituto Argentino de Oceanografía (IADO, CONICET-UNS). Docente Cátedras Biología general/Introducción a la Biología, Biología Básica y Contaminación Marina, DBByF, UNS. Ha participado desde 1995 en 20 proyectos de investigación, nacionales e internacionales; actualmente Directora del Proyecto "Distribución y dinámica de metales pesados en ambientes intermareales y submareales en un estuario antropizado" (PGI 24/ZB599) e Investigadora en otros 4 Proyectos. Es Directora/Co-Directora de 4 becas postdoctorales, de 4 Tesis Doctorales y de 2 Investigadoras Asistentes. Ha colaborado en la formación de 9 recursos humanos. Ha presentado más de 70 comunicaciones en congresos nacionales e internacionales, la mayoría relacionados con el Ambiente Marino. Evaluadora de trabajos científicos (nacionales e internacionales), de proyectos y de investigadores. Ha publicado 22 trabajos científicos en revistas nacionales e internacionales y 20 capítulos de libros, sobre Parasitología, Contaminación por Metales, Biogeoquímica Ambiental, Bioindicadores, Marismas y Estuarios.

Rubén Hugo FREIJE

Se graduó en 1970 como Bioquímico en la Universidad Nacional del Sur (Bahía Blanca; Argentina), ingresando al CONICET en 1971 en el Laboratorio de Microbiología Marina del Instituto Argentino de Oceanología. En 1985 obtuvo un Doctorado en Oceanología en la Université d'Aix (Marseille II, Francia). Ha sido Prof. Asociado en Química Ambiental y Química Analítica Aplicada en la Universidad Nacional del Sur y ha dirigido numerosos proyectos de investigación, así como de servicios y asesoramiento a organismos públicos y privados. Los principales temas en los que ha trabajado incluyen Oceanografía Química, Productividad Primaria y Ciclo de Nutrientes, Química Ambiental y Química Analítica Aplicada. Ha dirigido 28 Tesis de Grado y 11 Doctorales; ha publicado 55 artículos en revistas internacionales y 17 capítulos de libros; y ha sido editor de dos libros.

Juan F. GALLARDO LANCHO

Dr. en Ciencias, Universidad de Salamanca (España); D. E. A. en Pedología, Universidad Nancy I (Francia). Especialista en sustancias húmicas (*W.R.D., Geological Survey, U.S.A.*). Secretario Ejecutivo de la Sociedad Iberoamericana de Física y Química Ambiental. Ha desarrollado proyectos europeos y españoles sobre Biogeoquímica ambiental, Ecología forestal y Ciencia del Suelo, algunos desarrollados en Iberoamérica. Ha publicado más de 270 artículos y varios libros, incluyendo una serie sobre Biogeoquímica en Iberoamérica. Prof. de Investigación del C.S.I.C. y Prf. de Universidad. Prof. Visitante o de Postgrado en varias Universidades iberoamericanas. Ex-Director del C.E.B.A.-I.R.N.A./CSIC de Sala-

manca (España). Revisor de revistas internacionales. Ha recibido varios Premios. Dirección postal: C.S.I.C., IRNASa, Cordel de Merinas, 40 Salamanca 37080 (España). Tfono.: +34.923219606; *FAX*: +34.923219609. Correo electrónico: <*juanf.gallardo@csic.es*>.

Jorge Eduardo MARCOVECCHIO

Lic. en Cc. Biológicas (orientación Marina) y Dr. en Cc. Biológicas de la Universidad Nacional de Mar del Plata (1983 y 1988 respectivamente). Realizó estudios posdoctorales en la *Ehime University* (Matsuyama, Japón) en 1988/1989. Es Investigador Principal de CONICET, Prof. Titular de Toxicología Ambiental (Fac. de Ingeniería) y de Salud Pública (Fac. de Cc. Médicas) de la Universidad FASTA de Mar del Plata y Prof. Asociado en la Facultad Regional Bahía Blanca de la Universidad Tecnológica Nacional (UTN-FRBB). Es además Profesor de un curso de posgrado (*ad honorem*) en el Dpto. de Química de la Universidad Nacional del Sur (UNS) de Bahía Blanca (Argentina). Ha dirigido numerosos proyectos de investigación y coordinado servicios y asesoramiento a organismos públicos y privados. Los principales temas en los que ha trabajado incluyen Oceanografía Química, Biogeoquímica de Nutrientes y Contaminantes, Productividad Primaria, Ecotoxicología Marina y Manejo Integrado de la Zona Costera. Ha dirigido 10 Tesis de Grado y 17 Doctorales; actualmente dirige/co-dirige 8 tesis doctorales. Ha publicado 150 artículos en revistas internacionales, 39 capítulos en libros y ha sido editor de tres libros.

ÍNDICE

Prólogo 13

SECCIÓN 1: GEOQUÍMICA DE SEDIMENTOS Y SUELOS

TENDENCIAS HISTÓRICAS DE METALES E HIDROCARBUROS (HAP) EN UN NÚCLEO SEDIMENTARIO DE LA LAGUNA DE TAMPAMACHOCO (VERACRUZ, MÉXICO). A. Vázquez-Botello, G. Ponce, S. Villanueva y F. Rivera 21

CARACTERIZACIÓN DE SEDIMENTOS COSTEROS Y FLUJOS BENTÓNICOS EN UNA BAHÍA PATAGÓNICA DE ARGENTINA: ANTES Y DESPUÉS DE LA ELIMINACIÓN DEL EFLUENTE URBANO. M.N. Gil, A.I. Torres, C.H. Marinho y J.L. Esteves 37

GEOQUÍMICA DE METAIS-TRAÇOS EM SOLOS E SEDIMENTOS SUPERFICIAIS DA BACIA INFERIOR DO RIO JAGUARIBE (NORDESTE, BRASIL) R.C.B. Oliveira e R.V. Marins..... 53

DISTRIBUCIÓN ESPACIAL DE CONTAMINANTES EN SEDIMENTOS DE LA LAGUNA DE TAMPAMACHOCO, VERACRUZ (MÉXICO). G. Ponce-Vélez, S. Villanueva, A.V. Botello, F. Rivera y C. García-Ruelas 69

PERFILES VERTICALES DE METALES EN SEDIMENTOS DEL RÍO URUGUAY (ARGENTINA). L. Tatone, C Bilos, C. Skorupka y J.C. Colombo 89

SECCIÓN 2: GEOQUÍMICA DE ECOSISTEMAS ACUÁTICOS

ANÁLISIS INTER-ESTACIONAL DE LA HIDROQUÍMICA E HIDROLOGÍA DEL RÍO PILCOMAYO (ARGENTINA). M.V. Casares, L. de Cabo, R. Seoane, O. Natale 99

HIDROQUÍMICA Y EUTROFIZACIÓN EN TRES EMBALSES SUBTROPICALES EN CADENA (URUGUAY). G. Chalar, M. Gerhard, M. González-Piana y D. Fabián 121

ANÁLISIS HIDROQUÍMICO E ISOTÓPICO DE LA CUENCA DEL RÍO ATUEL (ARGENTINA). P.F. Dornes, C. Dapeña, E.E. Mariño y C.J. Schulz..... 149

ALTERATION OF DISSOLVED NITROGEN FORMS IN BRAZILIAN ESTUARIES AND ITS RELATION TO THE ANTRHOPOGENIC INFLUENCE. S.A. Eschrique, R.V. Marins, V.G.Chiozzini y E.S. Braga ... 165

EMISIONES NATURALES Y ANTRÓPICAS DE Zn, Cu, Pb, Cr, Cd y Hg AL DELTA DEL RÍO PARNAÍBA (NE BRASIL). F.J. de Paula Filho, R. Valente Marins, J. Edvar Aguiar, T. Farias Peres y L.D. de Lacerda 179

BALANCE BIOGEOQUÍMICO DE NUTRIENTES MEDIANTE LA APLICACIÓN DEL MODELO DE LOICZ. CASO DE ESTUDIO: ESTUARIO DE BAHÍA BLANCA (ARGENTINA). C.V. Spetter, M.N. Tártara, R.H. Freije y J.E. Marcovecchio 203

SECCIÓN 3: PROCESOS BIOGEOQUÍMICOS

DISTRIBUCIÓN GEOQUÍMICA, BIODISPONIBILIDAD POTENCIAL Y ENRIQUECIMIENTO DE METALES PESADOS EN SEDIMENTOS DEL RÍO MATANZA-RIACHUELO. A. Rendina, C. Mosso, C. José, J. Barros, A. de los Ríos y A.F. de Iorio..... 223

METAIS-TRAÇO EM CARANGUEJOS DE MANGUE Ucides cordatus (L.,1763) DO LESTE DA BAIA DE GUANABARA (SUDESTE DO BRASIL) E. Vianna de Almeida, V. Tavares Kütter y E. Vieira da Silva-Filho 243

ESTIMACIÓN DE LA PRODUCTIVIDAD PRIMARIA DEL FITOPLANCTON EN LA ZONA INTERNA DEL ESTUARIO DE BAHÍA BLANCA. E.M. Fernández, C.J.E. Garzón, A.M. Martínez, C.V. Spetter, R.H. Freije y J. Marcovecchio 261

SECCIÓN 4: PROCESOS PALEO-GEOQUÍMICOS

INFERENCIAS PALEOEDAFOCLIMÁTICAS EN EL REGISTRO DE SEDIMENTACIÓN LOÉSSICA FINIPLEISTOCÉNICA -HOLOCÉNICA EN EL PIEDEMONTE Y PAMPA DE ALTURA DE LA SIERRA DE SAN LUIS (ARGENTINA). E. Strasser, J.A. Gásquez, J.L. Fernández Turiel, E. Marchevsky, M. Osterrieth, J.L. Prado, J. Chiesa, E. Perino..... 279

REGISTRO HISTÓRICO DE MERCURIO EN LA CUENCA DEL RÍO SUQUÍA, CÓRDOBA (ARGENTINA). Y.V. Stupar, M.G. García, S. Schmidt, J. Schäfer, F. Huneau, P. Le Coustumer, E. Piovano y G. Blanc..... 303

SECCIÓN 5: GEOQUÍMICA ANALÍTICA

EFECTO DE LA PRESENCIA DE UN SURFACTANTE CATIÓNICO DE AMPLIO USO EN LA RETENCIÓN DEL HERBICIDA PARAQUAT Y DE CD(II) POR LA SUPERFICIE DE ARCILLAS. R. Ilari, M. Etcheverry, C. Zenobi y G.P. Zanini..... 327

PRÓLOGO

Según *The National Research Council* de los EE. UU. la "zona crítica" de nuestro Planeta es el ambiente heterogéneo, superficial, en el cual las interacciones complejas que involucran roca, suelo, agua, aire y organismos vivientes regulan el hábitat natural y determinan la disponibilidad de los recursos que garantizan la sustentabilidad de la vida en la superficie de la Tierra <*http://criticalzone.org/national/research/the-critical-zone-1national*>. En consecuencia, la "zona crítica" no es otra cosa que la intersección (en sentido amplio) de las esferas en que se divide el planeta: Atmósfera, hidrósfera, litosfera y biosfera.

Hacia fines del siglo XIX y durante varias décadas del XX prevaleció la tendencia a estudiar los compartimentos citados como unidades prácticamente estancas, prestando escasa atención a la vinculación que ellas tienen entre sí. Esta situación se fue modificando paulatinamente en la segunda mitad del siglo XX, acompañando la preocupación creciente de la humanidad por el uso racional de los recursos naturales, el medio ambiente y la contaminación y, más recientemente, por las perceptibles alteraciones en los patrones climáticos del Planeta.

En el comienzo del segundo milenio se despertó una creciente sensibilidad científica hacia el estudio de la "zona crítica" y así se pudieron concretar esfuerzos como el realizado en 2005 en la Universidad de Delaware (EE.UU). Este taller, auspiciado por *The National Science Foundation* (*NSF*) de los EE.UU., formuló un amplio llamado destinado a multiplicar las investigaciones en esta zona en la cual confluyen todos los recursos de nuestro planeta, proponiendo como eje central el lanzamiento de una iniciativa internacional que profundizase en el conocimiento de los procesos que en ella se desarrollan, abarcando transversalmente todas las disciplinas involucradas. De este modo, se logró una sinergia que ha resultado, en esta última década, en avances sorprendentes. Entre ellos corresponde mencionar el programa de diez observatorios de la "zona crítica" que la *NSF* y la Comisión Europea han establecido internacionalmente, seis de los cuales se encuentran en los EE. UU. <*http://criticalzone.org/national*>.

En consonancia con las acciones iniciadas en el hemisferio Norte, la comunidad científica iberoamericana comenzó a encuadrar las investigaciones desde un enfoque más holístico, abordando la problemática desde distintas disciplinas. Así, entre ellas, la geoquímica en general y particularmente la llamada "geoquímica de la superficie" han ocupado un lugar conspicuo, acompañando este movimiento científico y aportando conocimiento sobre

las reacciones fisicoquímicas, generalmente de baja temperatura (esto es, el rango de temperaturas que prevalecen en la superficie del Planeta), tanto en el marco inorgánico como en el orgánico. No puede soslayarse, como factor positivo importante en el progreso general de la disciplina, los recientes avances producidos en el terreno de la instrumentación analítica, que han permitido multiplicar sensiblemente la capacidad de los laboratorios, a la vez que han mejorado la exactitud y precisión de los resultados. Aunque siempre hay espacio para mejorar, también hay que destacar el mayor acceso de nuestros laboratorios a equipamiento moderno y a otros recursos para estimular la investigación científica.

Así fue como en el año 2009 un conjunto de investigadores argentinos, interesados en la problemática de la "zona crítica", convocaron a sus pares del país y de la región a la realización de la I Reunión Argentina de Geoquímica de la Superficie (***I RAGSU***), la cual tuvo lugar entre el 27 y el 30 de Septiembre en el edificio de la Academia Nacional de Ciencias de Argentina, en la ciudad de Córdoba. La convocatoria reunió a un entusiasta grupo de especialistas argentinos y suramericanos, como así también destacados conferencistas de los EE. UU. y Europa. El volumen de resúmenes reunió sesenta contribuciones originales.

En esta reunión se acordó la continuidad de la iniciativa y fue así que prestamente se convocó a la ***II RAGSU***, la cual tuvo lugar en la ciudad de Bahía Blanca, Provincia de Buenos Aires, entre el 23 y el 27 de Abril de 2012, organizado por el Instituto Argentino de Oceanografía (IADO), Unidad Ejecutora de doble dependencia del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) y de la Universidad Nacional del Sur (UNS). Bajo la presidencia de Jorge E. Marcovecchio y un muy eficiente grupo de co-organizadores la II RAGSU convocó a un mayor número de investigadores argentinos e iberoamericanos que en la primera versión, lo cual transmite claramente la imagen de que estas reuniones científicas están ya instaladas como importantes eventos científicos periódicos destinados a difundir los avances del conocimiento geoquímico en la región. Siete destacados conferencistas de distintos países de Iberoamérica estuvieron a cargo de las conferencias plenarias. El Libro de Resúmenes de la reunión lista más de 150 contribuciones, agrupadas en 10 ejes temáticos: Biogeoquímica, problemas a escala local, regional y/o global; geoquímica ambiental, geoquímica analítica, geoquímica experimental, geoquímica isotópica, geoquímica marina, geoquímica de los suelos, geoquímica sedimentaria e hidrogeoquímica.

Este volumen de la Sociedad Ibero-Americana de Física y Química Ambiental, que tengo el honor de prologar, ha sido editado por J.E. Marcovecchio, S.E. Botté y R.H. Freije, con el título de ***Procesos Geoquímicos Superficiales en América Latina***. Reúne 31 trabajos científicos que fueron presentados en ocasión de la II RAGSU los cuales, por conveniencia, han sido agrupados en cinco secciones: Geoquímica de suelos y sedimentos, Geoquímica de ecosistemas acuáticos, Procesos biogeoquímicos, Procesos

paleo-geoquímicos y Geoquímica analítica. Los trabajos, producidos por distintos grupos latinoamericanos, evidencian el excelente nivel científico que se pretende mantener en estas reuniones, acordes con el estado del arte y en total consonancia con la significación de los problemas a atender o los conocimientos a difundir en la región.

Cuando este volumen se materialice y comience a difundirse, ya estará avanzada la organización de la tercera versión de la Reunión Argentina de Geoquímica de la Superficie, la III RAGSU <*www.mdp.edu.ar/hidrogeologia/IIIRAGSU*>, la cual tendrá lugar en la ciudad argentina de Mar del Plata entre el 2 y el 5 de Diciembre de 2014, en esta ocasión organizado conjuntamente por el Instituto de Geología de Costas y del Cuaternario (IGCyC), el Instituto de Investigaciones Marinas y Costeras (IIMyC) y la Universidad de Mar del Plata.

Como alguien que ha participado desde los comienzos de esta iniciativa no puedo ocultar mi satisfacción ante la entusiasta y sorprendente evolución de la idea primigenia de la cual este importante volumen es un fiel testigo. El mensaje que aquí se trasmite, claro y resonante, es que los científicos iberoamericanos debemos continuar escudriñando la "zona crítica" de nuestra región con creciente empeño, utilizando como camino de investigación los procesos geoquímicos que acontecen en la superficie de nuestro Planeta, tan ligados a la sustentabilidad de la vida, tal como hoy la conocemos.

Pedro José Depetris
Investigador Superior de CONICET.
Profesor Titular, Universidad Nacional de Córdoba, Córdoba (Argentina).

Córdoba, Argentina, Mayo 20 de 2014

COMENTARIOS DE LOS EDITORES

Este libro, cuya edición ha sido promovida por la **Sociedad Iberoamericana de Física y Química Ambiental** (SIFyQA) incluye los aporte realizados por distinguidos investigadores especializados en diferentes aspectos de la Geoquímica de la Superficie provenientes de varios países de la región (por ej., Argentina, Brasil, México, Uruguay). Los temas tratados varían desde algunos muy básicos hasta otros claramente aplicados y usualmente transferibles para facilitar la gestión y la toma de decisiones en los ambientes que han sido estudiados.

Esta obra nuclea básicamente algunos de los trabajos presentados en la II Reunión Argentina de Geoquímica de la Superficie (II RAGSU) que se desarrolló en la ciudad de Bahía Blanca (Argentina) en Abril de 2012. *A posteriori* de este encuentro los investigadores remitieron sus trabajos que fueron arbitrados por un grupo de expertos internacionales; los que fueron aceptados constituyen los capítulos del presente libro. De esta manera se ha logrado una breve reseña de los avances alcanzados en algunas líneas de investigación relacionadas a esta temática en Latinoamérica, que puede resultar importante para la formación de recursos humanos que conlleve a su profundización.

Los editores deseamos agradecer a quienes facilitaron (en realidad "posibilitaron") que esta obra se materialice y que pueda hoy ser presentada:

En primer término a los autores de los capítulos, que son los verdaderos artífices del trabajo, y que con sus conocimientos y espíritu de docentes e investigadores ofrecen una actualización excelente de los temas que tratan. Todos ellos (investigadores de diferentes Universidades y Centros de Investigación de distintas ciudades de varios países de Latinoamérica) están permanentemente en nuestros corazones.

A las Autoridades de la Sociedad Iberoamericana de Física y Química Ambiental (SIFyQA), con sede en Salamanca (España), que apoyaron incondicionalmente este proyecto y lo propusieron generosamente para que sea publicado a través de la Editorial de la Universidad Nacional del Sur (UNS, de Bahía Blanca, Argentina). Particularmente, a su Secretario Ejecutivo Dr. *Juan F. Gallardo Lancho* y a su Vicepresidente Dra. *Margarita Osterrieth* quienes apoyaron decididamente la edición de esta obra e impulsaron generosamente esta iniciativa.

A todos los colegas (de varios países) que leyeron y sugirieron cambios que ayudaron a optimizar los contenidos de los diferentes capítulos. Nuestro reconocimiento por su esfuerzo y tiempo dedicado a ello.

A todos los integrantes del Comité Científico y del Comité Organizador de la II RAGSU por todo el trabajo, esfuerzos y calidez humana para acompañarnos en este proyecto.

Finalmente, pero sin perder la prioridad que se merecen, a nuestras familias que nos aguantaron en todo este tiempo de trabajo.

GRACIAS A TODOS!!!

Ojalá lo puedan disfrutar y resulte útil para mucha gente.

Bahía Blanca, Mayo de 2014.

Jorge E. Marcovecchio

Sandra E. Botté

Rubén Hugo Freije

Sección 1

GEOQUÍMICA DE SEDIMENTOS Y SUELOS

TENDENCIAS HISTÓRICAS DE METALES E HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS EN SEDIMENTOS DE LA LAGUNA DE TAMPAMACHOCO (VERACRUZ, MÉXICO)

Alfonso Vázquez-Botello*, Guadalupe Ponce-Vélez,*
Susana Villanueva-Fragoso* y Francisco Rivera*

* *Laboratorio de Contaminación Marina. Instituto de Ciencias del Mar y Limnología. Universidad Nacional Autónoma de México. México. D.F. C.P. 04510.*
E-mail: <pomito69@gmail.com>; <guapove@gmail.com>

Resumen: En el presente trabajo se analizó un núcleo de sedimentos de 50 cm de longitud proveniente de la laguna de Tampamachoco, Veracruz, en el norte del Golfo de México (septiembre de 2010). El núcleo se fraccionó en 8 estratos, se fecharon con ^{210}Pb y el periodo comprendido fue 1908-2010; en cada segmento se determinó la presencia de hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) y metales totales (Cd, Cr, Ni, Pb). Las concentraciones de ambos grupos presentaron una variabilidad temporal notable, correspondiendo las más bajas concentraciones de ambos a la capa más antigua. La mayoría de las concentraciones de metales fueron inferiores a aquellas que desencadenan efectos biológicos negativos; en cambio para los HAP se hace notable una elevada concentración que correspondió a 1999, a partir de la cual se registró una disminución significativa hasta el presente y un origen mixto de los mismos, entre el grupo de los de tipo pirolítico y petrogénico.

Palabras clave: Cronología, laguna costera, contaminantes.

Historical trends of metals and hydrocarbons (PAH) in a core sedimentary Tampamachoco lagoon, Veracruz, Mexico

Abstract: In this work, a core of sediments of 50 cm long, taken from Tampamachoco lagoon, Veracruz, in the northern of Gulf of Mexico was analyzed (september 2010). The core was partitioned into 8 strata, and dated with ^{210}Pb. The period of time correspond from 1908 to 2010. In each segment was determined the presence of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) and total metals (cadmium, nickel, lead and chromium). The concentrations of both showed a noticeable variability with time, the lowest concentrations correspond to oldest layer, and most metal concentrations were lower than those that trigger negative biological effects; for PAH is remarkable that a high concentration corresponded to 1999, after which there was a significant decrease up to the present, showing a mixed origin between petrogenic and pyrolitic types.

Key words: Chronology, coastal lagoon, pollutants.

INTRODUCCIÓN

Los sedimentos constituyen el depósito final de componentes presentes en la columna de agua. Debido a la fuerte afinidad que existe entre las partículas sedimentarias y algunos elementos como los metales, su acumulación constante permite que la composición química y biológica de la columna de agua quede registrada en ellos, a partir de los cuales es posible obtener información valiosa sobre las tendencias de suministro de estos componentes hacia los sistemas acuáticos (Goldberg 1973; Ruiz-Fernández y Páez-Osuna, 2011).

Los sedimentos pueden utilizarse para reconstruir las condiciones ambientales que había en el momento de su depósito, siempre y cuando exista evidencia de que no están alterados y que sea posible establecer un marco temporal confiable. Si existe una tasa de acumulación válida, estos registros permiten calcular las tasas de acumulación de constituyentes y los flujos de contaminantes diversos. Cuando esta información se combina con datos históricos, los registros sedimentarios resultan de gran interés porque ofrecen la posibilidad de hacer estudios retrospectivos sobre los factores que provocaron los cambios ambientales, muy por encima de la escala temporal de cualquier programa de monitoreo existente, así como de la acumulación de contaminantes peligrosos como los hidrocarburos del petróleo y los metales pesados para poder vislumbrar las épocas de mayor alteración, la tendencia espacial y temporal en el almacenamiento de este tipo de elementos y moléculas y así diagnosticar sitios donde los sedimentos pueden ser fuente secundaria de contaminación y posibles áreas de impacto y riesgo ambientales.

El objetivo central de este estudio fue evaluar los niveles de contaminantes en un área costera de gran importancia pesquera y económica así como su tendencia temporal mediante el análisis de un núcleo sedimentario.

Área de estudio

La laguna de Tampamachoco y los esteros de Tumilco y Jácome se encuentran en la Región Huasteca, en la llanura costera del norte del Golfo de México, en el Estado de Veracruz (***Figura 1***). Se localiza entre 20°58' 15''- 1° 05' N y 97° 20' 30''- 97° 24' O.

La colecta manual del núcleo sedimentario se realizó en la época de lluvias (Septiembre 2010), en el norte de la laguna (21° 2.17' N y 97° 21. 23' O), a una profundidad de 1.5 m (***Fig. 1***), para lo cual se utilizó un tubo de acrílico de 3 pulgadas de diámetro y 0,5 m de longitud.

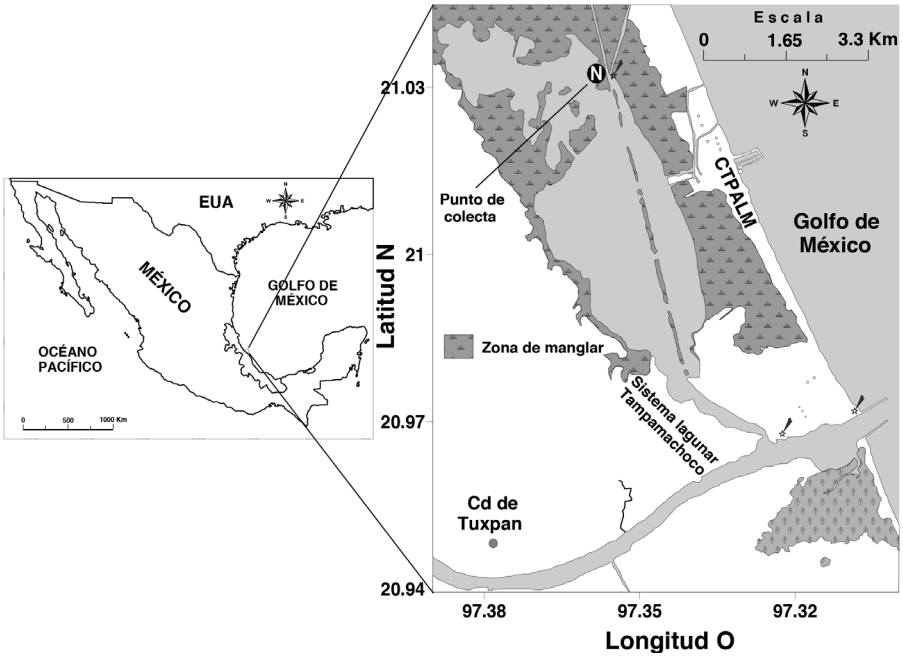


Figura 1. Sitio de muestreo del núcleo sedimentario en la laguna de Tampamachoco, Veracruz en el norte del Golfo de México.

METODOLOGÍA

Fechado

La actividad del ^{210}Pb se determinó por medio de la medición de su descendiente ^{210}Po, suponiendo un equilibrio secular entre ellos. El análisis se realizó por espectrometría alfa utilizando ^{209}Po como trazador de eficiencia. Una muestra de 0,5 g de sedimento molido se colocaron en recipientes de teflón y se digirieron en una mezcla de ácidos concentrados ($HF+HNO_3+HCl$) a temperatura controlada, utilizando una plancha caliente. El aislamiento de los isótopos de polonio se realizó mediante el método de depósito espontáneo en discos de plata. Los valores de ^{210}Pb se presentan en $Bq.kg^{-1}$. La calidad de los análisis se evaluó por medio de la determinación de réplicas del material de referencia certificado IAEA-300 "*Radionuclides in Baltic Sea*". Los valores obtenidos en el análisis de 6 réplicas del *MRC IAEA-300* se encontraron dentro de los límites de la incertidumbre certificada para el valor de ^{210}Pb (intervalo de concentraciones igual 273,6 - 361,0 $Bq.kg^{-1}$). El valor promedio obtenido fue 315,3 ±13,9 $Bq.kg^{-1}$, equivalente a una recuperación del 93% y un coeficiente de variación del 4,4%.

Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAP)

El método utilizado para el análisis de sedimentos costeros fue el de UNEP/IOC/IAEA (1992), el cual consiste básicamente en una extracción orgánica en equipo Soxhlet con hexano:cloruro de metileno; una limpieza del extracto en columnas de sílica y alúmina; y el análisis instrumental por cromatografía de gases y su confirmación por espectrometría de masas para la identificación y cuantificación de los 16 HAP prioritarios: Naftaleno (NAF), Acenaftileno (ACE), Acenafteno (ACEN), Fluoreno (FL), Fenantreno (FEN), Antraceno (ANT), Fluoranteno (FLU), Pireno (PIR), Benzo(a)antraceno (BaA), Criseno (CRI), Benzo(b)fluoranteno (BbF), Benzo(k)fluoranteno (BkF), Benzo(a)pireno (BaP), Indeno(123-cd)pireno (IP), Dibenzo(ah)antraceno (DahA) y Benzo(ghi)perileno (BghiP). Los controles de calidad incluyeron blancos, material de referencia (IAEA-417) y muestras adicionadas con estándares deuterados. El porcentaje de recuperación varió entre 85 y 105 % y el límite de detección fue de 0,01 $mg.kg^{-1}$.

Metales

El procedimiento analítico seguido de la colecta, digestión y cuantificación de metales en sedimento fueron los recomendados por Agemian y Chau (1976), modificado por Páez-Osuna (1988), Loring (1979). Se utilizaron alícuotas de 0,25 g peso seco digeridas con 12 mL de HNO_3 concentrado a una temperatura de 110 °C durante 18 horas en bombas de teflón y planchas de aluminio en una cama de arena. Posteriormente se centrifugó a 2500 rpm durante 30 min.; el sobrenadante se transfirió a un frasco de polipropileno. La cuantificación se realizó por medio de un espectrofotómetro de absorción atómica marca Shimadzu Modelo 6800, con corrector automático de deuterio.

Se utilizaron estándares certificados y material de referencia GBW 08301 para sedimentos de río. Los límites de detección obtenidos fueron los siguientes: Cd (0,02 mg $Cd.kg^{-1}$), Cr (0,05 mg $Cr.kg^{-1}$), Pb (0,19 mg $Pb.kg^{-1}$), Ni (0,1 mg $Ni.kg^{-1}$).

Todos los reactivos empleados fueron de calidad suprapuros (Merck).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAP)

La concentración promedio de HAP del núcleo completo fue de 0,98 ±0,13 $mg.kg^{-1}$; al analizar la distribución vertical del contenido de hidrocarburos poliaromáticos, se encontró que el patrón histórico manifestó un incremento desde el nivel basal de la ΣHAP de 0,29 $mg.kg^{-1}$ a principios del siglo pasado (1908), hasta llegar al máximo de 1,79 $mg.kg^{-1}$ en 1999, para

decrecer nuevamente hacia el inicio del siglo XXI en 0,58 mg.kg^{-1} (2003) y mostrar un nuevo incremento en 2010 con 0,84 mg.Kg^{-1} (***Figura 2***).

Es necesario resaltar que el periodo que abarcan las tres capas más profundas es de aproximadamente 30 años comparado con las cinco más recientes (de 1996 a 2010), donde cada una de ellas solamente comprende entre 3 y 4 años de sedimentación, por lo que las comparaciones de la ΣHAP en el perfil vertical deben hacerse cuidadosamente.

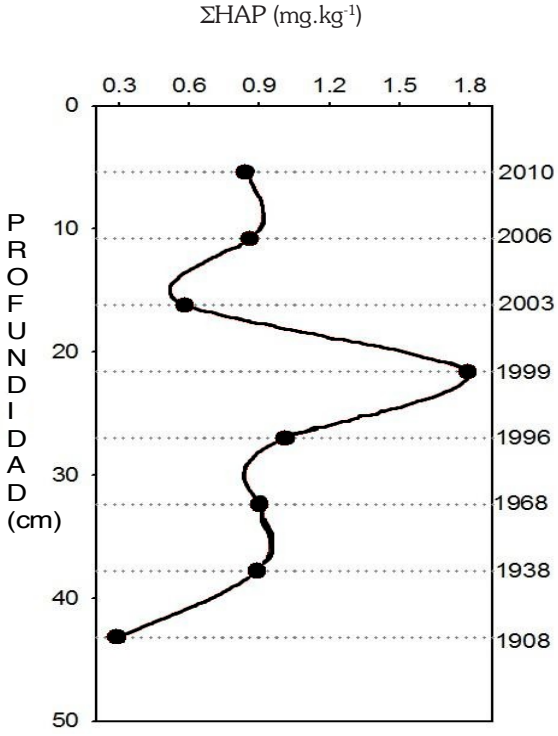


Figura 2. Distribución vertical de ΣHAP en el núcleo sedimentario de Tampamachoco en el norte del Golfo de México.

A través del tiempo se han acumulado compuestos de este grupo de contaminantes orgánicos como resultado de la influencia de las condiciones ambientales, aportes naturales y antropogénicos tanto marinos, fluviales como continentales, tales como los desechos de las embarcaciones de diferente calado que utilizan el río y el puerto de Tuxpan (Veracruz, México) desde principios del siglo XIX, cuando formalmente se crearon las primeras receptorías marítimas.

Además, la expansión de zona urbana y el incremento de las actividades industriales han contribuido con sus descargas directas y las escorrentías de aguas residuales no tratadas, primero, al río y, luego, al lecho lagunar,

las cuales llevan restos de combustibles fósiles y/o de productos pirolíticos, contribuyendo a la carga de HAP dentro del sistema lagunar estuarino de Tampamachoco y almacenándose en los sedimentos del mismo.

En la **Tabla 1** se anotan los HAP determinados en los diferentes estratos, las concentraciones de los mismos y los índices más importantes estimados para identificar el origen dominante de ellos (Yunker *et al*., 2002; Arias *et al*., 2010; Ponce-Vélez *et al*., 2012).

Tabla 1. HAP en los diferentes estratos del núcleo sedimentario de Tampamachoco en el norte del Golfo de México, con los criterios de calidad internacionales y los índices de origen.

No. Anillos	Compuesto	Estratos								TEL o ISQG	ERL
		2010	2006	2003	1999	1996	1968	1938	1908	(Long et al. 1995; CCME, 2002; Buchman, 2008)	
2	Naftaleno	<0.01	0.01	0.06	0.10	0.01	0.06	0.02	<0.01	0.04	0.16
2	Acenaftileno	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.04
2	Acenafteno	0.01	0.01	0.01	0.04	0.01	0.03	0.01	0.02	0.01	0.02
2	Fluoreno	0.05	0.06	0.01	0.15	0.16	0.22	0.24	0.03	0.02	0.02
3	Fenantreno	0.03	0.05	0.02	0.09	0.06	0.05	0.04	0.01	0.09	0.24
3	Antraceno	0.01	0.01	0.02	0.08	0.01	0.02	0.01	0.01	0.05	0.09
3	Fluoranteno	0.02	0.02	0.01	0.05	0.04	0.05	0.06	0.01	0.11	0.60
4	Pireno	0.01	0.06	0.04	0.12	0.02	0.02	0.02	<0.01	0.15	0.67
4	Benzo(a)antraceno	0.16	0.21	0.19	0.10	0.13	0.02	0.02	0.01	0.08	0.26
4	Criseno	0.03	0.12	0.06	0.22	0.05	0.04	0.04	0.01	0.11	0.38
4	Benzo(b)fluoranteno	0.03	0.02	0.01	0.07	0.03	0.03	0.03	0.01	*	*
4	Benzo(k)fluoranteno	0.02	0.03	0.02	0.09	0.03	0.03	0.02	0.02	*	*
5	Benzo(a)pireno	0.03	0.02	0.02	0.08	0.03	0.03	0.03	0.02	0.09	0.43
5	Indeno(123-cd)pireno	0.01	0.02	0.03	0.03	0.02	0.01	0.03	0.02	*	*
5	Dibenzo(ah)antraceno	0.39	0.18	0.05	0.48	0.37	0.19	0.28	0.02	0.01	0.06
6	Benzo(ghi)perileno	0.03	0.03	0.02	0.07	0.03	0.09	0.03	0.09	*	*
[a]Antr /(Antr+Fenant)		0.25	0.17	0.50	0.47	0.14	0.29	0.20	0.50		
[a]Fluorant /(Fluorant+Pir)		0.67	0.25	0.20	0.29	0.67	0.71	0.75	1.00		
[a]B(a)A/(BaA+Cris)		0.84	0.64	0.76	0.31	0.72	0.33	0.33	0.50		
[a]IP/(IP+BghiP)		0.25	0.40	0.60	0.30	0.40	0.10	0.50	0.18		
Origen dominante		Pir	M	M	M	Pir	M	Pir	M		
Concentración total (ΣHAP)		0.84	0.86	0.58	1.79	1.01	0.90	0.89	0.29	1.68	4.02

* No reportado; a Yunket *et al* . (2002), Arias *et al* . (2010), Ponce-Vélez *et al* . (2012);
Pir Pirolítico; M Mixto.

Los HAP con las mayores concentraciones fueron dibenzo(ah)antraceno (0,28 ±0,06 mg.kg^{-1}), en orden decreciente siguieron fluoreno (0,13 ± 0,03mg.kg^{-1}) y benzo(a)antraceno (0,12 ±0,03 mg.kg^{-1}). El perfil molecular de la mayoría de los estratos tuvo una tendencia al origen mixto, principalmente indicado por los índices Fluorant/(Fluorant+Pir) y B(a)A/(BaA+Cris) y fue dominantemente pirolítico en 1996 y en el presente; este patrón es el esperado en una región petrolera natural con comunidades costeras cuyos hábitos agrícolas incluyen la quema de vegetación, aunado al desarrollo portuario, urbano e industrial ocurrido a partir de la década de los cuarenta (**Figura 2**).

También se compararon los niveles promedio de HAP con los criterios de calidad sedimentaria *TEL o ISQG* (concentración umbral, por sus siglas en inglés) y *ERL* (concentración probable de daño, por sus siglas en inglés), los cuales se tomaron como referencia internacional, ya que no existen criterios nacionales de esta naturaleza. Los HAP de masa molecular menor, como los de dos anillos bencénicos (naftaleno y acenaftileno), registraron concentraciones similares al umbral, mientras que fluoreno y acenafteno tuvieron niveles mayores a éste y superiores o iguales al *ERL*, lo que significa que es probable observar daño bentónico (**Tabla 1**).

Asimismo, los HAP de mayor masa molecular, con una persistencia ambiental elevada como el benzo(a)antraceno y el dibenzo(ah)antraceno, estuvieron por arriba del umbral de alteración bentónica y el último compuesto mencionado tuvo una magnitud >ERL (**Figura 3**). Cabe señalar que el comportamiento específico de este hidrocarburo mostró una mayor concentración en el estrato correspondiente a 1999 (0.48 mg.kg^{-1}) así como en el más reciente (0.38 mg.kg^{-1}) lo que aporta datos sobre la vigilancia ambiental que debe tenerse y darle seguimiento a la tendencia de éste y otros compuestos.

El comportamiento general de los grupos de hidrocarburos policíclicos en función del número de anillos bencénicos que los conforman, aporta información acerca del origen dominante de estos compuestos. En la **Figura 4** se observa una homogeneidad en las concentraciones promedio de cada uno de ellos, excepto para el grupo de cinco anillos, ya que tuvo una media alta, de 0,11 ±0,03 mg.kg^{-1}, resultado en gran medida atribuible al dibenzo(ah) antraceno.

La presencia de HAP de 5 y 4 anillos aromáticos significa que el aporte de hidrocarburos derivados de los procesos pirolíticos (ya sean *in situ* o aledaños a la zona de estudio) es continuo e incluso la magnitud de las concentraciones es similar; este patrón fue observado en los resultados de sedimentos superficiales de 2009. Cabe mencionar que también se registraron HAP ligeros de tipo petrogénico, por lo que el aporte de combustibles fósiles o petróleo crudo como tal han existido en la región desde hace varias décadas y se confirma que el origen principal fue mixto (Sicre *et al*., 1987; Budzinski *et al*., 1997; Soclo *et al*., 2000).

Finalmente, se correlacionó la ΣHAP con el contenido de materia orgánica; la correlación obtenida no fue estadísticamente significativa (r = 0,30527, *p* = 0,462182).

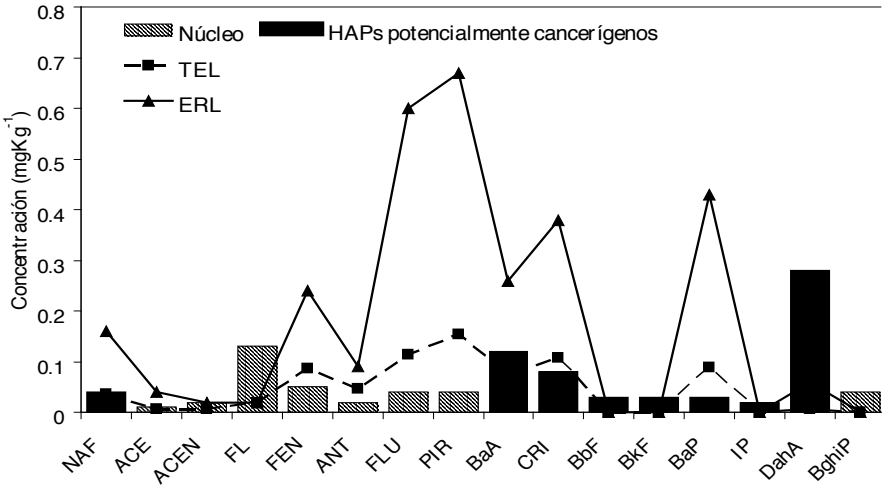


Figura 3. HAP individuales, criterios de calidad sedimentaria e hidrocarburos potencialmente carcinogénicos en el núcleo sedimentario de la laguna Tampamachoco, en el norte del Golfo de México.

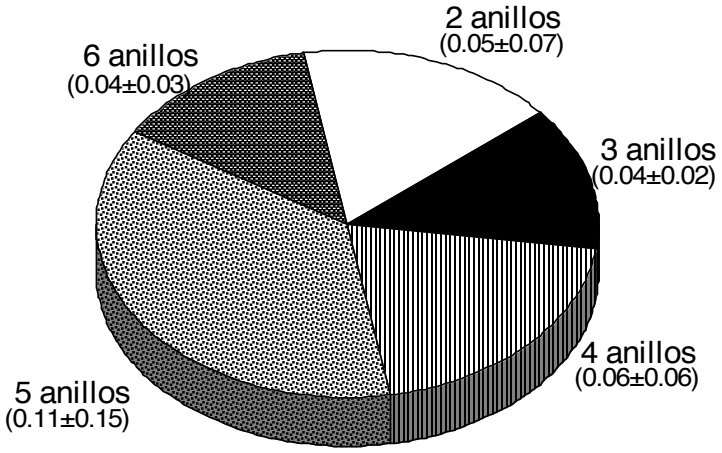


Figura 4. Patrón de HAP por número de anillos aromáticos estructurales en el núcleo sedimentario de la laguna Tampamachoco en el norte del Golfo de México. (Valores promedio en mg HAP.kg^{-1}).

Metales

Los cambios históricos en la acumulación de metales mostraron un moderado enriquecimiento de Cd y Cr a partir de 1996, de Ni en los años de 1968 y 2003, y de Pb a partir de 1938 hasta el presente.

Cadmio

En el estrato correspondiente al año de 1908 el Cd presentó un valor de 0,22 mg Cd.kg^{-1}, teniendo un ligero incremento de 0,01 mg Cd.kg^{-1} hacia 1938, para disminuir en el año 1996 con 0,16 mg Cd.kg^{-1}. Posteriormente se incrementó hasta el presente con 0,27 mg Cd.kg^{-1} (**Fig. 5**). Este incremento a partir del año 1995 puede deberse a los cambios en la composición textural de los sedimentos principalmente a los de grano fino (Ghrefat, 2006).

La variación de las concentraciones de Cd entre los diferentes estratos sedimentarios fue muy bajo, registrando un valor medio de 0,21 mg Cd.kg^{-1} ±0,038. Lo que indica una tasa de acumulación escasa a través del tiempo.

Las concentraciones de Cd cuantificadas en este estudio estuvieron por debajo a lo reportado, por ejemplo, en el lago Espejo de los Lirios ubicado al norte de la Ciudad de México, en donde las concentraciones fueron de 1,33 – 3,27 mg Cd.kg^{-1} para el núcleo EL-1 desde el año 1871 hasta 1985 (Ruiz-Fernández *et. al.*, 2004). Con respecto al lago Sun Moon, ubicado en el centro de Taiwán, los valores estuvieron entre 0,23 y 0,28 mg Cd.kg^{-1} para los años estimados entre 1939 a 2006 (Kai Hsien Chi *et al.*, 2009).

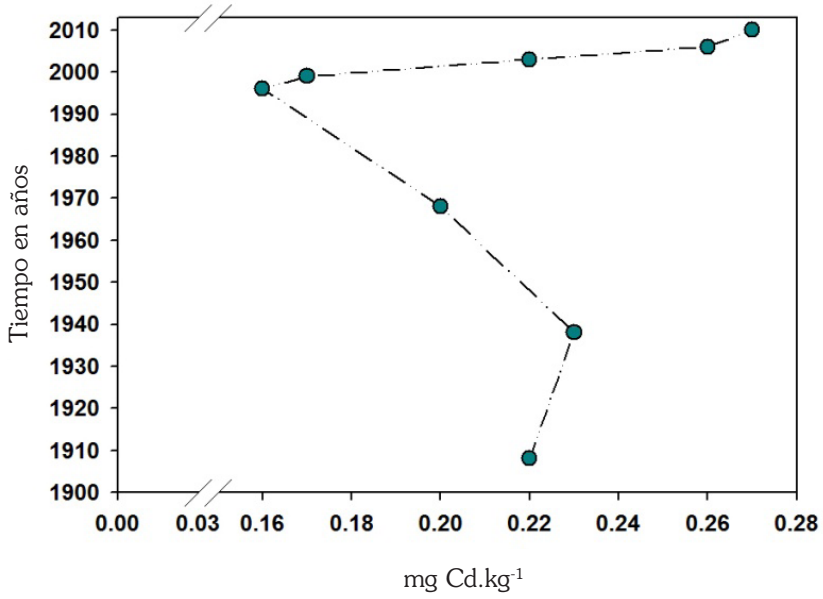


Figura 5. Concentraciones de Cd total en el núcleo de sedimento de la laguna de Tampamachoco (Golfo de México).

El valor de Cd basal según la *Screening Quick Referente Table for Inorganics in Sediment* (***SQRTIS***) de la NOAA en USA, para sedimentos marinos es de 0,1 – 0,3 mg Cd.kg^{-1} (Buchtman, 2008), por lo que la concentración observada en 1908 cae en dicho intervalo (**Fig. 5**). Las concentraciones de Cd evaluadas en este estudio se registraron muy por debajo de los índices de mínimas y máximas condiciones adversas que puedan impactar a los organismos que habitan en el bentos ERL (1,2 mg Cd.kg^{-1}) y ERM (9,6 mg Cd.kg^{-1}) (Long *et al.*, 1995).

Cromo

El Cr mostró un comportamiento inverso al Cd entre 1908 y 1938, presentando una disminución en la concentración de 31,62 a 30,16 mg Cr.kg^{-1}, debido a un posible cambio de granulometría en la composición del sedimento, ya que algunos metales tienden a incrementarse cuando el tamaño de grano decrece, como también ocurre con la materia orgánica. Posteriormente se observó un ligero aumento conforme transcurrió el tiempo hasta 33,37 mg Cr.kg^{-1} para el año de 1995, donde se vuelve a incrementar el valor hasta el año 2006 en 42,32 mg Cr.kg^{-1}, para mostrar un pequeño decremento en el presente de 0,53 mg Cr.kg^{-1} (**Fig. 6**).

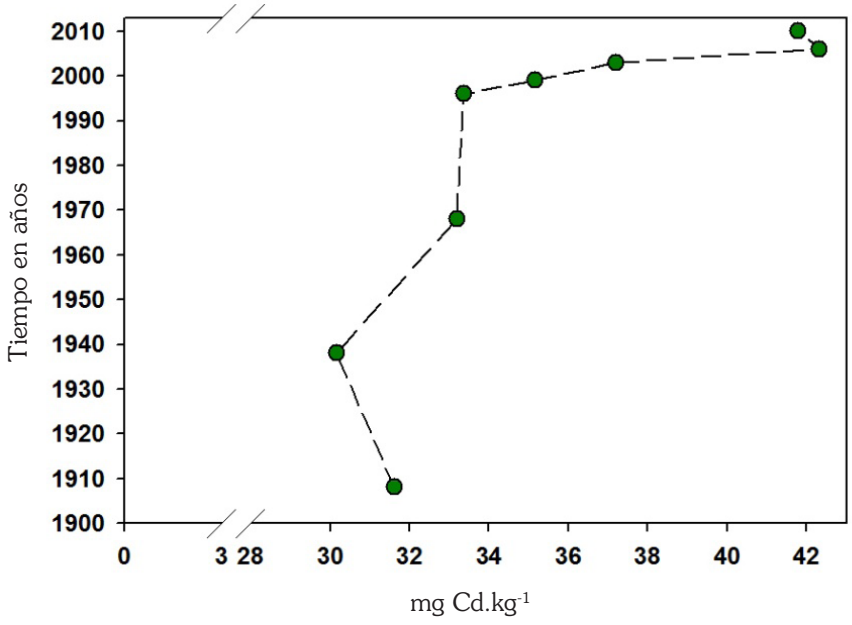


Figura 6. Concentraciones de Cr total en el núcleo de sedimento de la laguna de Tampamachoco (Golfo de México).

Los niveles de concentraciones de Cr en este trabajo se presentaron por debajo de lo reportado en el lago Espejo de los Lirios, con valores entre 42,85 y 67,06 mg $Cr.kg^{-1}$ para el núcleo E-1, desde el año estimado entre 1871 y 1985 (Ruiz-Fernández *et al.,* 2004). Para el lago Sun Moon los valores estuvieron entre 84,3 y 109 mg $Cr.kg^{-1}$ para los años estimados entre 1939 a 2006 (Kai Hsien Chi *et al.,* 2009).

El valor de Cr basal según el criterio (***SQRTIS***) de la NOAA para sedimentos marinos (Buchtman, 2008) se encuentra en el intervalo de 7–13 mg $Cr.kg^{-1}$; las concentraciones reportadas en este estudio correspondiente al año de 1908 se encontró por arriba de dicho intervalo (**Fig. 6**). Sin embargo, en la tabla de composición elemental en sedimentos marinos profundos obtenidos por Chester (2000) se reporta un valor promedio de 100 mg $Cr.kg^{-1}$; al relacionar el valor medido en este estudio para ese año se encontró por debajo de los 100 mg $Cr.kg^{-1}$. Asimismo, y al igual que el Cd, las concentraciones de Cr se encontraron por debajo de los límites ERL y ERM (81 y 370 mg $Cr.kg^{-1}$ respectivamente) (Long *et al*., 1995).

Níquel

El Ni fue el metal que presentó la mayor variación en sus concentraciones, principalmente a partir del año 1967 a la fecha (**Fig. 7**). El valor más alto se presentó en el año 1996 correspondiente al estrato 5 con 36,20 mg $Ni.kg^{-1}$; el estrato más profundo fue el año de 1908 con un nivel de 26,03 mg $Ni.kg^{-1}$. Este aumento en las concentraciones de este metal puede no estar asociado a las actividades industriales de la zona, ya que el Ni y el V están asociados si provienen de la misma fuente. Es importante señalar que el contenido de Ni y V en petróleos crudos de la región sur del Golfo de México son de 8 mg $Ni.kg^{-1}$ y 2,4 mg $V.kg^{-1}$ respectivamente (Manríquez *et al*., 2000). A pesar de que en 1938 hubo un auge en la actividad de la industria petrolera en el Golfo de México, no se observó un incremento significativo en los niveles del Ni a partir de esa fecha que indique una procedencia atribuible a dichas actividades, si se considera que hubo un aumento de 10 mg $Ni.kg^{-1}$ en diez años.

En el estudio realizado por Ruiz-Fernández *et al.* en el 2004 en lago Espejo de los Lirios, mostró valores entre 39,78 y 61,06 mg $Ni.kg^{-1}$, ligeramente por arriba de los reportados en este estudio.

Relacionando la concentración de Ni basal según el criterio (***SQRTIS***) de la NOAA para sedimentos marinos (Buchtman, 2008), que es de 9,9 mg $Ni.kg^{-1}$, con el obtenido en este trabajo para el año de 1908, se encontró que está por arriba del valor antes mencionado (**Fig. 7**). Sin embargo, al comparar el valor que reporta la tabla de composición elemental en sedimentos marinos profundos obtenidos por Chester (2000), que es de 200 mg $Ni.kg^{-1}$, se observa que éste nivel estuvo muy por arriba de lo medido en el año 1908.

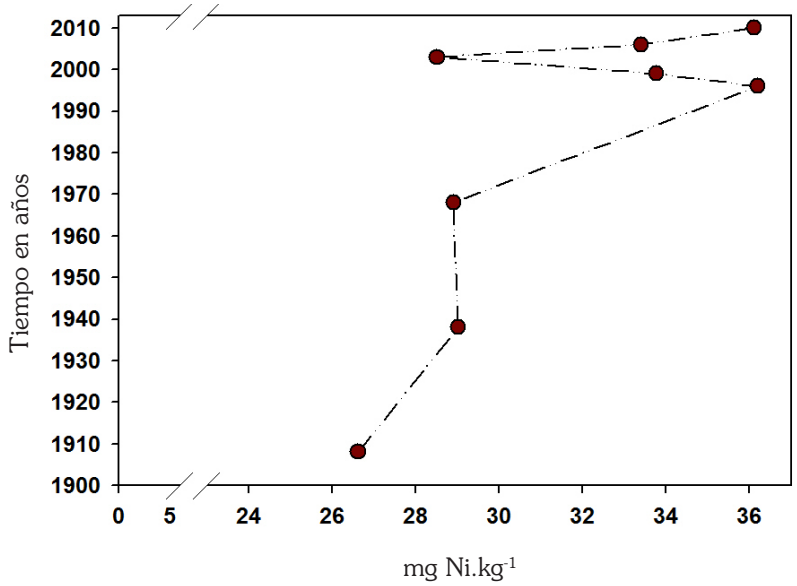


Figura 7. Concentraciones de Ni total en el núcleo de sedimento de la laguna de Tampamachoco (Golfo de México).

Plomo

El Pb mostró un incremento conforme transcurrió el tiempo, a excepción del año 1968 donde decreció con un valor de 13,57 mg Pb.kg^{-1}, menor que en el año 1938 que fue de 14,31 mg Pb.kg^{-1}. A partir de 1968 continuó aumentando hasta el presente para alcanzar un valor de 15,06 mg Pb.kg^{-1} (**Fig. 8**). Este ligero aumento puede deberse a los aportes constantes por la vía atmosférica (Murozumi *et al*., 1969) provenientes de la ciudad de Tuxpan y las zonas aledañas a ella, así como a las descargas de las gasolinas de las lanchas que circulan de manera constante en la misma.

Los resultados del Pb en este estudio se presentaron muy por debajo a lo reportado para el lago Espejo de los Lirios en los años estimados entre 1871 y 1985, con 53,82 y 116,05 mg Pb.kg^{-1} para el núcleo E-1 (Ruiz-Fernández *et al.*, 2004); en cambio, para el lago Sun Moon reportaron valores entre 28,9 y 39,5 mg Pb.kg^{-1} para los años 1939 a 2006 (Kai Hsien Chi *et al.,* 2009) las cuales estuvieron ligeramente más altos a lo medido en el presente estudio.

El valor de Pb basal según la *Screening Quick Referente Table for Inorganics in Sediment* (***SQRTIS***) de la NOAA para sedimentos marinos (Buchtman, 2008) se encuentra entre de 4–17 mg Pb.kg^{-1} (**Fig. 8**). Asimismo, las concentraciones de Pb se presentaron muy por debajo de los índices de las mínimas y máximas condiciones adversas para algunos organismos que habitan en el bentos ERL (46,7 mg Pb.kg^{-1}) y ERM (218 mg Pb.kg^{-1}) (Long *et al*., 1995).

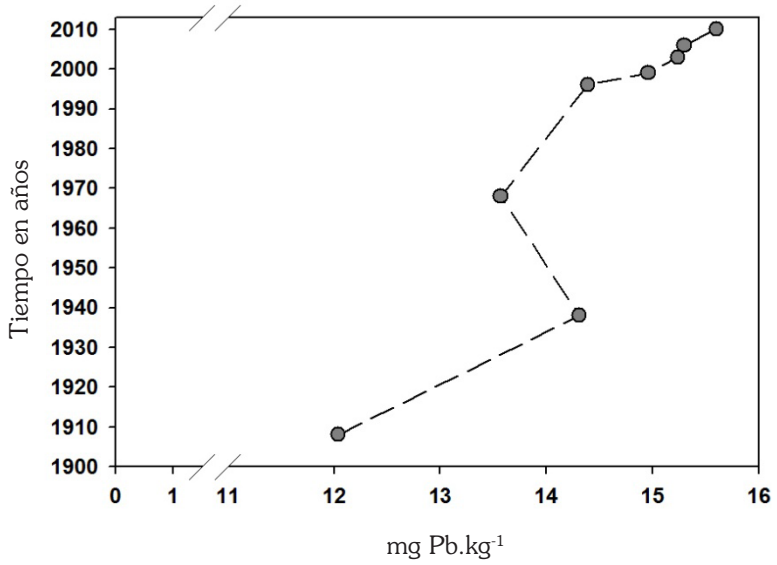


Figura 8. Concentraciones de Pb total en el núcleo de sedimentos de la laguna de Tampamachoco (Golfo de México).

No se observaron cambios significativos en las concentraciones de los metales analizados entre el periodo que comprende de 1985 – 1988, fechas en que la Central Termoeléctrica Presidente Adolfo López Mateos fue construida y comenzó a operar. A partir del año 1996 hasta el presente el Cd, Cr y Pb presentaron ligeros incrementos y en el Ni se observó la mayor variación; a pesar de que en 1938 hubo un auge en la actividad de la industria petrolera del país no se observó un incremento en la concentración de Ni a partir de esa fecha que indique una procedencia de este metal atribuido a dichas actividades.

En el caso del Cd y Pb mostraron una disminución en sus valores a partir de 1938 y hasta el siguiente periodo (1968). El Cr presentó un ligero aumento de 3 mg $Cr.kg^{-1}$ hasta 1968. Sin embargo dicho metal no está asociado a actividades relacionadas con la Central Termoeléctrica.

Con base a las condiciones topográficas de la laguna, así como a las condiciones climatológicas principalmente en las épocas de vientos Nortes (además de mecanismos biológicos) los fechados cronológicos no son constantes debido a los procesos de mezclado del sedimento, por lo que es necesario reforzar o validar la información obtenida utilizando al menos otro isótopo radiactivo diferente al ^{210}Pb, con diferente tiempo de vida media y diferente fuente de suministro como puede ser el ^{137}Cs, con lo que sería posible realizar una mejor caracterización del sistema en estudio.

CONCLUSIONES

El análisis del núcleo sedimentario para evaluar el contenido y la tendencia histórica de los HAP aportó datos importantes sobre el nivel basal de 0,29 $mg.kg^{-1}$ de estos compuestos orgánicos en el área de estudio a principios del siglo XX y una tendencia al incremento hasta alcanzar el máximo de 1,79 $mg.kg^{-1}$ en 1999. El perfil molecular cambió de ser mixto (con componentes petrogénicos y pirolíticos) a un patrón dominado por los pirogénicos. Los HAP individuales que tuvieron concentraciones con una probabilidad de provocar efectos adversos a los organismos bentónicos fueron el fluoreno y, en mayor grado, el dibenzo(ah)antraceno, quien también ocupó el primer lugar del grupo de los carcinogénicos potenciales, dentro de los cuales estuvo presente el benzo(a)pireno clasificado internacionalmente como promotor de cáncer.

Los perfiles de concentraciones del Cd, Cr, Ni y Pb mostraron una tendencia a incrementarse desde el estrato más antiguo con máximos superficiales, a excepción del Cr. Los valores registrados de Ni y Pb se encontraron por debajo de las concentraciones publicadas en la literatura para otros sistemas lacustres y costeros como ríos y estuarios del mundo y las concentraciones de V se presentaron por debajo del límite de detección.

Se puede considerar que para la laguna de Tampamachoco el valor basal de Cd es 0,22 mg $Cd.kg^{-1}$, para el Cr de 31 mg $Cr.kg^{-1}$, el Ni de 26 mg $Ni.kg^{-1}$ y para Pb de 12 mg $Pb.kg^{-1}$.

REFERENCIAS

Agemian, H. y Chau, A.S. 1976. Evaluation of extraction techniques for the determination of metals aquatic sediments. *The Analyst*. 101 (1207): 761-767.

Arias, H.A., Vázquez-Botello, A., Tombesi, N., Ponce-Vélez, G., Freije, H., Marcovecchio, J. 2010. Presence, distribution, and origins of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sediments from Bahía Blanca estuary, Argentina. *Environmental Monitoring and Assessment* 160, 301-314.

Buchman, M.F. 2008. *NOAA Screening Quick Reference Tables, NOAA OR&R* Report 08-1. Seattle WA, Office of Response and Restoration Division, National Oceanic and Atmospheric Administration, 34 pp.

Budzinski, H., I. Jones, J. Bellocq, C. Piérard, P. Garrigues, P. 1997. Evaluation of sediment contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons in the Gironde estuary. *Marine Chemistry* 58: 85-97.

Chester, R. 2000. Marine Biogeochemistry. 2a Ed. Blackwell Science Greaf Britain. 506 pp.

Ghrefat, H., Yusuf, N. 2006. Assessing Mn, Fe, Cu, Zn and Cd pollution in bottom sediments of Wadi Al-Arab Dam, Jordan; *Chemosphere*; (65) 2114-2121.

Goldberg, E. D. 1973. Geochronology with ^{210}Pb in radioactive dating. p. 131. In: *Radioactivity Dating*. IAEA, Vienna.

Kai Hsien, Chi A., Shangde Luo B., Shih Chieh Hsu A., Shuh Ji Kao A., Yu Jung Tsai B., Moo Been Chang. 2009. Historical trends of dioxin-like compounds and heavy metals in sediments buried in a reservoir in central Taiwan. *Chemosphere.* En prensa.

Long, E.R., D.D. Macdonald, S.L., Smith, F.D., Calder. 1995. Incidence of adverse effects within ranges of chemical concentrations in marine and estuarine sediments. *Environmental Management* 19(1): 81-97.

Manríquez, L., A. Moreno, R.E. Tenorio, y D. Herrera, 2000. Four Mexican crude assays updated. *Oil & Gas Journal*. 5: 54 – 57.

Murozumi, J., T.J. Chow y C. Patterson, 1969. Chemical concentrations of pollution aerosols, terrestrial dusts and sea salts en Greenland and Antarctica snow strata. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 33:1247 – 1294.

Páez-Osuna, F. 1988. Geoquímica de los metales pesados en los sedimnetos del Mar de Cortes. Tesis Doctor en Ciencias del Mar. CCH-UACPPY.ICMYL.UNAM.

Ponce-Vélez, G., Vázquez-Botello, A., Díaz-González, G., García-Ruelas, C. 2012. Persistent organic pollutants in sediment cores of Laguna El Yucateco, Tabasco, Southeastern Gulf of Mexico. *Hidrobiológica* 22(2), 161-173.

Loring, D.H., (1979). Geochemistry of cobalt, nickel, chromium and vanadium in the sediments of the Estuary and Gulf of Lawrence. *Canadian Journal Earth Sciences*, 16: 1196-1209.

Ruiz-Fernández, A. C., F. Paez-Ozuna, J. Urrutia-Facugauchi, M Preda y I. Renault. 2004. Historical trace metal fluxes in the Mexico City Metropolitan Zone as evidenced by a sedimentary record from the Espejo de los Lirios lake. *J. Environmental Monitoring* 6, 473 – 480.

Ruiz-Fernández A.C. y Páez-O. F. 2011. Cronómetros radioactivos de vida corta (^{210}Pb, ^{137}Cs) en el estudio de los cambios ambientales. 63-72. In: Interacciones en el Planeta Tierra. Gío-Argaez R. y L. Rosales. Editoraes. ICMyL, UNAM, México D.F. 248 pp.

Sicre, M.A., J.C. Marty, A. Saliot, X. Aparicio, J. Grimalt, J. Albaigés. 1987. Aliphatic and aromatic hydrocarbons in different sized aerosols over the Mediterranean Sea: ocurrence and origin. *Atmosphere Environmental* 21: 2247-2259.

Soclo, H.H., P.H Garrigues, M. Ewald. 2000. Origin of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Coastal Marine Sediments: Case Studies in Cotonou (Benin) and Aquitaine (France) Areas. *Marine Pollution Bulletin* 40(5): 387-396.

UNEP/IOC/IAEA, 1992. *Determination of petroleum hydrocarbons in sediments*. Reference method for marine pollution studies No. 20. United Nations Experts Pollution (UNEP).

Yunker, B.M., Macdonald, W.R., Vingarzan, R., Mitchell, H.R., Goyette, D., Sylvestre, S. 2002. PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. *Organic Geochemistry* 33, 489-515.

CARACTERIZACIÓN DE SEDIMENTOS COSTEROS Y FLUJOS BENTÓNICOS EN UNA BAHÍA PATAGÓNICA DE ARGENTINA ANTES Y DESPUÉS DE LA ELIMINACIÓN DEL EFLUENTE URBANO

Mónica N. Gil, Américo I. Torres, Carmen H. Marinho y José L. Esteves

Laboratorio de Oceanografía Química y Contaminación de Aguas. Centro Nacional Patagónico (CENPAT - CONICET). Bvrd. Brown 2915 – 9120, Puerto Madryn, (Argentina).

E-mail: <monicagil@cenpat.edu.ar>; <americo@cenpat.edu.ar>

Resumen: La bahía Nueva (BN) está ubicada en el Noroeste del Golfo Nuevo (Patagonia Argentina) frente a la ciudad de Puerto Madryn. Hasta el año 2001 recibía aproximadamente 8.000 $m^3 d^{-1}$ de aguas residuales urbanas provenientes de la planta de tratamiento secundario. Simultáneamente en ese año se realizó la conexión a la red sanitaria de la población que no contaba con ese servicio. El objetivo de este estudio fue evaluar si existen cambios en la calidad de los sedimentos costeros y de los flujos bentónicos en la interfase sedimento-agua, antes y después de la eliminación del efluente urbano. Para ello, se colectaron testigos de sedimentos en cuatro sitios con distinto grado de perturbación antrópica en los veranos de 1999 y 2009; se separaron en estratos para formar muestras compuestas en las que se determinaron: textura, materia orgánica, amonio total, amonio y nitrato intersticial. Los flujos de nutrientes y oxígeno disuelto se midieron *in situ* y por triplicado, utilizando una campana bentónica opaca. Se tomaron muestras de agua de fondo para análisis físico-químicos. El sedimento presentó textura arenosa y asociación positiva entre el contenido de grano fino y materia orgánica. En todos los casos el oxígeno disuelto fue consumido por el sedimento y el amonio liberado en la columna de agua. Frente al sector de descarga del efluente urbano (sitio 2) y de efluentes pesqueros (sitio 1) la demanda de oxígeno fue significativamente menor en 2009, mientras que frente al sector de la ciudad donde se realizó la conexión a la red sanitaria (sitio 3), la liberación de amonio fue significativamente menor en ese mismo año. No se observó intercambio sedimento-agua de nitrato ni de fosfato en 1999, mientras que estos nutrientes fueron liberados y consumidos respectivamente por el sedimento en 2009. Sin bien el flujo promedio de N inorgánico (amonio + nitrato) exportado a lo largo de la costa fue del mismo orden en ambos años, el porcentaje de nitrato contenido en el mismo aumentó desde 0 % en 1999 a >50 % en 2009. Los resultados sugieren que, con excepción de la zona norte de la BN, habría ocurrido una recuperación de los sedimentos costeros ocho años después de la eliminación del efluente urbano.

Palabras clave: Nutrientes, Oxígeno disuelto, Interfase sedimento-agua, procesos biogeoquímicos, Golfo Nuevo.

Characterization of coastal sediment and benthic fluxes in a Patagonian bay from Argentina: Before and after the removal of the urban effluent

Abstract: Bahía-Nueva *bay (NB) is located in the western coast of Nuevo gulf (Argentine Patagonia) in front of Puerto Madryn city. Until the year 2001, approximately 8000 m^3 day^{-1} of secondary treated urban wastewater was discharged into it. Simultaneously in that year, unserved population was partially connected to the sewage network service. The purpose of this study was to assess changes in the coastal sediment quality and benthic fluxes across the sediment-water interface, before and after removal of the urban effluent. Sediment samples were collected in four sites with different levels of anthropogenic disturbance during the summers of 1999 and 2009. The sediment samples were separated into layers to form composite samples, in order to determine: texture; organic matter, total ammonium, pore-water ammonium, and nitrate. Benthic fluxes of nutrients and dissolved oxygen were measured in situ and by triplicate using an opaque benthic chamber. Bottom water samples were collected for physical and chemical characterization. The sediments showed sandy texture and strong affinity between the contents of fine grains and organic matter. In all cases, dissolved oxygen was incorporated by the sediment and ammonium was exported to the near-bottom water layer. In front of the urban (site 2) and the fishing (site 1) effluent discharges, the oxygen demand was significantly lower in 2009 than in 1999. In front of the city area, were the connection sewage network service was made (site 3), ammonium released was also significantly lower in 2009. Nitrate and phosphate sediment-water exchange was not observed in 1999, while these nutrients were released and incorporated respectively by the sediment in 2009. Eventhough the mean inorganic N (ammonium+nitrate) flux along the coast was the same order in both years, the nitrate percentage in that flux enhanced from 0% in 1999 to >50% in 2009. There results suggest that, with exception of the northern area of NB, a recovery would have occurred in coastal sediments eight years after the urban sewage release was suppressed.*

Key words: Nutrients, dissolved oxygen, sediment-water interface, biogeochemical process, Nuevo gulf.

INTRODUCCIÓN

Los sedimentos costeros de ambientes poco profundos juegan un rol clave en el reciclado de nutrientes, debido a que pueden aportar flujos hacia la columna de agua, aún mayores que aquellos provenientes desde el continente (Clavero *et al*., 2000; Niencheski y Jahnke, 2002). Este proceso resulta principalmente por la descomposición microbiológica de la materia orgánica sedimentaria (Wiklund y Broman, 2005), cuyo origen puede ser tanto terrestre como autóctono, este último muchas veces consecuencia del ingreso excesivo de nutrientes antrópicos (Cotano y Villate, 2006, Arévalo *et al*., 2007). De

esta manera, el agua intersticial se enriquece en nutrientes, los que finalmente pueden atravesar la interfase sedimento-agua por difusión molecular (Janssen *et al.,* 2005a). Otros factores como la perturbación provocada por olas y corrientes, bioturbación, bioirrigación y las aguas subterráneas también pueden contribuir al total del flujo (Janssen *et al.,* 2005b; Burdige, 2006; Fernandes Rao, 2006; Kristensen *et al.*, 2012), siendo el uso de las campanas bentónicas una metodología adecuada para evaluar el proceso completo.

La Bahía Nueva (BN) está localizada en el extremo oeste del golfo Nuevo (Patagonia, Argentina) (**Fig. 1**). Tiene un volumen estimado de 1,1 x 10^9 m^3 y un área superficial de aproximadamente 5.8 x 10^7 m^2 (Gil y Esteves, 2000). La temperatura promedio del agua varía desde 11,0 °C (invierno) a 16,8 °C (verano) (Gil, 2001). La amplitud media de marea es del orden de los 4,09 m <*www.hidro.gov.ar/oceanografia/tmareas/form_tmareas.asp*>. Las corrientes son débiles y menores a 2,5 $cm.seg^{-1}$ con direcciones variables según la marea creciente o bajante (Tonini *et al.,* 2006). La velocidad media anual del viento es de 4,6 $m.s^{-1}$ (16,6 $km.h^{-1}$) con direcciones predominantes del Oeste y Sudoeste <*www.cenpat.edu.ar/fisicambien/climaPM.htm*>. La acción del viento permite que la columna de agua permanezca oxigenada a lo largo de todo el año (Gil, 2001). La producción primaria está limitada por nitrógeno (Charpy *et al.,* 1982). La concentración de clorofila "*a*" se encuentra entre 0,08 y 6,0 $mg.m^{-3}$ (Gil, 2001). Una considerable biomasa de macroalgas se produce anualmente (Piriz *et al.,* 2003) y mantiene una alta tasa de incorporación de nutrientes (Torres *et al.,* 2004; Gil *et al.,* 2005). El único asentamiento urbano localizado sobre la costa de BN es la ciudad de Puerto Madryn (habitantes: ~60.000 en 2001; ~80.000 en 2010). Posee dos muelles que operan en conexión con las actividades más importantes de la región, tales como turismo, pesquerías y producción de aluminio. El muelle Luis Piedra Buena fue construido en 1909 y el muelle Almirante Storni a principios de los setenta <*www.appm.com.ar*>. Su construcción (de tipo transparente) permite un flujo permanente del agua que evita la acumulación de sedimentos.

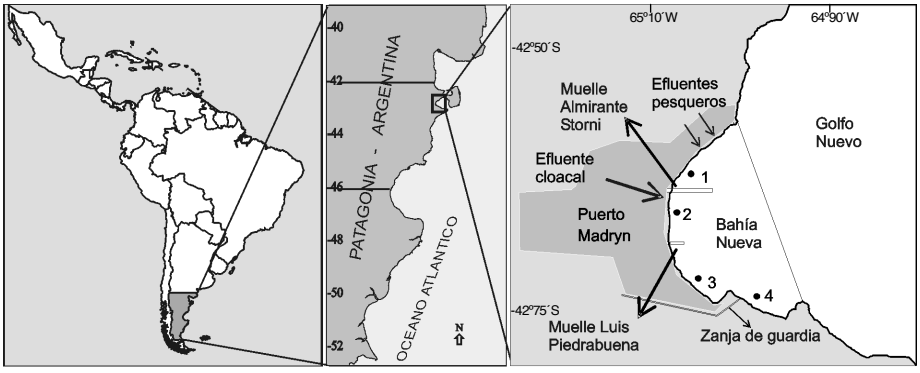


Figura 1. Mapa mostrando la localización del área de estudio y los sitios de muestreo en la Bahía Nueva, frente a la ciudad de Puerto Madryn en la Patagonia Argentina.

Hacia fines de la década del 90 la BN recibía el efluente urbano de la planta de tratamiento secundario (PTS) de Puerto Madryn (~8.000 $m^3.d^{-1}$), los efluentes de la industria pesquera (~1000 $m^3.d^{-1}$) y el drenaje de aguas de la capa freática contaminadas por viviendas no conectadas a la red cloacal en el sector sur de la ciudad (Torres *et al.*, 2004; Gil *et al*., 2005). En el año 2001 la PTS fue reemplazada por una laguna de estabilización y su descarga al mar fue eliminada definitivamente. Por otro lado, la extensión de la red cloacal redujo la contaminación del agua freática que llega al mar. Actualmente, continúan volcando los efluentes de la industria pesquera y, con escasa frecuencia, las aguas pluviales descargan en la zona sur de la bahía, después de la construcción de una Zanja de Guardia en el año 2009. Se han reportado perturbaciones en la calidad del agua de la bahía (Esteves *et al.,* 1997; Gil y Esteves, 2000) y acumulación excesiva de macroalgas en la playa (Díaz *et al.,* 2002; Piriz *et al.,* 2003), generando perjuicios desde el punto de vista biológico, estético y recreativo que han sido atribuidos a las descargas continentales. El objetivo del presente trabajo es evaluar si existen cambios en la calidad de los sedimentos costeros y en los flujos bentónicos en la interfase sedimento-agua de Bahía Nueva como consecuencia de la eliminación del efluente cloacal.

MATERIALES Y MÉTODOS

Los muestreos fueron realizados en verano de los años 1999 y 2009 en 4 sitios costeros, con una profundidad de agua entre 5 y 7 m de profundidad (**Fig. 1**). El sitio 1 se localizó hacia el norte de la ciudad frente a las descargas de los efluentes pesqueros; el sitio 2 frente al punto de vuelco del efluente cloacal; el sitio 3 frente a las playas del sur de la ciudad; y el sitio 4 en el sur la bahía, próximo a la zanja de guardia.

Se colectaron testigos de sedimentos mediante buceo autónomo, usando tubos de acrílico de 4,5 cm de diámetro interno y 30 cm de largo. Con el objeto de reducir la heterogeneidad interna de cada estación en cada caso se colectaron 10 testigos conteniendo aproximadamente 13 cm de sedimento, cubriendo un área no inferior a 10 m^2. Los testigos se mantuvieron a 4 °C en oscuridad hasta su traslado al laboratorio en el término de 2 h, cuidando de no perturbar la interfase sedimento-agua. Posteriormente, el agua suprayacente fue suavemente extraída por sifón y la columna de sedimento se dividió en 6 estratos: 0-1; 1-2; 2-3; 3-5; 5-7; 7-10 cm (perfiles 1 a 6 respectivamente). Los estratos de igual profundidad se colocaron en un recipiente plástico y se mezclaron con espátula para formar una muestra compuesta homogénea, en la que se determinó: (a) textura (tamizado en seco: limo-arcilla <63 µm, arena, 63 µm-2 mm y grava >2 mm), (b) potencial redox (Eh) (electrodo de Pt, Altronix TPA-1), (c) materia orgánica (MO) (calcinación a 450 °C durante 4 h), (d) amonio total (AT) (extracción con

KCl 2N), y (e) nitrógeno inorgánico disuelto en el agua intersticial (amonio y nitrato+nitrito, esta suma informada como "nitrato").

Las determinaciones analíticas de nutrientes se realizaron de acuerdo a Strickland y Parsons (1972). La extracción del agua intersticial se realizó con un filtro de alta presión (Sartorius®), inyectando nitrógeno gaseoso bajo atmósfera inerte, para evitar cambios en las condiciones de óxido-reducción. El amonio intersticial y el AT fueron medidos inmediatamente, mientras que el agua intersticial destinada al análisis de nitrato fue almacenada a -20 °C durante 24 h. Las concentraciones se expresaron en $nmol.cm^{-3}$ de sedimento húmedo ó $\mu mol.L^{-1}$ de agua intersticial. En el agua de fondo de cada sitio se midió temperatura y oxígeno disuelto (OD) y se tomaron muestras para determinar salinidad (*Plessey environmental salinometer*, modelo 6230N), nutrientes, clorofila-*a* (Clor-*a*) y feofitina de acuerdo con Strickland y Parsons (1972).

Los flujos de nutrientes y de OD a través de la interfase sedimento-agua se determinaron siguiendo la metodología aplicada por Esteves *et al.* (1986). Mediante buceo autónomo se colocó sobre el sedimento una campana betónica opaca (9,7 litros de volumen y 0,09 m^2 de base) provista de un electrodo de oxígeno disuelto y agitación suave. Se usó una disposición de anclas para evitar el movimiento del sistema. Desde una embarcación y durante 2 h se registró el oxígeno disuelto cada 10 min y se extrajeron por succión con jeringa muestras del agua encerrada en la campana cada 30 min. Después de filtrar las muestras de agua en el laboratorio se determinaron los nutrientes de acuerdo a Strickland y Parsons (1972).

Los flujos (*J)* fueron estimados a partir de los cambios de su concentración en el agua dentro de la campana, según la siguiente ecuación:

$$J = (C - C_0) \cdot V_c \cdot S_c^{-1} \cdot t^{-1}$$

donde:

J : flujo de oxígeno disuelto ($mmol.m^{-2}.h^{-1}$) ó de nutrientes ($\mu mol.m^{-2}.h^{-1}$) a través de la interfase sedimento-agua.

C_0 y C : concentración de oxígeno disuelto ($mg.L^{-1}$) ó de nutrientes ($\mu mol.L^{-1}$) al inicio y al tiempo t respectivamente.

V_c : volumen de agua confinado en la campana (L).

S_c: superficie de sedimento encerrado por la campana (m^2).

Los flujos netos desde el sedimento al agua ($C > C_0$) se expresan como "liberación desde el sedimento" *(L=J),* y los flujos netos desde el agua hacia el sedimento *($C < C_0$)* se expresan como demanda del sedimento *(D = - J).* En cada sitio y fecha de muestreo se realizaron 3 experiencias.

Para evaluar si existían diferencias significativas se utilizó la prueba no paramétrica de Kruskal-Wallis ($p<0,05$) debido a que los datos no cumplieron los supuestos de normalidad e igualdad de varianzas.

RESULTADOS

Las variables físicas y químicas del agua de fondo obtenidas para cada sitio y campaña se muestran en la **Tabla 1**.

Las medianas anuales de las variables físicas y del nitrato presentaron diferencias significativas ($p<0,05$). En 2009 la temperatura del agua fue más baja que en 1999, mientras que la salinidad y la concentración de nitrato fueron más altas.

La textura del sedimento presentó patrones verticales poco variables, aunque fue heterogénea entre sitios y en el tiempo (**Fig. 2**). La fracción arenosa superó el 50 % en la mayoría de las muestras; la fracción grava llegó a 25,9 % en 1999 (sitio 4) y a 62,3 % en 2009 (sitio 1); y el MF varió entre <1 y 36 % en ambos años muestreados. El Eh del estrato superficial (2 cm) de todos los sedimentos fue siempre > -100 mV. En el resto de la columna los potenciales fluctuaron entre > -100 mV y < -100 mV.

En contenido de MO varió entre 0,5 y 4 % en ambos muestreos y no mostró una clara tendencia con la profundidad. Los valores de AT se encontraron en el rango 16 - 1300 nmol.cm^{-3} de sedimento húmedo, con aumento hacia los estratos inferiores en 1999. Tanto para MO como para AT los registros fueron más elevados en 2009, en particular en el sitio 1 (**Fig. 3**).

Tabla 1. Parámetros físicos y químicos medidos en el agua de fondo de los cuatro sitios donde se midieron los flujos bentónicos en 1999 y 2009.

Año	Sitio	T (°C)	Sal. (ups)	O.D. (mg L^{-1})	O.D. (%)	Amonio (µmol.L^{-1})	Nitrato (µmol.L^{-1})	Fosfato (µmol.L^{-1})	Silicato (µmol.L^{-1})	Clor-*a* (mg m^{-3})	Feofitina (mg m^{-3})
1999	1	14,5	33,70	8,8	86,4	1,2	0,3	1,1	3,5	0,4	0,1
	2	15,0	33,65	9,3	91,2	1,3	0,4	1,2	2,5	0,7	0,2
	3	15,2	33,70	8,9	87,8	0,9	0,2	1,0	2,2	0,6	0,2
	4	14,3	33,60	9,5	91,9	0	0,1	1,1	2	0,3	0,2
2009	1	11,6	33,95	10,3	94,3	0,46	3,1	1,3	4,3	0,3	0,1
	2	13,3	33,96	9,1	86,3	0,1	6,8	1,2	3,8	0,4	0,1
	3	13,0	34,11	9,3	90,1	0,21	8,6	1,1	2,9	1,3	0,2
	4	11,2	34,14	9,2	83,3	0	1,4	1,0	2,6	0,1	0,1

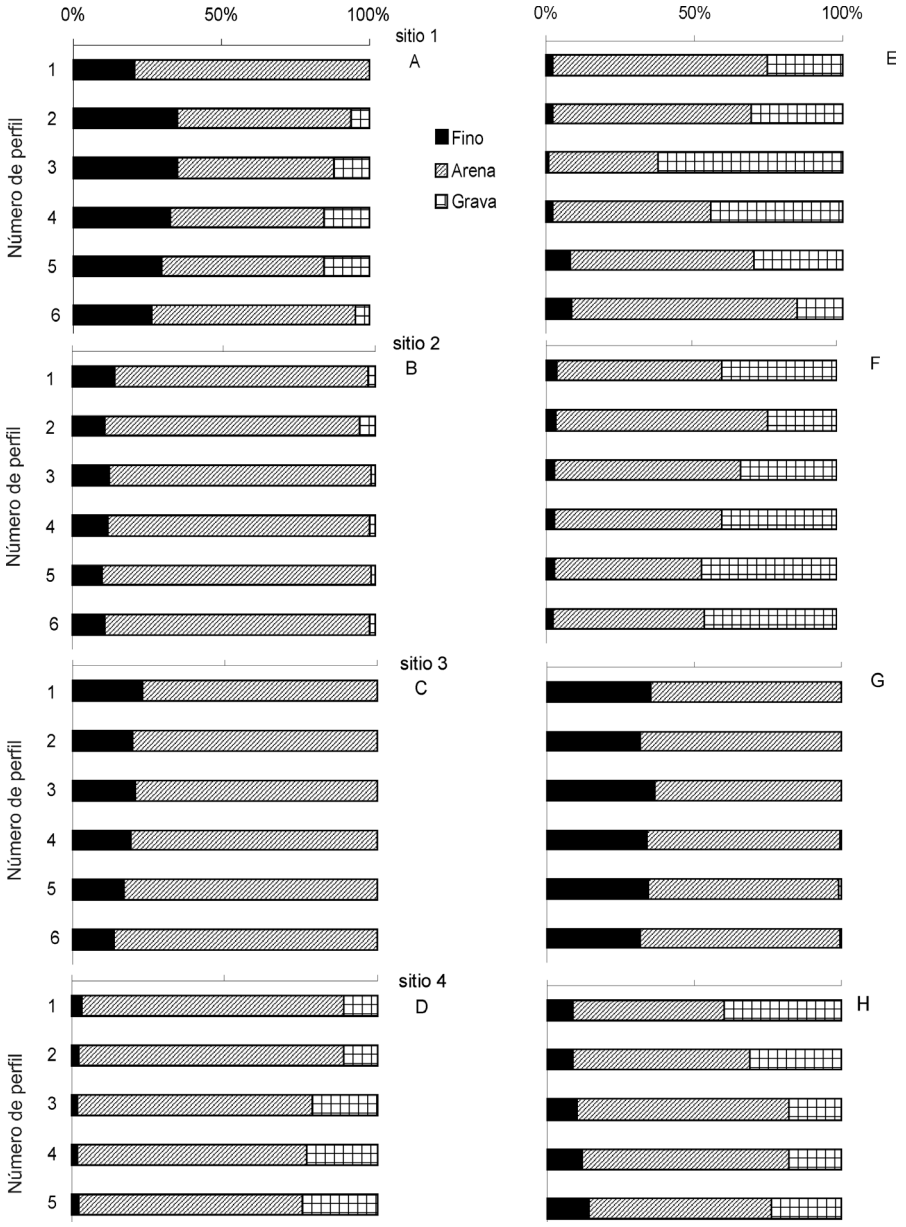


Figura 2. Caracterización granulométrica del sedimento en los cuatro sitios muestreados en 1999 (A, B, C, D) y en 2009 (E, F, G, H).

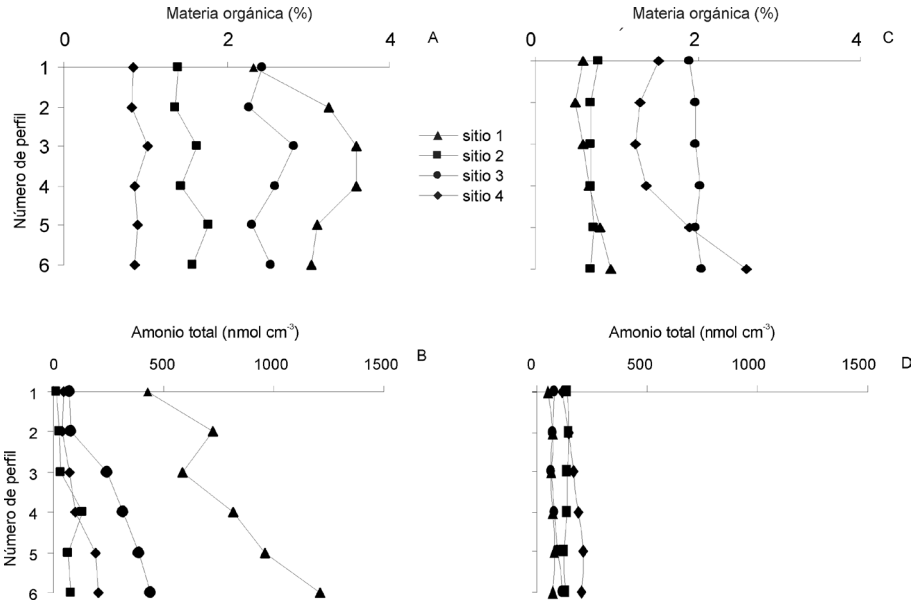


Figura 3. Perfiles verticales de materia orgánica (A; C) y concentración de amonio total (B; D) en 1999 y en 2009 respectivamente.

Los perfiles verticales de amonio y nitrato en agua intersticial sólo se analizaron en los sitios 1 y 3, ya que el volumen colectado en los restantes no fue suficiente para el análisis (**Fig. 4**). En 1999 las concentraciones de nitrato no superaron los 3 µmol.L^{-1}; para el amonio se observó un aumento hacia los estratos inferiores (de 140 a 700 µmol.L^{-1} en el sitio 1 y de 30 a 200 µmol.L^{-1} en el sitio 3); en 2009 las concentraciones de nitrato fueron más elevadas que en 1999 en ambos sitios (estratos superior e inferior respectivamente: 4,9 - 2,6 µmol.L^{-1} en el sitio 1, y 19,0 - 7,0 µmol.L^{-1} en el sitio 3). Las concentraciones de amonio fueron similares que en 1999, excepto en profundidad del sitio 1, donde disminuyó en unas tres veces.

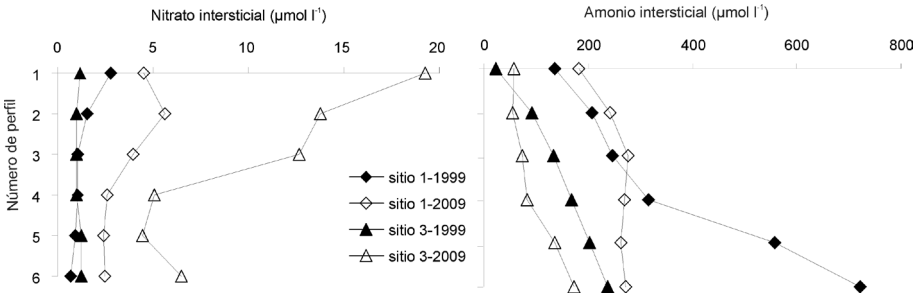


Figura 4. Concentraciones de nitrato y amonio intersticial (µmol.L^{-1}) en los diferentes estratos de profundidad de los sitios 1 y 3 en ambos años muestreados.

El estudio de los flujos bentónicos mostró en todas las oportunidades, una demanda de oxígeno por el sedimento (DOS) y liberación de amonio desde el sedimento (LAS), encontrándose diferencias significativas ($p<0,05$) entre sitios para cada año y entre años para cada sitio (**Fig. 5**). En 1999, el sitio 4 se diferenció del resto por una DOS (1,1±0,4 mmol.m^{-2}.h^{-1}) y una LAS (4,0±0,9 µmol.m^{-2}.h^{-1}) significativamente más bajas que en los otros sitios, mientras que el sitio 3 se diferenció por una LAS significativamente más elevada (215±36,4 µmol.m^{-2}.h^{-1}). En 2009 los flujos de DOS en los sitios 4 (3,6±1,1 mmol.m^{-2}.h^{-1}) y 3 (3,0±0,5 mmol.m^{-2}.h^{-1}) fueron significativamente mayores que en los sitios 1 y 2 y los de LAS (sitio 4: 20±6,6 y sitio 3: 11±6,9 µmol.m^{-2}.h^{-1} respectivamente) fueron significativamente menores. De la comparación entre años para cada sitio, la DOS en los sitios 1 y 2 disminuyó en 2,7 y 2 veces respectivamente y en el sitio 1 aumentó 3,3 veces. Para la LAS las diferencias se observaron en el sitio 3, donde disminuyó en un orden de magnitud, y en el sitio 4 donde aumentó 6 veces.

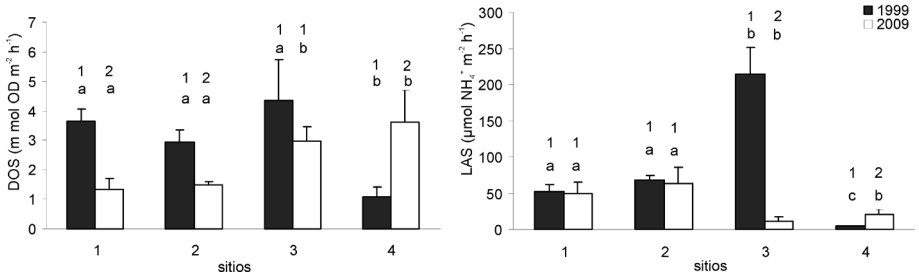


Figura 5. Demanda de oxígeno por el sedimento (DOS) (izquierda) y liberación de amonio por el sedimento (LAS) (derecha) obtenidos en 1999 y 2009 en cuatro sitios de bahía Nueva. Se presenta el promedio (n=3) y la desviación estándar. Letras iguales indican que no hay diferencias significativas entre sitios para un mismo año. Números iguales indican que no hay diferencias significativas entre años para un mismo sitio.

Respecto de los flujos de nitrato y de fosfato no se observó intercambio neto entre el sedimento y el agua en el año 1999. En 2009 se liberó nitrato en los sitios 2, 3 y 4 (38,7±72; 71±53,9 y 54±24,5 µmol.m^{-2}.h^{-1} respectivamente) y el fosfato fue consumido en todos los sitios (-17±12,6; -0,6±20,8; -13±-6,7; -23±-20,1 µmol.m^{-2}.h^{-1}, sitios 1 a 4 respectivamente) y los flujos bentónicos, tanto para el nitrato como para el fosfato, no presentaron diferencias significativas entre sitios ($p>0,05$).

DISCUSIÓN

Los parámetros ambientales medidos en el agua de fondo de los cuatro sitios estudiados permanecieron en los mismos rangos que los obtenidos en estudios previos por Esteves *et al.* (1997) y Gil (2001). De igual manera, valores similares fueron determinados en otros ambientes costeros patagónicos de latitudes intermedias, como en el golfo San Matías, en la costa externa de Península Valdés y en Bahía Engaño (Arhex y Esteves, 2009). Los ambientes marinos costeros Patagónicos tienden a presentar la columna de agua oxigenada con niveles cercanos a la saturación y concentraciones de nitrógeno inorgánico disuelto entre 0,43 y 4,87 $\mu mol.L^{-1}$ (Arhex y Esteves, 2009). En cuanto al sedimento, los valores medidos de potencial redox indican presencia de oxígeno y, por lo tanto, factibilidad de procesos aeróbicos en el estrato superficial. Respecto del cambio temporal y entre sitios de la granulometría, de particular interés es la evolución del contenido de material fino, dada la facilidad con que puede ser redistribuido por la hidrodinámica propia de la zona costera y por su capacidad de retención de la materia orgánica. El sitio 3 fue el único donde la fracción limo-arcillosa siempre se encontró por encima del 10%, lo cual se atribuye a que es una zona de acumulación dentro de la bahía, favorecida por su morfología y vientos del sector Norte. Deben considerarse, además, las interacciones ocurridas con el continente en cuanto al aporte exógeno de material sólido. En ese sentido, en Abril de 1998 (meses antes del muestreo de 1999) se registraron precipitaciones pluviales intempestivas e inusuales (259 mm en 72 h, siendo la media anual de 236,7 mm a^{-1}) (Laboratorio de Climatología, Centro Nacional Patagónico), que podrían haber modificado temporalmente la estructura física de los sedimentos costeros. Por otro lado, el efluente urbano de la ciudad de Puerto Madryn (~10000 $m3.d^{-1}$), aportaba ~100 $mg.L^{-1}$ de sólidos suspendidos a la bahía, hasta que fue eliminado en 2001 (Gil, 2001). Finalmente, la zanja de guardia puesta en funcionamiento unos meses antes del último muestreo, podría estar aportando material sólido de manera esporádica.

La **Fig. 6** pone en evidencia que la distribución de la MO en la zona costera, posee una fuerte dependencia de la distribución de MF. En el sitio 3 la influencia de algún otro factor habría permitido una reducción del contenido de MO respecto del esperado, probablemente asociado a la conexión a la red cloacal de las viviendas ubicadas en el sector sur de la ciudad.

La degradación de la MO más reciente (perfil superficial) sería principalmente aeróbica, a juzgar por las mediciones de Eh y por su asociación positiva con la demanda de oxígeno ($p<0,05$; $r=0,74$). También se observó correlación positiva entre MO y AT ($p<0,05$; $r=0,70$), por lo cual las formas nitrogenadas serían un componente importante del contenido orgánico total. El aumento con la profundidad del amonio disuelto en agua intersticial, en simultáneo con la disminución de nitrato, es indicativo de su mineralización y de la transferencia hacia la columna de agua

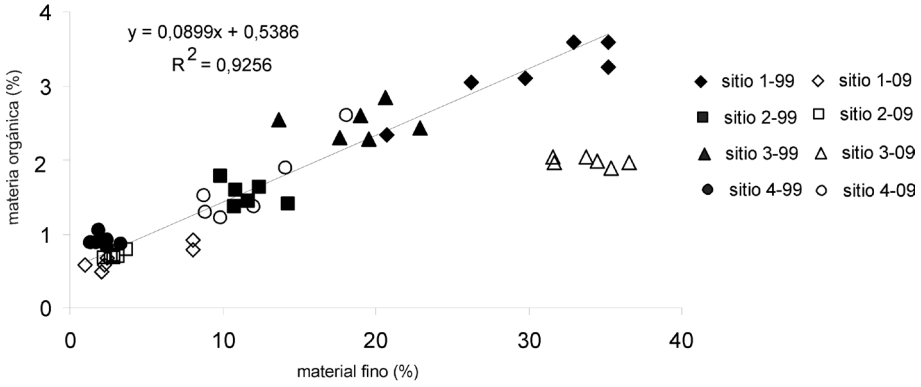


Figura 6. Ajuste lineal entre el contenido de materia orgánica y material fino (%) (se excluyeron los valores del sitio 3 de 2009).

del amonio reciclado y/o de su consumo por nitrificación (Grenz *et al.*, 2010). Concordantemente, la medición *in situ* del flujo de N confirmó la existencia de liberación de N solo como amonio en 1999 y como amonio y nitrato en 2009. Es de particular importancia la evolución presentada por el flujo de este elemento, dado su rol como nutriente limitante de la producción primaria en la bahía. Aún cuando el flujo promedio de los 4 sitios permaneció casi invariable (1999: 87 $\mu mol.m^{-2}.h^{-1}$ y 2009: 83 $\mu mol.m^{-2}.h^{-1}$), es interesante resaltar la aparición de la forma oxidada en 2009, ya que sugiere un aumento de la capacidad del sedimento para estabilizar la materia orgánica.

La demanda de oxígeno no presentó correlación con el flujo de N, lo cual sugiere que existirían otros procesos en el sedimento que lo utilizan, tales como denitrificación y/o la oxidación anaerobia de amonio. Es sabido que estos restringen la disponibilidad de amonio y nitrato para ser exportado hacia la columna de agua, lo cual favorece el control de la eutroficación por producción de formas no biodisponibles para los productores primarios (Dalsgaard *et al.,* 2012; Lansdown *et al.,* 2012).

La importancia relativa del aporte de N del sedimento a la columna de agua en BN puede ser evaluada por comparación con el aporte que realizó el efluente cloacal hasta 2001, que fue de aproximadamente 12 $\mu mol.m^{-2}.h^{-1}$, en forma principalmente amoniacal (Gil y Esteves, 2000). Por otro lado, durante el período 1998-1999 la biomasa de arribazones de macroalgas colectadas por la municipalidad fue de ~200 ton (peso seco), con una concentración media de nitrógeno de 17,7 $g.kg^{-1}$ (Piriz *et al.,* 2003). Suponiendo que los 85±16 $\mu mol.m^{-2}.h^{-1}$ liberados por el bentos derivaban principalmente de procesos de remineralización, entonces, los sedimentos costeros tendrían capacidad para

reciclar completamente los ~250 kmoles del N retenido en toda la biomasa del arribazón en un área de 0,42 km^2 (<1% del área de la Bahía).

Respecto al fosfato la ausencia de intercambio neto (año 1999) o su ingreso al sedimento (año 2009) responderían a procesos de adsorción en las arenas oxigenadas de los sedimentos superficiales (Graca *et al*., 2006; Ranjan *et al.*, 2011). Estudios previos han demostrado que la concentración de este nutriente en la columna de agua de la BN posee escasa variación estacional y espacial.

Los valores de los flujos bentónicos obtenidos en este estudio se encuentran dentro del amplio rango de valores informados en la literatura (Clavero *et al*., 2000; Hopkinsons *et al.,* 2001; Magalhães *et al.,* 2002; Niencheski y Jahnke, 2002; Janssen *et al.,* 2005b; Sakamaki *et al*., 2006; Torres *et al.,* 2009; Grenz *et al.*, 2010; Gil *et al.*, 2011).

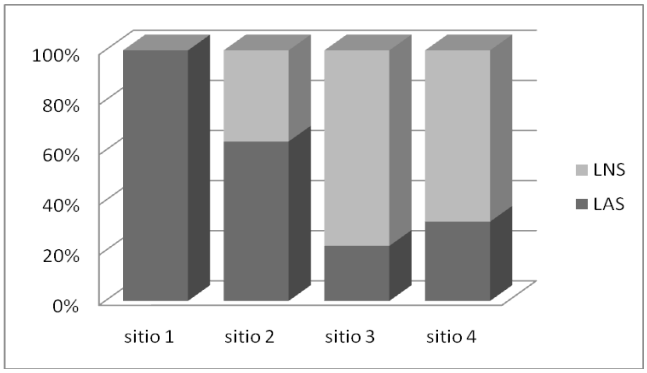


Figura 7. Contribución porcentual de los flujos de amonio (LAS) y de nitrato (LNS) al flujo total de nitrógeno inorgánico (año 2009).

CONCLUSIONES

Los cambios observados en la materia orgánica de los sedimentos costeros de la Bahía Nueva entre 1999 y 2009 fueron determinados principalmente por la redistribución espacial del material fino. Su degradación sería principalmente aeróbica, permitiendo el reciclado y liberación de N inorgánico hacia el agua. Este elemento se considera el nutriente limitante de la producción primaria de la bahía y, por tanto responsable de su enriquecimiento orgánico. Si bien la magnitud del N liberado no fue modificada, sí lo hizo la relación nitrato/amonio contenida en el mismo. Si esta relación se interpreta como indicador de calidad (**Fig. 7**), puede concluirse que, con excepción de la zona norte, el sector costero habría atravesado un proceso de recuperación atribuible al saneamiento de las aguas residuales urbanas de Puerto Madryn. Se pone en

evidencia la necesidad de sanear los efluentes pesqueros que aún son vertidos en proximidades del sitio 1.

Este trabajo muestra que los sedimentos constituyen una herramienta adecuada para evaluar su degradación y su recuperación asociadas al impacto que generan las ciudades cercanas al mar.

AGRADECIMIENTOS

Este estudio fue financiado por la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica (PICT 0111), por el CONICET (Proyecto PIP 4271/96) y con fondos generados mediante la prestación de Servicios Tecnológicos de Alto Nivel (STAN) del Laboratorio de Oceanografía Química y Contaminación de Aguas del Centro Nacional Patagónico (Argentina).

REFERENCIAS

Arévalo R., S. Pinedo y E. Ballesteros. 2007. Changes in the composition and structure of Mediterranean rocky-shore communities following a gradient of nutrient enrichment: Descriptive study and test of proposed methods to assess water quality regarding macroalgae. *Mar. Pollut. Bull.*, 55(1): 104-113.

Arhex I. y J.L. Esteves. 2009. Análisis de indicadores de contaminación en la zona costera patagónica. 1a ed. Informe técnico N° 20. Consolidación e Implementación del Plan de Manejo de la Zona Costera Patagónica para la Conservación de la Biodiversidad. Fundación Patagonia Natural. (Argentina). 45 pp.

Charpy Roubaud C.J., L.J. Charpy y S.Y. Maestrini. 1982. Fertilité des eaux côtières nord-patagoniques: facteurs limitant la production du phytoplancton et potentialités d'exploitation myticole, 1982. *Oceanol. Acta.,* 5(2): 179-188.

Clavero V., J.J. Izquierdo, J.A. Fernández y F.X. Niell. 2000. Seasonal fluxes of phosphate and ammonium across the sediment-water interface in a shallow small estuary (Palmones River, southern Spain). *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, 198: 51-60.

Cotano U. y F. Villate. 2006. Anthropogenic influence on the organic fraction of sediments in two contrasting estuaries: A biochemical approach. *Mar. Poll. Bull.*, 52: 404-414.

Dalsgaard T., B. Thamdrup, L. Farías y N.P. Revsbech. 2012. Anammox and denitrification in the oxygen minimum zone of the eastern South Pacific. *Limnol. Oceanogr.*, 57(5): 1331-1346.

Díaz P., J.L. López Gappa y M.L. Piriz. 2002. Symptoms of eutrophication in intertidal macroalgal assemblages of Nuevo gulf (Patagonia, Argentina). *Bot. Mar.,* 45: 267-273.

Esteves J.L., P. Bonin, F. Blanc, G. Mille y J.C. Bertrand. 1986. Reduction du nitrate dans les sediments marins comparaison des activites mesurees in vitro et in situ. *Deuxième Colloque International de Bactèriologie Marine*. IFREMER, Actes de Colloques. 3, 319-324 pp.

Esteves J.L., M. Solís, M.N. Gil, N. Santinelli, V. Sastre, C. González Raies, M. Hoffmeyer y M. Commendatore. 1997. Evaluación de la contaminación urbana de la Bahía Nueva (Provincia del Chubut). Informes técnicos del Plan de Manejo Integrado de la Zona Costera Patagónica, N° 31. Fundación Patagonia Natural. (Argentina). 32 pp.

Fernandes Rao A. 2006. Carbon and nitrogen cycling in permeable continental shelf sediments and porewater solute exchange across the sediment-water interface. Tesis Doctoral. School of Earth and Atmospheric Sciences, Georgia Institute of Technology, 249 pp.

Gil M.N. y J.L. Esteves. 2000. Argentina Estuarine Systems: Bahía Nueva, Golfo Nuevo, Patagonia. En: V. Drupa, S.V. Smith, J.I. Marshall Crossland, C.J. Crossland (edt.). *Estuarine systems of the South American region: carbon, nitrogen and phosphorus fluxes.* Texel, The Netherlands, 44-50 pp.

Gil M.N., A.I. Torres y J.L. Esteves. 2005. Uptake of nitrogen by Ulva rigida (chlorophyceae) when exposed to treated sewage effluent in culture". *Hydrobiologia.,* 532: 39-43.

Gil M.N. 2001. Eutroficación: Rol del Nitrógeno en Ecosistemas Marinos Costeros. Tesis Doctoral, Universidad Nacional del Sur, Bahía Blanca, Argentina, 132 pp.

Gil M.N., A.I. Torres, O. Amin y J.L. Esteves. 2011. Assessment of recent sediment influence in an urban polluted subantarctic coastal ecosystem. Beagle Channel (Southern Argentina). *Mar. Pollut. Bull.*, 62: 201-207.

Graca B., Z. Witek, D. Burska, I. Bialkowska, K. Lukawska-Matuszewska y J. Bolalek. 2006. Pore water phosphate and ammonia below the permanent halocline in the south-eastern Baltic Sea and their benthic fluxes under anoxic conditions. *J. Mar. Syst.*, 63: 141-154.

Grenz C., L. Denis, O. Pringault y R. Fichez. 2010. Spatial and seasonal variability of sediment oxygen consumption and nutrient fluxes at the sediment water interface in a sub-tropical lagoon (New Caledonia). *Mar. Poll. Bull.*, 61: 399-412.

Hopkinsons C.S., A.E. Giblin y J. Tucker. 2001. Benthic metabolism and nutrient regeneration on the continental shelf of eastern Massachusetts, USA. *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, 224: 1-19.

Janssen F., P. Faerber, M. Huettel, V. Meyer y U. Witte. 2005a. Pore-water advection and solute fluxes in permeable marine sediments (I): Calibration and performance of the novel benthic chamber system Sandy. *Limnol. Oceanogr.*, 50(3): 768-778.

Janssen F., M. Huettel y U. Witte. 2005b. Pore-water advection and solute fluxes in permeable marine sediments (II): Benthic respiration at three sandy sites with different permeabilities (German Bight, North Sea). *Limnol. Oceanogr.*, 50(3): 779-792.

Kristensen E., G. Penha-Lopes, M. Delefosse, T. Valdemarsen, C.O. Quintana, G.T. Banta. 2012. What is bioturbation? The need for a precise definition for fauna in aquatic sciences. *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, 446: 285-302.

Lansdown K., M. Trimmer, C.M. Heppell, F. Sgouridis, S. Ullah, A.L. Heathwaite, A. Binley y H. Zhang. 2012. Characterization of the key pathways of dissimilatory nitrate reduction and their response to complex organic substrates in hyporheic sediments. *Limnol. Oceanogr.*, 57(2): 387-400.

Magalhães C.M., A.A. Bordalo y W.J. Wiebe. 2002. Temporal and spatial patterns of intertidal sediment-water nutrient and oxygen fluxes in the Douro River estuary, Portugal. *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, 233: 55-71.

Niencheski L.F. y R.A. Jahnke. 2002. Bentic respiration and inorganic nutrient fluxes in the estuarine region of Patos Lagoon (Brazil). *Aquat. Geochem.*, 8: 135-152.

Piriz M.L., M.C. Eyras y C.M. Rostagno. 2003. Changes in biomass and botanical composition of beach-cast seaweeds in a disturbed coastal area from Argentine Patagonia. *J. Appl. Phycol.*, 15: 67-74.

Ranjan R.K., A.L. Ramanathan, R. Chauhan y G. Singh. 2011. Phosphorus fractionation in sediments of the Pichavarammangrove ecosystem, south-eastern coast of India. *Environ. Earth Sci.*, 62: 1779-1787.

Sakamaki T., O. Nishimura y R. Sudo. 2006. Tidal time-scale variation in nutrient flux across the sedimente-water interface of an estuarine tidal flan. *Est. Coast. Shelf Sci*., 67: 653-663.

Strickland J.D.H. y T.R. Parsons. 1972. A practical handbook of the seawater analysis. Fisheries Research Board of Canada, Bulletin 167, 310 pp.

Tonini M., E. Palma y A. Rivas. 2006. Modelo de alta resolución de los golfos Patagónicos. En: A. Cardona, N. Nigro, V. Sonzogni y M. Storti (edt.). *Mecánica Computacional*. Vol. XXV, Santa Fe, Argentina. 1441-1460 pp.

Torres A.I., M.N. Gil y J.L. Esteves. 2004. Nutrient uptake rates by *Undaria pinnatifida* (Phaeophyta) when exposed to diluted sewage effluent in laboratory. (Golfo Nuevo, Patagonia, Argentine). *Hidrobiología.*, 520:1-6.

Torres A.I., M.N. Gil, O. Amín y J.L. Esteves. 2009. Environmental characterization of a eutrophicated semi-enclosed system: Nutrient budget (Encerrada Bay, Tierra del Fuego Island, Patagonia, Argentina). *Water Air Soil Pollut.*, 204: 259-270.

Wiklund A.E. y B.S. Dag Broman. 2005. Toxicity evaluation by using intact sediments and sediment extracts. *Mar. Poll. Bull.*, 50: 660-667.

GEOCHEMISTRY OF METALS IN SURFACE SOILS AND SEDIMENTS OF THE JAGUARIBE RIVER LOWER BASIN, NORTHEASTERN BRAZIL

Oliveira, R.C.B.[1] and Marins, R.V.[1,2]

[1] *Instituto de Ciências do Mar, Universidade Federal do Ceará, Av. Abolição 3207, 60165-081, Fortaleza – CE, Brazil. <oliveirarcb@yahoo.com.br> +55(85) 3366-7038. Fax.: +55(85) 3366-7002*

[2] *Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais – Unidade Fortaleza, Estrada do Fio 6000, 61760-000, Ceará, Brazil.*

Abstract: Geochemistry is an important tool to evaluate trace metals contributions from continental sources to the coastal zone. In this context, this study aims to assess information on the geochemical behavior of trace metals (Cu, Cr, Pb, and Zn) in soils and estuarine sediments of the lower basin of the Jaguaribe River, Eastern Ceará, Brazil. The soils of the lower Jaguaribe were classified as slightly acid and with low organic matter content. The statistical analysis of the results pointed to natural sources of trace metals to soils and estuarine sediments, where Fe and Al oxyhydroxides are the geochemical carriers of metals in soils and organic matter is the main carrier of these metals in estuarine sediments.

Key words: Trace metal geochemistry, Correlation matrix, Cluster Analysis, Soil, Sediments.

Geoquímica de metais-traços em solos e sedimentos superficiais da bacia inferior do Rio Jaguaribe (Nordeste, Brasil)

***Resumo**: A geoquímica é uma ferramenta importante para avaliar a contribuição de fontes continentais de metais-traços para a zona costeira. Nesse contexto, o objetivo desse estudo é investigar o comportamento geoquímico de metais-traços (Cu, Cr, Pb e Zn) da bacia inferior do Rio Jaguaribe. A concentração dos metais foi determinada em 23 amostras de solo superficial e 6 amostras de sedimento superficial do estuário do Jaguaribe, situada ao Leste do Ceará, Brasil. Os solos do baixo Jaguaribe foram classificados como moderadamente ácidos e com baixo teor de matéria orgânica. Os dados estatísticos indicaram que os metais transportados do solo para o estuário são de origem natural e os carreadores geoquímicos dos metais-traços nos solos são os óxihidróxido de Fe e Al, enquanto nos sedimentos estuarinos, a matéria orgânica é o principal carreador desses metais.*

Palavras chave: Origem de metais-traços, Matriz de correlação, Análise de agrupamento.

INTRODUCTION

Many negative effects are caused on human health due to environmental pollution by heavy metals. One of the most significant environmental problems is the growing discharge of metals from different sources into the soil, water, and air. Hence, trace metals monitoring in the environment has been a subject of great concern over the last decade and will continue to be so as there is an ever increasing amount of metals being released to the environment (Maltez *et al*., 2008).

Estuaries are complex and dynamic environments that can receive a significant amount of anthropogenic contaminants from nearby urban areas and industrial sites, subject to high demand for a variety of uses. The presence of trace metals in the environment, and more specifically in water systems, has been attributed to anthropogenic inputs, such as wastewater discharge, stack emissions from industrial sources, atmospheric deposition due to automotive vehicles and industrial emissions, as well as agriculture practices with a progressively higher use of fertilizers, pesticides, and soil correctives (McComb & Gesser, 1999).

Metals can also be originated from natural sources due to rocks and soils weathering. They are then transported to estuaries either associated with suspended matter or as dissolved ions, which can be subsequently removed from the water, adsorbed and finally incorporated into the sediments (Binning & Baird, 2001; Dessai & Nayak, 2009). Estuarine sediments are major reservoirs of metals and their distribution and mobility within estuaries depends strongly on their specific chemical form (Alagarsamy, 2006).

Salinity and redox conditions in coastal regions affect metal solubility and mobility (Gerringa *et al*., 2001; Turner *et al*., 2004; McKay *et al*., 2007; Du Laing *et al*., 2007). The differentiation of metal association to the particulate phase in metal transport along the estuarine gradient and the variations due to pH, salinity and suspended particulate material (SPM) has also been studied. Hong *et al*. (2011) found that complexation with anions and competition with cations in salt water were the most important release mechanisms for total Cd and Mn, respectively, whereas pH was the most important factor for the release of total dissolved Zn (aq). Hatje *et al*. (2003) observed that a pH increase associated to an increased salinity favor the sorption of trace metals (Cd, Co, Mn Cr, and Zn) onto SPM. This suggests an increased association of trace metals to particles towards the estuary, which can be interpreted in terms of a higher interaction of dissolved metals with deprotonated sites on the surface of the SPM. This favors the retention of metals in the estuary, as net transport in the coastal zone is directed seaward. This result can be attributed to a competitive ion exchange mechanism. On the other hand, the decrease in the activity coefficient with an increase in ionic strength could explain the adsorption shift. Therefore, the measurement of trace element

concentrations and distribution in sediments leads to a better understanding of their behavior in the environment (Barcelos & Lacerda, 1997).

This work is part of a more comprehensive project aiming to assess the geochemistry and contributions of trace metals from continental sources to the coastal zone of the state of Ceara, a semiarid region in NE Brazil. We have investigated the correlation of trace metals with natural ligands (such as organic matter, and Fe and Al oxyhydroxides) in order to assess information on the geochemical behavior in soils and estuarine sediments in the Jaguaribe River Lower Basin (JRLB), Brasil.

MATERIAL AND METHODS

Study area

The JRLB is located in the semiarid coast of Brazil (**Fig. 1**). The weather in the region is rainy during summer, hot and dry during winter and the local wind direction is often from East to West. The Jaguaribe River has a drainage basin of 75,669 km^2 and runs through 610 km before spilling into the sea. The river flow is strongly controlled by dams, which retain about 90 % of the natural waters. The minimum and maximum annual rainfalls are between 450 and 1,270 mm yr^{-1}, respectively (IBGE, 1999). Dominant vegetation includes Caatinga, Savanna-steppe and Steppe-seasonal forest biomes.

The regional soils are developed primarily from Barreiras Formation under tropical climatic conditions favoring the occurrence of weathered minerals giving them a Latosolic nature (Lima *et al*., 2000). Kaolinite is the main silicate mineral present in these soils, while goethite and hematite are the main iron oxides and gibbsite is practically the only aluminum oxide (Nascentes, 2006).

The main soil types are *Quartz-Sand Neosol*, *Haplic Planosol*, *Red-Yellow Argisol* and *Fluvic Neosol*. The most important soil uses in the lower basin are agriculture, livestock farming, and also vegetal extractive activities in an area of 1,350 km^2 between the counties of Fortim and Itaiçaba (IBGE, 1999) (**Fig. 2**).

Although activities such as agriculture and livestock farming can contribute to an increased metal content in soils, these contributions in the JRLB are relatively small when compared with natural emissions. Lacerda & Sena (2005) estimated trace metal emissions from agriculture and livestock farming to the JRLB. These authors estimated natural emissions of 3.2, 1.32; 8.15, and 8.04 $t.yr^{-1}$ for Cu, Cd, Pb, and Zn, respectively, while emissions from agriculture and livestock farming accounted for 1.89, 0.04, 0.04, and 2.78 $t.yr^{-1}$ for Cu, Cd, Pb, and Zn, respectively.

Figure 1. Soil and sediment sampling sites in the (JRLB), Northeastern Brazil. Jaguaribe River Lower Basin (JRLB).

Figure 2. Soil use in the lower basin of the Jaguaribe River:
a) agriculture; b) vegetal extractivism; c) livestock farming.

Sample Collection, Preparation and Analytical Methods

Samples were collected from the soils of the JRLB and from sediments of its estuary. Surface soils (0-10 cm) were collected in January 2009 in twenty-five sampling stations (**Fig. 1**), covering an area of about 480 km^2. At each sampling site, a composite sample was made of up to three sub-samples mixed together, selected in the area. The soil samples were classified according to Embrapa (2006). **Table 1** shows the soil classification and soil use.

Estuarine surface sediments were collected using a Van Veen grab from 6 sampling stations in the Jaguaribe estuary. Soils and sediments sampling sites can be seen in **Fig. 2**.

For the testing of metals concentrations, soil and sediment samples were dried up at 60 °C to eliminate the water content and sieved through a 63 μm stainless steel sieve. pH and labile organic matter in soils and estuarine sediments were measured using the method described in Silva (1999). pH was determined using 10 mL of deionized water added to 10 cm of soil. The soil suspension was shaken for 1 min and stored for 30 min for testing. The organic matter content, in 0.5 g of soil, was determined by oxidation with a 0.2 $mol.dm^{-3}$ $K_2Cr_2O_7$ solution, followed by titration with 0.02 $mol.dm^{-3}$ of a $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2.6H_2O$ solution. Water salinity was determined *in situ* in the surface water using a YSI 85 probe (Yellow Springs Instrument Company, Ohio/USA). 10 mL of HNO_3 was added to 0.5 g of soil for metal extraction in a microwave oven (USEPA, 2010). Total Al, Fe and Mn contents were determined by atomic absorption spectrometry (AAS) (Shimadzu 6200 spectrometer).

Tabla 1. Soil classification and uses of the sampled soils in the JRLB

Sampling sites	Soil Classification (Embrapa, 2006)	Soil use observed in situ
Fortim		
SF_1	Qn	Coastal forest
SF_2	Qn	Coastal forest
SF_3	Qn	Palm forest
SF_4	Qn	Palm plantation
SF_5	Sg	Cashew plantation
SF_6	Sg	Coastal forest
SF_7	Fn	Pasture
SF_8	Dn	No vegetation
SF_9	HG	Palm forest
Itaiçaba		
SI_1	Qn	Coastal forest
SI_2	Qn	Dry forest
SI_3	Fn	Cashew plantation
SI_4	RYA	Cashew plantation
SI_5	RYA	Cashew plantation
SI_6	HPL	Dry forest
SI_7	HPL	Dry forest
SI_8	RYA	Cashew plantation
SI_9	Fn	Pasture/Palm forest
SI_{10}	Fn	Dry forest
SI_{11}	Sg	Palm forest
SI_{12}	Qn	Coastal forest
SI_{13}	Qn	Mata de Tabuleiro
SI_{14}	Qn	Palm forest
SI_{15}	Qn	Pasture
SI_{16}	Qn	Palm forest

The analytical determination of the low concentrations of metals in the environment demands the use of methods and techniques with very high sensitivity and selectivity (Maltez *et al*., 2008). Nowadays, inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) has become one of the most powerful analytical techniques for trace element testing, with a high sensitivity and a wide linear dynamic range and simultaneous multi element detection capability (Rahmi *et al*., 2007). For this reason, total contents of Cu, Cr, Ni, Pb, and Zn were quantified by inductive coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) (Varian ICP-MS 820 MS spectrometer).

In order to assess the reproducibility and accuracy of the method, a standard estuarine sediment material (CRM-1646A-NIST) was tested by the same analytical procedure used with soil and sediment samples. The results and detection limits are listed in **Table 2**. Metal recoveries varied from 70.0 to 92.0 %, except for Al and Cr which showed low recovery levels (54.4 and 62.6 %, respectively).

Low recoveries obtained in metal tests are associated with partial digestion of USEPA methodology, as in this work only nitric acid was used to mineralize the samples. In that sense, CRM standard values were obtained by total digestion, which is more effective, because of the need for stronger reagents to attack the metals associated with the mineral matrix. Other authors (Cook, 1997; Bezerra, 2009) also found low recoveries for Al and Cr, which are refractory elements. However, it is known that partial digestion is suitable and widely used in environmental studies (Aguiar *et al*., 2007).

Table 2. Recoveries and analytical detection limits for metals

Metal	Concentration ($mg\ g^{-1}$)		Recovery (%)	DL[b] ($mg\ g^{-1}$)	DL[c] ($mg\ g^{-1}$)
	Observed[a]	Certified			
Al*	1.25 ± 0.01*	2.30 ± 0.02	54.4	0.2	0.3
Fe*	1.72 ± 0.00*	2.01 ± 0.04	85.7	0.0	0.0
Mn	167.01 ± 0.4	234.50 ± 2.8	71.2	1.0	1.0
Cr	25,59 ± 0.5	40.90 ± 1.9	62.6	0.1	0.1
Pb	10.7 ± 0.1	11.7 ± 1.2	92.0	0.0	0.0
Zn	33.8 ± 0.5	48.9 ± 1.6	70.0	0.5	0.5
Cu	8.19 ± 0.62	10.01 ± 0.34	81.1	0.1	0.0
Ni	N.d.	N.d.	N.d.	0.1	0.0

a - average of three measurements; b - Standart methods; c - INMETRO

* percentual values (N.d.: Not determined).

Statistical Analysis

The Hierarchical Cluster Analysis (HCA) and Pearson Correlation Matrix exploratory data techniques were used in this work in order to obtain relevant information about the data set. The main goal of these techniques is to reduce the data set and obtain possible correlations between the variables. The HCA method is an excellent tool for preliminary data analysis and is also useful to analyze data sets for expected or unexpected clusters, including the presence of outliers. In this technique, data were standardized to avoid interference of different units (average = 1 and variance = 0).

RESULTS

Soil pH of the 25 samples showed values between 4.2 and 7.9. However, most samples were slightly acid (pH ≤ 6.0), but only 28 % presented a pH ≤ 5.0. The surface soil samples showed low organic matter (SOM) content, ranging from 0.01 % in dune sands to 2.0 % in salic gleysols. SOM contents in sediments presented values between 0.1 and 1.1 %.

Metal concentrations

The distribution of metals showed a spatial variability in the soils and estuarine sediments of the Jaguaribe River lower basin. The results are listed in **Figures 3** and **4**.

Soil metal concentrations varied between 1.2 - 27.9 μg $Cu.g^{-1}$, 4.1 – 58.1 μg $Cr.g^{-1}$, 1.0 – 63.6 μg $Ni.g^{-1}$, 3.9 – 136 μg $Pb.g^{-1}$, 2.3 – 72.8 μg $Zn.g^{-1}$, 0.3 – 63.6 % for Al, 0.1 – 2.86 % for Fe and 0.3 – 2.7 % for Mn.

The metal content in sediment samples was: Cu: 3.9 - 31,8 $\mu g.g^{-1}$; Cr: 6.5 – 175.0 $\mu g.g^{-1}$; Ni: 5.9 – 35.5 $\mu g.g^{-1}$; Pb: 3.1 – 59.8 $\mu g.g^{-1}$; and Zn 11.5 - 28.1$\mu g.g^{-1}$. Al, Fe and Mn contents ranged from 0.1 to 11.5, 0.6 to 81.2, and 0.01 to 1.0%, respectively.

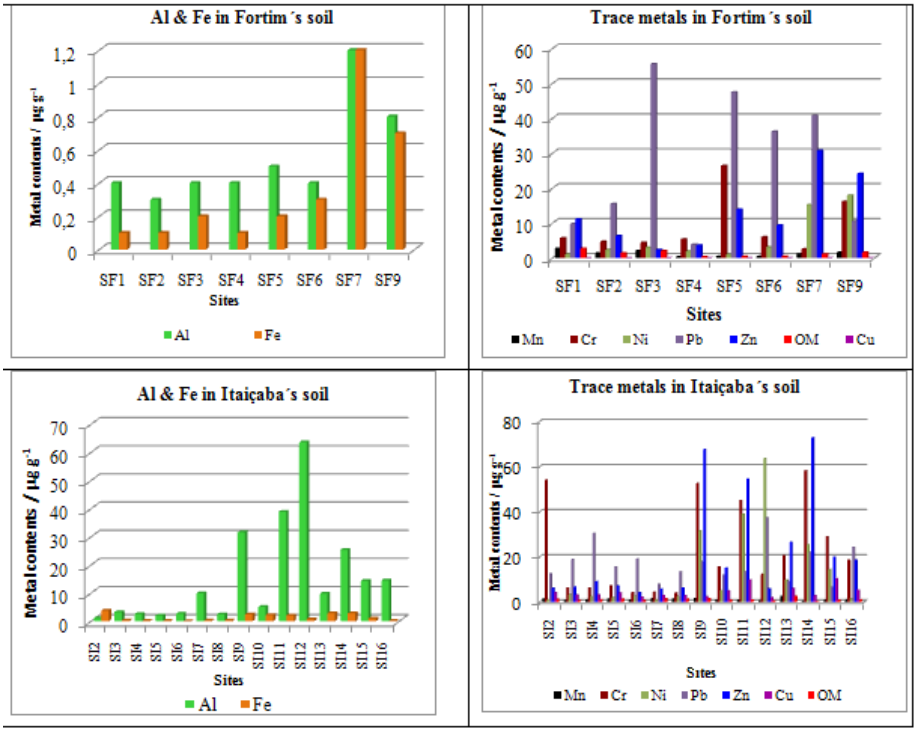


Figure 3. Metal contents in soils and estuarine sediments from the JRLB, NE Brazil.

Pearson correlation matrix (**Tables 4** and **5**) and Hierarchical Cluster Analysis (HCA) (**Fig. 5**) were employed to obtain relevant information about the data set.

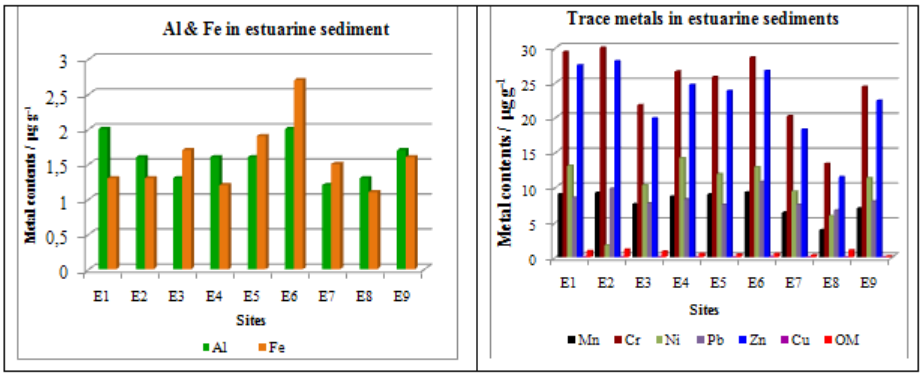


Figure 4. Metal contents in estuarine sediments from the JRLB, NE Brazil.

Table 3. Pearson correlation matrix for metals in soils from the JRLB. (n = 23, significance at $p < 0.05$).

	Cr	Pb	Zn	Cu	Ni	Al	Fe	Mn	OM
Cr	**1.00**								
Pb	-0.18	**1.00**							
Zn	**0.80**	-0.06	**1.00**						
Cu	**0.81**	-0.11	**0.93**	**1.00**					
Ni	**0.45**	0.04	**0.51**	**0.43**	**1.00**				
Al	**0.82**	-0.16	**0.87**	**0.89**	**0.61**	1.00			
Fe	**0.91**	-0.19	**0.59**	**0.63**	0.32	**0.67**	**1.00**		
Mn	**0.43**	-0.05	**0.62**	**0.52**	0.31	0.37	0.23	**1.00**	
OM	-0.11	-0.14	-0.09	-0.16	-0.19	-0.07	-0.15	-0.31	**1.00**

Following the correlation analysis, we carried out the HCA analysis shown in **Figures 5a** and **5b**. The vertical lines in these dendrograms represent the variables and the horizontal lines the similarity values between these variables. To achieve the grouping it was adopted the squared Euclidean distance with similarity measure and the cases were linked to each other by the Ward method.

Table 4. Pearson correlation matrix for metals in estuarine sediment from the JRLB. (n = 18, significance at $p < 0.05$)

	Cr	Ni	Cu	Zn	Pb	Al	Fe	Mn	OM
Cr	1.00								
Ni	**0.95**	1.00							
Cu	**0.94**	**0.93**	1.00						
Zn	**1.00**	**0.95**	0.94	1.00					
Pb	**0.71**	**0.63**	**0.66**	**0.71**	1.00				
Al	**-0.70**	**-0.73**	**-0.73**	**-0.70**	-0.41	**1.00**			
Fe	0.33	0.24	0.42	0.33	**0.56**	-0.35	**1.00**		
Mn	0.33	0.24	0.42	0.33	**0.56**	-0.35	1.00	1.00	
OM	**0.75**	**0.69**	**0.71**	**0.75**	**0.57**	-0.41	-0.01	-0.01	**1.00**

DISCUSSION

The soil pH may affect the dynamics of metals in soils, since acid environments enhance metal mobility, while a pH higher than 6.0 contributes to the retention of metals, mainly in very weathered soils, where the surface functional groups of colloidal components are pH-dependent (Fe and Al oxyhydroxides); Hogg *et al*., 1993). Soil or sediment organic matter (SOM) plays a crucial role in the geochemical cycle of metals due to their long-term accumulation; they can be used as an indicator in depositional environments and sedimentary processes (Wu *et al*., 2011).

In the JRLB area, the soil under pastures or palm forests presented a higher SOM content and showed the influence of soil use on SOM contents. As expected, slightly higher values for SOM in sediments were recorded

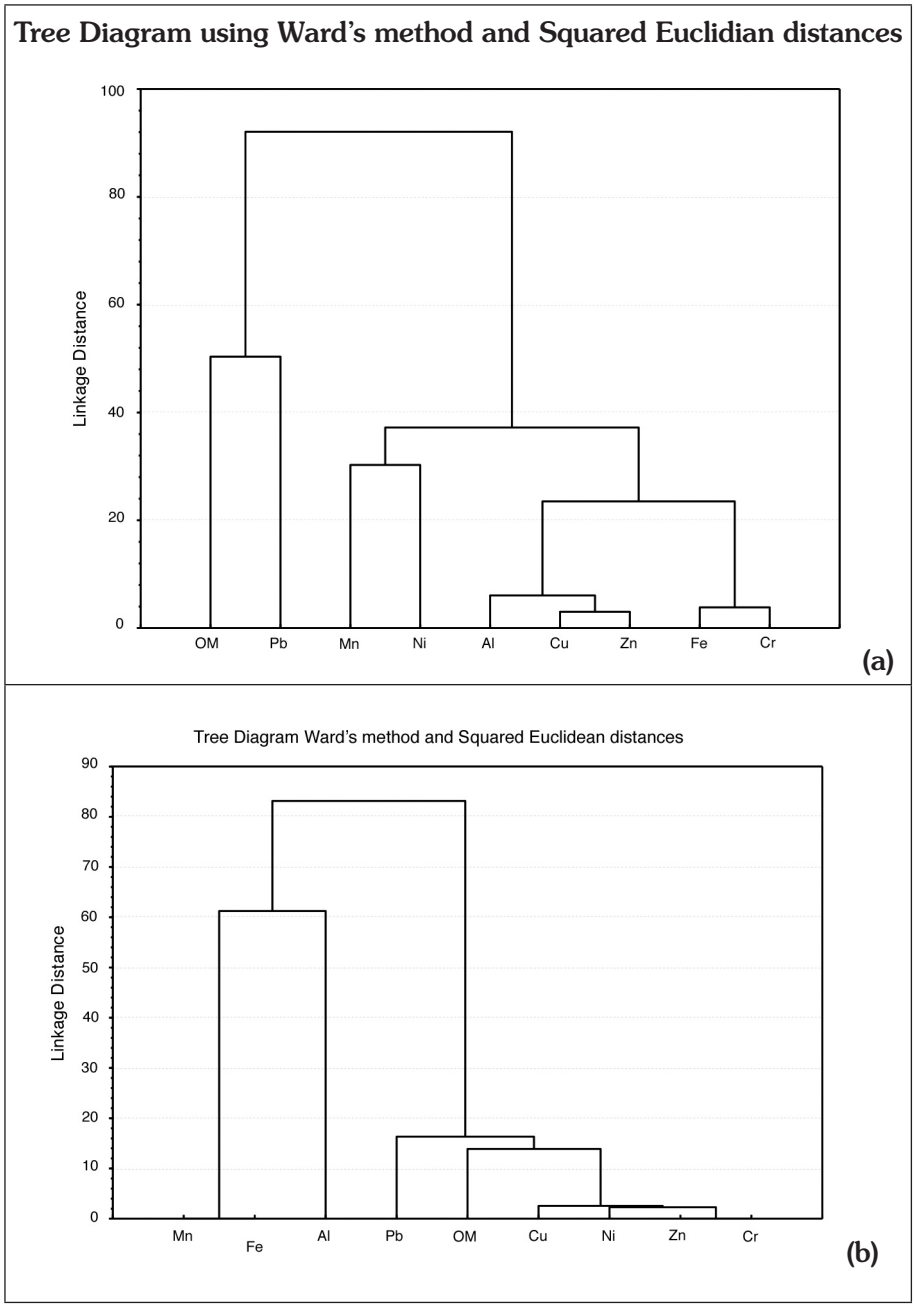


Figure 5. HAC (Dendrogram) with all data obtained from the quantitative determination of metals in soils (**a**) and estuarine sediments (**b**) from the JRLB.

in the sampling sites on the riverside covered by mangroves, in the Fortim area. Mangrove ecosystems are largely responsible for the retention of OM of continental origin (Prasad & Ramanathan, 2009).

Metal contents in soils are within the range of natural soils in Brazil (Andersen *et al*., 2002; Fadigas *et al*., 2002; Campos *et al*., 2003; Zhenli *et al*., 2005; Fadigas *et al*., 2006; Biond, 2010). The metal content variations, showed in **Fig. 3**, may be related to different soil composition and a differentiated soil use and that physical and chemical soil characteristics are important with regard to metal retention. However, between different soils types (Fn, Qn, RYA, and Sg) subjected to anthropogenic activities, as identified in the SF_3, SF_4, SF_5, SF_7, SF_9, SI_{18}, SI_{12}, SI_{14}, SI_{17}, SI_{20}, SI_{23}, SI_{24}, and SI_{25} sampling sites, only soils with higher Fe and Mn contents presented high trace metal contents. The importance of natural contributions relative to soil type confirmed that the metals (Cu, Cr, Ni, Pb, and Zn) contents are mainly natural. This behavior is in agreement with those reported by Fadigas *et al*. (2006), where natural contents of elements are affected by the content of Fe and Mn and are therefore associated with geochemical processes, reflecting the mild human impact over soils as well as confirming the estimated emissions of metals to the region performed by Lacerda & Sena (2005).

The metals contents in estuarine sediments were higher than in soils (**Figs. 3** and **4**). This could be an indicator that although natural sources contributed mostly to the trace metal flux to the estuary, the physical-chemical conditions of this region changes the metals geochemical partitioning and promotes a higher retention in the sediments. These conditions probably have enhanced the importance of OM as a major geochemical carrier.

Metal adsorption on organo-clay particles is likely favored by high water salinity, which enhances clay minerals flocculation/deposition, and/or by a high sediment pH, which increases the number of available adsorption sites. In this study, water salinity ranged between 0.1 and 0.2, whereas pH varied from 7.0 to 8.0, indicating a potential pH influence on flocculation and deposition processes, since SOM is the major geochemical carrier of metals in the estuary. However the negative correlations between Al and the other metals suggest that clay particles do not act as important sinks in the estuarine sediments.

The correlation matrix presented in **Tables *3*** and **4**, show that Fe and Al presented significant correlations with the other metals in soils, suggesting a similar mineralogical origin, for example Cr, Zn, Cu, Fe, and Al. Aluminum and iron have been widely used as normalizing elements (Aloupi, 2001). In this case, Al content indicates that the main components of the fine fraction of soils are probably aluminum-silicates with which mainly Cu and Zn are associated (**Fig. 5a**). In addition, the correlation matrix also suggests that a strong positive correlation exists between Cu, Cr, Zn, and Ni in soils and estuarine sediments, The correlation values pointed to an increase from soil to sediments, confirmed by the dendrograms (**Figs. 5a** and **5b**) showing

significant changes in the geochemical partitioning among metals and metals and SOM from soils to the estuarine sediments matrixes. In the estuarine sediments it is clear that there is a good correlation between trace metals and SOM, which was not observed in the soils.

The distinct behavior of Pb relative to the other metals and major geochemical carriers in soils and sediments showed that this metal had a different source and geochemical partitioning and behavior from the other trace metals.

Although metals are linked to SOM in the estuarine sediments, the characteristic of the SOM determination method showed that this SOM is easily oxidable, suggesting its origin in the estuarine environment as a consequence of the discharges of nutrients to the estuarine area previously observed in others studies, which resulted in dense algae blooms in the estuary; this autochthonous organic material seems to be the major carrier of trace metals to sediments as well as the major compartment responsible for metal accumulation in these sediments. To better understand the connections between an easily oxidable organic matter and metals transport and accumulation in the estuarine environment other complementary studies have to be done.

CONCLUSION

In the studied environment, trace metal contents in soils of the lower basin of the Jaguaribe river showed that Cu, Cr, Ni, Pb, and Zn are in the same range found in non-contaminated soils in Brazil and worldwide. The highly significant correlation between all analyzed metals in the soil samples strongly suggests their common origin. Associations of these metals with Al and Fe indicate that Al and Fe oxyhydroxides are the main carriers of metals in the studied soils.

Trace metal contents in the estuarine sediments were higher than those in soils. There is evidence that this area acts like a geochemical barrier for trace metals, preventing them from reaching the sea. Organic matter, probably produced within the estuary, is the major parameter involved in metal sedimentation processes. Finally, no evidence of significant anthropogenic metal inputs to the regional soils and sediments were observed in the JRLB.

ACKNOWLEDGEMENT

The authors would like to acknowledge the financial support of INCT-TMCOcean (CNPq Proc. No. 573.601/2008-9) and CAPES PNPD Program.

REFERENCES

Aguiar J.E., Marins R.V., Almeida M.D. 2007. Comparação de metodologias de digestão de sedimentos marinhos para caracterização da geoquímica de metais-traços em sedimentos da plataforma continental do Ceará. *Geochimica Brasiliensis*, 21: 304-323.

Alagarsamy R. 2006. Distribution and seasonal variation of trace metals in surface sediments of the Mandovi estuary, west coast of India. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 67: 333-339.

Aloupi M., Angelidis M. O. 2001. Geochemistry of natural and anthropogenic metals in the coastal sediments of the island of Lesvos, Aegean Sea. *Environ. Pollut*, 113: 211-219.

Andersen M. K., Raulund-Rasmussen K., Hansen H. C. B., Strobel B. W. 2002. Distribution and fractionation of heavy metals in pairs of arable and afforested soils in Denmark. *European Journal of Soil Science*, 53: 491-502.

Barcellos C., Lacerda L. D., Ceradini S. 1997. Sediment origin and budget in Sepetiba Bay (Brazil) an approache based on multi-element analysis. *Environmental Geology*, 32: 203-209.

Bezerra L. J. C. 2009. Caracterização dos Tabuleiros Pré-Litorâneos do Estado do Ceará. 132f. Dissertação (Mestrado em Ciências Marinhas Tropicais) – Instituto de Ciências do Mar, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza.

Binning K, Baird D. 2001. Survey of heavy metals in the sediments of the Swarkop river, Estuary, Port: Elizabeth South Africa. *Water S.A.*, 27: 461-466.

Biond C. M. 2010. Teores Naturais de Metais Pesados nos Solos de Referência do Estado de Pernambuco. 58f. Tese (Doutorado em Ciência do Solo), Universidade Federal de Pernambuco, Recife.

Campos M. L., Pierangeli M. A. P., Guilherme L. R. G., Marques J. J., Curi N. 2003. Baseline Concentration of Heavy Metals in Brazilian Latosols. *Communications in Soil Sci. And Plant Analysis*, 34 :547-557.

Cook J. M., Gardner M. J., Griffiths A. H., Jessep M. A., Ravenscroft J. E., Yates R. 1997. The comparability of sample digestion techniques for the etermination of metals in sediments. *Mar. Pollut. Bull.*, 34 : 637-644.

Dessai D. V. G., Nayak G. N. 2009. Distribution and speciation of selected metals in surface sediments, from the Tropical Zuari estuary, central west coast of India. *Environ. Monit. Assess*. 158: 117-137.

Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. Sistema brasileiro de classificação dos solos. 2d. Rio de Janeiro, 2006. 306p.

Fadigas F. S., Amaral-Sobrinho N. M. B., Mazur N., Dos Anjos L. H. C., Freixo A. A. 2002. Concentrações naturais de metais pesados em algumas classes de solos brasileiros. *Bragantia*, 61: 151-159.

Fadigas F. S., Amaral-Sobrino N. M. B., Mazur N., Dos Anjos L. H. C., Freixo A. A. 2006. Estimation of Reference Values for Cadmium, Cobalt, Chromium, Copper, Nickel, Lead, and Zinc in Brazilian Soils. *Communications in Soil Science & Plant Analysis*, 37: 945-959.

Hogg D. S., Mclaren R. G., Swift R. S. 1993. Desorption of copper from some New-Zealand soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 57: 361-366.

IBGE– Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Diagnóstico Ambiental da Bacia do Rio Jaguaribe (1999); Diretrizes Gerais para a Ordenação Territorial. Ministério de planejamento e Orçamento. Salvador.

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Manual técnico de Pedologia (2007). IBGE, Rio de Janeiro.

Lacerda L. D., Santos J. A, Madrid R. M. 2006. *Marine Pollution Bulletin*, 52: 1784–1832.

Lacerda L. D., Sena D. L. 2005. Zoneamento Ecológico-Econômico do Ceará – Zona Costeira. /Superintendência Estadual do Meio Ambiente; Instituto de Ciências do Mar. Fortaleza: SEMACE. 147 pp.

Lacerda L. D., Soares T. M., Costa B. G. B., Godoy M. D. P. Mercury Emission Factors from Intensive Shrimp Aquaculture and Their Relative Importance to the Jaguaribe River Estuary, NE Brazil. *Bull Environ Contam Toxicol*, DOI 10.1007/s00128-011-0399-4.

Lima L.C., Morais J.O., Souza M.J.N. 2000. Compartimentação e Gestão Regional do Ceará. FUNECE, Fortaleza, 237 pp.

Maltez H. F., Vieira M. A., Ribeiro A. S., Curtius A. J., Carasek, E. 2008. Simultaneous on-line pre-concentration and determination of trace metals in environmental samples by flow injection combined with inductively coupled plasma mass spectrometry using silica gel modified with niobium(V) oxide. *Talanta,* 74: 586-592.

McComb M. E., Gesser H. D. 1999. Analysis of trace metals in water by in situ sampling pre-concentration combined with wavelength dispersive X-ray fluorescence spectroscopy and inductively coupled plasma-optical emission spectroscopy. *Talanta*, 49: 869-879.

Nascentes R. 2006. Estudo da Mobilidade de Metais Pesados em um Solo Residual Compacto. 153f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa (Brasil).

Prasad M. B. K., Ramanathan A. L. 2009. Organic matter characterization in a tropical estuarine-mangrove ecosystem of India: Preliminary assessment by using stable isotopes and lignin phenols. *Estuarine, Coastal & Shelf Science*, 84: 617-624.

Soares A. F., Da Silva J. S. V. 2005. Uniformização da Legenda de Solos do Brasil ao Milionésimo, Documentos 49, Embrapa, Campinas.

Rahmi D., Zhu Y., Fujimori E., Umemura T., Haraguchi H. 2007. Multielement determination of trace metals in seawater by ICP-MS with aid of down-sized chelating resin-packed minicolumn for preconcentration. *Talanta,* 72: 600 - 611.

Silva F.C .1999 .Manual de análises química de solos, plantas e fertilizantes. Embrapa, Brasília.

USEPA -United States Environmental Protection Agency. Method 3051a – Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils (1998). <*www.epa.gov*>. Acessed 06 February 2010.

Webber J. 1982. Trace metals in agriculture. In: Lepp NW (edt.) Effect of heavy metal pollution on plants: Metals in the environment. London and New Jersey: *Applied Sci. Publ*.,159-184 pp.

Wu Z., He M., Lin C., Fan Y. 2011. Distribution and speciation of four heavy metals (Cd, Cr, Mn and Ni) in the surficial sediments from estuary in Daliao river and yingkou bay. *Environ. Earth Sci*., 63: 163–175.

Zhenli L. H., Xiao E., Yang P. J.S. 2005. Trace elements in agroecosystems and impacts on the environment. *Journal of Trace Elements in medicine and Biology*, 19: 125-140.

DISTRIBUCIÓN ESPACIAL DE CONTAMINANTES EN SEDIMENTOS DE LA LAGUNA DE TAMPAMACHOCO, VERACRUZ (MÉXICO)

Guadalupe Ponce-Vélez,* Susana Villanueva*, Alfonso V. Botello*, Francisco Rivera* y Claudia García-Ruelas*

* *Laboratorio de Contaminación Marina. Instituto de Ciencias del Mar y Limnología. Universidad Nacional Autónoma de México, México D.F., 04510.*

E-mail: <guapove@gmail.com>, <suvilla11@gmail.com>

Resumen: En el presente estudio se evaluó el contenido de hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) y metales pesados (Cd, Cr, Pb, Ni) en sedimentos de la laguna de Tampamachoco (Veracruz, Norte del Golfo de México), como parte de un proyecto multidisciplinario cuyo objetivo general fue realizar un diagnóstico integral de la calidad ambiental y valorar el impacto ecológico y de salud humana que pudiera existir en este ecosistema costero mexicano y su zona de influencia. El método empleado para el análisis de HAP fue el de *UNEP/IOC/IAEA* (1992); la cuantificación e identificación de estos compuestos se realizó por cromatografía de gases capilar-espectrometría de masas empleando un cromatógrafo de gases *Hewlett Packard* 5890 serie II y un HP-GCD 1800A.

La ΣHAP mostró niveles promedio entre 0,05 y 3,67 $mg.kg^{-1}$ con un origen principalmente pirolítico, encontrándose en algunos sitios lagunares hidrocarburos petrogénicos. Las concentraciones de metales tuvieron los intervalos siguientes (valores en $mg.kg^{-1}$): Cd (0,07-0,41), Cr (10,02-44,89), Ni (17,85-48,21) y Pb (3,06-15,50). Los resultados fueron menores a los valores de referencia de calidad sedimentaria internacionales, a partir de los cuales existe la probabilidad de producir efectos tóxicos en organismos bentónicos marinos; con base en este patrón se considera que en el ecosistema estudiado no existe riesgo ecotoxicológico por metales e hidrocarburos aromáticos policíclicos para el bentos y para el consumidor de estas especies.

Palabras clave: Hidrocarburos del petróleo, metales, laguna costera, Golfo de México.

Spatial distribution of contaminants in sediments of Tampachoco Lagoon, Veracruz, Mexico

Abstract: *In the present study, the presence and concentrations of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) and heavy metals (Cd, Cr, Pb, Ni) were evaluated in sediments from Tampamachoco lagoon, Veracruz, in the northern of Gulf of Mexico, as part of a multidisciplinary project whose overall objective was to conduct a comprehensive diagnosis and assess the environmental quality and ecological impacts on human health that might exist in this Mexican coastal ecosystem and its catchment area. The methodology employed for the analysis of PAH was the proposed by UNEP/IOC/*

IAEA (1992). The identification and quantification of these compounds was performed by capillary gas chromatography-mass spectrometry using a gas chromatograph Hewlett Packard 5890 series II and HP-GCD 1800A.

ΣPAH showed the average levels between 0.05 and 3.67 mg.Kg^{-1} with a mainly pyrolytic origin, being in some places dominated by petrogenic hydrocarbons. The metal concentrations were the following ranges (mg.Kg^{-1} values): Cd (0.07-0.41), Cr (10.02-44.89), Ni (17.85-48.21) and Pb (3.06-15.50). The results of both pollutants showed concentrations below the international reference values for sediment quality, from which there is likely to produce toxic effects on marine benthic organisms, and therefore, it is considered that ecotoxicological risk does not exist in the studied ecosystem either by metals or polycyclic aromatic hydrocarbons to the benthos and human health.

Key words: Petroleum hydrocarbons, heavy metals, coastal lagoon, Gulf of Mexico.

INTRODUCCIÓN

Los humedales costeros comprenden diversos ambientes tanto naturales como artificiales que se caracterizan por estar temporal o permanentemente inundados por agua dulce, estuarina o salina e incluyen las regiones costeras con una profundidad no mayor a los seis metros. Bajo esta definición quedan comprendidos los ecosistemas que son considerados como los más productivos del planeta: Manglares, lagunas costeras, praderas de pastos marinos y arrecifes de coral. Estos hábitats tienen flora y fauna exclusivas, con una gran variedad de especies de crustáceos, moluscos, peces, insectos, aves, reptiles y mamíferos. La principal razón por la cual el ser humano es atraído hacia los ambientes costeros es el acceso a bienes y servicios a partir de los recursos naturales, la recreación y la calidad de vida. Así, la destrucción y alteración de los sistemas costeros, no solamente vulnera y altera a los ecosistemas, también trae costos económicos y sociales muy elevados.

El sistema lagunar de Tampamachoco (Norte del Golfo de México) por sus características y valor ecológicos forma parte de los sitios RAMSAR; ha estado sometido a diversas presiones ambientales entre las que destacan cercanía a la termoeléctrica, basureros a cielo abierto o escurrimientos de aguas residuales urbanas y agropecuarias que llegan a la laguna mediante el río Tuxpan, caudal navegable con actividad portuaria intensa, además de la pesca y de recibir, debido a su ubicación geográfica, las descargas atmosféricas provenientes del Sur (donde existen complejos industriales relacionados con la industria petrolera) y del Océano adyacente donde existen plataformas de exploración petrolera. De esta forma, la alta vulnerabilidad del área de estudio, así como el riesgo de transferencia de sustancias peligrosas hacia las comunidades locales (que incluyen en su dieta alimentos costeros provenientes de esta laguna) han hecho imperativo evaluar la calidad ambiental del ecosistema, incluyendo en esta diagnosis el registro del contenido de hidrocarburos y metales sedimentarios.

Área de estudio

La laguna de Tampamachoco y los esteros de Tumilco y Jácome se encuentran en la Región Huasteca del Estado de Veracruz, en la Llanura Costera del norte del Golfo de México; se ubican entre los 20° 58' 15'' - 21° 05' N y los 97° 20' 30'' - 97° 24' W con una superficie de 1,500 ha (**Fig. 1**). Está bordeada de manglares pertenecientes a las cuatro especies que existen en México (*Rhizophora mangle*, *Laguncularia racemosa*, *Avicennia germinans*, *Conocarpus erectus*). Cuenta con una gran riqueza de especies de peces; se han reportado aproximadamente 179 (Pérez-Hernández y Torres-Orozco, 2000) de las cuales sobresalen por su valor comercial róbalos (*Centropomus paralellus*, *C. pectinatus*), jureles (*Caranx hippos*), mojarras (*Eugerres plumieri*), lisas (*Mugil curema*), pargos (*Lutjanus griseus*) y tilapias (*Oreochromis niloticus*); además, existe la pesca y comercio del ostión (*Crassosstrea virginica*) cuya abundancia ha disminuido en los últimos años.

Metodología

Las tomas de muestras se realizaron en las épocas climáticas contrastantes para esta región costera del Golfo de México; esto es, secas (Marzo, 2009 y Junio, 2010) y lluvias (Agosto, 2009). Los sedimentos superficiales se obtuvieron por medio de una draga van Veen de acero inoxidable y recubrimiento epóxico de 4 L de capacidad en una red de 7 estaciones (**Fig. 1**).

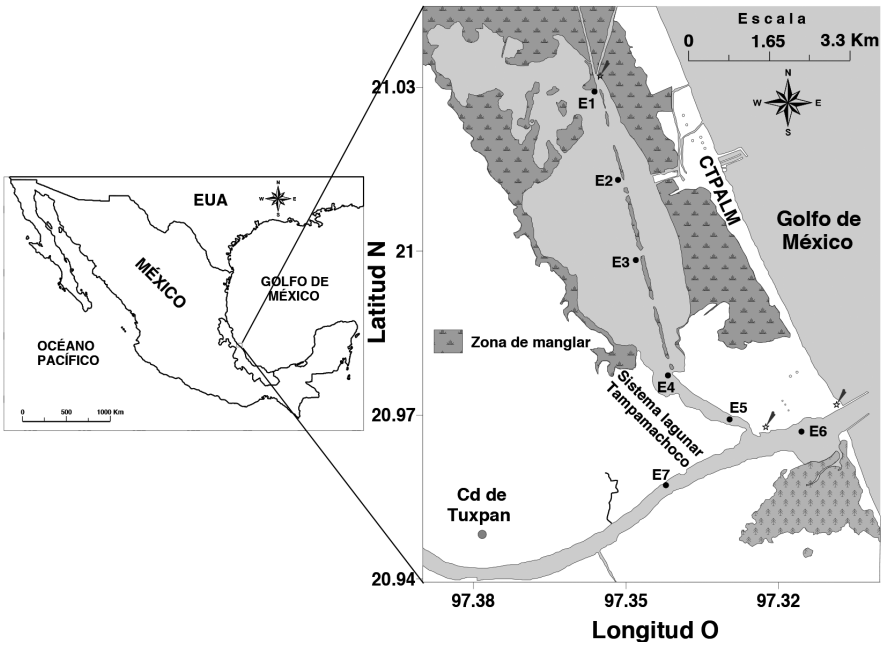


Figura 1. Localización y puntos de colecta del ecosistema Tampamachoco-Tuxpan en el norte del Golfo de México.

Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAP)

El método utilizado para el análisis de sedimentos costeros fue el de *UNEP/IOC/IAEA* (1992), el cual consiste básicamente en una extracción orgánica en equipo Soxhlet con hexano:cloruro de metileno, una limpieza del extracto en columnas de sílica y alúmina, y el análisis instrumental por cromatografía de gases y su confirmación por espectrometría de masas para la identificación y cuantificación de los 16 HAP prioritarios: Naftaleno (NAF), Acenaftileno (ACE), Acenafteno (ACEN), Fluoreno (FL), Fenantreno (FEN), Antraceno (ANT), Fluoranteno (FLU), Pireno (PIR), Benzo(a)antraceno (BaA), Criseno (CRI), Benzo(b)fluoranteno (BbF), Benzo(k)fluoranteno (BkF), Benzo(a)pireno (BaP), Indeno(123-cd)pireno (IP), Dibenzo(ah)antraceno (DahA) y Benzo(ghi) perileno (BghiP); los controles de calidad incluyeron blancos, material de referencia (IAEA-417) y muestras adicionadas con estándares deuterados; el porcentaje de recuperación varió entre 85 y 105 % y el límite de detección fue de 0,01 $mg.kg^{-1}$.

Metales

Las técnicas analíticas para cuantificar los metales en los sedimentos superficiales fueron las establecidas por y Agemian y Chau (1976) modificada por Rantala y Loring (1975), Malo (1977) y Páez-Ozuna (1988), la cual consistió en la digestión ácida con HNO_3 ultrapuro a 110 °C en sistemas cerrados de descomposición múltiple (bombas de PTFE) a 100 °C durante 18 h. Se realizó una centrifugación y filtración, aforando a un volumen final de 30 mL. El control de calidad incluyó blancos y materiales de referencia. El análisis instrumental se realizó con un Espectrofotómetro de Absorción Atómica/Emisión de Flama (*Shimadzu* Mod. AA-630-12) con lámpara de cátodo hueco, empleando curvas de calibración de estándares certificados para cada uno de los metales.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la **Fig. 2** se presentan los resultados obtenidos de la ΣHAP para los tres muestreos de sedimentos en los siete sitios fluvio-lagunares del ecosistema Tampamachoco-Tuxpan en el norte del Golfo de México. Existió heterogeneidad en el comportamiento de estos hidrocarburos sin encontrar diferencias significativas entre los datos de 2009 y 2010 ($p>0,05$). Las concentraciones registradas en la época de secas en marzo 2009 estuvieron entre 0,1 (sitio 3) y 3,1 $mg.kg^{-1}$ (sitio 6) con un patrón heterogéneo ya que el 57 % de los punto de muestreo presentaron valores >0,5 $mg.kg^{-1}$ y el resto fue ≤ 0,4 $mg.kg^{-1}$; comparativamente, en la estación climática de lluvias de ese mismo año se observó que en la mayoría de los sitios lagunares aumentaron las concentraciones de poliaromáticos sedimentarios; la clara excepción fue el punto 6

localizado en el área de interacción laguna/río/mar hacia la desembocadura del ecosistema en el Golfo de México, ya que la ΣHAP disminuyó aproximadamente cuatro veces respecto al registro anterior (3,1 *vs* 0,80 $mg.kg^{-1}$); los puntos de recolecta restantes (sitios 2 y 4) tuvieron niveles cercanos a los registrados en secas, manifestándose un patrón constante en estas áreas específicas como son la influencia de la Central Termoeléctrica Presidente Adolfo López Mateos (CTPALM) sobre el punto 2 y los escurrimientos de las tierras de cultivo aledañas sobre el sitio 4 (**Fig. 1**). En secas (Junio 2010) se encontró un comportamiento irregular; los sitios 1, 3, 5 y 7 tuvieron una ΣHAPs mayor que la observada en Marzo 2009, mientras que para los puntos 2, 4 y 6 el patrón fue inverso.

Para valorar el posible riesgo ambiental derivado de la presencia y la concentración de este grupo de contaminantes orgánicos persistentes en los sedimentos costeros se consideraron los criterios de calidad sedimentaria internacionales establecidos para evaluar daño bentónico debido a la toxicidad intrínseca contenida en esta matriz ambiental; los utilizados fueron la concentración umbral *TEL* o *ISQG* (*Threshold Effects Level* o *Iterim Sediment Quality Guidelines* por sus siglas en inglés) y la concentración a partir de la cual es probable que se ocasionen efectos deletéreos a la comunidad bentónica *ERL* (*Effects Range Low* por sus siglas en inglés), cuyos valores respectivos para la ΣHAP son 1,68 y 4,02 $mg.Kg^{-1}$ (Long *et al*., 1995; CCME, 1999; Buchman, 2008). Como puede observarse en la **Fig. 1** sólo existieron dos sitios que superaron el valor umbral *TEL*, el 6 en Marzo 2009 y el 7 en Agosto de ese mismo año; este último fue similar al criterio *ERL*, lo que significa que en este punto fluvial existe mayor probabilidad de riesgo para la comunidad del bentos.

Con los datos individuales de HAP, se estimaron los diversos índices recomendados en la literatura reciente para obtener información más específica sobre el origen dominante de estos hidrocarburos (Budzinsky *et al*., 1997; Soclo *et al*., 2000; Yunker *et al*., 2002; De Luca *et al.,* 2005; Boonyatumanond *et al.,* 2006; Arias *et al*., 2010; Ponce *et al*., 2012). En la **Tabla 1** se presentan estas relaciones, así como el grado de contaminación (Maliszewska-Kordybach, 1996) y la antigüedad de la misma (Cai *et al*., 2007; Ping *et al*., 2007).

Los HAP encontrados en los sedimentos provenientes de la colecta de secas en Marzo 2009 tuvieron un origen mixto con tendencia hacia la pirogénesis, excepto en el sitio 1 localizado en el área norte de la laguna Tampamachoco, ya que ahí fue más evidente un componente petrogénico; no pudieron obtenerse los índices en los puntos 3 (centro lagunar) y 7 (río Tuxpan) ya que los compuestos necesarios para estimarlos no fueron detectados (<0,01 $mg.kg^{-1}$).

En contraste, los HAP registrados en lluvias durante Agosto 2009 tuvieron una génesis dominante del petróleo, ya que solamente los sitios 2 (central termoeléctrica) y 6 (zona de interacción laguna/río/mar) presentaron un

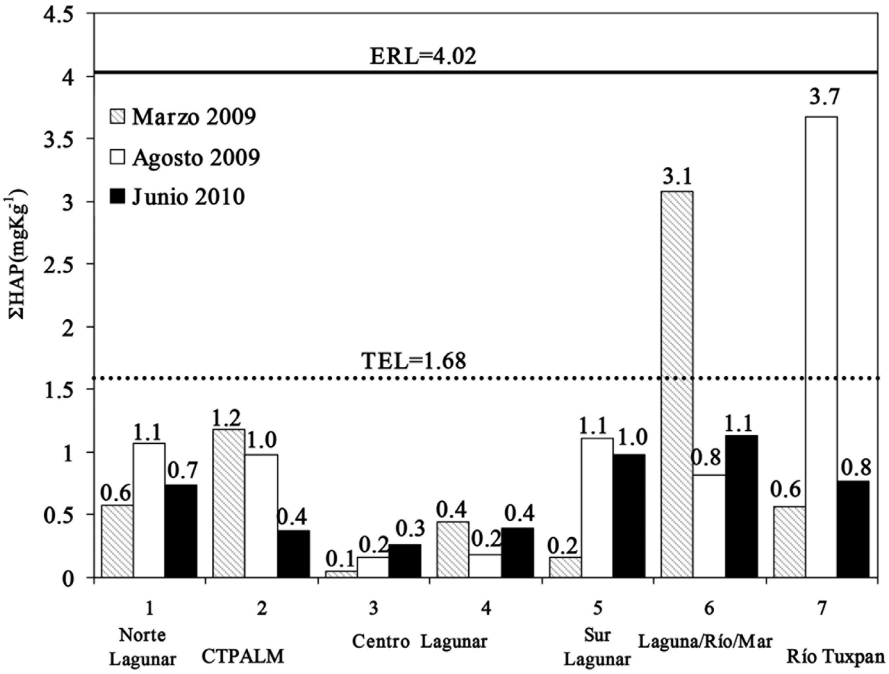


Figura 2. Distribución espacial y temporal de los HAP en sedimentos del ecosistema costero Tampamachoco-Tuxpan en el norte del Golfo de México.

origen pirolítico y en la zona central de la laguna hubo una mezcla con tendencia hacia la pirólisis. Para las secas del ciclo anual siguiente en Junio 2010 se presentó una mayor heterogeneidad en los orígenes de este grupo de hidrocarburos, ya que tres sitios mostraron dominio de los pirolíticos (1, 3 y 7), dos fueron mixtos sin ninguna tendencia clara (4 y 6) y dos más tuvieron rasgos petrogénicos mayoritarios (2 y 5).

El comportamiento de los orígenes descrito anteriormente denota una gran variabilidad en los factores que intervienen en la composición del ensamblaje de HAP acumulados en los sedimentos costeros. Se ha reportado que la abundancia de HAP formados por 4 y 5 anillos aromáticos en sedimentos lagunares estuarinos recientemente depositados es la típicamente encontrada en las partículas atmosféricas; son comunes a existir en los aerosoles de las áreas urbanas y pueden llegar al ambiente acuático por la erosión del suelo, el depósito atmosférico, los efluentes urbanos e industriales (Wu *et al.*, 2003). Los HAP pueden ser fotooxidados, además de su posible degradación microbiana que ocurre en la columna de agua y en los sedimentos, dando como resultado distintos patrones de biodisponibilidad hacia los organismos pelágicos y bentónicos (Hartmann *et al.*, 2004).

Tabla 1. Índices para establecer origen dominante de los HAP sedimentarios; grado de contaminación y antigüedad de la misma en las diferentes épocas de colecta en el ecosistema costero Tampamachoco-Tuxpan en el Norte del Golfo de México.

Época de Colecta	Sitio de colecta	[a]Antr / (Antr+Fenant)	[a]Fluorant / (Fluorant+Pir)	[b]Fenantr/Antr	[b]Fluorant/Pir	[b]Cris/B(a)antr	[abc]Fuente dominante	[d]ΣHAP	[d]Grado de contaminación por ΣHAP	[c]$R_{\leq 3/\geq 4}$
Marzo 2009	1	N.C.	N.C.	N.C.	N.C.	1.75	**MTPET**	0.58	PC	0.12
	2	N.C.	N.C.	N.C.	N.C.	0.40	**PIR**	**1.18**	**CONT**	N.C.
	3	N.C.	N.C.	N.C.	N.C.	N.C.	N.C.	0.05	NOC	N.C.
	4	1.00	1.00	N.C.	N.C.	N.C.	MTPIR	0.44	PC	0.47
	5	N.C.	1.00	N.C.	N.C.	1.50	M	0.16	NOC	0.60
	6	N.C.	N.C.	N.C.	N.C.	101.67	MTPIR	**3.08**	**A**	N.C.
	7	N.C.	N.C.	N.C.	N.C.	N.C.	N.C.	0.56	PC	N.C.
Agosto 2009	1	N.C.	0.33	N.C.	0.50	1.29	**MTPET**	**1.07**	**CONT**	0.22
	2	0.17	0.75	5.00	3.00	0.30	**PIR**	**0.98**	**CONT**	0.42
	3	N.C.	0.50	N.C.	1.00	2.00	MTPIR	0.16	NOC	0.45
	4	N.C.	1.00	N.C.	N.C.	4.00	**MTPET**	0.18	NOC	0.20
	5	N.C.	1.00	N.C.	N.C.	11.11	**MTPET**	**1.11**	**A**	0.02
	6	0.27	N.C.	2.67	N.C.	0.70	**PIR**	**0.82**	**CONT**	0.32
	7	N.C.	1.00	N.C.	N.C.	32.70	**MTPET**	**3.67**	**A**	0.04
Junio 2010	1	1.00	0.67	N.C.	2.00	0.11	**PIR**	**0.74**	**CONT**	0.42
	2	N.C.	0.50	N.C.	1.00	1.67	**MTPET**	0.37	PC	**1.64**
	3	N.C.	1.00	N.C.	N.C.	N.C.	**PIR**	0.26	PC	**1.36**
	4	N.C.	1.00	N.C.	N.C.	1.80	M	0.39	PC	**1.05**
	5	N.C.	0.38	N.C.	0.60	4.25	**PET**	**0.98**	**CONT**	0.51
	6	0.55	0.40	0.82	0.67	3.33	M	**1.13**	**A**	0.74
	7	N.C.	0.71	N.C.	2.50	N.C.	**PIR**	**0.77**	**CONT**	0.79

N.C.=No Calculado (sin datos); N.D.= No Detectado (<0.01mgKg^{-1}); [a]= Yunker *et al*. (2002); [b]= Budzinsky *et al*. (1997), Soclo *et al*. (2000); [c]=Cai *et al*. (2007), Ping *et al*. (2007); [d]=Maliszewska-Kordybach (1996) valores en mgKg^{-1}; [e]=B(a)PIR benzo(a)pireno, Canadá (CCME, 1991); M=origen mixto (pirolíto y petrogénico); PIR= pirogénico; PET= petrogénico; MTPIR= mixto con tendencia pirolítca; MTPET= mixto con tendencia petrogénica; A= altamente contaminado (>1.0 mgKg^{-1} de ΣHAPs); CONT= contaminado (0.6-1.0 mgKg^{-1} de ΣHAP); PC =poco contaminado (0.2-0.6 mgKg^{-1} de ΣHAP); NOC=no contaminado (<0.2 mgKg^{-1} de ΣHAP); L=limpio (BaP <0.1 mgKg^{-1})

Al considerar el contenido total de poliaromáticos (ΣHAP) se puede clasificar el ambiente de depósito en varias categorías dependiendo de la magnitud de este valor (Maliszewska-Kordybach, 1996); los sitios considerados altamente contaminados (>1,0 $mg.kg^{-1}$) fueron, para cada una de las colectas, 6 (Marzo, 2009), 5 y 7 (Agosto, 2009) y 6 (Junio, 2010); es decir, el área de salida de la laguna Tampamachoco, propiamente la zona estuarina y el punto de ubicado en el río fueron los identificados con mayor acumulación y riesgo.

Se pudo observar una tendencia hacia la categorización de contaminado (0,6-1,0 $mg.kg^{-1}$) en el norte lagunar a partir de la central termoeléctrica ahí existente (**Tabla 1**). Es interesante conocer la antigüedad del ensamble de los HAP, ya que proporciona información sobre aportes recientes que deben regularse y controlarse. La relación $R_{\leq 3/\geq 4}$ se obtiene al considerar el número de anillos bencénicos que constituyen las moléculas de los hidrocarburos detectados (Cai *et al*., 2007; Ping *et al*., 2007) y para los sedimentos evaluados en este trabajo se obtuvo que sólo los pertenecientes a los sitios 2, 3 y 4 colectados en Junio 2010 tuvieron una relación >1,0, lo que significa que la contaminación por HAP es reciente y hubo un dominio de los hidrocarburos de menor masa molecular (**Tabla 1**).

Se probaron las relaciones estadísticas entre la ΣHAP y el contenido de materia orgánica (MO), la señal isotópica del carbono la textura sedimentaria para las tres colectas realizadas y no se obtuvieron datos significativos en ningún caso ($p>0.05$). Sin embargo, existieron microambientes evidenciados por los valores de materia orgánica, sedimento fino y mayor contenido de HAP en las estaciones 2 y 6 en Marzo 2009 con limos dominantes, ≥5,0 % de MO y un contenido total de estos hidrocarburos entre 1,18 y 3,08 $mg.kg^{-1}$, respectivamente; en Agosto del mismo año los niveles de MO disminuyeron (1-3 %) y sólo en el sitio 1 (norte lagunar) se reunieron las condiciones de relación directa, ya que el sedimento fue limoarcilloso, la MO fue la mayor para esa época (3,0 %) y presentó altos niveles de HAP (1,07 $mg.kg^{-1}$). En las secas de Junio 2010 se incrementó el contenido de MO y nuevamente el punto 6 (desembocadura e influencia marina) con sedimentos lodosos y 2,33 % de MO tuvo el mayor nivel de HAP con 1,13 $mg.kg^{-1}$. Este comportamiento puntual es importante destacarlo debido a que frecuentemente, el análisis estadístico global puede enmascarar condiciones específicas de sitios con condiciones de riesgo que deben ser atendidos directamente.

Los HAP son considerados contaminantes ambientales prioritarios por diversas organizaciones internacionales como el Consejo Canadiense de Ministerios del Ambiente (CCME), la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos de Norteamérica (USEPA), la Agencia Ambiental Europea (EEA), el Consejo Ambiental de Australia y Nueva Zelanda (ANZEC), entre otras. Estos compuestos tienen el potencial de formar derivados altamente cancerígenos y mutagénicos como los dioles y los epóxidos, de ahí el gran interés en los últimos años por registrar sus niveles, orígenes y destinos dentro de los ambientes acuáticos (Soclo *et al*., 2000; Notar *et al*., 2001). Al

identificar confiablemente los 16 HAP ambientalmente prioritarios se puede conocer el perfil molecular dominante en los sedimentos costeros evaluados; en la **Fig. 3** se presentan los datos de este comportamiento, así como aquellos considerados cancerígenos potenciales y reales por la *IARC* (*International Agency for Research on Cancer*, por sus siglas en inglés), ya mencionados y las dos referencias de calidad sedimentaria.

Criseno (0,65±1,09 mg.kg^{-1}), benzo(a)antraceno (0,12±0,22 mg.kg^{-1}) y dibenzo(ah)antraceno (0,07±0,10 mg.kg^{-1}) mostraron las mayores concentraciones promedio de HAP para muestras del año 2009. Los dos primeros pertenecen al grupo 2B de la *IARC*, mientras que el tercero forma parte del 2A con mayor cúmulo de evidencia científica acerca de su participación en los procesos de carcinogénesis. Cabe señalar que el benzo(a)pireno no fue detectado en este año de estudio (<0,01 mg.kg^{-1}).

Los datos obtenidos para 2010 mostraron un patrón diferente; los HAP con niveles promedio más altos fueron dibenzo(ah)antraceno (0,13 ±0,12 mg.kg^{-1}), fluoreno (0,08 ±0,04 mg.kg^{-1}) y criseno (0,06 ±0,06 mg.kg^{-1}). Particularmente la concentración del dibenzoantraceno fue el doble de la registrada en el año anterior, mientras que para el criseno se observó el comportamiento inverso; así, su promedio disminuyó un orden de magnitud y se repitió el hecho de presentarse dentro de los hidrocarburos dominantes (aquellos con características cancerígenas).

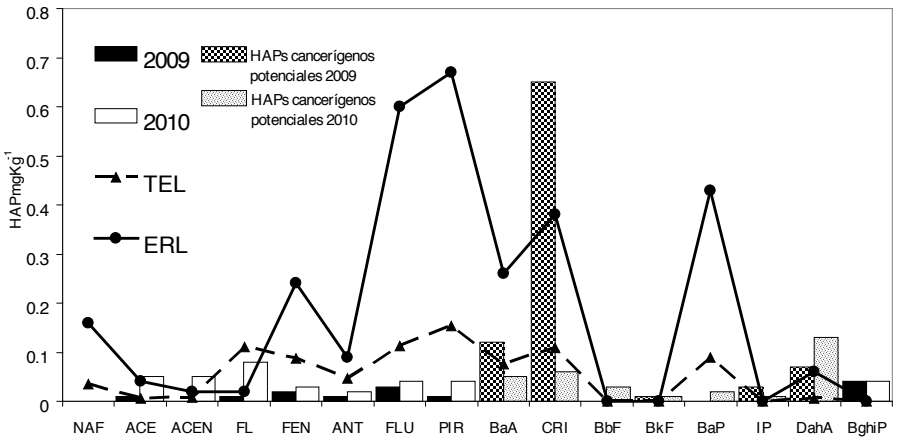


Figura 3. Perfil molecular y HAP potencialmente cancerígenos en sedimentos del ecosistema costero Tampamachoco-Tuxpan en el Norte del Golfo de México.

Comparativamente con los criterios internacionales de calidad sedimentaria los registros de 2009 de benzo(a)antraceno superaron la concentración umbral *TEL* (0,08 mg.kg^{-1}) y los de criseno y dibenzo(ah)antraceno, fueron superiores al *ERL* (0,38 y 0,06 mg.kg^{-1}, respectivamente). En relación a las

muestras de 2010 los hidrocarburos de menor masa molecular (acenaftileno y acenafteno) tuvieron promedios superiores a las concentraciones umbral *TEL* (0,006 y 0,007 mg.kg^{-1}) *ERL* (0,04 y 0,02 mg.kg^{-1}); particularmente el dibenzo(ah)antraceno por encima de ambos criterios de forma más evidente que en el 2009 (**Fig. 3**).

Los resultados de la ΣHAP en sedimentos del ecosistema costero Tampamachoco-Tuxpan, fueron comparados con los valores reportados por Botello y Calva (1998) para la misma área. Los datos obtenidos por estos autores fueron más altos que los encontrados en este estudio, ya que tuvieron un promedio de 4,48 ±1,84 mg.kg^{-1}, con un máximo de 9,39 mg.kg^{-1} en la zona de influencia de la central termoeléctrica, mientras que en este trabajo para secas 2009 fue de 0,86 ±1,04 mg.kg^{-1} (máximo 3,08 mg.kg^{-1}) y en lluvias de 1,14 ±1,18 mg.kg^{-1} (máximo 3,67 mg.kg^{-1}) y finalmente para 2010 fue de 0,66 ±0,33 mg.kg^{-1} (máximo 1,13 mg.kg^{-1}).

La distribución espacial mostró que la concentración mínima registrada durante 1990 fue de 0,67 mg.kg^{-1} en el área norte de la laguna y en este sitio los datos de 2009-2010 fueron mayores; Botello y Calva (1998) reportaron mayor diversidad de hidrocarburos, incluyendo al benzo(a)pireno considerado cancerígeno para humanos, detectado específicamente en el sitio lagunar que tiene influencia de la termoeléctrica; en contraste, en este estudio no se detectó este carcinógeno (<0,01 mg.kg^{-1}). Botello y Calva (1998) también mencionaron que el área de la desembocadura de la laguna en el río Tuxpan reflejó un patrón industrial y de tráfico marítimo en la composición, presencia y niveles de HAP, comportamiento que también fue registrado en los resultados 2009-2010. Existió coincidencia en las fuentes dominantes detectadas en ambos trabajos, que fueron de tipo pirolíticos con un componente menor de carácter petrogénico.

METALES

Cadmio

La distribución temporal del Cd en los sedimentos fue homogénea durante las tres épocas de colecta. Los valores fluctuaron entre 0,07 y 0,41 mg Cd.kg^{-1} con una media de 0,20 $\pm$0,08 mg Cd.kg^{-1}. Las concentraciones altas se presentaron en las estaciones del río del Tuxpan (6 y 7) tanto en las épocas de lluvias como en la de secas; presentando un comportamiento relativamente uniforme, con excepción de la colecta de Junio del 2010 donde el nivel disminuyó en 33 % (**Fig. 4**); los puntos 6 y 7 tiene una influencia significativa de las descargas de la ciudad de Tuxpan (**Fig. 1**).

El menor valor fue de 0,07 mg Cd.kg^{-1}; se presentó en el punto 4 durante la época de lluvias (Agosto de 2009), ubicado frente a las instalaciones de la Central Termoeléctrica Presidente Adolfo López Mateos. Las estaciones 3 (0,19 mg Cd.kg^{-1}) y 5 (0,25 mg Cd.kg^{-1}) mostraron valores semejantes durante los tres muestreos y muy cercanos a la media que fue de 0,20 mg Cd.kg^{-1} (**Fig. 4**).

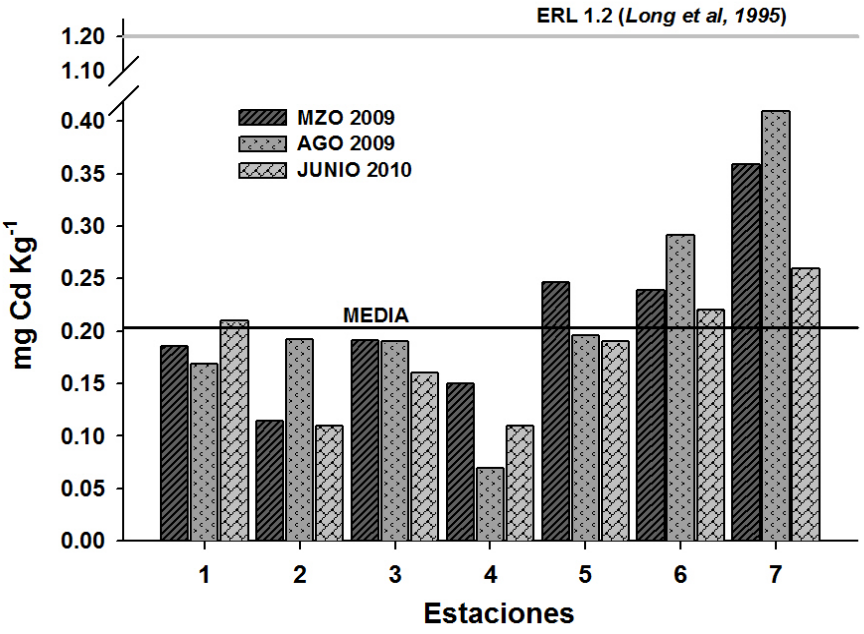


Figura 4. Variación estacional de Cd en sedimentos superficial del ecosistema costero Tampamachoco-Tuxpan en el Golfo de México.

Al igual que los hidrocarburos aromáticos policíclicos en los resultados obtenidos de metales se utilizaron los valores propuestos por Long *et al.* (1995) para tener una referencia y poder ser comparables. Las concentraciones de Cd durante los tres muestreos se presentaron muy por debajo de los índices de mínimos y máximas condiciones adversas para algunos organismos que habitan en el bentos, que son ERL con 1,2 mg $Cd.kg^{-1}$ y ERM con 9,6 mg $Cd.kg^{-1}$.

El Cd en los sedimentos superficiales se registró por debajo de los reportados para otras lagunas costeras mexicanas, como son las lagunas de Mandinga, Salada y Tamiahua (Estado de Veracruz) con concentraciones de 2,2 mg $Cd.kg^{-1}$, 1,09 mg $Cd.kg^{-1}$ y 6,21 mg $Cd.kg^{-1}$ respectivamente (Guzmán *et al.*, 2005) y para las lagunas el Yucateco, Mecoacán y el Limón (Estado de Tabasco) con 2,23 mg $Cd.kg^{-1}$, 2,46 mg $Cd.kg^{-1}$ y 3,22 mg $Cd.kg^{-1}$ (Villanueva y Botello, 2005).

Cromo

La distribución del Cr total fue homogénea para los tres muestreos realizados en la laguna. Los valores más altos se registraron en las estaciones 2, 6 y 7 (44,1 mg $Cr.kg^{-1}$, 42,8 mg $Cr.kg^{-1}$ y 40,4 mg $Cr.kg^{-1}$). Dichas puntos

se ubican en la parte norte de la laguna, cerca de la desembocadura y sobre el río Tuxpan respectivamente. La distribución espacial fue muy similar al porcentaje de materia orgánica, mostrando una alta correlación entre ambos parámetros. Un posible aporte de este metal son los canales de navegación (el Viejo y el Nuevo), ya que alrededor de éstos hay una gran cantidad de mangle, lo que provoca que se concentre mayor cantidad de materia orgánica y, por consiguiente, algunos metales como el Cr. Es importante destacar que el aporte de este metal hacia la laguna también proviene de las embarcaciones cercanas que se encuentran en mal estado, por el óxido acumulado en el casco de las lanchas.

El intervalo de concentraciones fue de 10,0 mg Cr.kg^{-1} a 44,9 mg Cr.kg^{-1} con una media de 34,4 $\pm$7,99 mg Cr.kg^{-1}; la variación fue menor en las temporadas de secas y lluvias del año 2009. Los valores menores se observaron alrededor de los puntos 3 (34,1 mg Cr.kg^{-1}) y 4 (33,1 mg Cr.kg^{-1}) ubicados al centro de la laguna (**Fig. 1**); éstos se encontraron muy cercanos al valor de la media obtenida para éste metal (**Fig. 5**).

Al igual que el Cd las concentraciones de Cr se encontraron por debajo de los límites ERL y ERM (81 y 320 mg Cr.kg^{-1} respectivamente).

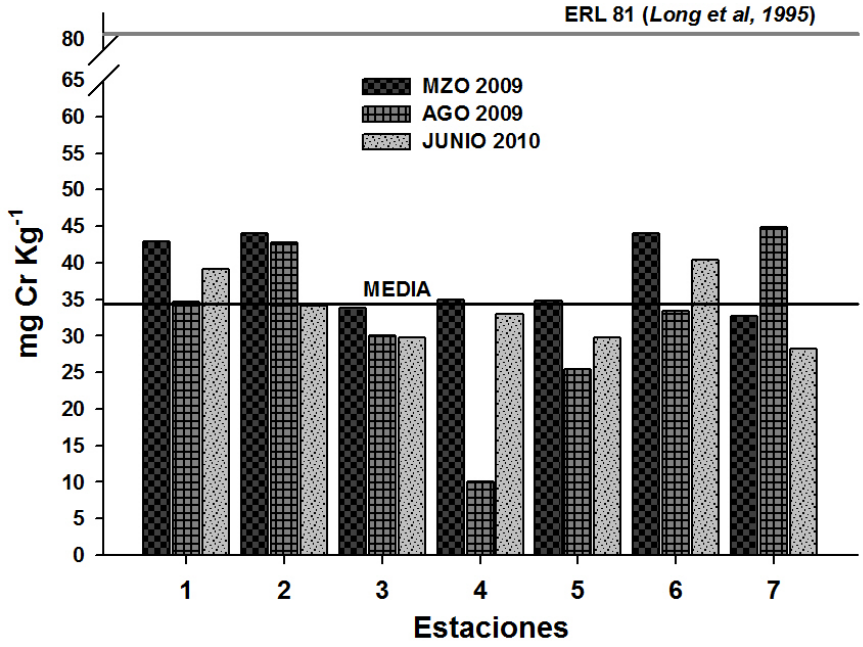


Figura 5. Variación estacional de Cr en sedimentos superficial del ecosistema costero Tampamachoco-Tuxpan en el Golfo de México.

Al comparar los resultados obtenidos en el presente estudio con los reportados por Rosales *et al.* (1986) para las lagunas del Ostión y Alvarado (140,7 mg Cr.kg^{-1} y 159,7 mg Cr.kg^{-1} respectivamente), así como el realizado por Guzmán *et. al*. (2005), para la laguna de Tamiahua (26,4 mg Cr.kg^{-1}) ubicadas en el Estado de Veracruz y con el estudio reportado por Villanueva y Botello (1992) en las lagunas Julivá (223 mg Cr.kg^{-1}) y el Yucateco (64,1 mg Cr.kg^{-1}) ambas en el Estado de Tabasco; se observó que los valores estuvieron muy por encima y/o semejantes a los valores reportados en el presente estudio. Es importe mencionar que las lagunas reportadas para el estado de Tabasco se encuentran ubicadas en un área donde hubo manejo y extracción de petróleo.

Níquel

Los valores del Ni no han mostrado un cambio significativo durante los años 2009 y 2010. Presentaron una distribución muy homogénea durante los tres muestreos. En Junio del 2010 se registraron las mayores concentraciones en las estaciones 2 y 7 (48,2 mg Ni.kg^{-1} y 45,7 mg Ni.kg^{-1}), mientras que los niveles más bajos fueron en el punto 4 (17,8 mg Ni.kg^{-1}). Los valores de los puntos 1 y 6 estuvieron muy cercanos al valor de la media que fue de 36,8 mg Ni.kg^{-1}. El punto 5 coincidió con el valor de 39,5 mg Ni.kg^{-1}. El intervalo de concentraciones fluctuó entre 17,9 mg Ni.kg^{-1} y 48,2 mg Ni.kg^{-1} con una media de 37 $\pm$6,22 mg Ni.kg^{-1} (**Fig. 6**).

Las siete estaciones analizadas durante los tres muestreos se registraron por arriba del valor ERL (que es de 20,9 mg Ni.kg^{-1}), con excepción del punto 4 (10,0 mg Ni.kg^{-1}); sin embargo, dichas estaciones se encontraron por debajo del ERM (51,6 mg Ni.kg^{-1}, **Fig. 6**), valor donde ocasionalmente se presentan condiciones adversas para algunos organismos que habitan en el bentos, como algunas especies de peces y crustáceos (Long *et al.*, 1995).

El estudio realizado por Villanueva y Botello (1992) en la zona costera de Veracruz, mostraron valores de 73,4 mg Ni.kg^{-1}, 47,8 mg Ni.kg^{-1}, 61,4 mg Ni.kg^{-1} y 50,7 mg Ni.kg^{-1}, para las lagunas Sontecomapan, Alvarado, Mancha y Ostión respectivamente, por lo que el complejo lagunar Tampamachoco – río Tuxpan se encuentra menos impactado que las lagunas de Sontecomapan y Mancha. Por otro lado, Guzmán *et al*. (2005) reportaron valores entre 72,3 mg Ni.kg^{-1} y 59,2 mg Ni.kg^{-1} para las lagunas Mandinga y Tamiahua respectivamente. Por lo que se puede inferir que las concentraciones de Ni en los sedimentos de la laguna de Tampamachoco, además de ser de origen litogénico, las fuentes antropogénicas que aportan dicho metal al sistema lagunar son las descargas de las aguas residuales de la ciudad de Tuxpan.

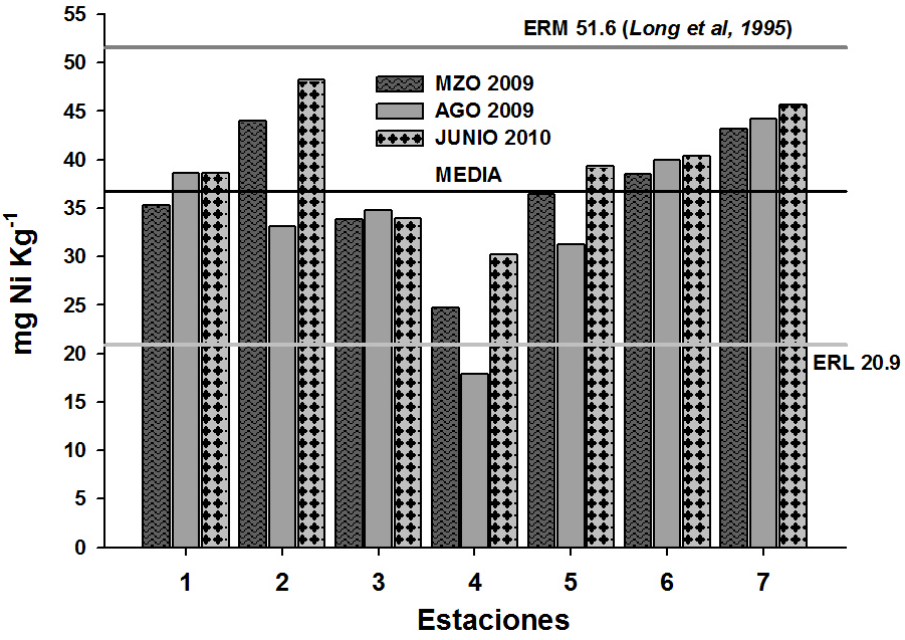


Figura 6. Variación estacional de Ni en sedimentos superficial del ecosistema cotero Tampamachoco-Tuxpan en el Golfo de México.

Plomo

La distribución del Pb total presentó una homogeneidad en Marzo y Agosto del 2009; en Junio del 2010 aumentó en un orden de magnitud en los puntos 1, 2, 3 y 4. El intervalo de variación fue entre 3,1 mg $Pb.kg^{-1}$ y 15,5 mg $Pb.kg^{-1}$ con un promedio de 7,7 $\pm$3,3 mg $Pb.kg^{-1}$. La distribución también fue homogénea posiblemente por los aportes de este metal a los sedimentos desde la vía atmosférica. El Pb y Ni registraron la mayores concentraciones en el punto 2 en Junio del 2010 (15,5 mg $Pb.kg^{-1}$); el punto 5 mostró el menor valor (8,3 mg $Pb.kg^{-1}$) en esta misma fecha (**Fig. 7**).

Los puntos 1 y 3 mostraron valores muy cercanos y por encima del valor de la media, con 11,3 y 12,2 mg $Pb.kg^{-1}$ respectivamente. Las concentraciones del Pb en los siete puntos de analizados se encontraron muy por debajo de los niveles ERL y ERM de 46,7 y 218 $\mu g.g^{-1}$ respectivamente (**Fig. 7**).

Las concentraciones del Pb respecto a otras lagunas costeras del Golfo de México, como son Estancia Vieja y Yucateco (97 y 117 mg $Pb.kg^{-1}$; Villanueva y Botello, 1992) y las reportadas por Guzmán *et al*. (2005) para las lagunas de Alvarado (27,5 mg $Pb.kg^{-1}$), Mandinga (29,6 mg $Pb.kg^{-1}$) y Tamiahua (17,4 mg $Pb.kg^{-1}$) presentaron valores más altos a los que se obtuvieron en este estudio.

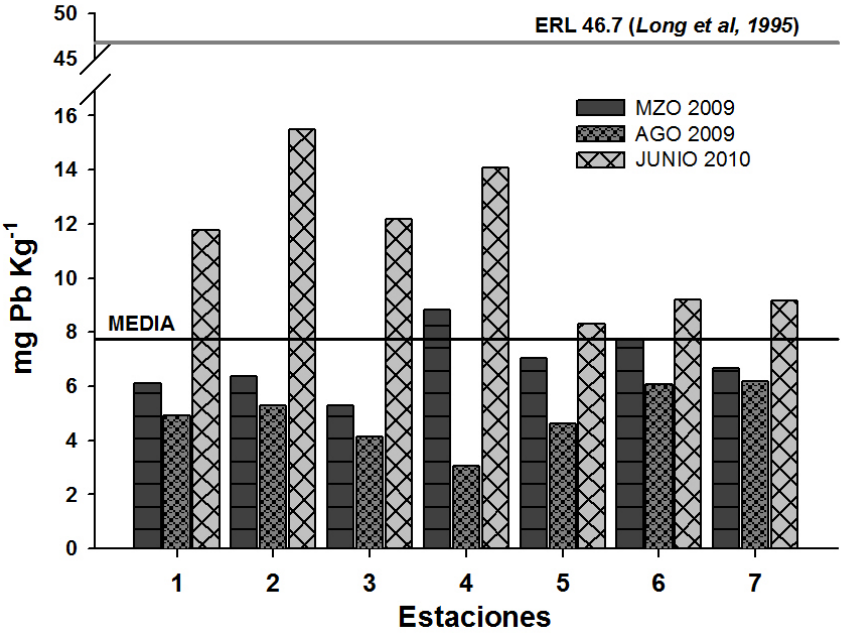


Figura 7. Variación estacional de Pb en sedimentos superficial del ecosistema costero Tampamachoco-Tuxpan en el Golfo de México.

Tabla 2. Límites permisibles de las concentraciones de metales en sedimentos superficiales ($Mg.kg^{-1}$).

Metal	Estadístico	Marzo	Agosto	Junio	NOAA, 1999	
		2009		2010	TEL	AET
Cd	Máximo	360	410	260	676	3000 N
	Media	210	220	180		
Cr	Máximo	44060	44890	40350	52300	62000 N
	Media	38200	31600	33480		
Ni	Máximo	49960	44230	48211	15900	110000 E
	Media	36580	34250	39490		
Pb	Máximo	8820	6180	15500	30240	400000 B
	Media	6860	4900	11460		
	Media	ND	ND	ND		

TEL: límite umbral de efectos, AET: límite de efectos aparentes, E: Daño larvas de equinodermos, B: Daño en bivalvos, N: Daño en *Neanthes* (bioensayos).

Además de los índices ERL y ERM, y de acuerdo a lo establecido en los datos de la *National Oceanic and Atmospheric Administration*, (*NOAA*, 1999), sólo el Ni reportó valores por encima del límite umbral de efectos, lo que equivale a las mínimas condiciones adversas en el índice ERL. El Cd, Cr y Pb cuantificados no representan por el momento un riesgo para la vida acuática del complejo lagunar Tampamachoco – río Tuxpan, ya que los valores se encontraron muy por debajo de los límites que podrían dañar a los organismos acuáticos que habitan en el área (**Tabla 2**).

CONCLUSIONES

Existieron diferencias significativas con los resultados de HAP sedimentarios entre las colectas realizadas en 2009 y disminuyeron hacia 2010, mostrando el patrón siguiente: Secas 2009 > Lluvias 2009 > Lluvias 2010. Los valores registrados en este estudio fueron menores a los reportados en la década de los años noventa.

Se definieron sitios de acumulación en el área de estudio; la zona norte de la laguna (con influencia directa de los escurrimientos terrígenos y ribereños) y la zona sur (con características de mayor hidrodinámica y una mezcla más intensa con el efecto de la cuña salina marina).

Los HAP individuales mayoritarios fueron criseno, benzo(a)antraceno, dibenzo(ah)antraceno, fluoreno, acenaftileno y acenafteno; presentaron concentraciones superiores al umbral establecido para provocar daño bentónico y, además, la presencia de los de menor masa molecular puso de manifiesto una fuente petrogénica. En contraste, la ΣHAP fue inferior a los criterios internacionales de calidad sedimentaria. Se registraron compuestos de riesgo ambiental, principalmente el dibenzo(ah)antraceno detectado en la mayoría de las muestras; en 2010 se presentó benzo(a)pireno (sobre todo en el área sur) con concentraciones menores al umbral de daño biológico. El origen dominante fue el pirolítico, con un componente petrogénico de menor magnitud (siendo evidente en el sur del ecosistema lagunar).

Las concentraciones de los metales en los sedimentos superficiales registradas en el año 2010 no presentaron diferencia significativas a las del año 2009, por lo que el complejo lagunar–río Tuxpan se ha mantenido muy homogéneo, a excepción del Pb que aumentó durante la época de secas del año del 2010 (principalmente en los puntos 1, 2, 3 y 4, región donde la circulación de las masas de agua son lentas, propiciando la acumulación de dicho metal proveniente de las descargas continentales y de la vía atmosférica).

El enriquecimiento del Ni en el sustrato sedimentario a través del tiempo sugiere un origen básicamente litogénico, más que de otra fuente antropogénica. La hidrodinámica de la laguna de Tampamachoco, como del río

Tuxpán, tiene una función fundamental en el comportamiento de los metales registrados en la misma.

Las concentraciones de Cd, Pb, Cr en los sedimentos se presentaron por debajo de los límites ERL y ERM de las mínimas y máximas condiciones adversas para organismos que habitan en el bentos.

El orden de enriquecimiento los metales cuantificados en los sedimentos superficiales fue: Ni > Cr > Pb > Cd.

Por tanto, se concluye que el sistema lagunar no se encuentra impactado por metales en los sedimentos analizados.

REFERENCIAS

Agemian H. y A.S. Chau. 1976. Evaluation of extraction techniques for the determination of metals aquatic sediments. *The Analyst,* 101(1207): 761-767.

Botello A.V. y L.G. Calva B. 1998. Polycyclic aromatic Hudrocarbons in Sediments from Pueblo Viejo, Tamiahua and Tampamachoco Lagoons in the Southern Gulf of Mexico. *Bull. Environ. Contam. Toxicol*. 60: 96-103.

Boonyatumanond R., G. Wattayakorn, A. Togo, H. Takada. 2006. Distribution and origins of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in riverine, estuarine, and marine sediments in Thailand. *Mar. Pollut. Bull.* 52: 942-956.

Buchman M.F. 2008. *NOAA Screening Quick Reference Tables, NOAA OR&R* Report 08-1. Seattle WA, Office of Response and Restoration Division, National Oceanic and Atmospheric Administration, 34 pp.

Budzinski H., I. Jones, J. Bellocq, C. Piérard, P. Garrigues, 1997. Evaluation of sediment contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons in the Gironde estuary. *Mar. Chem.* 58: 85-97.

Cai Q.Y., C.H. Mo, Y.H. Li, Q.Y. Zeng, A. Katsoyiannis, Q.T. Wu, J.F. Férard. 2007. Ocurrence and assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils from vegetable fields of the Peral River Delta, South China. *Chemo.* 68: 159-168.

CCME 1999. Canadian Environmental Quality Guidelines. Canadian Sediment Quality Guidelines for the protection of Aquatic life. Polycyclic Aromatic Hidrocarbons (PAHs). Disponible en: <*http://documents.ccme.ca/*>. Fecha de consulta: 01/12/2010.

De Luca G., A. Furesi, G. Micera, A. Panzanelli, P.P. Constantina, P. Itia, M., N. Spano, G. Sanna. 2005. Nature, distribution and origino f polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the sediments of Olbia harbor (Northern Sardinia, Italy). *Mar. Pollut. Bull.* 50: 1223-1232.

Guzmán P.A., S.F. Villanueva y A.V. Botello. 2005. Metales en Tres Lagunas Costeras del Estado de Veracruz. *In:* Botello, A.V., J. Rendón von Osten, G.B. Gold & C.H. Agraz. Eds. Golfo de México. Contaminación e Impacto Ambiental: Diagnóstico y Tendencias. 2° Ed. Univ. Autón. de Campeche, Univ. Nal. Autón. de México, Inst. Nal. Ecol., 361-372.

Hartmann C.P., G.J.Quinn, W.R. Cairns, W.J. King. 2004. The distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in Narragansett Bay surface sediments. *Mar. Pollut. Bull*, 48: 351-358.

Long E.R., D.D.Macdonald, S.L. Smith, F.D. Calder. 1995. Incidence of adverse effects within ranges of chemical concentrations in marine and estuarine sediments. *Environ. Manag.* 19(1): 81-97.

Maliszewska-Kordybach B. 1996. Polycyclic aromatic hydrocarbons in agricultural soils in Poland: preliminary proposals for criteria to evaluate the level of soil contamination. *Appl. Geochem*., 11: 121-127.

Malo B.A. 1977. Partial extraction of metals from aquatic sediments. *Environ. Scien. Technol*. 11(3): 277-282.

NOAA. 1999. Screening Quick Referente Tables.

Notar M., H. Leskovsek, J. Faganeli. 2001. Composition, distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments of the Gulf of Trieste, Northern Adriatic Sea. *Mar. Pollut. Bull.* 42(1): 36-44.

Páez-Osuna F. 1988. Geoquímica de los metales pesados en los sedimnetos del Mar de Cortes. Tesis Doctor en Ciencias del Mar. CCH-UACPPY.ICMYL.UNAM.

Pérez-Hernández M. A. y R.E. Torres-Orozco. 2000. Evaluación de la riqueza de especies de peces en las lagunas costeras mexicanas: Estudio de un caso en el Golfo de México. *Rev. Biol. Trop*. 48 (2-3): 425-438.

Ping L.F., Y.M. Luo, H.B. Zhang, Q.B. Li, L.H. Wu. 2007. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in thirty typical soil profiles in the Yangtze River Delta region, east China. *Environm. Pollut.* 147, 358-365.

Rantala R.T.T. y D.H. Loring. 1975. Multi-element analysis of silicate rocks and marine sediments by atomic absorption spectrophotometry. Atomic Absorption Newsletter 14 pp. 117-120.

Rosales L., A. Carranza y R. U. Álvarez. 1986. Sedimentological and Chemical studies in sediments from Alvarado lagoon system, Veracruz, México. *Anal. Inst. Cien. Mar y Limnol*. UNAM 13 (3): 19 – 28.

Soclo H.H., P.H. Garrigues, M. Ewald. 2000. Origin of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Coastal Marine Sediments: Case Studies in Cotonou (Benin) and Aquitaine (France) Areas. *Mar. Pollut. Bull.* 40(5): 387-396.

UNEP/IOC/IAEA, 1992. *Determination of petroleum hydrocarbons in sediments*. Reference method for marine pollution studies No. 20. United Nations Experts Pollution (UNEP).

Villanueva F. y A.V. Botello. 1992. Metales pesados en la zona costera del Golfo de México y Caribe mexicano: Una revisión. *Rev. Intern. Contam. Ambien.* 8 (1): 47 – 61.

Villanueva F.S. y A.V. Botello 2005. Vigilancia y presencia de metales tóxicos en la laguna el Yucateco, Tabasco, México. P. 407-430. In: A.V. Botello, J. Rendon-von Osten, G. Gold-Bouchot y C. Agraz-Hernández (Eds.) Golfo de México Contaminación e Impacto Ambiental: Diagnóstico y Tendencias, 2da. Edición.

Univ. Autón. De Campeche, Univ. Nal. Autón. De México, Instituto Nacional de Ecología, 696 pp.

Wu Y., J. Zhang, Z. Zhu. 2003. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the sediments of the Yalujiang Estuary, North China. *Mar. Pollut. Bull,* 46: 619-625.

Yunker B.M., W.R. Macdonald, R. Vingarzan, H.R. Mitchell, D. Goyette, S. Sylvestre. 2002. PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. *Organic Geochemistry* 33: 489-515.

PERFILES VERTICALES DE METALES EN SEDIMENTOS DEL RÍO URUGUAY (ARGENTINA)

Leandro Tatone[1,2], Claudio Bilos[1], Carlos Skorupka[1] y Juan Carlos Colombo[1,3]

[1] Laboratorio de Química Ambiental y Biogeoquímica, Facultad de Ciencias Naturales y Museo, Universidad Nacional de La Plata, Av. Calchaqui km 23500, 1888 Florencio Varela, Buenos Aires (Argentina). <laqab@intervar.com.ar> y <clailos@fcnym.unlp.edu.ar>.

[2] Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Av. Rivadavia 1917, CP C1033AA Ciudad de Buenos Aires, Argentina

[3] Comisión de Investigaciones Científicas (CIC), Provincia de Buenos Aires, Calle 10 y 526, 1900 La Plata, Argentina

Resumen: Con el objeto de determinar la deposición histórica de metales en la Laguna Inés (río Uruguay) se colectó un testigo de sedimento de 110 cm en Septiembre de 2011. El testigo fue subdividido cada 5-10 cm y se determinó el contenido de carbono orgánico total (COT), la composición granulométrica y el contenido de metales por espectrometría de absorción atómica. El testigo presentó una textura variable en profundidad con predominancia de limos en los primeros -30 cm (~40 años según tasas de deposición actuales calculadas con trampas de sedimento), una fuerte discontinuidad arenosa entre -30 y -60 cm y predominancia de arcillas, con valvas de *Erodona mactroides* de 6900 ±100 años de antigüedad, debajo de los -60 cm. El COT decrece en profundidad (2,1 a 1,6 %) debido a la degradación de la materia orgánica y es mínimo en el estrato arenoso. Las concentraciones de metales son muy variables y, con excepción del Cu, generalmente inferiores a los valores guías de calidad de sedimentos. Los perfiles de metales en peso seco están fuertemente influenciados por la composición granulométrica, mostrando concentraciones relativamente homogéneas en los sectores superior e inferior de textura fina y una fuerte reducción en el estrato arenoso. Las concentraciones normalizadas por el contenido de finos, arcilla y COT muestran patrones variables según el factor de normalización, indicando que la distribución vertical de metales está controlada por factores texturales y de contenido orgánico más que por los aportes antrópicos. Los únicos metales que muestran diferencias entre superficie y fondo del testigo son el Mn (mayores en superficie) y el Ni (mayores en el fondo).

Palabras clave: Metales, testigo de sedimento, Río Uruguay.

Vertical profiles of metals in sediments of the Uruguay river, Argentina

***Abstract**: In order to determine the historical deposition of metals in the Inés pond (Uruguay River), a 110 cm long sediment core was collected in September 2011. The core was sectioned at 5-10 cm intervals and analyzed for total organic carbon (TOC) contents, grain size composition and metals concentrations by atomic absorption spectrometry. The core exhibits a clear variation of texture with depth with silt dominance in the first -30 cm (~40 years according to current deposition rates), a sandy discontinuity between -30 and -60 cm and clay dominance, with valves of Erodona mactroides of 6900 ± 100 years below -60 cm. TOC decreases in depth (2.1 to 1.6%) reflecting organic matter degradation. The mean trace metals concentrations present a high variability and with the exception of Cu, are generally below sediment quality guidelines. Metal profiles in a dry weight basis are strongly influenced by grain size composition, with uniform concentrations in the upper and lower sections dominated by fine material, and a strong reduction in the sandy intermediate layer. The concentrations normalized by fine, clay and carbon contents show variable patterns according to the normalizing factor, reflecting that vertical distribution of metals is controlled by textural factors and organic content rather than by anthropogenic inputs. The only metals that show differences between surface and bottom of the core are Mn (higher content in surface) and Ni (higher content in bottom).*

Key words: Metals, sediment core, Uruguay River.

INTRODUCCIÓN

Los metales son introducidos en el ambiente como resultado de procesos naturales o como contaminantes liberados por actividades humanas. En los sistemas acuáticos los metales son progresivamente depositados en la superficie de los sedimentos y dependiendo de las condiciones ambientales pueden actuar como reservorios o fuentes de metales a las aguas subyacentes (Förstner y Wittmann, 1983). La composición granulométrica y el carbono orgánico son los factores más importantes que controlan la distribución de metales traza en sedimentos (Zhang *et al*., 2009). Dado que la sedimentación es un proceso continuo testigos de sedimentos han sido rutinariamente utilizados para determinar la deposición histórica de los metales en los ambientes acuáticos (Tuncer *et al*., 2001).

El Río Uruguay, con un largo de 1770 km y un caudal medio de 4600 m^3.seg, transporta ~$11x10^6$ t.$año^{-1}$ de material particulado en suspensión (Degens *et al*., 1991). La planicie de inundación incluye algunas bahías costeras como las ubicadas cerca de Gualeguaychú (Provincia de Entre Ríos), que son humedales someros (<1-3 m) y turbios que actúan como verdaderas trampas de sedimentos finos. En particular, la Laguna Inés incluida en

el Área natural protegida "Isla Banco de la Inés" <*http://islaines.blogspot.com.ar*>, es un ambiente semi-cerrado conectado al Río Uruguay sólo por dos arroyos (**Fig. 1**).

El objetivo de este trabajo es estudiar la distribución vertical de metales en sedimentos de este ambiente alejado de grandes centros urbanos.

MATERIALES Y MÉTODOS

La Laguna Inés (33° 04.719' S, 58° 17.355' W) está situada en Gualeguaychú, Provincia de Entre Ríos (Argentina). El área de la laguna es de ~800 ha y está conectada con el Río Uruguay hacia el norte por el Arroyo Pereyra y con la Bahía Ñandubaysal hacia el sur mediante un canal costero y una zona de bajos fondos (**Fig. 1**). Se trata de una laguna muy somera (0,4-2,1 m), con gran cantidad de sólidos en suspensión (20-100 mg.L^{-1}), fondos limo-arcillosos y abundante vegetación acuática.

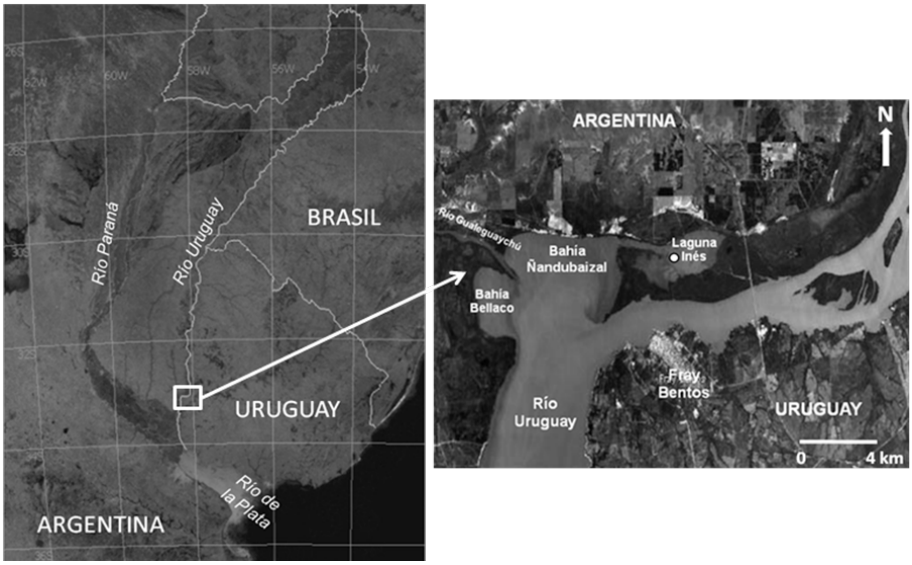


Figura 1. Área de estudio y sitio de muestreo en el Río Uruguay.

El muestreo se realizó en septiembre del 2011 utilizando una embarcación neumática y un cilindro de PVC de 200 x 6 cm de diámetro para colectar el testigo de sedimento de 110 cm de longitud. El testigo fue subdividido cada 5-10 cm y analizado para el contenido de carbono orgánico total (COT; por combustión catalítica a alta temperatura con un analizador elemental *Flash* EA 1112 *Thermo Finnigan*, CE Instruments), la composición granulométrica (tamizado y método de la pipeta; *Folk*, 1980) y el contenido de metales por

espectrometría de absorción atómica (*Thermo Elemental Solaar* M5) previa digestión con *aqua regia* y H_2O_2 (Hseu *et al*., 2002). El sistema de control de calidad incluyó la realización de blancos, duplicados y análisis de material de referencia certificado (CRM 005-050 RTC) obteniéndose una recuperación de 74-98 % para Cr y Zn respectivamente.

La determinación radiocarbónica en valvas de moluscos presentes en el sector inferior del testigo fue realizada en el Laboratorio de Tritio y Radiocarbono (LATYR) de la Universidad Nacional de La Plata (Argentina). Para el análisis estadístico se utilizó el *software XLstat* (Addinsoft SRL, Paris). Para evaluar las diferencias entre el sector superior e inferior del testigo se utilizó el test de *t* de Student y para identificar tendencias en tiempos recientes se empleó análisis de regresión lineal. En todos los casos, el nivel de significancia utilizado fue $p < 0,05$.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se observan texturas variables en profundidad con predominancia de limos en los primeros -30 cm (62-77 %), una fuerte discontinuidad arenosa entre -30 y -60 cm (60-91 %) y predominancia de arcillas debajo de los -60 cm (37-46 %; **Fig. 2A**). Los primeros -30 cm del testigo representarían un período de acumulación de ~40 años de acuerdo a las tasas de sedimentación actuales del área (trampas de sedimento: 0,66 cm.año^{-1}). La discontinuidad arenosa sugiere un régimen de transporte extraordinario como crecidas extremas (p. ej., inundación de 1941). Los estrato inferiores (60-110 cm) caracterizados por la abundancia del bivalvo estuarial *Erodona mactroides*, con una antigüedad de 6900 ± 100 años AP (datación ^{14}C) corresponden a transiciones mixohalinas de la última transgresión marina.

Estos resultados son consistentes con lo reportado para las costas uruguayas de Tabaré y Las Cañas situadas al sur de Gualeguaychú donde muestras de la misma especie arrojaron edades de 4930 ±70 y 4550 ±60 años respectivamente (Martínez y del Río, 2005; Martínez *et al*., 2006). El COT decrece en profundidad (2,1 a 1,6 %) reflejando la degradación de la materia orgánica con mínimos en el estrato arenoso (0,2-0,3 %; **Fig. 2B**).

Las concentraciones medias de metales en el testigo (Fe: 34336 ±9216 > Mn: 866 ±488 > Zn: 73,3 ±21,2 > Cu: 49,4 ±20,7 > Cr: 15,6 ±6,5 > Ni: 12,3 ±4,4 > Pb: 8,4 ±4,8 μg.g^{-1}) presentan una gran variabilidad (27-57%, para Fe y Pb respectivamente) y son generalmente inferiores a los valores guías canadienses de calidad de sedimentos para la protección de la biota acuática (CCME, 2001). Sólo el Cu supera en el 75 % de las muestras, el valor guía de calidad de sedimentos (SQG: 35,7 μg.g^{-1}).

Los perfiles de metales en peso seco están fuertemente influenciados por la composición granulométrica, mostrando concentraciones relativamente homogéneas en los sectores superior e inferior donde predominan los materiales finos y una fuerte reducción en el estrato arenoso intermedio (**Fig. 3**).

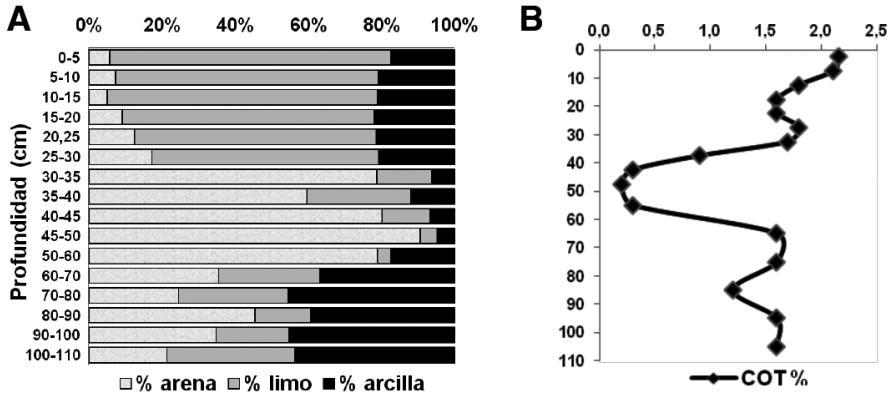


Figura 2.Composición granulométrica (A) y contenido de COT del testigo (B).

Con el objeto de evaluar la relevancia de los aportes antrópicos de metales, en una primera instancia, se compararon las concentraciones en el sector superior (0-30 cm) e inferior (60-110 cm) del testigo excluyendo el estrato arenoso (**Fig. 3**). No se observan diferencias significativas (p <0,05) para la mayoría de los metales, exceptuando el Mn con valores más elevados en superficie, reflejando su preservación/precipitación como óxidos, y el Ni con valores más elevados en profundidad donde predominan las arcillas. Esto sugiere que los aportes de metales han sido relativamente homogéneos en el tiempo con predominancia de fuentes naturales; las concentraciones uniformemente elevadas del Cu, que es el único que supera los valores guía, reflejarían su abundancia natural en la cuenca.

Para compensar la variabilidad relacionada con los cambios texturales y el contenido de COT, y evaluar con más detalle los perfiles las concentraciones de los metales fueron normalizadas por el contenido de finos (limos + arcillas), arcilla y COT. Asimismo, con el objeto de estimar el impacto antrópico se calcularon los *factores de enriquecimiento* (FE= $(Me/X)_{muestra}$ / $(Me/X_{corteza})$ normalizados por el Fe respecto de la corteza superior (Wedepohl, 1995).

Las concentraciones normalizadas muestran patrones variables según el factor de normalización elegido reflejando la heterogeneidad en la composición granulométrica y el contenido de COT a lo largo del perfil. Las concentraciones normalizadas en el estrato intermedio presentan valores artificialmente muy elevados debido a los bajos contenidos de limos, arcillas y de carbono orgánico. Las normalizaciones por arcilla indican concentraciones significativamente más elevadas en la superficie para todos los metales (p <0,05), mientras que las normalizaciones por finos y por COT presentan un patrón opuesto con concentraciones más elevadas en profundidad para la mayoría de ellos (Zn, Cu, Cr y Ni). El único metal que presenta concentraciones normalizadas más elevadas en los primeros -30 cm es el Mn, confirmando la

tendencia observada para las concentraciones totales y el rol dominante de las condiciones redox en la distribución vertical de este metal (disolución en profundidad-difusión-precipitación en superficie; Sundby *et al*., 1981). Los FE calculados son bajos (0,43-3,72 para el Cr y Cu respectivamente) indicando fuentes naturales predominantes, observándose diferencias significativas para Mn (enriquecimiento en superficie) y Ni (enriquecimiento en profundidad).

Con el objeto de identificar tendencias en condiciones recientes de sedimentación se verificó el ajuste lineal entre la concentración de metales y la profundidad analizando los sedimentos de los primeros -30 cm (~ 40 años según datos de trampas). Las concentraciones (en peso seco y normalizadas en porcentaje de arcilla) de Mn, Zn, Cr y Ni muestran una tendencia creciente significativa hacia la superficie (p <0,05), lo que podría interpretarse como un incremento de los aportes en tiempos recientes (**Fig. 3**). Sin embargo, al normalizar las concentraciones por finos y COT las tendencia no se mantiene para el Zn, Cr y Ni, que muestran una distribución más homogénea y sugiere que el perfil está controlado por factores texturales y de contenido orgánico más que por los aportes antrópicos. Sólo el Mn continúa con la tendencia creciente corroborando la relevancia de los procesos diagenéticos como control de este metal.

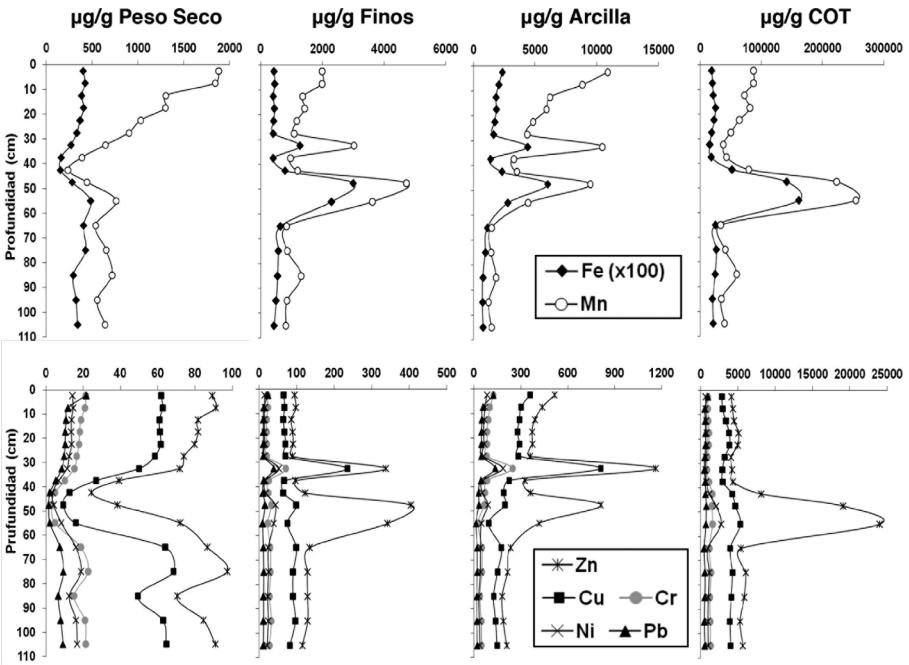


Figura 3. Perfiles verticales de la concentración de metales (µg.kg^{-1}) en los sedimentos, expresados como peso seco y normalizados por finos, arcillas y carbono orgánico.

CONCLUSIONES

Las concentraciones medias de metales en el testigo presentan una gran variabilidad y, con excepción del Cu, son generalmente inferiores a los valores guías de calidad de sedimentos. Los perfiles de metales en peso seco están fuertemente influenciados por la composición granulométrica mostrando concentraciones relativamente homogéneas en los sectores superior e inferior donde predominan los materiales finos y una fuerte reducción en el estrato arenoso intermedio.

La distribución vertical de metales en sedimentos de sitios con poco impacto antrópico es controlada por factores texturales (Fe, Zn, Cu, Cr, Ni y Pb) y por procesos diagenéticos relacionados con la degradación de la materia orgánica y los gradientes redox generados (Mn). En ausencia de aportes antrópicos significativos las normalizaciones aplicadas para compensar la variabilidad relacionada con los cambios texturales y el contenido de COT deben ser interpretadas con cautela, debido a que pueden generarse artificialmente patrones contrastantes según el factor de normalización elegido.

REFERENCIAS

CCME, 2001. Canadian sediment quality guidelines for the protection of aquatic life: Summary tables. In: *Canadian environmental quality guidelines*, 1999, Canadian Council of Ministers of the Environments, Winnipeg.

Degens E.T., S. Kempe, J.E. Richey (eds.), 1991. Biogeochemistry of Major World Rivers. John Wiley, Chichester, 1991. 356 pp. (ISBN 0-471-92676-0)

Folk, R.L., 1980. Petrology of Sedimentary Rocks. Hemphill Publishing Company, Austin, TX.

Förstner, U., Wittmann, G.T.W., 1983. Metal Pollution in the Aquatic Environment. Springer-Verlag, Berlín.

Hseu Z.Y., Chen Z.S., Tsui C.C., Tsai C.C., Tsaui C.C., Cheng S.F., Liu C.L., Lin H.T., 2002. Digestion methods for total heavy metals in sediments and soils. *Water, Air, and Soil Pollution* 141: 189-205.

Martínez, S., del Río, C. 2005. Las Ingresiones marinas del Neógeno en el sur de Entre Ríos (Argentina) y Litoral Oeste de Uruguay y su contenido malacológico. INSUGEO Miscelánea 14: 13-26.

Martínez, S.P., Rojas, A., Ubilla, M., Verde, M., Perea, D., Piñeiro, G., 2006. Molluscan assemblages from the marine Holocene of Uruguay: composition, geochronology, and palaeoenvironmental signals. *Ameghiniana* 43: 385–397.

Sundby, B., Silverberg, N., Chesselet, R., 1981. Pathways of manganese in an open estuarine system. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 45: 293-307.

Tuncer, G., Tuncel, G., Balkas, T.I., 2001. Evolution of Metal Pollution in the Golden Horn (Turkey) Sediments Between 1912 and 1987. Marine Pollution Bulletin 42: 350-360.

Wedepohl KH, 1995. The composition of the continental crust. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59: 1217-1232.

Zhang, W.G., Feng, H., Chang, J.N., Qu, J.G., Xie, H.X., Yu, L.Z., 2009. Heavy metal contamination in surface sediments of Yangtze River intertidal zone: an assessment from different indexes. *Environmental Pollution* 157: 1533-1543.

Sección 2

GEOQUÍMICA DE ECOSISTEMAS ACUÁTICOS

ANÁLISIS INTER-ESTACIONAL DE LA HIDROQUÍMICA E HIDROLOGÍA DEL RÍO PILCOMAYO (ARGENTINA)

María Victoria Casares[1], Laura de Cabo[1], Rafael Seoane[2,3] y Oscar Natale[3]

[1] *Museo Argentino de Ciencias Naturales Bernardino Rivadavia, Avenida Ángel Gallardo 470, C1405DJR Buenos Aires, Argentina. <mvc251@hotmail.com>, <ldecabo@macn.gov.ar>*

[2] *Facultad de Ingeniería, Universidad de Buenos Aires, Avenida Las Heras 2214, C1127AAR Buenos Aires, Argentina. <rseoane@ina.com.ar>*

[3] *Instituto Nacional del Agua, Autopista Ezeiza-Cañuelas, Tramo Jorge Newbery km 1,62 (1802), Ezeiza, C1004AA1 Buenos Aires, Argentina*

Resumen: El río Pilcomayo, cuya cuenca es compartida por tres países sudamericanos, Argentina, Bolivia y Paraguay, presenta aguas con características extremas en la composición de los iones mayoritarios y una extrema variabilidad inter-anual e inter-estacional en el caudal; transporta gran cantidad de sólidos en suspensión y en su cuenca alta es receptor de efluentes producidos por la actividad minera. En la presente contribución, a partir de los datos de caudal diario (1961-2008) y análisis de calidad de agua (2003-2011) del río en Misión La Paz, Argentina (cuenca baja) se realizó un análisis hidrológico e inter-estacional de los principales parámetros físico-químicos, incluyendo fracción total, particulada y disuelta de cobre, cinc, cadmio y plata. El análisis de tendencias en el caudal medio anual se realizó por aplicación de la prueba de Mann-Kendall. El análisis de diferencias estacionales en los valores medios de los parámetros físico-químicos se realizó por la técnica del *bootstrapping* y posterior cálculo de estadístico *dm*. La especiación de los metales en dos fechas con caudales extremos se obtuvo por aplicación del Modelo del Ligando Biótico en modo especiación. En la serie de tiempo estudiada el Río Pilcomayo mostró una tendencia significativa de incremento en el caudal medio anual originado en un aumento del caudal medio de la estación húmeda. Los iones mayoritarios, a excepción del potasio, el pH y la alcalinidad, mostraron concentraciones superiores durante la estación seca. Los sólidos totales en suspensión mostraron el patrón opuesto. El mecanismo determinante del contenido iónico en la cuenca baja del río Pilcomayo sería la evaporación-cristalización. Los sólidos en suspensión serían los principales transportadores de metales, siendo el cinc el más abundante. En casi todos los muestreos, los niveles totales de cobre, cinc, cadmio y plata superaron los Niveles Guía para la Protección de la Biota Acuática propuestos por la Ley 24.051 Argentina. Sin embargo, la concentración de los metales disueltos que representa la fracción más biodisponible, constituye una proporción muy baja del total (0,5-10 %).

Palabras clave: Caudal, metales, estación seca, estación húmeda.

Inter-seasonal analysis of Pilcomayo River hidro-chemistry and hidrology

***Abstract**: Pilcomayo River catchment area is shared between three South american countries, Argentina, Bolivia, and Paraguay. Its waters characterize by its high major ions concentrations, extreme interannual and interseasonal water discharge variability, very high load of total suspended solids and in its upper basin, toxic waste spills from mine tailings are deliberately realeased into the river without any previous treatment. In the present contribution, using daily water discharge data (from 1961 to 2008) and water quality sampling analysis data (from 2003 to 2011) from Misión La Paz, Argentina (lower basin) an hydrological and interseasonal analysis of the main water physico-chemical parameters including total, particulate and dissolved fractions of the metals copper, zinc, cadmium and silver, was performed. Trend analysis in mean annual water discharge was performed by application of the Mann-Kendall test. To determine the existance of an interseasonal variation in the main water quality parameters values, the bootstrapping technique was applied and statistics dm was used to compare differences between the means. The Biotic Ligand Model was applied in the speciation mode to obtain an estimation of heavy metals speciation in two selected dates with extreme water discharge values. Within the time period studied, Pilcomayo River mean annual water discharge showed a significant increasing trend caused by an increment of the wet seasons mean water discharge. With the exception of potassium, pH and alcalinity, major ions showed higher concentrations during the dry season. Total suspended solids showed the opposite pattern. The main mechanism which determines Pilcomayo river water major ions composition in Misión La Paz is evaporation-crystallization during both seasons. Suspended solids are the main carriers of heavy metals in the river. Zinc was the most abundant. In almost all water quality sampling analysis data, total levels of copper, zinc, cadmium and silver exceeded Water Quality Criteria indicated for each metal in the Argentine Law. Nevertheless, the dissolved metal concentration, which is the most bioavailable fraction, represents a very low percentage of the total concentration (0.5-10 %).*

Key words: water discharge, major ions, metals, dry season, wet season.

INTRODUCCIÓN

El concepto que un río es función del paisaje por donde fluye ya fue señalado desde hace tiempo por Margaleff (1960) y Hynes (1975). Los ríos reflejan las interacciones de muchos factores bióticos y abióticos, siendo el clima y la geología las variables forzantes que determinan los patrones de drenaje (Ward, 1994). En ambientes poco perturbados estas variables definen por sí mismas la estructura y la dinámica física, química y biológica de un río. El caudal es un determinante de la estructura de la comunidad en estos ambientes, ya que se relaciona con la morfología del canal, los sedimentos,

el transporte de materia orgánica y nutrientes, y la permanencia del hábitat entre otros (Ward, 1994). Asimismo, las características físicas y la cantidad y calidad de los constituyentes químicos mayoritarios de sus aguas están condicionadas por procesos como la meteorización, el aporte atmosférico, lavado de suelos, aporte de las aguas subterráneas, entre otros. Sin embargo, la mayoría de los ríos del mundo han sido modificados por la acción directa e indirecta del hombre. Los disturbios originados operan sobre los ambientes lóticos con distintas frecuencias e intensidades, lo cual condicionará el efecto sobre las comunidades bióticas.

Las diferentes condiciones del régimen hidrológico que se expresan en el caudal están asociadas a importantes variaciones en los principales parámetros físico-químicos de un río. Estos parámetros, a su vez, tienen una gran influencia en el funcionamiento de los ecosistemas y en la biodisponibilidad y toxicidad de distintos contaminantes, entre ellos los metales (Smolders *et al*., 2004).

El río Pilcomayo, típico río de tierras áridas, presenta características extremas en la composición de los iones mayoritarios y una extrema variabilidad inter-anual e inter-estacional en el caudal. Asimismo, transporta gran cantidad de sólidos disueltos y en suspensión y en su cuenca alta es receptor de efluentes producidos durante la extracción y procesamiento de diversos minerales (Medina Hoyos y Smolders, 2005).

Dadas las características particulares del río Pilcomayo el objetivo de la presente contribución fue realizar un análisis interestacional de la hidrología y de los principales parámetros físicoquímicos en aguas del río Pilcomayo, incluyendo fracción total, particulada y disuelta de los metales cobre, cinc, cadmio y plata. Asimismo se evaluó el posible efecto de las distintas variables físico-químicas sobre la biodisponibilidad y toxicidad de los metales estudiados.

MATERIALES Y MÉTODOS

Área de estudio

Las nacientes del Río Pilcomayo se encuentran localizadas en Bolivia a lo largo del flanco Este de los Andes Centrales a 5.000 m.s.n.m. Fluye con dirección sudeste unos 670 km hasta alcanzar la llanura chaqueña en la frontera entre Bolivia y Argentina (aproximadamente a 400 m.s.n.m.). Antes de su desembocadura en el río Paraguay recorre unos 1700 km formando la frontera entre Argentina y Paraguay (**Fig. 1**). En este tramo se convierte en un río de llanura. La longitud total del río Pilcomayo es de 2.426 km y la cuenca cubre un área de aproximadamente 288.360 km^2 <*www.pilcomayo.net/web*>.

Figura 1. Mapa de la cuenca del Río Pilcomayo con la ubicación del sitio de muestreo (Misión La Paz, Argentina).

La Cuenca del Río Pilcomayo se extiende sobre tres países de Sudamérica: Argentina, Bolivia y Paraguay. La distribución espacial es Cuenca alta, media y baja de Noroeste a Sudeste. Un 44% del área total de la cuenca se encuentra en Paraguay, el 31% en Bolivia y el 25% en Argentina. Se estima que la población total dentro del área de estudio es de aproximadamente 1,5 millones de habitantes <*http://www.pilcomayo.net/web*>.

En los ríos la sedimentación ó deposición y acumulación de los materiales procedentes de la erosión se produce por cambios en el caudal, en el tirante de agua, en la sección ó por una reducción en la pendiente y consiguiente reducción en la velocidad de la corriente. En el caso del llamado "Pilcomayo inferior", parece hidrológicamente desconectado de la cuenca superior. En ese curso llano (el Chaco de Paraguay y Argentina) el río divaga, es decir, no desemboca directamente en el río Paraguay. Esto ocurre por la sedimentación o atarquinamiento, que se ha acelerado durante el siglo XX.

Cerca de sus nacientes el Río Pilcomayo escurre a través del Cerro Rico de Potosí, montaña formada por depósitos de plata, cinc, plomo y estaño muy importantes. La explotación minera de estos depósitos comenzó en 1545, con una explotación muy importante de plata. Las minas situadas en el distrito de El Porco, a 30 km de Potosí, constituyeron los mayores productores de plata en el siglo XVI. Actualmente, este distrito minero es el mayor productor de cinc de Bolivia (Hudson-Edwards *et al*., 2001).

Desde 1985 se evidenció que el río estaba siendo progresivamente contaminado por las coladas mineras provenientes del distrito minero cercano a Potosí. Estas coladas, consistentes en residuos de la actividad minera, son volcadas en los sistemas ribereños en forma accidental o deliberada. En el año 1996 se produjo un accidente en la mina El Porco que contaminó el río Pilaya y parte del río Pilcomayo, produciendo una importante mortandad de peces. Una fuente de contaminación muy importante en la actualidad proviene de los ingenios donde el metal es procesado. Sus efluentes son volcados en el río sin ningún tipo de tratamiento previo y desde la introducción del método de procesado de trituración-molienda y flotación de los minerales la contaminación crónica del Río Pilcomayo ha crecido constantemente (Smolders *et al*., 2003). De acuerdo a lo reportado por Medina Hoyos y Smolders (2005) las partículas de los desechos mineros están dentro de las condiciones de régimen erosivo y, por supuesto, también de transporte en la cuenca alta y media. Asimismo, se observa que en la cuenca baja las mismas partículas tienen las condiciones de régimen de sedimentación y deposición debido a la escasa pendiente del tramo y consecuente disminución de la velocidad de flujo.

Caracterización hidrológica

A partir de datos de caudal diario, proporcionados por la Subsecretaría de Recursos Hídricos de la Nación (SSRH) y disponible desde el año 1961 al año 2008, se confeccionó el hidrograma del río Pilcomayo. Asimismo, para analizar tendencias en los caudales medios anuales y en los caudales medios de cada estación en el período mencionado, se aplicó la prueba no paramétrica de Mann-Kendall (MK) según la versión descrita por Helsel y Hirsch (1992). Un valor positivo del estadístico *Z* indica una tendencia en alza, mientras que un valor negativo indica una tendencia en baja en la serie de tiempo analizada. Las tendencias estadísticamente significativas son informadas con un nivel de significancia del 3 %. El estadístico *Z* es usado como una medida de magnitud de la tendencia o de su significancia; sin embargo, no constituye una cuantificación directa de magnitud de la tendencia (Pellicciotti *et al*., 2007).

Análisis inter-estacional de los principales parámetros físico-químicos del río Pilcomayo

La Comisión Trinacional para el desarrollo de la cuenca del Río Pilcomayo (CTN) conjuntamente con la SSRH llevan adelante un programa de monitoreo de calidad de agua del río Pilcomayo en Misión La Paz, (Provincia de Salta, 22° 22' 45" S – 62° 31' 08" O; 254 m s.n.m.) (**Fig. 1**).

Para determinar la influencia del caudal en la concentración de los cationes y aniones mayoritarios en los sólidos disueltos y totales, y en la concentración de metales totales y disueltos, se utilizaron los datos obtenidos en Misión La Paz (disponibles del año 2003 al 2011 provistos por la CTN). Todas

las determinaciones en el agua se realizaron de acuerdo a *APHA*, *AWWA*, *WPCF* (1992). Para el presente trabajo se han seleccionado sólo aquellas variables que tienen un efecto directo sobre la biodisponibilidad y toxicidad de los metales para la biota: Temperatura (T°), pH, calcio (Ca), magnesio (Mg), cloruros (Cl), potasio (K), sodio (Na), sulfatos (SO_4), alcalinidad (Alc), carbono orgánico disuelto (COD), sólidos totales en suspensión (STS) y sólidos disueltos totales (STD). También se utilizaron datos de concentración total (Me T.) y disuelta (Me D.) de cobre, cinc, plata y cadmio. El metal particulado (Me P.) se determinó de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$MP = ([MT] - [MD]) / STS$$

Aquellas fechas en las cuales la concentración del metal fue menor al límite de detección se consideraron no detectables.

Los datos de las variables físico químicas se clasificaron en dos grupos, correspondientes a la estación seca (Mayo – Octubre) y los correspondientes a la estación húmeda (Noviembre – Abril).

El estadístico *dm* (Newey y West, 1987; Newey y McFadden, 1994) fue calculado con el objeto de determinar diferencias significativas entre los valores medios de cada variable para cada estación. Este estadístico está definido como la diferencia entre las medias *X e Y* de las series estandarizadas. Debido al número limitado de datos disponibles para cada estación los desvíos estándar de los errores (*ESx* y *ESy*), fueron estimados aplicando la técnica *Bootstrap* (Efron y Tibshirani, 1993).

El estadístico *dm* se define de la siguiente forma:

$$dm = \frac{\bar{x} - \bar{y}}{\sqrt{ES_x^{\,2} + ES_y^{\,2}}}$$

donde valores de $|dm|$ mayores a 2 son una indicación de que las medias difieren entre sí.

La concentración total de los metales analizados en el río se comparó con los valores del Nivel Guía para la Protección de la Biota Acuática (NGPBA) para cada metal en agua dulce indicados en la Ley Nacional 24.051 de Residuos Peligrosos.

Por último, se seleccionaron dos fechas de muestreo con valores extremos de las variables físicoquímicas estudiadas y se aplicó el BLM <*www.hydroqual.com/wr_blm.html*> en modo especiación a las concentraciones disueltas de los cuatro metales estudiados para obtener una estimación de la especiación de estos metales en tales condiciones extremas.

Caracterización hidrológica

El hidrograma del Río Pilcomayo puede observarse en la **Fig. 2**. El caudal comienza a incrementarse a partir del mes de Noviembre, llega a su máximo en Febrero y disminuye gradualmente alcanzando valores mínimos en el mes de Septiembre. El caudal medio anual en Misión La Paz determinado a partir de datos de los últimos 47 años es 212,1 $m^3.s^{-1}$, con un valor máximo de 508,7 $m^3.s^{-1}$ y un mínimo de 77,7 $m^3.s^{-1}$. El valor máximo de caudal para el río en este punto fue registrado en el mes de Marzo del año 1984, cuando el caudal triplicó su valor medio alcanzando 1908 $m^3.s^{-1}$. El valor mínimo de caudal registrado fue de 7,5 $m^3.s^{-1}$ en el mes de Septiembre del año 1966 (**Fig. 2**).

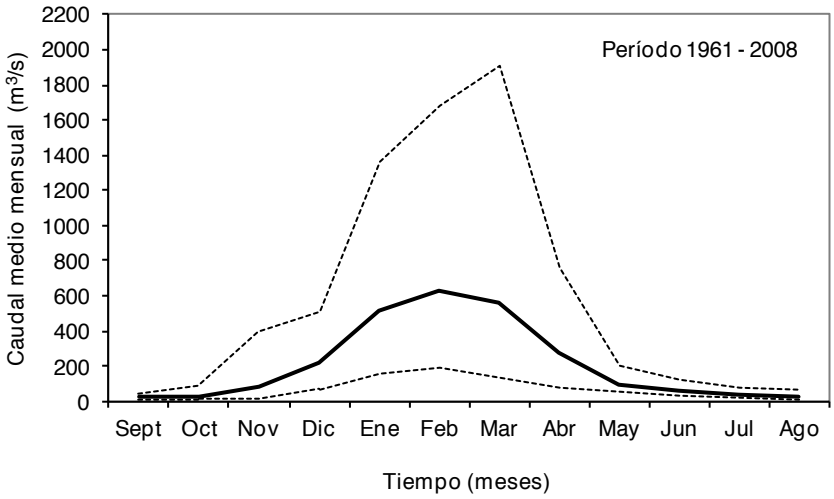


Figura 2. Hidrograma del Río Pilcomayo en Misión La Paz (Argentina) para el período 1961-2008. La línea remarcada representa el caudal medio del río para cada mes del año. Las líneas discontinuas representan los caudales máximos (la superior), y los caudales mínimos (la inferior).

En la **Fig. 3** puede observarse una aparente tendencia de aumento en el caudal medio anual en la serie de tiempo estudiada. De acuerdo con el valor del estadístico *Z* de la prueba de Mann-Kendall aplicada a los valores del caudal medio anual (**Tabla 1**) la tendencia positiva fue significativa (p=0,036).

La evolución del caudal medio para la estación húmeda y la estación seca en la serie de tiempo estudiada se muestra en la **Fig. 4**. Durante la estación seca el caudal parece no haber variado considerablemente en el período estudiado; en cambio, en la estación húmeda registró un incremento. De acuerdo

con el valor del estadístico *Z* de la prueba de Mann-Kendall aplicada al caudal medio de cada estación el caudal medio de la estación húmeda presentó un incremento significativo para la serie estudiada (p=0,035; **Tabla 1**). El caudal en la estación seca, por su parte, se mantuvo sin variaciones significativas en el periodo estudiado (p=0,32).

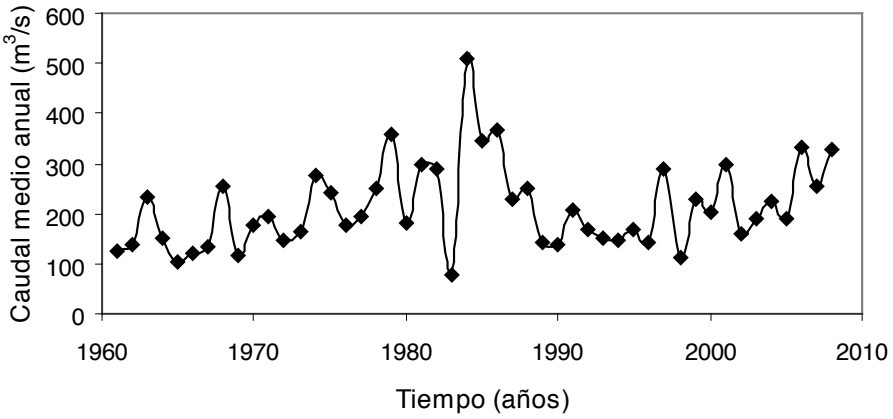


Figura 3. Evolución del caudal medio anual del Río Pilcomayo en Misión La Paz en la serie de tiempo estudiada (1961-2008).

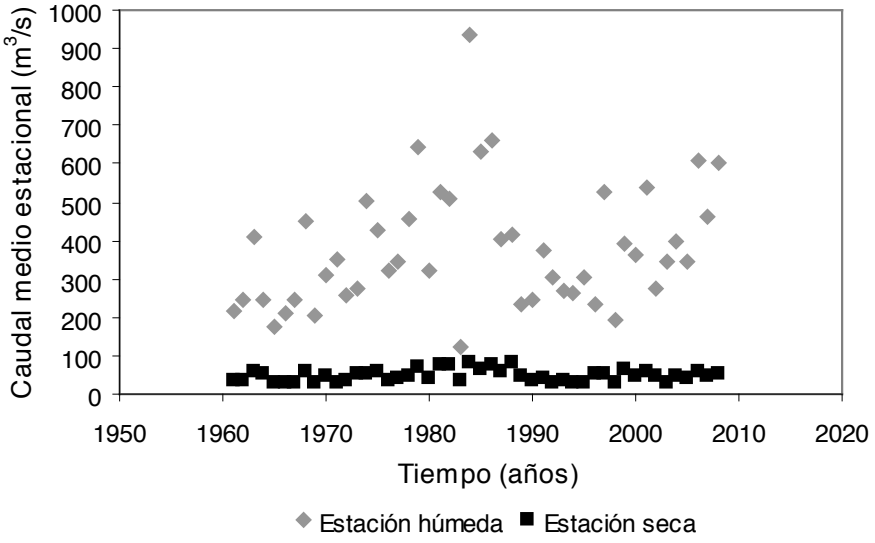


Figura 4. Evolución del caudal medio del Río Pilcomayo en Misión La Paz en la estación húmeda (♦) y en la estación seca (■) para el periodo estudiado (1961-2008).

Tabla 1. Valores del estadístico *Z* de la prueba de Mann-Kendall con sus respectivas probabilidades de significancia en porcentaje *(p %)* aplicada a los valores del caudal medio anual y caudales medios de la estación húmeda y la estación seca para el periodo 1961-2008 en el Río Pilcomayo.

Caudales	*Z*	*p (%)*
Caudal medio anual	2,09	3,67
Caudal medio estación seca	0,99	32,39
Caudal medio estación húmeda	2,11	3,51

Análisis interestacional de los principales parámetros físicoquímicos del Río Pilcomayo

Los valores de las medias, medianas, desvíos estándar (DS), máximos (Max) y mínimos (Min) de los parámetros físicoquímicos seleccionados se muestran en las **Tablas 2** y **3**.

En la **Tabla 2** puede observarse que el anión con mayor concentración en las estaciones húmeda y seca fue el sulfato y el catión que estuvo presente en mayor concentración fue el Na en la estación seca y el Ca en la húmeda. En la estación seca, siguiendo en abundancia a los sulfatos, se encontraron los cloruros. Tanto en la estación húmeda como en la estación seca el ion con menor concentración fue el potasio. La concentración de sólidos disueltos totales se duplicó durante la estación seca, reflejando las variaciones de los iones mayoritarios. Los sólidos totales en suspensión aumentaron ocho veces durante la estación húmeda.

De acuerdo con los valores del *dm* en la **Tabla 2**, puede observarse que el caudal, temperatura, Ca, Mg, dureza, sulfatos, cloruros, Na y los sólidos totales disueltos y en suspensión presentaron variación interestacional siendo el caudal, la temperatura y los sólidos totales en suspensión superiores durante la estación húmeda. Las variables físicoquímicas restantes (calcio, magnesio, dureza, sulfatos, cloruros y Na) mostraron mayores concentraciones durante la estación seca. La alcalinidad, pH y K, por su parte, no mostraron variación entre estaciones (valores de *dm* menores a $|2|$). En cuanto al COD no fue posible determinar diferencias significativas en el valor medio entre estaciones debido al reducido número de datos disponibles.

Aún cuando los valores del estadístico *dm* son mayores a $|2|$ para todas estas variables el valor mismo indica la magnitud de la diferencia entre los valores medios. Por tanto, puede observarse que las variables que presentaron un mayor cambio interestacional fueron los sólidos disueltos totales, el Na, los sulfatos, los cloruros y, en menor medida, el Ca.

Tabla 2. Estadísticos descritivos para cada estación y valores del estadístico *dm* (valores medios entre estaciones) para el Río Pilcomayo en Misión La Paz (Argentina).

		Q	pH	T	STS	STD	Ca	Mg	Dureza	SO_4	Alc	Cl	Na	K	COD
		m^3/s	UpH	° C	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L $CaCO_3$	mg/L	mg/L $CaCO_3$	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
Estación seca	*n*	17	18	14	17	15	18	16	16	15	16	15	18	18	6
	Media	52,02	7,94	17,7	1419,65	844,92	79,48	36,17	349,71	275,50	126,83	168,18	126,86	6,71	5,27
	Mediana	37	7,91	16,9	1147	847	79	37,75	332,51	278	121,5	187,5	120,5	6,55	5,06
	Max	161,2	8,4	25,8	8181	1114	150,2	52	529,39	399,7	210	243	207	12	10,8
	Min	6,45	7,31	11,8	92	517	44	9,4	148,55	149,5	91	45	70	3,2	2,2
	DS	39,51	0,23	4,14	1905,16	197,91	26,57	10,93	84,71	75,01	27,24	60,26	38,74	2,15	3,09
Estación húmeda	*n*	14	15	10	15	15	15	12	10	13	13	13	15	15	2
	Media	234,46	7,72	24,41	16676,33	642,46	52,25	22,23	189,99	159,02	106,20	57,72	50,28	5,83	5,9
	Mediana	182,08	7,65	25,8	12499,5	468	44	17,85	184,62	135	100	32	38,79	5,1	5,9
	Max	712,77	8,33	28,2	53960	2725	91	49	370,40	376	182	268	131	9,9	7,8
	Min	6,65	7,27	17,6	240	170	19	3,4	88,90	59	57,6	6,07	18	3,2	4
	DS	194,76	0,29	4,06	16396,26	628,93	21,93	14,59	82,03	91,17	31,01	69,21	30,26	2,31	2,68
dm		-3,8	1,88	-4,36	-2,49	4,07	3,09	4,38	-5,03	4,53	1,41	4,04	5,79	1,07	-

Tabla 3. Estadísticos descritivos para cada estación y valores del estadístico *dm* (diferencia de valores medios entre estaciones) en Misión La Paz (Argentina).

		Cu T.	Cu P.	Cu D.	Zn T.	Zn P.	Zn D.	Cd T.	Cd P.	Cd D.	Ag T.	Ag P.	Ag D.
		mg/L	µg/kg	mg/L	mg/L	µg/kg	mg/L	mg/L	µg/kg	mg/L	mg/L	µg/kg	mg/L
Estación seca	*n*	17	16	18	15	12	15	17	11	14	16	11	16
	Media	0,03	51,66	0,002	0,18272	310,38	0,005	0,001	1,47	0,00008	0,002	2,52	0,0008
	Mediana	0,02	27,75	0,002	0,116	124,60	0,003	0,001	0,72	0,0001	0,001	1,12	0,00007
	Max	0,18	232,75	0,006	0,968	1168,47	0,03	0,007	5,17	0,0002	0,01	12,35	0,006
	Min	0,007	10,24	0,0002	0,039	27,45	0,001	0,0001	0,07	0,00005	0,0001	0,54	0,00005
	DS	0,04	64,75	0,002	0,23	350,70	0,007	0,001	1,51	0,00003	0,003	3,42	0,002
Estación húmeda	*n*	14	11	15	13	11	15	15	13	14	15	12	14
	Media	0,16	22,97	0,002	0,78	107,12	0,019	0,004	0,92	0,00009	0,003	0,78	0,0004
	Mediana	0,12	19,21	0,001	0,65	82,66	0,004	0,002	0,41	0,0001	0,001	0,13	0,00009
	Max	0,45	53,78	0,01	2,10	367,94	0,09	0,02	3,95	0,0003	0,01	3,95	0,003
	Min	0,02	2,72	0,0009	0,09	6,87	0,001	0,0001	0,03	0,00005	0,00008	0,02	0,00005
	DS	0,13	18,59	0,002	0,63	105,15	0,02	0,005	1,29	0,00006	0,003	1,30	0,001
dm		3,55	-1,78	0,12	3,46	2,86	1,21	2,56	2,20	0,68	0,86	1,35	-0,70

De los cuatro metales estudiados la fracción total, la particulada y la disuelta indican que el cinc fue el más abundante en el río (en concordancia con su mayor explotación en la actualidad en la cuenca alta del Río Pilcomayo), seguido por el cobre (**Tabla 3**). La fracción particulada de los cuatro metales fue notoriamente superior a la disuelta, constituyendo esta ultima un porcentaje entre 0,2-10 % de la concentración total. De acuerdo con los valores del *dm*, el cobre, el cinc y el cadmio presentaron una variación inter-estacional en la concentración total, siendo ésta superior en la estación húmeda. Por otra parte, la diferencia interestacional en la fracción particulada fue importante únicamente para el Cd y el Zn, siendo superior durante la estación seca. La fracción disuelta de los cuatro metales no varió apreciablemente entre estaciones (valores del $dm < |2|$).

En el caso de la plata la concentración total, y sobre todo, la concentración disuelta en el río fue no detectable en un gran porcentaje de las fechas de muestreo en ambas estaciones.

La **Fig. 5** muestra los diagramas de Gibbs en los que se graficaron los sólidos totales disueltos como medida de la salinidad en función de los cationes (calcio y sodio; **Fig. 5.A**) y de los aniones principales (bicarbonato y cloruros, **Fig. 5.B**).

En la **Fig. 5** se observa la química del Río Pilcomayo en ambas estaciones y su comparación con otros ríos del mundo (datos obtenidos de Gaillardet *et al*., 1999).

La composición química del Río Pilcomayo correspondiente a la estación húmeda reveló que la concentración de sólidos totales disueltos es algo inferior respecto de la estación seca. Sin embargo, en ambas estaciones el valor de esta variable es medio a alto respecto de otros ríos del mundo. En la estación húmeda la contribución del calcio y el sodio en la química del agua del Río Pilcomayo sería similar; en cambio, en la estación seca la contribución del sodio sería mayor; por tanto, las aguas tienden a ser sódicas en dicha estación (**Fig. 5.A**). En cuanto a la contribución de los aniones principales (**Fig. 5.B**) en la estación húmeda las aguas son de tipo bicarbonatadas; en la estación seca, en cambio, predominan los cloruros.

En casi todas las fechas de muestreo la concentración total de cobre, zinc, cadmio y plata superaron el NGPBA indicado por la Ley 24.051.

Para estimar la especiación de los cuatro metales en condiciones extremas de caudal se seleccionó el muestreo de Septiembre del 2009 y el de Marzo del 2004. Ambas fechas se caracterizaron por sus caudales extremos (19,3 y 712,8 $m^3.s^{-1}$, respectivamente).

Según la especiación predicha por el modelo BLM para las condiciones imperantes en el mes de Septiembre del 2009 (**Fig. 6.A**) el cobre y el zinc se encontraron asociados principalmente a materia orgánica (99,4 %), el cadmio se encontró en su forma iónica libre (34,5 %), asociado a materia orgánica (43,4 %) y en menor proporción como $CdSO_4$ (11,3 %) y como

CdCl (10,5 %). La plata, por su parte, se encontró en un 97,4 % como AgHS y en un 2,9 % como $Ag(HS)_2$. En el mes de Marzo del 2004 (**Fig. 6.B**) el cobre también se halló casi por completo asociado a la materia orgánica (98,4 %). El cadmio, por su parte, se encontró en un 59,3 % como su forma iónica libre, en un 21,4 % asociado a materia orgánica, en un 11,7 % y como $CdSO_4$ y como CdCl en un 7,4 %. La plata se encontró por completo formando AgHS (99,7 %) y, por último, el cinc se encontró principalmente asociado a materia orgánica (41,7 %) y formando ZnS en un 34,0 %.

DISCUSIÓN

El Río Pilcomayo nace y fluye a través de un territorio árido y semiárido en casi toda su extensión para entrar, hacia el final de su recorrido, en una zona subtropical donde su cauce principal se divide formando esteros. Sin embargo, los ríos de tierras áridas son muy variables en su forma, por lo que se hace difícil generalizar respecto a sus características (Powell, 2009); el Río Pilcomayo en Misión La Paz podría describirse no como un río efímero (como comúnmente se denominó a los ríos de tierras áridas) ya que su caudal en ningún momento desaparece, sino como un río que experimenta una reducción marcada en su caudal durante la estación seca. En esta estación el caudal estaría alimentado por el agua subterránea, fundamentalmente, y por las lluvias en menor medida <*http://homepages.abdn.ac.uk/c.p.north/pages/DrylandRivers/myths/myths1.php*>. Esta alimentación subterránea explicaría los valores de caudal relativamente constantes durante la estación seca.

El análisis estadístico de la presencia de tendencias mostró que el Pilcomayo estaría experimentando un aumento en el caudal medio anual originado posiblemente por un aumento en el caudal durante la estación húmeda. Este aumento sólo podría ser explicado por un aumento de las precipitaciones. Ronchail (1995) reportó una variación pluridecenal en las precipitaciones en toda Bolivia, siendo los años 1950-1960 más secos y los años 1970-1980 más húmedos. Por otra parte también se conoce que durante las fase negativa del *ENSO* (*El Niño-Southern Oscillation*) esta región experimenta un comportamiento opuesto al del Sudeste de Brasil y Nordeste argentino; es decir, como el Norte Sudamericano padece sequía y luego son seguidos por periodos de elevadas precipitaciones. Es más, el máximo valor de caudal medio anual se registró en el año 1984 (siguiendo la fase negativa del ENSO registrada durante el año 1983). Sin embargo, sería importante realizar un estudio más exhaustivo de las precipitaciones registradas en la alta cuenca para determinar si efectivamente se ha producido un aumento en las últimas décadas.

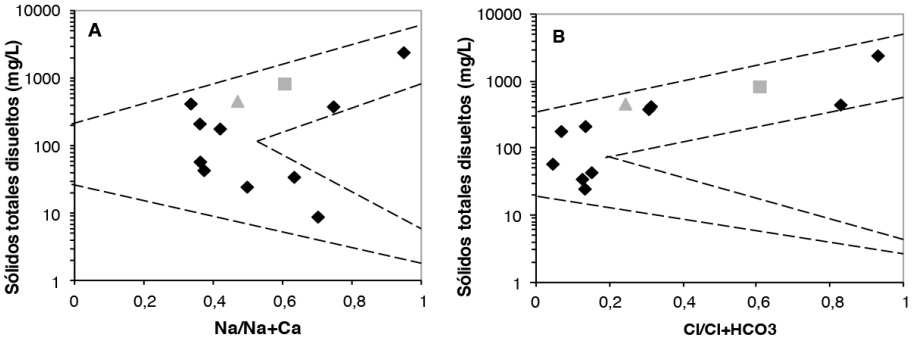


Figura 5. Ubicación de la química del Río Pilcomayo en la estación húmeda (▲) y en la estación seca (■) en diagramas de Gibbs y comparación con otros ríos del mundo (♦). Diagrama A: Sólidos totales disueltos en función de los cationes principales y diagrama B, en función de los aniones principales (Gibbs, 1970; Gaillardet *et al*., 1999).

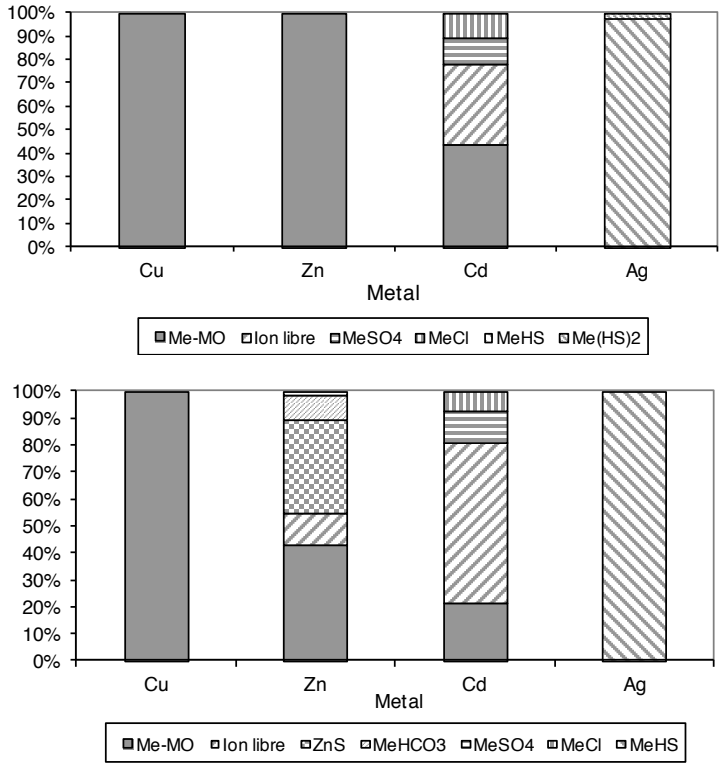


Figura 6. Especiación predicha por el BLM para el cobre, cinc, cadmio y plata disueltos en agua del Río Pilcomayo en los muestreos de (A) Septiembre 2009 y (B) Marzo 2004.

El río Pilcomayo se caracteriza por un caudal anual relativamente bajo; sin embargo, es uno de los ríos con mayor concentración de iones principales y sólidos transportados. Comparado con sesenta de los ríos más grandes del mundo (Gaillardet *et al*., 1999) el Río Pilcomayo se posiciona en segundo lugar en cuanto a la concentración de sólidos totales en suspensión (7572,6 $mg.L^{-1}$), siguiendo al río Huanghe (República Popular China) que transporta 26.900 $mg.L^{-1}$. Asimismo, el Río Pilcomayo se encuentra entre los seis ríos con mayor concentración de sodio; se encuentra en el décimo lugar en cuanto a su concentración de calcio y en el cuarto puesto por su concentración de magnesio; en el sexto lugar por su concentración de cloruros y en el tercer puesto por sulfatos.

La hidroquímica de un río se encuentra determinada por diferentes mecanismos que condicionan la cantidad y la calidad de los constituyentes mayoritarios de sus aguas (Conzonno, 2009). En el caso del río Pilcomayo la marcada variación interestacional en el caudal es otro factor que tiene influencia directa sobre la química del agua.

El río Pilcomayo en la cuenca media presentó importantes cambios en la composición físicoquímica de sus aguas entre la estación seca y húmeda en relación con las diferencias en el caudal. En la cuenca alta del Río Pilcomayo Smolders *et al*. (2004) reportaron también una variación interestacional en las principales variables físicoquímicas. En ambos casos se observó un incremento en la concentración de los iones mayoritarios (a excepción del potasio) durante la estación seca; este aumento estaría dado por las bajas precipitaciones y elevada evaporación (que se incrementa fuertemente entre Junio y Octubre). En cambio, durante la estación húmeda se produciría un efecto de dilución originado en las grandes precipitaciones que aportan agua con baja carga iónica (Powell, 2009). De acuerdo a los valores del estadístico *dm* la disminución en la concentración de sodio para caudales elevados y el incremento en condiciones de bajo caudal fueron superiores a las obtenidas para sulfatos, magnesio, cloruros y calcio. Smolders *et al*. (2004) también obtuvieron mayores diferencias para el sodio respecto de la presentada por sulfatos, calcio y magnesio.

De acuerdo con Smolders *et al*. (2004) la concentración de calcio y magnesio en la cuenca alta del Río Pilcomayo estarían controladas fundamentalmente por la disolución de gibsita ($CaSO_4.2H_2O$), dolomita ($CaMg(CO_3)$) y calcita ($CaCO_3$), sobre todo en la estación húmeda; es decir, según estos autores el mecanismo responsable del contenido de cationes en el agua del río Pilcomayo sería la meteorización. A partir del análisis de los diagramas de Gibbs realizados el aporte de calcio y sodio en el río Pilcomayo en Misión La Paz estaría dado, en ambas estaciones, por la evaporación-cristalización, aunque en la estación húmeda la meteorización podría tener algún tipo de aporte igualando las concentraciones de sodio y calcio. Según Smolders *et al*. (2004) durante la estación seca se produciría la precipitación de calcita reduciendo la concentración del calcio en el agua, por lo que las aguas tienden

a ser sódicas como lo indicó el diagrama de Gibbs. Por otra parte, la concentración de sulfatos estaría controlada también por la disolución de gibsita y de minerales sulfurosos como la pirita (FeS_2) contenidos en los efluentes mineros (Smolders *et al*., 2004).

En cuanto a la composición aniónica los diagramas de Gibbs mostraron un patrón similar; es decir, el principal mecanismo determinante de la composición aniónica del Río Pilcomayo en Misión La Paz sería la evaporación-cristalización con un aporte de meteorización durante la estación húmeda que produciría aguas más bicarbonatadas. Smolders *et al*. (2004) reportaron que la concentración de sodio y cloruros estaría dada por la disolución de halita (NaCl). El potasio provendría de la silvita (KCl); es decir, según estos autores la composición aniónica también estaría dominada por la meteorización. Cabe destacar que los resultados obtenidos por Smolders *et al*. (2004) corresponden a la cuenca alta del Río Pilcomayo; por tanto, la química del río estaría reflejando la transformación que tiene el mismo durante su curso; es decir, pasa de un río de montaña a un río de llanura predominando en cada sector de la cuenca los mecanismos propios de dichos ríos: Meteorización en la cuenca alta y evaporación-cristalización (con algún aporte por meteorización en la estación húmeda) en la cuenca baja.

La alcalinidad, el potasio, el carbono orgánico disuelto y el pH no presentaron una variación estacional. Tanto el pH como la alcalinidad están controlados, principalmente, por el sistema de carbono inorgánico. Si bien gran parte de la química en el río Pilcomayo en Misión La Paz estaría dada por la evaporación-cristalización, el sistema mantiene la alcalinidad relativamente constante. Otros posibles reguladores del pH y la alcalinidad son los boratos y los silicatos (Conzonno, 2009).

La concentración de boro disuelto en aguas del río Pilcomayo alcanzó una mediana de 0,43 $mg.L^{-1}$, con un valor máximo de 0,73 $mg.L^{-1}$ en el periodo de tiempo estudiado. En cuanto a la concentración de silicio en el río Pilcomayo Smolders *et al*. (2004) midieron concentraciones relativamente bajas respecto de otros iones y no presentaría una variación estacional. Por lo tanto, los silicatos y los boratos no estarían ejerciendo un efecto regulador importante sobre el pH.

Los sólidos totales en suspensión constituyen una variable de gran importancia en el río Pilcomayo y su aumento es muy marcado durante la estación húmeda. De acuerdo con Medina Hoyos y Smolders (2005) el río tiene una pendiente elevada desde su nacimiento hasta Villamontes (500 km), siendo la velocidad del agua relativamente alta. Estos factores sumados al terreno escarpado y escasa vegetación favorecen la erosión de los suelos arrastrando grandes cantidades de sólidos y sedimentos "limpios" y contaminados durante la estación húmeda. Al entrar en la región chaqueña el río se convierte en un río de llanura, con una pendiente sensiblemente menor y mayor vegetación en el terreno, disminuyendo la velocidad de flujo y favoreciendo la sedimentación de los sólidos en suspensión.

La concentración total de metales en las aguas del Río Pilcomayo fue notablemente superior a la fracción disuelta. En las aguas naturales las partículas están caracterizadas por la gran diversidad en su composición. Generalmente, están comprendidas por minerales, arcillas, partículas orgánicas entre las que se incluyen organismos, detrito, humus y partículas inorgánicas cubiertas por materia orgánica (Stumm y Morgan, 1970). La superficie de todas estas partículas naturales puede interactuar con protones, oxidrilos e iones metálicos. En este sentido, Windom *et al*. (1991) reportaron que en los ríos de la costa este de los Estados Unidos, en promedio, el 62, 40, 90 y 80 % del cadmio, cobre, plomo y el cinc, respectivamente, son transportados por los sólidos en suspensión.

Cabe destacar que la concentración disuelta de los cuatro metales no mostró una variación entre estaciones. Lu y Allen (2001) estudiaron la constante de partición para el cobre (*Kd)* en función de la concentración del metal y de los sólidos en suspensión. Los resultados reportados indican que cuando la concentración de sólidos en suspensión es elevada (>100 $mg.L^{-1}$) la constante *Kd* puede considerarse independiente de la concentración de metal. Asimismo, a mayores concentraciones de sólidos en suspensión el *Kd* tiende a mantenerse constante. Por tanto, en un río con una carga de sólidos en suspensión como el río Pilcomayo probablemente la partición de los metales entre las fases sólida y líquida es independiente de la concentración y del metal, quedando el metal casi completamente asociado a la fase sólida.

Teniendo en cuenta que, por el régimen del río, los sólidos se depositan a lo largo de su curso y fundamentalmente en la zona de bañados y esteros del territorio argentino, cabe esperar que dichos metales queden retenidos en los sedimentos y solamente en determinadas ocasiones, se pueden producir cambios en el potencial redox de los sedimentos, el pH o la fuerza iónica del agua; los metales podrían pasar a la fracción disuelta.

Otras variables físicoquímicas analizadas también tienen efectos sobre la biodisponibilidad y la toxicidad. Durante la estación seca la dureza (una de las variables con mayor influencia sobre la toxicidad de los metales; Paquin *et al*. 2002) aumenta notoriamente, ejerciendo un mayor efecto protector por la mayor competencia del calcio, fundamentalmente, y del magnesio con los iones metálicos por los sitios de unión en los organismos acuáticos.

Por otro lado, el pH (importante factor en la determinación de la especiación química de los metales en el medio acuoso) no presentó variación inter-estacional. Consecuentemente, la especiación entre estaciones no estaría afectada por este factor.

Los sulfuros tendrían un rol importante fundamentalmente para la especiación y biodisponibilidad de la plata en ambas condiciones estudiadas y del cinc en condiciones de elevado caudal. Los mismos se originarían a partir de la elevada concentración de sulfatos característica de las aguas del río Pilcomayo. En este sentido el sulfuro inorgánico tradicionalmente no se ha tomado en cuenta como ligando en sistemas acuáticos oxigenados, debido

a la inestabilidad del azufre reducido en presencia de oxígeno molecular. Sin embargo, la ocurrencia de sulfuros metaestables ha sido reportada para una variedad de sistemas marinos y continentales completamente oxigenados y su existencia en estos sistemas se ha atribuido a la estabilización cinética por complejación con hierro, cobre y cinc. Los sulfuros serían ligandos "suaves" que unen fuertemente metales como el mercurio (II), la plata (I), cobre (I) y (II), cinc (II) y hierro (II). Cuando estos metales se encuentran en bajas concentraciones los niveles de sulfuro reactivo del orden de los 0,62-570 nM pueden afectar significativamente su especiación. En particular el mercurio y la plata pueden desplazar al hierro, el cinc y el cobre de los sulfuros metálicos (Bianchini y Bowles, 2002). El Río Pilcomayo recibe minerales como la pirita (contenidos en los relaves mineros y efluentes de ingenios; por tanto, el rol de los sulfuros en la especiación de los metales es importante en la cuenca alta del río y así lo reporta Hudson-Edwards *et al*. (2001); según estos autores los sulfuros serían, los principales transportadores de los metales en solución en la alta cuenca. Por otra parte, la especiación de los cuatro metales en las fechas con caudales extremos indicó que la materia orgánica sería un importante agente complejante, principalmente para el cobre en las dos condiciones de caudal, para el cinc en caudales bajos y, en menor medida, para el cadmio, en cuya especiación también influyen las elevadas concentraciones de sulfatos y cloruros en condiciones de bajo caudal.

En casi todos los muestreos la concentración total de cobre, cinc, cadmio y plata superó los NGPBA propuestos por la Ley 24.051. En lo que respecta a la legislación ambiental para la evaluación de riesgos y establecimiento de criterios de calidad de agua ó niveles guía la determinación de la fracción biodisponible es crucial (Paquin *et al*. 2002). Esta fracción hace referencia a la cantidad del metal a la que el organismo está expuesto y que interactúa con la superficie de contacto del mismo y que es factible de ser absorbida, cruzar la membrana y producir una respuesta tóxica (Fairbrother *et al*. 2007). Los metales asociados a los sólidos en suspensión son considerados no biodisponibles; por ello los NGPBA propuestos por la *US EPA* (Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos) se encuentran expresados en concentración de los metales en solución. Los sólidos en suspensión que transporta el río Pilcomayo, dada su magnitud, ejercen un notable efecto protector para la biota reduciendo la biodisponibilidad de los metales.

Casares *et al*. (2012), en un ensayo de toxicidad aguda del cobre en el pez nativo *Cnesterodon decemmaculatus* en agua del Río Pilcomayo, obtuvieron una concentración letal de la mediana de 0,6 mg $Cu.L^{-1}$ expresada como concentración de cobre en solución. Este valor supera ampliamente el NGPBA propuesto por la Ley argentina de 0,002 mg $Cu.L^{-1}$. Por lo tanto, la concentración total de los metales en el río Pilcomayo no sería un indicador de *real* riesgo ecotoxicológico para la biota acuática.

Los criterios de calidad del agua por sitios específicos están cobrando importancia en muchos países. En el caso de aguas con características químicas extremas,

estos criterios son relevantes. La composición química de las aguas del Río Pilcomayo determina niveles de toxicidad distintos a los que se esperaría por aplicación de índices clásicos de calidad basados únicamente en los valores de los distintos parámetros. El análisis realizado constituye un ejemplo que refleja la importancia de generar una normativa ambiental adecuada a las características físico-químicas de cada cuerpo de agua.

CONCLUSIÓN

De acuerdo con los resultados obtenidos en el presente análisis, la hidroquímica del Río Pilcomayo presenta, en su cuenca baja, una variación inter-estacional con un aumento de los iones mayoritarios durante la estación seca y de los sólidos en suspensión durante la estación húmeda. Otros parámetros físico-químicos como el pH y la alcalinidad no mostraron una variación inter-estacional. En este sector del río la evaporación-cristalización sería el mecanismo determinante del contenido iónico. Dado el efecto protector de la dureza frente a la toxicidad de los metales, es esperable un efecto mayor durante la estación seca. La gran carga de sólidos reduce fuertemente la biodisponibilidad de los metales que el río recibe en su alta cuenca.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Instituto Nacional del Agua donde las muestras del Río Pilcomayo fueron centrifugadas; a la Subsecretaría de Recursos Hídricos de la Nación por facilitar los datos de caudal del Río Pilcomayo; y a la Lic. Jakomin, del mismo organismo, por encargarse de la recolección y el envío de muestras desde Misión La Paz. También a la Lic. Romero de la Comisión Trinacional para el desarrollo de la cuenca del Río Pilcomayo por facilitar el acceso a los datos de calidad de agua del río y a Amalia González por la confección del mapa del Río Pilcomayo.

REFERENCIAS

APHA – AWWA – WPCF. 1992. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation. Métodos normalizados para el análisis de aguas potables y residuales. Ed. Díaz de Santos. S. A. Madrid, España.

Bianchini A. y K. C. Bowles. 2002. Metal sulfides in oxygenated aquatic systems: implications for the biotic ligand model. *Comp. Biochem. & Physiol. Part C*, 133: 51–64.

Casares M.V., L.I. de Cabo, R S. Seoane, O.E. Natale, M. Castro Rios, C. Weigandt y A. F. de Iorio. 2012. Measured copper toxicity to *Cnesterodon*

decemmaculatus (Pisces: Poeciliidae) and predicted by Bitic Ligand Model in Pilcomayo River water: a step for a cross-fish-species extrapolation. *J. Toxicol.*, DOI:10.1155/2012/849315.

Conzonno V.H. 2009. *Limnología química*. Editorial de la Universidad Nacional de La Plata, La Plata, Buenos Aires. 200 pp.

Efron B. y R. J. Tibshirani. 1993. *An Introduction to the Bootstrap*. Chapman & Hall, London, UK. 430 pp.

Fairbrother A., R.Wenstel, K. Sappington y W. Wood. 2007. Framework for metal risk assessment. *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, 68: 145-227.

Gaillardet J., B. Dupré, P. Louvat y C. J. Allègre. 1999. Global silicate weathering and CO2 consumption rates deduced from the chemistry of large rivers. *Chem. Geol.,* 159: 3-30.

Gibbs, R.J. 1970. Mechanisms controlling world water chemistry. *Science*, 170: 1088-1090.

Helsel D.R. y R.M. Hirsch. 1992. *Statistical Methods in Water Resources*. Elsevier, Amsterdam. 510 pp.

Hudson-Edwards K.A., M.G. Macklin, J.R. Miller y P.J. Lechner. 2001. Sources, distribution and storage of heavy metals in the Río Pilcomayo, Bolivia. *J. Geochem. Explor.*, 72: 229–250.

Hynes H.B.N. 1975. The stream and its valley. *Verh Internat. Verein Limnol.*, 19: 1-15.

Lu Y. y H.E. Allen. 2001. Partitioning of copper onto suspended particulate matter in river waters. *Sci. Total Environ.*, 277: 119-132.

Margalef R. 1960. Ideas for a synthetic approach to the ecology of running waters. *Int. Rev. Ges Hydrobiol.*, 45: 133-153.

Medina Hoyos R. I. y A. J. P. Smolders. 2005. Contaminación del Río Pilcomayo y el Moderno Proceso de Flotación en el Distrito Minero de Potosí-Bolivia: Una propuesta metodológica de evaluación de la contaminación minera. Ponencia en el Master en Ingeniería del Agua Grupo TAR – U.S. Los Palacios, Sevilla, España.

Newey W.K. y D. McFadden. 1994. Large sample estimation and hypothesis testing. *Handbook of Econometrics*, 4: 2111–2245.

Newey W.K. y K.D. West. 1987. Hypothesis testing with efficient method of moments estimation. *International Economic Review*, 28: 777–787.

Paquin P.R., J.W. Gorsuch, S. Apte, G.E. Batley, K.C. Bowles, P.G.C Campbell, C.G. Delos, D.M. Di Toro, R.L. Dwyer, F. Galvez, R.W. Gensemer, G.G. Goss, C. Hogstrand, C.R Janssen., J.C. McGeer, R.B. Naddy, R.C. Playle, R.C. Santore, U. Schneider, W.A. Stubblefield, C.M. Wood y K.B. Wu. 2002. The biotic ligand model: a historical overview. *Comp. Biochem. Physiol. Part C*, 133: 3–35.

Pellicciotti F., P. Burlando y K. van Vliet. 2007. Recent trends in precipitation and streamflow in the Aconcagua river basin, central Chile. Assembly at Foz do Iguaçu 2005: *Glacier Mass Balance Changes and Meltwater Discharge*. *IAHS-AISH*, 318: 17-38.

Powell D.M. 2009. Dryland Rivers: processes and forms. En: A.J. Parsons, A.D. Abrahams (eds.) *Geomorphology of Desert environments.* DOI: 10.1007/978-1-4020-5719-9_12. Springer Science+Business Media B.V. Berlín. 333-373 pp.

Ronchail J. 1995. Variabilidad interanual de las precipitaciones en Bolivia. *Bull. Inst. Fr. Études Andines*, 24 (3): 369-378.

Smolders A.J.P., R.A.C. Lock, G.Van der Velde, R.I. Medina Hoyos y J.G.M. Roelofs. 2003. Effects of Mining Activities on Heavy Metal Concentrations in Water, Sediment, and Macroinvertebrates in Different Reaches of the Pilcomayo River, South America. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 44: 314–323.

Smolders A.J.P., K.A. Hudson-Edwards, G.Van der Velde y J.G.M. Roelofs. 2004. Controls on water chemistry of the Pilcomayo River (Bolivia, South-America). *Appl. Geochem.*, 19: 1745–1758.

Stumm W. y J.J. Morgan. 1970. *Aquatic Chemistry*. John Wiley, New York. 780 pp.

Ward J.V. 1994. Ecology of alpine streams. *Freshwater Biol.*, 32: 277-294.

Windom H.L., T. Byrd, R.G. Smith y F. Huan. 1991. Inadequacy of NASQUAN data for assessing metal trends in the nation's rivers. *Environ. Sci. Technol*, 25: 1137-1142.

HIDROQUÍMICA Y EUTROFIZACIÓN EN TRES EMBALSES SUBTROPICALES EN CADENA (URUGUAY)

Guillermo Chalar, Miriam Gerhard, Mauricio González-Piana y Daniel Fabián

Facultad de Ciencias, Universidad de la República. Iguá 4225 Piso 9 N. Montevideo Uruguay. CP 11400. <gchalar@fcien.edu.uy>

Resumen: Las actividades agrícolas intensivas aumentan la erosión de los suelos y exportan su fertilidad natural al ecosistema acuático. Ello sumado a la carga proveniente del uso de fertilizantes inorgánicos y orgánicos conduce a la eutrofización de los cuerpos de agua. En la actualidad la eutrofización es una de las causas principales de pérdida de calidad del agua y biodiversidad de ríos, embalses y lagos. Dentro de los principales efectos de la eutrofización se encuentran el aumento de la biomasa algal principalmente de cianobacterias potencialmente toxicas y la pérdida de biodiversidad. El objetivo de este estudio fue determinar la carga externa de fósforo a los embalses y su relación con el estado trófico de los mismos a una escala de cuenca de drenaje y describir el patrón estacional de las comunidades planctónicas en los embalses. En este estudio se realizaron análisis químicos y biológicos del agua de los embalses de Bonete, Baygorria y Palmar ubicados sobre el Río Negro en Uruguay. El modelo de eutrofización propuesto mostró una buena adecuación para explicar la ocurrencia de floraciones de fitoplancton en los embalses. La carga crítica estimada fue de fue de 96 $mg.m^{-3}$, 90 $mg.m^{-3}$ en Baygorria y 45 $mg.m^{-3}$ en Palmar. Los embalses presentaron una dominancia con elevadas abundancias de *Microcystis aeruginosa* (productoras de microcistina) en los meses de verano y una codominancia de cianobacterias/diatomeas en invierno-primavera. El desarrollo fitoplanctónico dependió principalmente de las condiciones de estabilidad de la columna de agua y de la disponibilidad de luz subacuática y los aportes externos de nutrientes. La composición de la comunidad zooplanctónica se caracterizó por la presencia de organismos holoplanctónicos como Rotífera, y microcrustáceos de los grupos Copépoda (Calanoida y Ciclopoida) y Cladócera, siendo estos últimos la principal vía de transferencia de materiales a los niveles tróficos superiores. Las condiciones eutróficas de los embalses representan un grave daño ambiental contrapuesto con los usos múltiples del sistema. Consideramos fundamental la adopción de medidas de control de las fuentes puntuales de contaminación y la adopción de las mejores prácticas agrícolas para disminuir la carga de nutrientes y la ocurrencia de floraciones algales en el sistema estudiado.

Palabras clave: Cianobacterias, floraciones, zooplancton, carga de nutrientes.

Hydrochemistry and eutrophication in a chain of tree subtropical reservoirs, Uruguay

***Abstract**: The intensive agricultural activities increase soil erosion and export their natural fertility to aquatic ecosystems. This fact increased by the load from inorganic fertilizers and organic manures lead to the eutrophication of water bodies. Currently eutrophication is a major cause of loss of biodiversity and water quality deterioration of rivers, reservoirs and lakes. Within the major effects of eutrophication we can mention the algal biomass increases which can be potentially toxic and the biodiversity loss. The aim of this study was to determine the external load of phosphorus to the reservoirs and their relation to the trophic status of the system and describe the seasonal pattern of physiochemical variables and planktonic communities in the reservoirs. The proposed eutrophication model showed a good fit to explain the occurrence of phytoplankton blooms in the reservoirs. The critical load estimated was 96 $mg.m^{-3}$ for Bonete, 90 $mg.m^{-3}$ for Baygorria and 45 $mg.m^{-3}$ for Palmar. The reservoirs showed a high dominance and abundances of Microcystis aeruginosa (microcystin-producer) in the summer months and a codominance of cyanobacteria / diatoms in winter-spring. Phytoplankton development depended mainly on the stability conditions of the water column and the availability of underwater light and external inputs of nutrients. The composition of the zooplankton community was characterized by the presence of organisms holoplanctónicos as Rotifera and Copepoda group microcrustaceans (Calanoida and Ciclopoida) and Cladocera, the latter being the main route of material transfer to higher trophic levels. The reservoir eutrophic conditions represent a serious environmental damage contrasted with the multiple purpose uses of the system. We consider essential to adopt measures to control the point and non-point sources of pollution and the adoption of best agricultural management practices to reduce nutrient loading and the occurrence of algal blooms in the studied system.*

Key words: cyanobacteria, blooms, zooplankton, nutrient load.

INTRODUCCIÓN

El represamiento del cauce de un río para la construcción de un embalse produce una gran modificación del sistema fluvial que altera el funcionamiento y la estructura del ecosistema preexistente. Los daños ambientales directos se producen al modificar físicamente el lecho original del río y las fluctuaciones naturales del flujo de agua (Poff *et al*., 1997). La inmersión de extensas áreas ribereñas, planicies de inundación y ecosistemas terrestres, provoca la muerte de la vegetación original y desaparición de las comunidades animales asociadas. A la vez se eliminan zonas de amortiguación y retensión de materiales de origen terrestre como nutrientes, sedimentos y contaminantes varios. Por otra parte dichas zonas juegan un rol fundamen-

tal como fuentes alóctonas de aportes de hojas, frutos y restos leñosos que proporcionan alimento y refugio para los organismos que habitan los ríos. En muchos casos son áreas de alta fertilidad que tradicionalmente son utilizadas por las poblaciones ribereñas para cultivos estacionales, caza y recolecta de plantas y frutos para la alimentación y medicina. Las poblaciones ribereñas poseen una cultura asociada al funcionamiento del río y difícilmente puedan mantenerla luego del llenado del embalse. En muchos casos se produce un empobrecimiento de las poblaciones directamente afectadas, que deben ser reubicadas o migrar a centros urbanos (WDC, 2000, 2010).

La transformación del río en un lago cambia radicalmente la composición de las comunidades vegetales y animales acuáticas. Durante los 10 primeros años a partir del llenado del embalse se produce un lento proceso de descomposición de la vegetación inundada que puede tener graves consecuencias en la oxigenación del agua del lago y río abajo. A su vez, la disminución del flujo de agua favorece el desarrollo de algas y plantas acuáticas que se descomponen en el fondo de la cubeta, pudiendo consumir grandes cantidades de oxígeno de la columna de agua. Aguas abajo del embalse el flujo de agua depende de la generación de energía hidráulica o de la capacidad de acopio de la represa; en muchos casos los tramos inmediatos a la presa quedan secos durante períodos prolongados. La variación hidrológica natural es uno de los factores más importantes para el mantenimiento de la heterogeneidad espacial y la diversidad de especies animales y vegetales, ya que numerosos organismos poseen un ciclo de vida asociado a dicha dinámica. La regulación del flujo de agua elimina muchas especies y puede favorece la dominancia de otras pocas disminuyendo así la diversidad biológica (Poff *et al*., 1997).

Sin embargo, los embalses mantienen una característica fundamental similar a la del ambiente fluvial pre-existente; ella es su gran relación e interdependencia con la cuenca de drenaje (Straskraba y Tundisi, 1999). Esta relación depende en gran medida de características regionales tales como geología, topografía, clima, tipo de suelos y cobertura vegetal de la cuenca de drenaje. Las mismas determinarán aspectos locales como las variaciones de temperatura, la escorrentía superficial, los aportes de sedimentos y materiales disueltos (Montgomery, 1999). Estos procesos imponen ciertas restricciones a las comunidades biológicas que habitan el sistema acuático y en última instancia de la interacción de los diferentes componentes y procesos dependerá la composición física, química y biológica del ecosistema acuático (Poole, 2002; Thorp *et al*., 2006).

Las fuentes difusas son en la actualidad la vía principal de aporte de nutrientes a los ecosistemas acuáticos y pueden relacionarse con el escurrimiento de zonas agrícolas, praderas, aguas de pozos sépticos y aguas subterráneas, así como con las deposiciones atmosféricas (Carpenter, 1998). Los problemas ocasionados por fuentes puntuales ya han sido resueltos en muchos países, aunque continúan siendo una causa importante de la contaminación y deterioro de la salud ecosistémica en lugares donde los controles sociales y estatales son débiles.

La eutrofización, producida por el aporte excesivo de nutrientes (principalmente nitrógeno y fósforo), provoca una serie de cambios adversos en el ecosistema que la identifican como una de las causas principales de pérdida de calidad del agua y biodiversidad de ríos, embalses, lagos y zonas costeras (*U.S. EPA*, 1996; Smith, 2003; Straskraba y Tundisi, 1999). Dentro de los principales efectos reportados en embalses se encuentran el aumento de la biomasa algal y el cambio en la composición de especies. Esto favorece el desarrollo de grupos algales formadores de floraciones. Entre ellos se encuentran las cianobacterias, capaces de producir diversas toxinas como microcistina, anatoxina y saxitoxina, con alto potencial de riesgo ambiental y sanitario (Chorus & Bartram, 1999). La alta concentración de materia orgánica que se produce en una floración sedimenta luego hacia los estratos profundos de la columna de agua y sedimentos. Su descomposición consume grandes cantidades de oxígeno provocando un marcado descenso de este elemento indispensable para la mayoría de los organismos acuáticos, llegando a causar mortandades masivas incluídos los peces. También se han registrado cambios en la composición específica de las comunidades de éstos, perjudicando a las pesquerías preferidas para el consumo humano. Otro efecto es la alteración el color y sabor del agua con las consecuentes complicaciones técnicas y aumento de los costos para su potabilización.

El uso del suelo en la cuenca de drenaje es una de las variables más importantes relacionadas con el estado trófico de los ríos y embalses construidos (Alan *et al*., 2004; Chalar, 2006; Quirós *et al*., 2006). Las actividades agrícolas intensivas aumentan la erosión de los suelos y exportan su fertilidad natural al ecosistema acuático. A ello se suma la carga proveniente del uso de fertilizantes inorgánicos y orgánicos (estiércol). En muchos casos la utilización de la mayor área posible para producción lleva a la destrucción de las zonas ribereñas y de la estructura de los canales fluviales, eliminando las zonas naturales de amortiguación y refugios. La alta demanda de agua para riego o para la cría de animales estimula la construcción de tomas de aguas y represamientos en los ríos, lo que altera radicalmente la integridad hídrica de las cuencas.

Los objetivos de este estudio son, a escala de cuenca de drenaje, determinar la carga externa de fósforo a los embalses y su relación con el estado trófico de los mismos; mientras que a escala de cadena de embalses se propone describir el patrón estacional de las comunidades planctónicas y establecer los principales factores bióticos y abióticos que la determinan.

Área de estudio

La cuenca del río Negro, compartida con la República Federativa de Brasil posee una extensión total de 70714 km^2; el 96 % de la misma corresponde a Uruguay donde ocupa la porción central de su territorio. El curso principal es el Río Negro, el cual se encuentra represado por tres embalses en cadena, Bonete, Baygorria y Palmar. Los principales tributarios son el río Tacuarembó,

que drena el norte de la cuenca (16.065 km^2) aportando al embalse Bonete; el Río Salsipuedes (aprox. 1.400 km^2) también situado al norte y que drena hacia Baygorria y el río Yi, cuya cuenca (12.360 km^2) drena el sur y aporta su caudal al embalse Palmar (**Fig. 1**).

Figura 1. Ubicación de la cuenca del Río Negro y los embalses estudiados.

La precipitación anual promedio en la cuenca se encuentra entre 1200 mm año^{-1} al sur y 1400 mm a^{-1} en su región norte (Dirección Nacional de Meterología). La geología es diversa debido a la gran extensión de la cuenca, observándose un predominio de materiales sedimentarios antiguos en la porción alta, ígneos en la porción media y sedimentarios recientes en la cuenca baja. En la cuenca del río Tacuarembó se destacan las areniscas que favorecen la infiltración del agua y son ambientes de recarga del acuífero Guaraní (Collazo, 2006).

El uso predominante de los suelos es la ganadería extensiva sobre pradera con mejoras, seguida de las actividades arroceras y forestales. Las actividades agrícolas (en muchos casos) se combinan con la ganadería a lo largo de los ciclos productivos. En la porción baja de la cuenca se destaca el aumento reciente de la lechería y de los cultivos intensivos de soja y trigo (MGAP, 2012).

El primero de los embalses fue Bonete (construido en el año 1945). Aguas debajo de éste se encuentra Baygorria, que terminó de llenarse en 1960; y el

último, Palmar que data de 1982. Las principales características morfométricas de cada uno de ellos se presentan en la **Tabla 1**. Estos embalses fueron construidos con fines de producción de hidroelectricidad, pero son actualmente se emplean para usos múltiples (riego, abastecimiento de agua para potabilización, pesquerías y actividades turísticas). Estos sistemas han sido clasificados como eutróficos según la concentración de fósforo total y de la biomasa registrada en algunos veranos (De León, 2001; Chalar *et al*., 2010 y 2011)

Tabla 1. Ubicación y características morfométricas de los embalses estudiados.

	Bonete	**Baygorria**	**Palmar**
Ubicación	32° 49' S	32° 53' S	33° 03' S
	56° 25' W	56° 48' W	57° 27' W
Área de la Cuenca (km²)	39541	42000	62411
Superfície (km²)	1070	100	320
Volumen (km³)	8,8	0,57	2,86
Profundidad máx. (m)	32	20	15
T. Residencia (días)	150	3	16

MATERIALES Y MÉTODOS

Cargas y Modelo de Eutrofización

Para el desarrollo del modelo de eutrofización se utilizó la base de datos de aportes teóricos hidrológicos y abundancias de fitoplancton de los embalses, y del ente estatal uruguayo encargado de la administración de los mismos (Usinas y Transmisiones Eléctricas del Estado, UTE). Los tiempos estuvieron comprendidos entre el año 2001 y 2011. En este período los muestreos se concentraron en verano, con 2 ó 3 muestreos en el resto del año. No se realizaron muestreos completos (químicos y biológicos) en 2003, 2004 ni 2007, por lo cual se trabajó con las observaciones de 8 veranos. Los aportes teóricos hidrológicos a los embalses se estimaron por UTE según un modelo de precipitación y escorrentía, representan el ingreso total de agua a los mismos y han sido calibrados y verificados, con datos medidos, siendo utilizados para el manejo de previsión de crecientes y generación de hidroelectricidad. Estos aportes teóricos fueron los considerados para determinar las cargas de fósforo a los embalses y no lo caudales medidos en los ríos (Tacuarembó, Negro, Yi y Salsipuedes). En dichos ríos se determinaron las concentraciones de entrada de P que se relacionaron con los aportes teóricos esperados. Los caudales de los ríos considerados representan para el caso de Bonete un 72 % del total de los aportes recibidos, 90 % en Baygorria y 85 % en Palmar. Quiere decir que existe una diferencia de aportes a los que no se les midió la concentración de P

total, a los que se les asignó la misma concentración estimada en los principales tributarios. La carga de P normalizada por área superficial del embalse, tasa de sedimentación y tasa de lavado fueron estimadas según una modificación al modelo de Volenweider (1976). La modificación se basó en la estacionalidad de la temperatura (que posee un marcado aumento en verano que estimula la productividad algal) y en el régimen hidrológico de la cuenca que presenta un patrón típico estacional y una alta variabilidad interanual (**Fig. 2**).

A partir de esta **Fig. 2** podemos generalizar que existen dos tipos de funcionamiento: En invierno y primavera con altos caudales; y otro de bajos caudales en verano. Además podemos distinguir dos máximos de aportes promedio; uno mayor en invierno (411 $m^3.s^{-1}$) a principios de la primavera que produce un gran arrastre y exportación de biomasa y sedimentos previamente acumulados y otro en primavera (378 $m^3.s^{-1}$). En el modelo se consideran a los aportes recibidos entre Setiembre y Diciembre como la carga de nutrientes disponible para el crecimiento algal de verano.

La concentración de nutrientes de los aportes fue estimada en los principales tributarios en forma mensual durante el período 2009-2011. Este dato se utilizó para la estimación de la carga de los años anteriores. Como los embalses se encuentran en cadena una parte importante de los aportes al segundo y tercer embalse proviene de lo erogado por los sucesivos anteriores. Para la estimación de dicha carga se utilizó el promedio de la concentración de P en la zona cercana a la presa del período 2001-2011.

El tiempo de residencia (Tr) utilizado en el modelo corresponde a las condiciones promedio de los 10 días previos al muestreo.

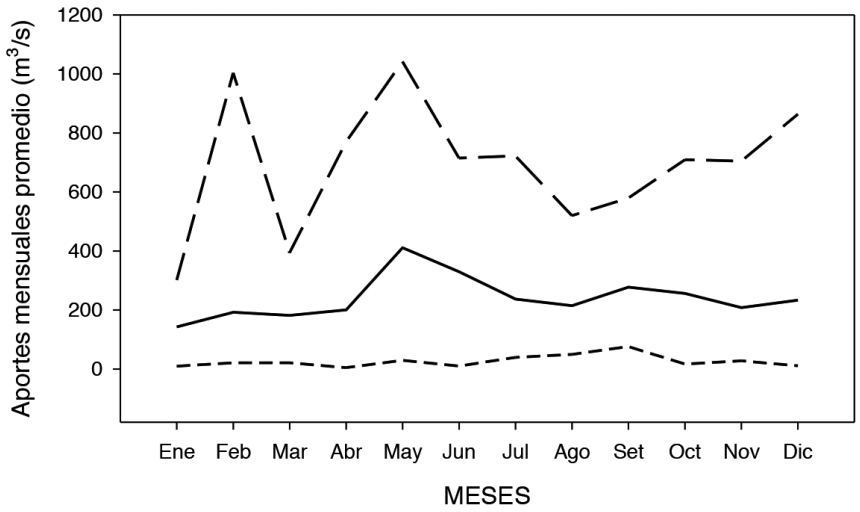


Figura 2. Variación de los promedios, máximos y mínimos mensuales de los caudales aportados al embalse Bonete entre el año 2000 y 2011.

Los datos de aportes hidrológicos esperados a los embalses se estiman en forma diaria, mientras que los datos disponibles de nutrientes y fitoplancton poseen una baja e irregular frecuencia. Los mismos corresponden a la base de datos del programa de monitoreo de UTE, llevado a cabo por la sección Limnología de la Facultad de Ciencias con las mismas metodologías descritas en este estudio para el período 2009-2011.

La relación entre la abundancia de fitoplancton y la carga normalizada de P se ajustó según el modelo exponencial:

$$y = a * e^{(bx)}$$

donde:

y = Abundancia de fitoplancton máxima estival (cel/ml)

x = La carga de fósforo normalizada, estimada según la ecuación:

Carga de P normalizada ($mg.m^{-3}$) = $(Lp / q_s) / (1+(z_{med} / q_s)^{0.5})$

Lp = Carga de P por unidad de superficie al embalse durante el período Detiembre a Diciembre ($g.m^{-2}$) = Caudal acumulado del período Setiembre a Diciembre (m^3) x concentración promedio de P ($g.m^{-3}$) / área del embalse (m^2).

q_s ($m.día^{-1}$) = profundidad media (Z_{med}, m)/tiempo de residencia (Tr, días).

Embalses: Métodos físicoquímicos y biológicos

El presente estudio incluye el período comprendido entre Setiembre de 2009 y Junio de 2011 en los tres embalses del Río Negro: Rincón del Bonete, Baygorria y Palmar.

En cada embalse se realizaron muestreos físicoquímicos y biológicos tomando una muestra en la región central cercana a la presa. Se midieron parámetros *in situ* en la columna de agua (temperatura del agua, conductividad eléctrica, pH y oxígeno disuelto) mediante una sonda multiparamétrica *YSI* 650.

Se realizaron perfiles verticales de la radiación fotosintéticamente activa (PAR) mediante radiómetro *LI-COR LI-250 4Π* y se determinó el coeficiente de extinción vertical de la luz (Kd).

Se tomaron muestras de agua subsuperficiales para la determinación de nutrientes (nitrógeno total, fósforo total, amonio, nitrato y fósforo reactivo soluble) y biomasa algal (como clorofila *a*). La concentración de nutrientes disueltos y totales se determinó según metodologías estándar (*APHA*, 1998; Arocena y Conde, 1999). La clorofila *a* fue extraída mediante etanol caliente según la metodología ISO 10260. El tiempo de residencia (Tr), se estimó a partir del aporte promedio de los 10 días previos a los muestreos (aportes) y el volumen de los embalses según la cota media de esos días.

Se analizaron las correlaciones entre los parámetros físicoquímicos y las variables estimadas de las comunidades planctónicas, tomando en cuenta los datos de los tres embalses integrados; ello alcanza un número de pares de

datos (N) = 36, excepto los que incluyen la clorofila *a* (N=26). Las mismas fueron realizadas mediante correlaciones de Spearman ya que los datos no fueron normales (Daniel, 1995).

Fitoplancton

Las muestras para análisis cualitativo del fitoplancton fueron recolectadas mediante arrastre de red de plancton de 25 µm de poro de malla y fijadas *in situ* con formol al 2 % final. Las identificaciones taxonómicas se realizaron en base al material fijado, empleándose microscopía óptica. Para el análisis cuantitativo las muestras biológicas fueron recolectadas de la superficie y de la zona del 1 % de luz mediante botella Ruttner e integradas en una única muestra, que se fijaron *in situ* con formol al 2 % final. Los recuentos se efectuaron con microscopio invertido según la técnica de Utermöhl (1958). Se enumeraron los organismos por campos al azar y se contaron de acuerdo a Lund *et al*. (1958).

Para el cálculo del biovolumen, se midieron 20 células al azar con un microscopio *Olimpus* BX40 con magnificaciones de 400x y 1000x. Estas medidas se emplearon para calcular el volumen celular a partir de la asociación de las células con figuras geométricas de acuerdo a Hillebrand *et al*. (1999). Se determinó el biovolumen ($mm^3.L^{-1}$) a partir de multiplicar las densidades de cada especie por el volumen promedio de los organismos (Hillebrand *et al.,* 1999). Se realizó el análisis cuantitativo por HPLC de microcistina LR en el laboratorio de referencia de Uruguay (LATU). Esta toxina es una cianotoxina hepatotóxica producida por diversos géneros de cianobacterias (Chorus & Bartram, 1999).

Zooplancton

Las muestras cuantitativas y cualitativas de zooplancton se obtuvieron mediante arrastres verticales (por debajo del 1 % de la zona eufótica a superficie) y horizontales respectivamente con una red de 30 cm de diámetro y 68 µm de apertura de malla; una vez conocido la longitud de arrastre se estimó el volumen de agua filtrada mediante la fórmula siguiente: $\boldsymbol{V = \pi \, x \, r^2 \, x}$ **distancia** (m). Posteriormente el material fue fijado con formaldehído al 4 % de concentración final. En el laboratorio el conteo se efectuó en un microscopio óptico binocular a 40 y 100 aumentos, usando cámaras Sedwick-Rafter de 2 y 5 mL.

Los organismos fueron determinados con claves taxonómicas regionales a nivel específico (Ringuelet, 1958; Ruttner-Kolisko, 1974; Reid, 1985; El Moor-Loureiro, 1997). La biomasa del zooplancton se estimó como bio-volumen ($\mu m^3.L^{-1}$). Para ello se obtuvo una medida de cada organismo ajustada a una elipse de revolución cuyo diámetro mayor corresponde a la mayor longitud entre dos puntos extremos y el diámetro menor a la mayor perpendicular al diámetro mayor entre dos extremos opuestos mediante la expresión: $\boldsymbol{V = (d^2.D.\varpi)/6}$; donde: V= volumen ($\mu m^3$); d= diámetro menor (µm) y D =

diámetro mayor (µm). Así el volumen individual (μm^3), multiplicado por el número total de organismos de esa especie ($org.L^{-1}$), da una estimación de la biomasa expresada como biovolumen ($\mu m^3.L^{-1}$).

RESULTADOS

Modelo de eutrofización

Durante los ocho años de datos analizados se registraron 4 floraciones algales en Bonete, 3 en Baygorria y 3 en Palmar (**Fig. 3**). Los dos máximos alcanzados en Bonete y Baygorria ocurrieron simultáneamente en Enero 2002 y 2010, mientras que en Palmar se registraron en Febrero 2010 y Marzo 2011. El modelo utilizado corresponde a un ajuste de crecimiento exponencial de dos parámetros. Se registró un aumento progresivo del coeficiente exponencial desde el primero de los embalses hasta el tercero.

La carga crítica se definió como la carga a la cual se alcanzarían las 10000 $cel.ml^{-1}$, valor de abundancia fitoplanctónica utilizado para la definición de la ocurrencia de una floración (Chorus y Bartram, 1999). El valor de la carga crítica estimado para Bonete fue de 96 $mg.m^{-3}$, muy similar a la determinada para Baygorria de 90 $mg.m^{-3}$. El embalse Palmar sin embargo presentó un ajuste con una carga crítica menor, estimada en 45 $mg.m^{-3}$.

Dinámica hidroquímica

La variación temporal de la temperatura fue similar para los tres embalses a lo largo de las estaciones del año. La misma aumentó hacia el verano cuando se dan los máximos (28.9 °C) y disminuye hacia el invierno cuando se registraron los mínimos (11.8 °C).

El oxígeno disuelto (OD) presenta en general un patrón temporal opuesto a la temperatura disminuyendo en los meses cálidos y aumentando en meses fríos (**Tabla 2, Fig. 4**).

El pH fue alcalino en todos los muestreos, alcanzando los valores más altos de en verano. Por su lado, la conductividad aumenta desde Bonete a Palmar, no encontrándose un patrón estacional definido (**Tabla 2**). El aumento de los valores medios desde Bonete a Palmar no sólo se observó para la conductividad, si no que se detectó para el P reactivo soluble, P total, nitrato, amonio, N total, tiempo de residencia y clorofila *a* (**Tabla 2**).

Con respecto a los nutrientes nitrogenados el amonio se mostró, en general, en bajas concentraciones a lo largo del año (**Tabla 2**). Sin embargo, la concentración de nitratos varió de forma estacional, presentando un aumento en los meses más fríos y disminuyendo en el verano (**Tabla 2**, **Fig. 5**), representando una mayor fracción del N total que el amonio. La concentración de fósforo reactivo soluble (PRS) no mostró un patrón estacional definido,

aunque se observaron algunos incrementos en invierno-primavera (**Fig. 5**). En varios momentos del año es PRS representa la totalidad de P presente en el sistema. El fósforo total (PT) mostró máximos de concentración durante el verano en el embalse Bonete, Baygorria y Palmar en orden creciente (**Fig. 5**).

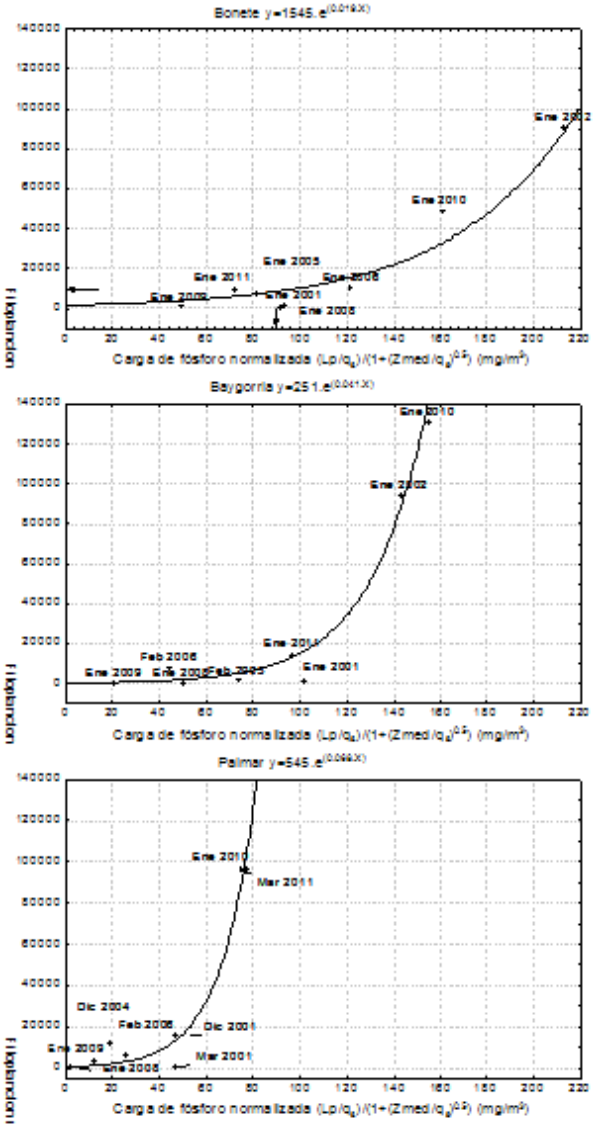


Figura 3. Relación entre la carga normalizada y la abundancia estival máxima de fitoplancton en los embalses estudiados. La carga crítica de P acumulada entre Setiembre y Diciembre, previo al verano, y el valor de abundancia crítico (10000 cel.ml^{-1}) se indican con flechas para Bonete.

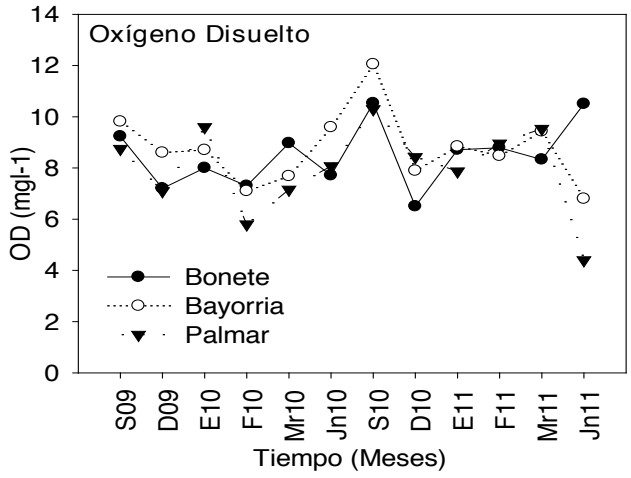


Figura 4. Variación del oxígeno disuelto (OD) en los embalses del Río Negro el período comprendido entre Set-2009 y Jun-2011.

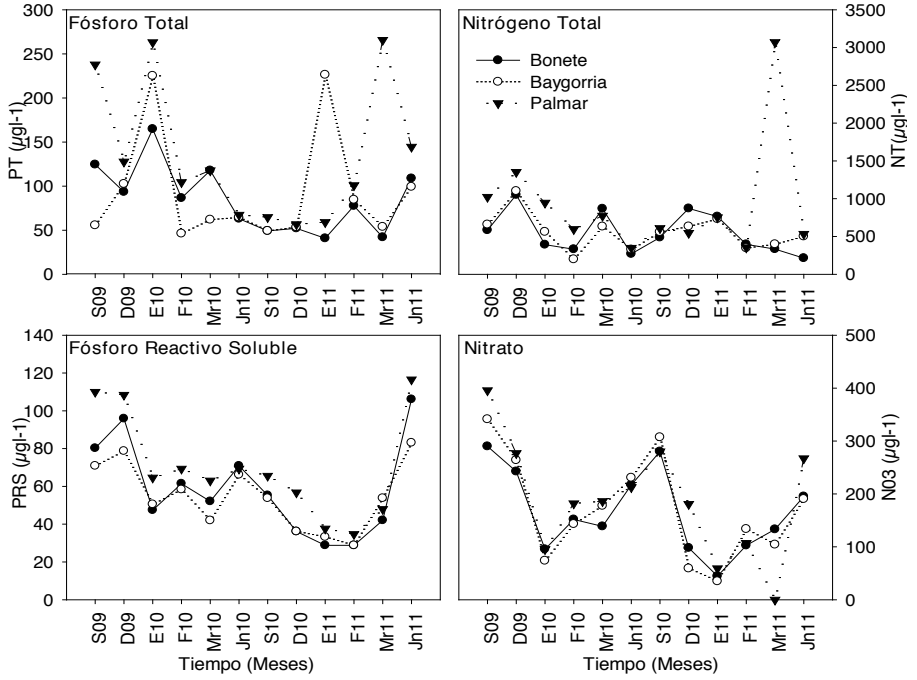


Figura 5. Variación del Fósforo total (PT), Nitrógeno total (NT), Nitratos (N03) y Fósforo reactivo soluble (PRS) en los embalses del Río Negro en el período comprendido entre Set-2009 y Jun-2011.

Tabla 2. Descripción de las variables físicoquímicas medidas en los embalses del Río Negro Setiembre 2009 – Junio 2011. Número de datos (n), Promedio, Desvío estándar (±), (mín-máx), Temperatura (T), oxígeno disuelto (OD), pH, conductividad (Cond.), amonio (NH4), nitrato (NO3), nitrógeno total (NT), fósforo reactivo soluble (PRS), fósforo total (PT), clorofila *a* (clo *a*) y Tiempo de residencia (Tr).

	n	Bonete	n	Baygorria	n	Palmar
T (°C)	11	20.6 ± 5.5 (12 - 27)	12	21.8 ± 5.3 (12 - 29)	12	21.3 ± 5.4 (12 - 29)
OD (mgl^{-1})	12	8.5 ± 1.2 (6.5 - 11)	12	8.7 ± 1.4 (6.8 - 12.1)	12	8.0 ± 1.7 (4.4 - 10.3)
pH	12	8.2 ± 0.4 (7.6 - 8.7)	12	8.1 ± 0.5 (7.1 - 9.8)	12	8.3 ± 0.7 (7.3 - 9.4)
Cond. (μScm^{-1})	12	77 ± 14.7 (61 - 107)	12	86.8 ± 21.5 (66 -135)	12	98.0 ± 19.6 (69 - 130)
NH4 (μgl^{-1})	7	36 ± 16 (8 - 57)	7	38 ± 21 (6 - 66)	9	49 ± 50 (1 - 161)
NO_3 (μgl^{-1})	12	166 ± 79 (45 - 290	12	172. ± 99 (35 - 341)	12	187 ± 110 (0 - 396)
NT (μgl^{-1})	12	546.7 ± 276.5 (213.4 - 1051)	12	554 ± 234 (198- 1102	12	909 ± 739 (349.0 - 3070)
PO_4 (μgl^{-1})	12	59 ± 25 (29 - 106)	12	55 ± 18 (29 - 83)	12	70 ± 27 (35 - 117)
PT (μgl^{-1})	12	85 ± 39 (41 - 165)	12	93.5 ± 64.5 (46 - 226)	12	134 ± 79 (57 - 266)
Clorofila (μgl^{-1})	7	8.4 ± 9.1 (0.4 - 26)	9	5 ± 8.8 (0 - 26)	10	35 ± 88 (0.0 - 283)
Tr	12	67.8 ± 683 (28 - 1856)	12	49 ± 68 (2 - 231)	12	127 ± 218 (6 - 763)

El análisis de correlaciones presentó al nitrato (NO_3) y el PRS correlacionados positivamente (r = 0,77, p <0.001) y con los aportes también en forma positiva (r = 0,52, p <0,001 para NO_3; r = 0,64, p <0,001 para PRS). A su vez se registraron correlaciones negativas con la temperatura (r = -0,73, p <0,001 para NO_3; r = -0,66, p <0,001 para PRS) y el tiempo de residencia (r = -0,44, p = 0,008 para NO_3; r = -0,49, p = 0,004). Se detectó que NO_3 y PO_4 se relacionaron entre sí (r = 0,77, p <0,001) y con los aportes de forma positiva (r = 0,52, p <0,001 para NO_3 y r = 0,64, p <0,001 para PO_4), así como se correlacionaron negativamente con la temperatura (r = -0,73, p <0,001 para NO_3 y r = -0,66, p <0,001 para PO_4) y el tiempo de residencia (r = -0,44, p = 0,008 para NO3 y r = -0,49, p = 0,004). Por otro lado se detectó una relación negativa entre los aportes y el tiempo de residencia y conductividad eléctrica (aportes *vs*. Tr, r = -0,78, p <0,001 y aportes con la conductividad, r = -0,53, p = 0,001).

COMPOSICIÓN Y DINÁMICA PLANCTÓNICA

Fitoplancton

Los embalses en estudio se caracterizaron por presentar similar composición fitoplanctónica. Se registraron 96 taxones diferentes agrupados en las siguientes clases: *Bacillariophyceae* (31), *Chlorophyceae* (24), *Cyanobacteria* (22), *Euglenophyceae* (7), *Cryptophyceae* (4), *Dinophyceae* (3), *Chrysophyceae* (2), y 3 especies de fitoflagelados n/i.

Las especies dominantes correspondieron a cianobacterias potencialmente tóxicas como *Microcystis aeruginosa* (productora de microcistina), *Dolichospermum crassum*, *D. circinalis*, *D. spiroides*, *D. pseudocompactum* (productoras de anatoxina). Dentro del grupo de especies eucariotas las diatomeas del género *Aulacoseira* fueron las dominantes.

Dinámica de las poblaciones de cianobacterias

Los embalses presentaron similar dinámica de cianobacterias; las máximas abundancias ocurrieron en los meses de verano (Enero-Marzo), siendo *M. aeruginosa* la especie dominante; las máximas densidades de *M. aeruginosa* ocurrieron en los veranos de 2010 y 2011, cuando se desarrollaron importantes floraciones. En Enero de 2010 en el embalse de Baygorria se alcanzaron $1.3x10^5$ cel.ml^{-1}, mientras que en Marzo de 2011 en el embalse de Palmar las mismas fueron de $9.6x10^4$ cel.ml^{-1}. En ambos casos *M. aeruginosa* representó aproximadamente el 98 % de la abundancia total del fitoplancton (**Fig. 6**). Junto con *M. aeruginosa* se reportaron varias especies del género *Dolichospermum (*como *D. crassum*, *D. spiroides*, *D. circinalis* y *D. pseudocompactum*); las máximas abundancias ocurrieron Enero de

2011 en los embalses de Rincón del Bonete, *D. crassum* ($1.8x10^3$ cel.ml^{-1}) y *D. spiroides* ($1.5x10^3$ cel.ml^{-1}) y en Palmar *D. spiroides*, ($3.3x10^3$ cel.ml^{-1}). Estas altas abundancias coincidieron con muy bajas concentraciones de NO_3 en los embalses. Los máximos biovolumenes ($mm^3.L^{-1}$) oscilaron entre (8 $mm^3.L^{-1}$ - 26 $mm^3.L^{-1}$) y ocurrieron en verano (enero-marzo) período de floraciones de cianobacterias (**Fig. 6**).

Toxicidad

Coincidiendo con las floraciones de *M. aeruginosa* se detectó microcistina LR en el agua de los tres embalses. En Rincón del Bonete la misma presentó concentraciones entre 0.62 – 1.91 $\mu g.mm^{-3}$ (promedio = 1.07 $\mu g.mm^{-3}$), en Baygorria entre 0.02 – 1.41 $\mu g.mm^{-3}$ (promedio = 0.49 $\mu g.mm^{-3}$) y en Palmar entre 0.03 – 5.90 $\mu g.mm^{-3}$ (promedio = 2.24 $\mu g.mm^{-3}$).

Dinámica del fitoplancton eucariota

En general las abundancias de especies eucariotas fueron bajas los principales grupos que contribuyeron con la misma fueron las diatomeas y la clase *Chlorophyceae* (**Figs. 1, 3**). Al igual como ocurriera con las cianobacterias las mayores abundancias se registraron en los meses de verano (Enero - Marzo). El grupo dominante fueron las diatomeas donde hubo un predominio de *Aulacoseira granulata*, *A. granulata* var. *angustissima* y *A.* cf. *distans*, en general las abundancias estuvieron entre (ausencia – $1.8x10^3$ cel.ml^{-1}). En Rincón del Bonete se destacó también la presencia de especies coloniales como *Pandorina morum* y *Eudorina elegans* (*Chlorophyceae*; Volvocales). En Baygorria en Marzo de 2011 la especie *Trachelomonas cf. volvocina* (*Euglenophycea*) alcanzó una densidad de $5.8x10^2$ cel.ml^{-1}, siendo la especie eucariota más abundante en ese periodo de tiempo.

Entre de las correlaciones obtenidas entre las variables físico químicas y fitoplanctónicas se destaca que los parámetros relacionados con la biomasa como la clorofila *a*, biovolumen de cianobacterias y biovolumen de fitoplancton total; se correlacionaron positivamente entre sí y mostraron el mismo comportamiento general en su relación con las variables ambientales (clo. *a vs*. biov. ciano. $r = 0{,}81$, $p < 0{,}001$; clo. *a vs*. biov. tot. $r = 0{,}83$, $p < 0{,}001$ y biov. tot. *vs.* biov. ciano. $r = 0{,}87$, $p < 0.001$). La biomasa de cianobacterias se correlacionó negativamente con los nutrientes disueltos en agua (PO_4 y NO_3; $r = -0{,}70$, $p < 0{,}001$ y $r = -0{,}90$, $p < 0{,}001$ respectivamente) y con los datos de caudal estimados en los 10 días previos a los muestreos ($r = -0{,}48$, $p = 0{,}003$).

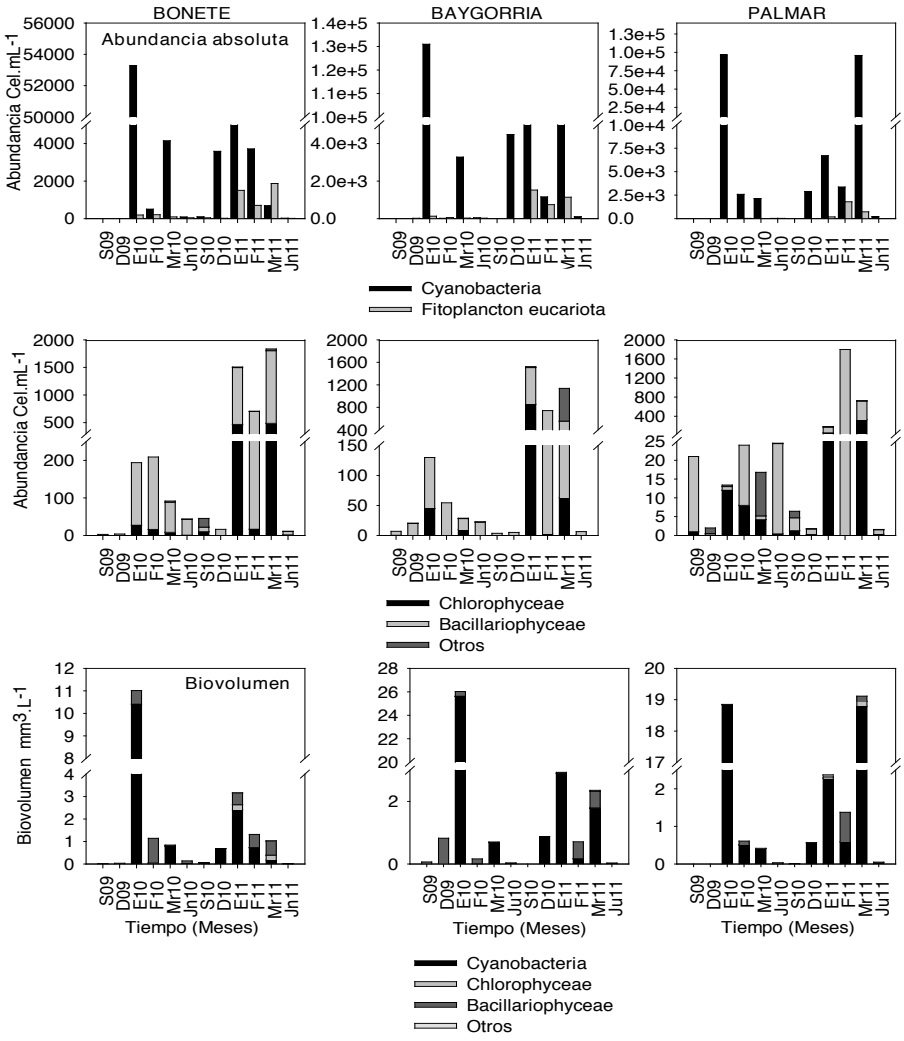


Figura 6. Variación de la abundancia absoluta de fitoplancton (Cel.mL^{-1}) y biovolumen (mm^3.L^{-1}) en los embalses del Río Negro (nótese las diferentes escalas del eje Y).

Zooplancton

La composición de la comunidad zooplanctónica de los embalses del río Negro se caracterizó por la presencia de organismos típicamente holoplanctónicos como Rotífera y microcrustáceos de los grupos Copépoda (Calanoida y Ciclopoida) y Cladócera. Además, se encontraron organismos meroplanctónicos (larvas de Molusca). Durante el período analizado (Set-09-Jun-11) en los tres

embalses se registraron un total de 42 taxas, discriminados en 28 Rotífera, 9 Cladócera, 4 Copépoda y 1 correspondiente a Molusca. Las especies de rotíferos dominantes fueron: *Polyarthra vulgaris*, *Synchaeta stylata*, *Conochilus unicornis*, *C. coenobasis*, *Filinia longiseta*, *Brachionus calyciflorus*, *Lecane luna*, *Euchlanis dilatata*, *Hexarthra intermedia* y *Filinia longiseta*. Entre los microcrustáceos las principales especies fueron los copépodos *Notodiaptomus incompositus* y *Acanthocyclops robustus* (principalmente sus estadios de desarrollo) y entre los cladóceros *Bosmina longirostris* y *Bosminopsis deitersi*.

En los tres embalses la comunidad zooplanctónica, al igual que la fitoplanctónica, mostró un claro comportamiento estacional, indicando la importancia de la temperatura en los procesos biológicos con abundancias máximas en verano y mínimas en invierno (**Fig. 7**). Se registraron correlaciones estadísticamente significativas entre la abundancia y la temperatura en los tres embalses (Bonete $r = 0,72$; Baygorria $r = 0,64$ y Palmar $r = 0,53$, $p > 0,05$).

En Bonete las abundancias oscilaron entre un mínimo de 386 ind.m^{-3} (Jun-11) y un máximo de 71786 ind.m^{-3} (Ene-10) con un promedio de 23036 ±20896 ind.m^{-3}; en Baygorria los valores oscilaron entre 564 (Jun-11) y 73571 ind.m^{-3} (Ene-10) con valores promedio 26263 ± 28095 ind.m^{-3} y en Palmar los mínimos alcanzados fueron de 407 ind.m^{-3} (Jun-11) y los máximos 87500 ind.m^{-3} (Dic-09) con valores promedio de 25122 ±30069 ind.m^{-3}.

En términos de biomasa (expresada como biovolumen) en los embalses de Bonete y Baygorria los copépodos dominaron la comunidad con valores promedio de biomasa de $8,8 \times 10^7$ ±$7,6 \times 10^7$ µm^{-3}.L^{-1} y $1,5 \times 10^8$ ±$1,8 \times 10^8$ µm^{-3}.L^{-1} respectivamente. En cambio en Palmar los cladóceros fueron los que contribuyeron más a la biomasa total del zooplancton ($1,0 \times 10^8$ ±$1,4 \times 10^8$ µm^{-3}.L^{-1}) (**Fig. 7**).

La abundancia y el biovolumen de zooplancton total se correlacionaron positivamente con la abundancia y biomasa de fitoplancton, siendo la más significativa la estimada entre ambos biovolumenes ($r = 0,42$, $p < 0,05$). El biovolumen y la abundancia de los cladóceros y los rotíferos también se correlacionaron con el biovolumen y la abundancia total de fitoplancton (en todos los casos $p < 0,05$; $r > 0,42$).

Cabe señalar posibles asociaciones de rotíferos (relacionadas con las condiciones eutróficas de los sistemas durante el verano) cuando se registraron altas abundancias de *Conochilus coenobasis*, *C. unicornis*, *Hexarthra intermedia*, *Polyarthra vulgaris* y *Synchaeta stylata*. Esta última alcanzó abundancias que superaron los 12000 ind.m^{-3} durante el verano de 2010. En los tres embalses se registró la presencia de larvas de moluscos de una especie invasora (*Limnoperna fortunei*); en particular el embalse Palmar se registraron las mayores abundancias absolutas con valores de 54286 ind.m^{-3} (Dic-09) (**Fig. 7**).

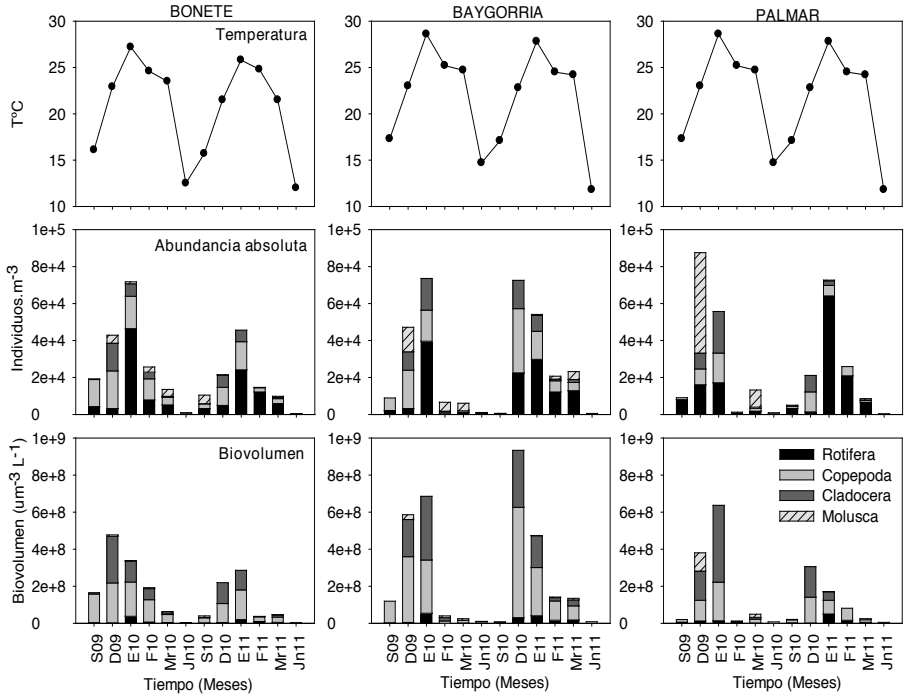


Figura 7. Variación de la temperatura (°C); abundancia absoluta (ind.m^{-3}) y biomasa (expresada como biovolumen µm^{-3} L^{-1}) de los principales grupos del zooplancton en los embalses del río Negro (dentro del filo Molusca solo se identificaron estadios larvales de mejillón dorado, *Limnoperna fortunei*)

DISCUSIÓN

Modelo de eutrofización

Hace ya muchos años Vollenweider (1976) demostró la relación proporcional existente entre los aportes de P a los lagos y embalses y la biomasa total que puede ser alcanzada por el fitoplancton. Dicha relación fue posteriormente ampliada a un número mucho mayor de ambientes (Jones y Lee, 1986) y se transformó en la base de todos los modelos de eutrofización. Si consideramos los máximos promedio de los aportes (**Fig. 3**), a lo largo de los ciclos biológicos relacionados con la temperatura, fotoperíodo, irradiancia y estabilidad de la columna, ambos pulsos de caudal poseerían consecuencias ecológicas totalmente diferentes. El primero ocurre luego del período estival, produciendo una fuerte dilución de las comunidades planctónicas que puedan haberse desarrollado en altas abundancias durante el verano. Luego de este pulso llega el invierno con

los mínimos de temperatura, disponibilidad de luz y máxima turbulencia de la columna de agua y tasa de lavado, creando un escenario poco favorable para el desarrollo del fitoplancton. El segundo máximo, en cambio, se produce a inicios de la primavera, período en el cual las condiciones ambientales comienzan a revertirse, creando un escenario cada vez más adecuado para el desarrollo del fitoplancton. A partir de este momento los aportes promedios disminuyen haciéndose mínimos en Enero (143 m^3.s). Si las condiciones de retención de nutrientes y fitoplancton aumentan en el período estival, estarían dadas las condiciones para la ocurrencia de altas abundancias de fitoplancton y, en particular, de las cianobacterias, grupo dominante en la última década.

Las cargas críticas determinadas en este estudio para Bonete y Baygorria coinciden con los valores reportados para sistemas eutróficos (concentración de clorofila >10 µg.L^{-1}, carga crítica = 100 mg P.m^{-3}) de Norteamérica (Jones y Lee, 1982). Sin embargo la estimada para Palmar es casi la mitad. No se puede por el momento explicar este hecho, pero podría estar relacionado con la cadena de embalses, como una mayor transparencia del agua en Palmar favorecida por la retención de sólidos suspendidos en los embalses previos y al aporte de colonias de cianobacterias desde los mismos. Asimismo deberíamos estimar la carga interna como fuente de nutrientes e incluirla en los aportes.

El control de los aportes difusos y puntuales sería fundamental para comenzar a revertir el proceso de degradación ambiental de estos cuerpos de agua. Entre las medidas más importantes, se pueden destacar, el tratamiento de los residuos domésticos e industriales hasta un nivel terciario en toda la cuenca. Pero tratándose de una cuenca con una intensa actividad agrícola y ganadera es fundamental tomar medidas de control de los aportes difusos disminuyendo y adecuando el uso de fertilizantes y mediante el control de la erosión. Asimismo la protección, recuperación y restauración de zonas de amortiguación, como bosques ribereños y humedales, ayudarían a disminuir la entrada de contaminantes y nutrientes al ecosistema acuático. Dado que la entrada de nutrientes ocurre fundamentalmente junto con el agua de drenaje de la cuenca y que las precipitaciones en la cuenca del río Negro se encuentran asociadas a los fenómenos del Niño/La Niña (Goddard *et al*., 2001), primaveras y veranos secos (bajo la influencia de La Niña), serían según menos favorables para la ocurrencia de floraciones, mientras que primaveras y veranos más húmedos (bajo influencia del El Niño) serían más favorables para el desarrollo de floraciones.

El tiempo de residencia del agua sería un factor interesante desde el punto de vista del manejo gerencial de las presas. La disminución de éste en un embalse podría actuar como una perturbación que ocasione pérdida de biomasa de cianobacterias y que, a su vez, favorezca el desarrollo de otros grupos fitoplanctónicos no tóxicos. Cabe decir que este pulso erogado puede representar una entrada de nutrientes y cianobacterias al embalse aguas abajo, por lo cual habría que determinar un manejo adecuado en cadena para los tres embalses en forma simultánea.

Hidroquímica

Los patrones temporales de los nutrientes muestran como los *blooms* de cianobacterias observados en cada ambiente son acompañados por una disminución de los nutrientes disueltos. Sin embargo, si bien existen máximos para el P y N total que coinciden con los máximos de biovolumen de cianobacterias, no se observó una correlación entre biomasa algal y nutrientes totales como se esperaría en embalses eutróficos (González, 2008). Ello se debería a que durante los meses más fríos se registran los mayores caudales y aportes externos con una alta carga de nutrientes disueltos y particulados (principalmente inorgánicos). En verano, en cambio, la mayor parte del PT se encuentra asociado a la biomasa fitoplanctónica, momentos en los que el PRS y NO_3 registran sus mínimos valores (**Fig. 5**).

Por otra parte el tiempo de residencia promedio de los diez días anteriores a los muestreos determinado por los aportes previos al mismo son factores que determinan la estabilidad de la columna de agua y se relacionan (como se discutirá más adelante) con las floraciones algales.

La conductividad muestra una relación negativa con los aportes externos con valores menores en los tributarios. El aumento de la conductividad en los embalses indica la gran actividad biológica en los mismos y el importante rol como productores y mineralizadores de materia orgánica de estos sistemas.

Fitoplancton

Con relación a la comunidad fitoplanctónca los resultados muestran que los embalses estuvieron dominados durante el verano por cianobacterias y por una codominancia de cianobacterias-diatomeas en invierno y primavera. Durante los meses cálidos, el incremento de la temperatura y una mayor estabilidad de la columna de agua, junto al aumento de la transparencia, promovieron el desarrollo de altas abundancias de *Microcystis* (responsable de ocasionar importantes episodios de floraciones durante los veranos de 2010 y 2011) y *Dolichospermum*. Estos géneros tienen especies con la capacidad de explotar débiles y breves estratificaciones térmicas verticales y posicionarse en zonas superficiales de la columna de agua obteniendo ventajas competitivas sobre las demás algas (Huisman *et al*., 2005; Chalar, 2009; Eliot, 2010). Por otro lado durante el invierno y primavera la baja temperatura del agua, la alta turbulencia e incremento del coeficiente de extinción vertical de la luz (Kd), generan condiciones no favorables para el desarrollo de cianobacterias. Estas condiciones determinaron una disminución significativa tanto en la abundancia como en el porcentaje de contribución de las cianobacterias al total (dato no presentado).

La dinámica de las poblaciones de cianobacterias halladas en estos embalses fueron similares a las de otros sistemas regionales como por ejemplo el embalse de Salto Grande (Río Uruguay; Chalar *et al*., 2002; Chalar, 2009) o el embalse San Roque (Córdoba-Argentina; Rodríguez *et al*., 2008). Éste

ultimo tiene un avanzado estado de eutrofización y presenta floraciones de cianobacterias principalmente de *Dolichospermum spiroides* y *M. aeruginosa*. Según Rodríguez *et al*. (2008) en este embalse existe una disminución en la abundancia de cianobacterias en otoño e invierno con un incremento en primavera, alcanzando los máximos en verano.

De acuerdo a Chorus y Bartram (1998) las concentraciones de microcistinas detectadas fueron elevadas, pudiendo ser consideradas como de riesgo moderado a alto para la salud. Las concentraciones encontradas entre 0,02 - 5,9 $\mu g.mm^{-3}$ fueron similares a las halladas por Welker *et al*. (2003). Estos autores encontraron en un lago templado de Alemania valores comprendidos entre 0,1 $\mu g.mm^{-3}$ y 5 $\mu g.mm^{-3}$. En nuestro estudio las mayores concentraciones de microcistina ocurrieron durante Febrero; similar situación se ha observado en Sudáfrica en un estudio en el lago de la represa Hartbeespoort (irrigación). Esta presenta un avanzado grado de eutrofización con máximas concentraciones de microcistina a mitad del verano durante el mes de Febrero (Wicks y Thiel, 1990).

En el fitoplancton eucariota la clase *Bacillariophyceae* dominó la comunidad de los embalses y estuvo representada básicamente por especies del género *Aulacoseira*, siendo *A. granulata* la dominante. *A. granulata* es una diatomea filamentosa, colonial, perteneciente al orden Centrales y es común en lagos y ríos en todo el mundo (Krammer y Lange-Bertalot, 1991). Este predominio de *A. granulata* ha sido reportado anteriormente en otros trabajos para estos embalses (Bonilla, 1997; Pérez, 2002). También *A. granulata* fue registrada como especie dominante en la zona central del embalse de Salto Grande por Quirós y Luchini (1982), en la cuenca del tramo inferior del río Uruguay por O'Farrell y Izaguirre (1994). En embalses de Brasil tanto *A. granulata* como *A. italica* son frecuentes, junto a *Cyanophyceae* cuando ocurren estados alternados de eutrofia y mesotrofia (Tundisi y Matsumura-Tundisi, 1992). *A. granulata* es una especie característica de sistemas turbulentos y sometidos a cambios en la calidad de la luz.

El desarrollo fitoplanctónico en los embalses dependió principalmente de las condiciones de estabilidad de la columna de agua y de la disponibilidad de luz subacuática y los aportes externos de nutrientes. Estos embalses son ricos en PT razón por la cual son clasificados como eutróficos de acuerdo a OCDE (1982).

Zooplancton

El número de taxones encontrados para el presente estudio (42) fue inferior al observado por Chalar *et al*. (1993) para el embalse de Salto Grande (87); sin embargo, está dentro de los rangos observados en embalses tropicales (Rocha *et al.,* 1995). Los taxa encontrados y su distribución entre los grupos coincide con estudios anteriores en el embalse Palmar (Conde *et al*., 2002; Brugnoli *et al*.; 2008). La presencia en la comunidad zooplanctónica de larvas de moluscos correspondientes a *L. fortunei* coincide con reportes previos del mejillón dorado

en los tres embalses del Río Negro (Brugnoli *et al*., 2005), considerando a dichos embalses como sistemas invadidos por esta especie invasora.

Cabe destacar la dominancia en abundancia de los individuos de menor tamaño (rotíferos y nauplius) en los tres embalses, principalmente en Palmar. Esta dominancia es similar a la reportada en otros ríos y embalses de la región como el Paraná, Paraguay y Uruguay (Frutos, 1998; Chalar *et al.,* 2002; Frutos *et al.,* 2006).

A pesar de la dominancia numérica de los rotíferos en los tres embalses, los microcrustáceos, principalmente copépodos y cladóceros, dominaron en términos de biomasa (expresada como biovolumen) durante todo el período estudiado. Ello nos indica que los microcrustáceos son la principal fuente disponible de materia orgánica para los niveles tróficos superiores (principalmente peces) y una vía importante de transferencia de materiales y reciclaje de nutrientes (excreción, sedimentación, descomposición) en el ecosistema. Resultados similares han sido observados en muchos ecosistemas de agua dulce tropical, donde los copépodos representan la fracción mayor de la biomasa total mientras que los rotíferos constituyen la fracción menor (Matsumura-Tundisi *et al*., 1989; González *et al*., 2002; Melao y Rocha, 2004).

Se considera fundamental la adopción de medidas de control de las fuentes puntuales de contaminación y la adopción de las mejores prácticas agrícolas para disminuir la carga de nutrientes y la ocurrencia de floraciones algales en el sistema estudiado.

CONSIDERACIONES FINALES

Se considera fundamental la adopción de medidas de control de las fuentes puntuales de contaminación y la adopción de las mejores prácticas agrícolas para disminuir la carga de nutrientes y la ocurrencia de floraciones algales en el sistema estudiado.

Los modelos de eutrofización desarrollados explicaron satisfactoriamente la ocurrencia de floraciones de fitoplancton a partir de las cargas de P a los embalses. Sin embargo sería necesario contar con un número mayor de observaciones para mejorar la determinación de las cargas críticas. Por otra parte, además de la carga externa estimada en este estudio habría que considerar la magnitud de la carga interna proveniente de los sedimentos de los embalses, así como medir concentraciones de otros aportes directos a los mismos. Si bien las características polimícticas de los embalses mantienen la columna de agua oxigenada la mayor parte del año haciendo de los sedimentos una trampa de P, pueden ocurrir estratificaciones temporales en las que se produzca la liberación de dicho elemento.

Los patrones de variación de la biomasa del fitoplancton y zooplancton se relacionaron con la variación estacional de la temperatura y con la disponibilidad de recursos. En el caso del fitoplancton las condiciones de mezcla

incompleta de la columna de agua y alta disponibilidad de nutrientes en determinados años favorece el desarrollo de floraciones estivales de cianobacterias tóxicas. Estas representan un grave daño ambiental contrapuesto con los usos múltiples del sistema.

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer a la Dirección de Usinas y Transmisiones Electricas del Estado (UTE) por el financiamiento parcial de esta investigación desarrollada en el marco del monitoreo de la calidad de agua de los embalses del río Negro. Asimismo deseamos agradecer muy especialmente la colaboración técnica y logística de M. Mandiá, G. Failache, J. Larregui y J. Da Silva.

REFERENCIAS

Allan J. D. 2004. Landscapes and riverscapes: The influence of land use on stream ecosystems. Annu. *Rev. Ecol. Evol. Syst*. 35: 257-284.

APHA. 1998. *Standard methods for the examination of water and wastewater*. 20ª ed. American Public Health Association. Washington, EUA. 1325.

Arocena R. y D. Conde. 1999. *Métodos en ecología de aguas continentales*. DIRAC – Facultad de Ciencias. Montevideo. 233 pp.

Bonilla S. 1997. Composición y abundancia fitoplanctónica de tres embalses en cadena sobre el río Negro, Uruguay. *Iheringia, Ser. Bot.,* Porto Alegre, 49: 47-61 pp.

Brugnoli E., J. Clemente, L. Boccardi, A. Borthagaray y F. Scarabino. 2005. Update and prediction of golden mussel (*Limnoperna fortunei*): distribution in the principal hydrographic basin of Uruguay. *Anais da Academia Brasileira de Ciencias* 77: 1-10.

Brugnoli E., J. Clemente, A. Lanfranconi, M. Hutton y P. Muniz. 2008. Ciclo anual de una comunidad zooplanctonica invadida por Limnoperna fortunei (embalse Palmar, Rio Negro, Uruguay). *V Taller Internacional sobre Enfoques Regionales para el Desarrollo y Gestion de Embalses en la Cuenca del Plata*. 11-14 de Marzo, Itaipu. Brasil.

Carpenter S., N. Caraco, D. Correll, R. Howarth, A. Sharpley y V. Smith. 1998. Nonpoint pollution of surface waters with phosphorus and nitrogen. *Ecol. Appl.* 8: 559-568.

Chalar G., L. De León, R. De León, D. Fabián y J. Gorga. 1993. Evaluación de la eutrofización del Embalse de Salto Grande. Análisis de las relaciones entre los parámetros físico-químicos y biológicos. *Informe Técnico de la primera etapa*. CTM-SG/Universidad de la República, Facultad de Ciencias, Sección Limnología. 30 pp.

Chalar G., L. De León, E. Brugnoli, J. Clemente y M. Paradiso. 2002. Antecedentes y nuevos aportes al conocimiento de la estructura y dinámica del Embalse Salto Grande. El agua en Sudamérica: de la Limnología a la Gestión en Sudamérica.

En: A. Fernández-Cirelli y G. Chalar (edt.). *Aprovechamiento y Gestión de Recursos Hídricos*, Buenos Aires. Pp.: 123-142.

Chalar G. 2006. Dinámica de la eutrofización a diferentes escalas temporales: Embalse Salto Grande (Argentina - Uruguay). En: Tundisi, J.G. MatsumuraTundisi, T y Sidagis, C (Eds.). *Eutrofizacão na América do Sul: Causas consecuencias e tecnologías de gerenciaento e controle*, 1-16 pp. Instituto Internacional de Ecologia, São Carlos, Brasil.

Chalar G. 2009. The use of phytoplankton patterns of diversity for algal bloom management. *Limnologica*, 39: 200-208.

Chalar G., D. Fabián, M. Gonzalez-Piana, L. Delbene. 2011. Limnológía de los embalses del río Negro: noviembre 2000-marzo 2009 Sección Limnología, Facultad de Ciencias, UdelaR Montevideo <*http://limno.fcien.edu.uy*>.

Chalar G., D. Fabián, M. Gonzalez-Piana. L. Delbene. 2012. Caracterización limnológica de los embalses del río Negro durante el período setiembre 2009-junio 2011 Sección Limnología, Facultad de Ciencias, Udelar Montevideo <*http://limno.fcien.edu.uy*>.

Chorus, I. y J. Bartram, J. 1999. *Toxic Cyanobacteria in Water: A guide to their public health consequences, monitoring and management*. St. Edmundsbury Press, London.

Collazo P. 2006. Investigación Hidrogeológica del Acuífero Guaraní en el Área Aflorante de los Departamentos Rivera y Tacuarembó, Uruguay. Tesis Doctoral. Universidad de Buenos Aires, Argentina.

Conde D., M. Paradiso, J. Gorga, E. Brugnoli, L. De Leon y M. Mandia. 2002. Problemática de la calidad de agua en el sistema de grandes embalses del Rio Negro (Uruguay). *Revista CIER*., 39: 51-68.

Daniel W. 1995. Bioestadística: Base para el análisis de las ciencias de la salud. Uteha-Noriega (edt), México, 665 pp

De León L. 2000. Floración de cianobacterias tóxicas en el embalse Rincón del Bonete (febrero 2000). Sección Limnología, Facultad de Ciencias, Udelar Montevideo <*http://limno.fcien.edu.uy*>.

De León L. y G. Chalar. G. 2003. Abundancia y diversidad del fitoplancton en el Embalse de Salto Grande (Argentina-Uruguay). Ciclo estacional y distribución espacial. *Limnetica* 22: 103-113.

El Moor-Loureiro L. 1997. Manual de identificacao de cladóceros límnicos do Brasil. *Universa*. Brasil. 144.

Elliott J.. 2010. The seasonal sensitivity of Cyanobacteria and other phytoplankton to changes in flushing rate and water temperature. *Glob. Change Biol.*, 16: 864-876.

Frutos S. 1998. Densidad y diversidad del zooplancton en los ríos Salado y Negro. Planicie del río Parana. Argentina. *Rev. Brasil Biol.*, 58: 431-444.

Frutos S, A. Poi de Neiff y J. Neiff. 2006. Zooplankton of the Paraguay River: acomparison between sections and hydrological phases. *Ann. Limnol. Int. J. Lim.*, 42 (4): 277-288.

Goddard L., S. Mason, S. Zebiak, C. Ropelewski, R. Basher, M. Cane 2002. Current approaches to seasonal to interanual climate predictions. *Int. J. Climatol.* 21: 1111-1152.

González E., M. Ortaz., M. Matos., J. Mendoza., C. Peñaherrera y V. Carrillo. 2002. Zooplancton de dos embalses neotropicales con distintos estados tróficos. *Interciencia*, 27 (10): 551-558.

González E. 2008. Eutrofización de embalses en Venezuela. *Memorias del Instituto de Biología Experimental*, 5: 169-172.

Huisman J., M. Matthijs y P. Visser. 2005. Harmful Cyanobacteria Dordrecht, Springer, Berlín.

Jones R. y G. Lee. 1986. Eutrophication Modeling for Water Quality Management: An Update of the Vollenweider-OECD Model. *Water Quality Bulletin*, 11: 67-174 pp, 118. World Health Organization, Ginebra.

Krammer K. y Lange-Bertalot. 1991. *Sübwasserflora* von *Mitteleuropa: Bacillariophyceae 3. Teil Centrales, Fragilariaceae, Eunotiaceae, Band 2/3.* Gustav Fischer Verlag, Stuttgart, Jena (Hrsg. von H. Ettl., J. Gerloff, H. Heynig, D. Mollenhauer. begründet von A. Pascher).

Lund J., C. Kipling y E. Le Gren. 1958. The inverted microscope method of estimating algal number and statistical basis of estimations by counting. *Hydrobiol*. 2: 143-170.

Matsumura-Tundisi T., A. Rietzler y JG. Tundisi. 1989. Biomass (dry weight and carbón content) of plankton crustacea from Broa reservoir (Sao Carlos, SP.-Brazil) and its fluctuation across one year. *Hydrobiol.* 179: 229-236.

Melao M. y O. Rocha. 2004. Life history, biomass and producción of two planktonic cyclopoid copepods in a shallow subtropical reservoir. *J. Plankton Res*., 26: 909-923.

Montgomery D. 1999. Process domains and the river continuum concept. *Journal of the American Water Resources Association* 35: 397-410.

Moore D., J. Dore y D. Gyawali. 2010. The World Commission on Dams + 10: Revisiting the large dam controversy. *Water Alternatives* 3: 3-13.

O'Farrell I y I. Izaguirre. 1994. Phytoplankton ecology and limnology of the River Uruguay Lower Basin (Argentina). *Arch Hidrobiol.* 112: 155-179.

Paerl H. 1988. Growth and reproductive strategies of freshwater blue-green algae (cyanobacteria). En: C. Sandgren (Ed.). *Ecology and reproductive strategies of freshwater phytoplankton*. Cambridge Univ. Press, Cambridge.

Paerl H. y J. Huisman. 2008. Blooms like it hot. *Science*, 320: 57-58.

Pérez, M. del C. 2002. Fitoplancton del río Negro, Uruguay. *Limnetica* 21(1-2): 81-92.

Poff N., J.D. Allan, M.B. Bain, J.R. Karr, K. Prestegaard, B. Richter, R. Sparks, J. Stromberg. 1997. The natural flow regime: a paradigm for river conservation and restoration. *BioScience* 47: 769-784.

Quirós, R. y L. Luchini. 1982. Características limnológicas del embalse de Salto Grande III: Fitoplancton y su relación con parámetros ambientales. *Rev. Asoc.* Cs. *Nat. Lit.,* 13: 49-66.

Quirós R., M. Boveri, C. Petracchi, A. Resella, J. Rosso, A. Sosnovsky y H. von Bernard. 2006. Los efectos de la agriculturización del humedal pampeano sobre la eutrofización de sus lagunas. En: Tundisi J.G., MatsumuraTundisi T. y Sidagis C. (Eds.). *Eutrofizacão na América do Sul: Causas consecuencias e tecnologías de gerenciaento e controle*, 1-16 pp. Instituto Internacional de Ecologia, São Carlos, Brasil.

Reid J. W. 1985. Chave de identificaçao e lista de referencias biblográficas para as espécies continentais sulamericanas de vida livre da ordem Cyclopoida (Crustacea, Copepoda). *Boletim Zool.* Univ. S. Paulo 9: 1-143.

Ringuelet R. 1958. Los crustáceos copépodos de las lagunas continentales de la República Argentina. Sinopsis sistemática. *Contrib. Cient. Fac, Cie. Exact, Fis. Nat. Zool.* Bs. As. 1: 35-126.

Rocha, O., S. Sendacz., y T. Matsumara Tundisi. 1995. Composition, biomass and productivity of zooplankton in natural lakes and reservoirs of Brazil. En Tundisi, J. Bicudo, C., Matsumara-Tundisi, T. (Eds). *Limnology in Brazil*. Río de Janeiro, 151-16.

Rodríguez M., M. Bustamante., A. Ruibal., M. Ruíz y F. Busso. 2008. Estudio del fitoplancton en el marco de monitoreo del Embalse San Roque (Cba). *IV Congreso Argentino de Limnología*, 27 al 31 de Noviembre de San Carlos de Bariloche.

Ruttner-Kolisko A. 1974. Plankton Rotifers. *Biology and Taxonomy*. Vol XXVI/1. Stuttgart. 143 pp.

Sendacz S., S. Caleffi y J. Santos-Soares. 2006. Zooplankton biomass of reservoir in different trophic conditions in the state of Sao Paulo, Brazil. *Braz. J. Biol*., 66: 337-350.

Smith V. 2003. Eutrophication of Freshwater and Coastal Marine Ecosystems: A Global Problem. *Environ Sci & Pollut Res.,* 10: 126-39.

Straskraba M., J.G. Tundisi. 1999. Reservoir Water Quality Management: Guidelines of Lake Management. Kusatsu, Japan: *International Lake Environmental Committee*. 9: 227.

Thorp J., M. Thoms y M. Delong. 2006. The Riverine Ecosystem Synthesis: Biocomplexity in River Networks Across Space and Time River Research and Applications. *River Res. Applic*., 22: 123-147.

Tundisi J. G. y T. Matsumura-Tundisi. 1992. Eutrophication of lakes and reservoirs: A comparative analysis, case studies, perspectivas. En: Cordeiro-Marino, M., de Paiva Azevedo, M. T.; Leite Sant'Anna, C., Yamaguishi Tomita, N. y Plastino, E. M. (eds.): *Algae und Environrnent: A general approach*. Sociedade Brasileira de Ficología, Sao Paulo, Brasil.

US EPA. 1996. Environmental indicators of water quality in the United States, US EPA 841-R-96-02, Office of Water (4503F), US Government Printing Office, Washington DC, USA.

Utermöhl H. 1958. Zur Vervollkommung der quantitativen Phytoplankton-Methodik. *Mitt. Internat. Verein. Lirnnol.,* 9: 1-38.

WDC. 2000. Dams and development a new framework for decision-making: the report of the world commission on dams. Earthscan Publications Ltd, London.

Welker M., H. von Döhren., H. Tauscher., C. Steinberg y M. Erhard. 2003. Toxic *Microcystis* in shallow lake Müggelsee (Germany): dynamics, distribution, diversity, *Arch. Hydrobiol.* 157: 227-248.

Wicks R y P. Thiel. 1990. Environmental factors affecting the production of peptide toxins in floating scums of the cyanobacterium *Microcystis aeruginosa* in a hypertrophic African reservoir, *Environ. Sci. Technol.* 24: 1413-1418.

Vollenweider R. 1976. Advances in deficritical loading levels for phosphorus in eutrophication. *Mem. Ist, Ital Idrobio*. 33: 53-83.

ANÁLISIS HIDROQUÍMICO E ISOTÓPICO DE LA CUENCA DEL RÍO ATUEL (ARGENTINA)

Pablo F. Dornes[1], Cristina Dapeña[2], Eduardo E. Mariño[1] y Carlos J. Schulz[1]

[1] Facultad Ciencias Exactas y Naturales, Universidad Nacional de La Pampa (UNLPam). Av. Uruguay 151, (6300) Santa Rosa, La Pampa. Argentina. <pablodornes@exactas.unlpam.edu.ar>;

[2] Instituto de Geocronología y Geología Isotópica (INGEIS, CONICET- UBA), Buenos Aires, Argentina. <dapenna@ingeis.uba.ar>

Resumen: La cuenca del río Atuel (Argentina) se extiende a través de ambientes y condiciones climáticas contrastantes, desde la cordillera principal al Oeste (en la cuenca alta), a llanuras semidesérticas (en la cuenca inferior). El régimen hidrológico es nival con un carácter alóctono en la cuenca media e inferior. El desarrollo de áreas bajo riego en la cuenca media modificó el régimen de escurrimientos en la cuenca inferior, lo que afecta la interacción entre el agua superficial y subterránea; el objetivo que caracterizar estos procesos desde un punto de vista hidroquímico e isotópico. La hidroquímica del agua superficial y subterránea mostró una homogeneidad espacial y se tipificó como sulfatada-cálcica, con ocurrencia de procesos de dilución/concentración debido a la intermitencia de los escurrimientos en la cuenca inferior. La composición isotópica del río Atuel fue muy empobrecida, denotando su origen en la fusión de de la nieve y ablación del hielo glaciar en la cuenca alta, con un enriquecimiento progresivo. Ambos análisis evidenciaron la existencia de procesos de concentración evaporativa y permitieron inferir la existencia de fuentes adicionales de sodio y condiciones de equilibrio con calcita. Los resultados mostraron un comportamiento hidrológico del río Atuel efluente en la cuenca alta y media y variable (tanto espacial como temporalmente) en la cuenca inferior, debido a la intermitencia de los escurrimientos. Dicha interacción influente/efluente se encuentra limitada a una faja ribereña.

Palabras clave: Río Atuel, hidroquímica, isótopos, efluente, influente.

Hydrochemical and isotopic analysis of the river basin, Argentina

***Abstract**: The Atuel River basin, Argentina, extends across contrasting environments and weather conditions, from the main ridge to the west in the upper basin, to semi-desert plains in the lower basin. The river has a snowmelt regime with an allochthonous nature in the middle and lower basins. The development of irrigated areas changed the flow regime in the lower basin affecting the interaction between surface and groundwater. The objective is to characterize these processes using hydro-chemical and*

isotopic methods. The hydrochemical characteristics of both surface and groundwater showed spatial homogeneity with a dominance of sulphate-calcium type and with the occurrence of dilution/concentration processes due to the intermittency of runoff in the lower basin. The isotopic composition of the river was very impoverished denoting its snow and glacier ablation origin. The composition had a progressive enrichment to the lower basin. Both analyzes showed the existence of evaporative concentration processes and infers the existence of additional sources of sodium and equilibrium conditions with calcite. The results illustrated a gaining behavior of the Atuel River in the upper and middle basin and a variable hydrological nature in space and time in the lower basin due to the intermittency of runoff. These influent/effluent interactions are limited to a narrow strip along the river.

Key words: Atuel, hydrochemistry, isotopes, effluent, influent.

INTRODUCCIÓN

La existencia y dinámica de sistemas fluviales están estrechamente relacionadas con de las características hidrogeológicas del suelo o material, la topografía, el clima y dependen de la existencia e interacción con el agua subterránea (Tóth, 1999). El régimen hidrológico de ríos en zonas semiáridas presenta típicamente una marcada estacionalidad e intermitencia de los caudales en comparación con las regiones húmedas. En general, las bajas precipitaciones anuales resultan en bajos volúmenes de escorrentía, mientras que existe una mayor variabilidad interanual en correspondencia con una menor precipitación anual. Además, la variabilidad en la respuesta hidrológica en dichas áreas es también consecuencia de alta intermitencia en el patrón espacial de las precipitaciones, las cuales se caracterizan por eventos de corta duración y alta intensidad. Estas precipitaciones esporádicas (sumadas a la activación de cauces o arroyos efímeros, pérdidas por conducción y a la heterogeneidad del terreno) resultan en respuestas hidrológicas no lineales a mayor área de drenaje (Goodrich *et al.*, 1997; Jolly *et al.*, 2008).

Como resultado las interacciones entre el agua superficial y subterránea en regiones semiáridas tienen un carácter episódico, presentan una gran variabilidad y ocurren generalmente en áreas definidas: Sectores montañosos, piedemonte, áreas de riego y valles aluviales (de Vries y Simmers, 2002; Sophocleous, 2002; Newman *et al.*, 2006). En general (y considerando sistemas de flujo regional) se postula que las áreas topográficamente elevadas constituyen las zonas de recarga de aguas subterráneas, mientras que las áreas topográficamente más bajas son las de descarga. Sin embargo, a escala local, los sistemas de flujo asociados a características particulares (como cuerpos de agua superficiales y geoformas) resultan en complejas interacciones entre el agua superficial y subterránea que actúan independientemente de su posición topográfica (Winter, 1998; Amorós y Bornette, 2002; Sophocleous, 2002). Por el contrario, las interacciones entre el agua superficial y subterránea fuera de

los cursos o cuerpos de agua es prácticamente nula debido fundamentalmente a las insuficientes precipitaciones y a las altas tasas de evapotranspiración que reducen o inhiben la recarga local.

Los cursos de agua en zonas áridas y semiáridas de Argentina se caracterizan por tener un origen alóctono y montano, una alimentación nival o pluvio-nival y un carácter generalmente influente. El agua subterránea (como resultado de las escasas precipitaciones) suele encontrarse a grandes profundidades y poseer un carácter salobre-salino debido a la prácticamente nula recarga local. Por ello los valles aluviales constituyen las áreas más relevantes no sólo desde el punto de vista hidrológico (como interacción entre el agua superficial y subterránea a través de procesos de recarga lineal a lo largo del plano aluvial de ríos y arroyos), sino también desde un punto de vista utilitario (como el aprovisionamiento de agua para consumo humano, riego o uso ganadero). Además, en las planicies de inundación ocurren eventos de crecidas que proveen generalmente de agua adicional, pero no disponible en zonas relativamente alejadas a cursos de agua (Hollis, 1990).

En consecuencia, el objetivo de este trabajo fue evaluar el efecto de la dinámica de los escurrimientos en la interacción entre el agua superficial y subterránea en la cuenca del río Atuel.

Dada la complejidad de los procesos hidrológicos intervinientes en la interacción entre el agua superficial y subterránea este trabajo incluyó la caracterización hidroquímica e isotópica de muestras de agua superficial y subterráneas en distintos puntos de la cuenca.

MATERIALES Y MÉTODOS

Área de estudio

El área de estudio comprendió la cuenca del río Atuel ubicada en el centro oeste de Argentina, entre los paralelos de 34° a 37° de latitud Sur y entre los meridianos de 70° y 66° 40' de longitud Oeste. La cuenca se extiende desde la cordillera de los Andes (a lo largo de una faja central en la provincia de Mendoza) hasta su desembocadura en el río Salado-Chadileuvú en el Noroeste de la provincia de La Pampa (**Fig. 1**). La superficie total de la cuenca es de aproximadamente 13.000 km^2.

Geomorfológicamente la cuenca atraviesa dominios contrastantes, de montañas y serranías en la cuenca alta, a llanuras en la cuenca media e inferior (González Díaz y Fauqué, 1993). El río Atuel drena las unidades morfoestructurales de la Cordillera Principal, la Depresión de los Huarpes, el Bloque de San Rafael y la cuenca Cuyana (Zárate *et al*., 2005). En la Cordillera Principal la red hidrográfica está controlada estructuralmente por fallas y fracturas, y constituye un área de generación de escorrentía a partir de la ablación de la nieve y del hielo glacial que se manifiesta en el régimen

permanente de los cauces principales. En su ingreso a la Depresión de los Huarpes (que conforma una planicie levemente inclinada hacia el Este), el río Atuel forma un extenso abanico aluvial y recibe a su principal afluente: el río Salado. Debido a la presencia de sedimentos Terciarios y una baja pendiente, presenta tramos con características influentes caracterizadas por pérdidas de conducción. Al Este (pasando por un paraje denominado La Angostura) se encuentra el embalse de El Nihuil. Al ingresar a la parte exhumada del Bloque de San Rafael el río Atuel se encauza en un cañón con carácter netamente alóctono, para finalmente desembocar en la depresión de la Travesía que constituye en un ambiente de llanura de acumulación fluvial perteneciente a la Cuenca Cuyana. Se destaca en esta área el oasis de riego de San Rafael-General Alvear, cuyo drenaje natural se encuentra drásticamente modificado por obras de canalización para riego.

La cuenca inferior se desarrolla en el ámbito de la depresión de la Travesía hasta su confluencia con el río Salado-Chadileuvú en territorio pampeano. Dicha área se caracteriza por ser una gran planicie aluvial con depósitos de sedimentos aluviales, arenas finas y limos. El cauce del río Atuel en la cuenca inferior muestra cambios distintivos en su configuración geomorfológica.

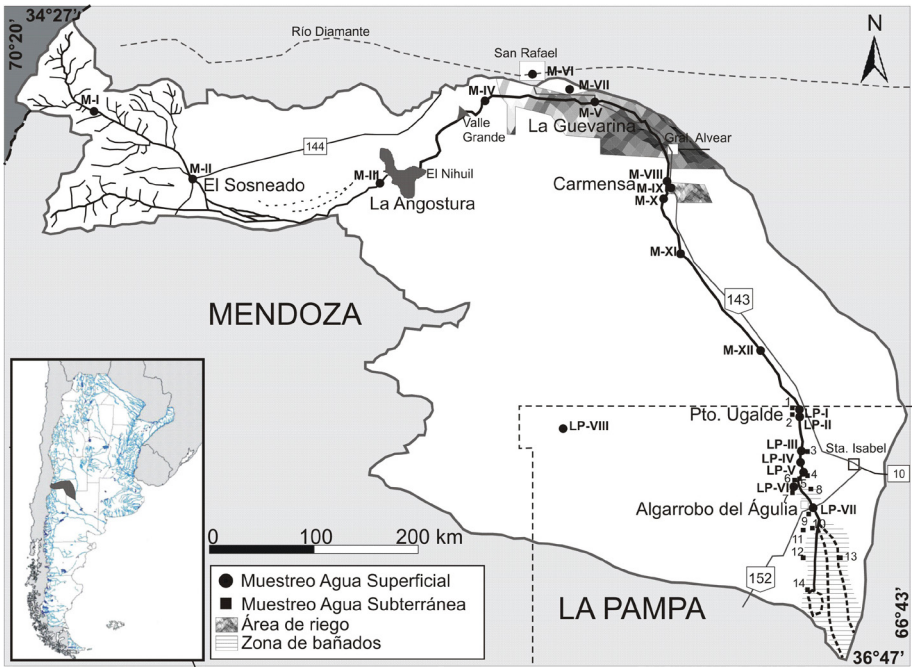


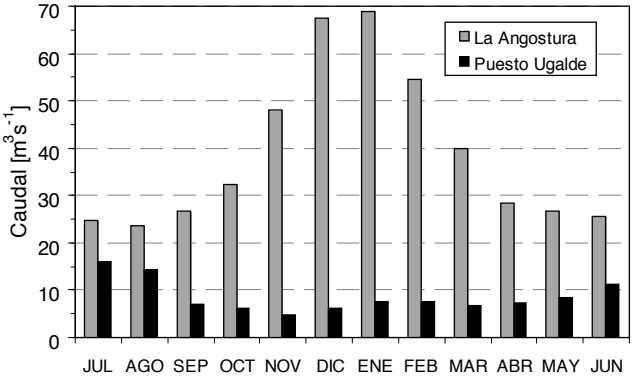
Figura 1. Mapas de ubicación y descripción esquemática de la cuenca del río Atuel. Círculos y cuadrados indican sitios de muestreo de muestreo agua superficial y subterránea respectivamente. Se esquematiza el río Diamante al norte del área de estudio.

Existen tramos encausados y con meandros, mientras otras áreas (debido a su baja pendiente) constituyen típicas planicies de inundación. Durante épocas de estiaje el río generalmente discurre encauzado a lo largo de los tramos meandriformes resumiéndose en las planicies de inundación. Por el contrario, en épocas de avenidas el cauce cambia su configuración a tramos trenzados y sus formas intermedias por la activación de nuevos cauces, mientras que en las planicies de inundación el agua se expande lateralmente conformando grandes áreas de bañados de varios kilómetros de extensión con tirantes de agua pequeños.

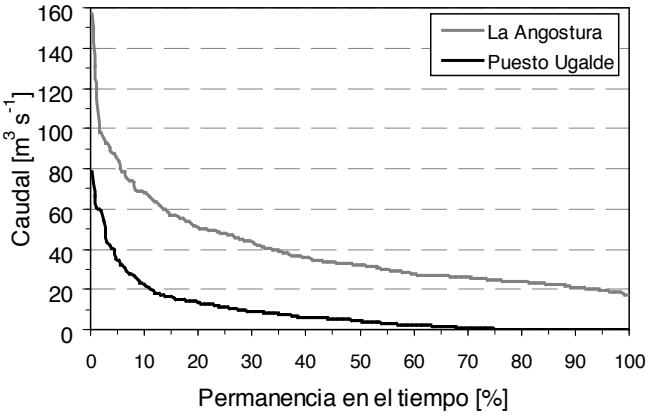
Aspectos climáticos e hidrológicos

El clima de la cuenca está condicionado en gran parte por la heterogeneidad del relieve, como la altitud, orientación y exposición y distancia al mar que, además de otros factores atmosféricos, distinguen tipos climáticos definidos. Sin embargo, a nivel general el clima puede ser descrito como semiárido, dominado por la acción de las masas de aire del Atlántico que se traduce en precipitaciones estivales, exceptuando la alta cuenca que presenta un clima árido de montaña con precipitaciones mayoritariamente invernales.

El régimen hidrológico del río Atuel es fundamentalmente nival con eventuales aportes por precipitaciones estivales. El proceso de fusión de nieve y ablación del hielo glacial resulta en un hidrograma caracterizado por caudales máximos en primavera-verano y mínimos en invierno producto de la infiltración y aporte subsuperficial al cauce. El comportamiento depende de la Geología y se comporta como un curso efluente o influente (Ruiz Huidobro y Serrano, 1987). En la actualidad, el río Atuel en la cuenca inferior constituye un sistema fluvial disminuido (Zárate *et al*., 2005) con un solo brazo activo (el denominado arroyo de la Barda), debido a la disminución de caudal por actividad antrópica a partir de la construcción del primer embalse (el Nihuil) en 1947. Como consecuencia de ello, el río Atuel en territorio pampeano presenta una drástica modificación de su régimen natural de escurrimientos, regulación y utilización de su caudal para irrigación y generación de energía hidroeléctrica en la provincia de Mendoza. Producto del embalse los escurrimientos presentan caudales muy bajos y de características intermitentes con máximos en invierno (fuera del periodo de riego) y mínimos o nulos en verano. Tales características, resultan en una desconexión del río Atuel con el río Saldado-Chadileuvú. La **Fig. 2** ilustra el cambio de régimen hidrológico entre La Angostura y Puesto Ugalde expresado a partir de los caudales medios mensuales y las implicancias del mismo en la intermitencia de los caudales en la cuenca inferior.



(a)



(b)

Figura 2. Régimen hidrológico del río Atuel aguas arriba (La Angostura) y abajo (Puesto Ugalde) del área de riego. Período 1980-2000. a) Caudales medios mensuales; y b) Curva de duración.

Análisis

La caracterización hidroquímica e isotópica de la cuenca del río Atuel se basó en el análisis de muestras de agua superficial y subterránea recolectadas en distintos puntos a lo largo del cauce del río Atuel (**Fig. 1**) y bajo distintas condiciones de escurrimiento en los años 2010, 2011 y 2012 (**Tabla 1**). El tratamiento hidroquímico consistió en la determinación (por métodos analíticos convencionales) de los iones mayoritarios y la comparación de las características físico-químicas entre distintos puntos de la cuenca y entre el agua superficial y subterránea. Los análisis químicos fueron complementados con la composición isotópica (^{2}H y ^{18}O) de las aguas.

Tabla 1. Fecha de muestreos y caracterización hidrológica e hidroquímica de la cuenca del río Atuel. Hidroquímica indicada por medio de la conductividad eléctrica medida a campo para sitios representativos de la cuenca alta, media e inferior.

Fecha muestreo	Período	Caracterizacion hidrológica	Cuenca alta [mS cm^{-1}]	Cuenca media [mS cm^{-1}]	Cuenca inferior (Sup.) [mS cm^{-1}]	Cuenca inferior (Subt.) [mS cm^{-1}]
Ago-2010	Inicio riego	Escurrimiento en toda la cuenca	1305	1815	2970	7980
Abr-2011	Final de riego	Sin escurrimiento cuenca inferior	1111	2600	sin esc.	5960
Jul - 2011	Sin riego	Escurrimiento en toda la cuenca	1894 (1)	2960	3510	7650
Feb-2012	Riego	Sin escurrimiento cuenca inferior	---	---	3770	7250
Ago-2012	Inicio riego	Escurrimiento en toda la cuenca	1502 (2)	3050	3390	---

El estudio se focalizó fundamentalmente en la cuenca inferior donde se extrajeron las muestras de agua subterránea y se analizó, además, información hidroquímica histórica que incluyó la interpretación de 444 muestreos periódicos coincidente con la disponibilidad de series hidrológicas de caudales medios diarios entre los años 1980 y 2000 (**Figs. 2** y **3**). Sobre la base de la información previamente mencionada se procedió a la cuantificación del volumen y duración de los caudales que permitió la definición de nueve períodos diferentes agrupados en tres categorías de escurrimiento: Continuo largo, continuo corto y corto. Además, se caracterizó y tipificó el agua superficial mediante el estudio de la evolución de la cantidad total de sólidos disueltos y de iones mayoritarios y minoritarios. En el caso de la información histórica la tipificación se basó en el análisis de 25 muestras representativas de cada condición de escurrimiento, donde en 16 de ellas la concentración de sodio se calculó por la diferencia de aniones y cationes. Además, se analizó la variabilidad hidroquímica estacional (invierno – verano) y su relación con el intervalo de escurrimiento.

Las determinaciones isotópicas (^{2}H y ^{18}O) se realizaron en el laboratorio de Isótopos Estables del Instituto de Geocronología y Geología Isotópica (INGEIS, CONICET-UBA) mediante espectroscopia láser con un equipo *Los Gatos Res. Inc. DLT-100* (OA-ICOS: *Off-Axis Integrated Cavity Output Spectroscopy*) de acuerdo a Lis *et al.* (2008). Los resultados isotópicos se expresan como d, definido como:

$$\delta = 1000\ (R_s\text{-}R_p) / R_p‰$$

donde:

d : desviación isotópica (en ‰);

S : muestra;

P : referencia internacional;

R : relación isotópica ($^{2}H/^{1}H$, $^{18}O/^{16}O$).

La referencia utilizada fue *Vienna Standard Mean Ocean Water* (V-SMOW; Gonfiantini, 1978). Las incertidumbres fueron ±0,3 ‰ para d^{18o}, y ±1,0 ‰ para $d^{2}H$. Por definición el valor dV-SMOW = 0 ‰. Por lo tanto, un d positivo indica una mayor concentración de los isótopos pesados ^{18}O ó ^{2}H que la referencia.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La caracterización hidrológica del río Atuel se analizó durante el período 1980 a 2000 debido a la disponibilidad de información diaria en la cuenca inferior, considerando además que los escurrimientos al final de dicha serie presentan la misma dinámica que los actuales. La **Fig. 3** ilustra los caudales cronológicos medios mensuales en la estación de aforo de La Angostura y Puesto Ugalde. Se observa tras el período hidrológicamente rico de 1980 a 1988 un patrón de escurrimientos en la cuenca inferior de carácter intermitente y sólo presente en la época invernal, producto de la modificación del régimen nival del río debido a obras de regulación y aprovechamiento aguas arriba. Dicha irregularidad se evidencia en Puesto Ugalde (LP-IS) con un 18 % del período en estudio sin escurrimientos y un caudal medio de 8,6 $m^3.s^{-1}$, superado solo el 30 % del periodo. Esto contrasta con el régimen permanente con un caudal medio de 39,1 $m^3.s^{-1}$ observado en la estación de aforos de La Angostura (M-IIIS), aguas arriba del área de riego. El caudal para la serie 1935-2010 de la estación de aforo La Angostura es de 34,5 $m^3.s^{-1}$.

La conductividad eléctrica (**Tabla 1**) mostró para el agua superficial en la cuenca alta y aguas arriba de las obras de embalse valores menores a 1900 $mS.cm^{-1}$. En particular, el área montañosa y generadora de escorrentía tuvo valores inferiores 1300 $mS.cm^{-1}$. La cuenca media presentó un incremento en los valores de concentración salina y una dinámica relativamente estable, exceptuando el muestreo de 2010. Dicha estabilidad presumiblemente es debido a la influencia del agua subterránea. En el área de riego la conducción del agua en canales revestidos genera una falta de tirantes de agua en el cauce que resulta en un comportamiento efluente del cauce del río Atuel, debido a la descarga del agua subterránea producto de los mayores gradientes hidráulicos generados por el ascenso del nivel freático durante la época de riego (Pereira y Morábito, 2011). En la cuenca media, particularmente en el paraje Las Aguaditas (antigua confluencia del río Diamante con el río Atuel hasta previo inicios del siglo XIX) existe todavía la influencia del flujo

de agua subterránea. Esta influencia mostraría un comportamiento del agua superficial sólo indirectamente relacionado a la dinámica de riego. Por otro lado, la cuenca inferior presenta una modificación en su régimen hidrológico con sólo escurrimientos invernales a fines del período de riego, producto del comportamiento efluente del río que drena el agua almacenada en el área de riego. Los escurrimientos así generados alcanzan el territorio pampeano hasta resumirse en áreas de bañados a mediados de la primavera sin alcanzar el río Salado-Chadileuvú. Como respuesta a ello, los valores de conductividad eléctrica del agua superficial y subterránea en pozos relativamente próximos al cauce mostraron un notable incremento de la conductividad que supera los 3000 y 7000 mS.cm^{-1}, respectivamente. Esta alta conductividad limita drásticamente el uso del agua sólo al consumo ganadero y con restricciones.

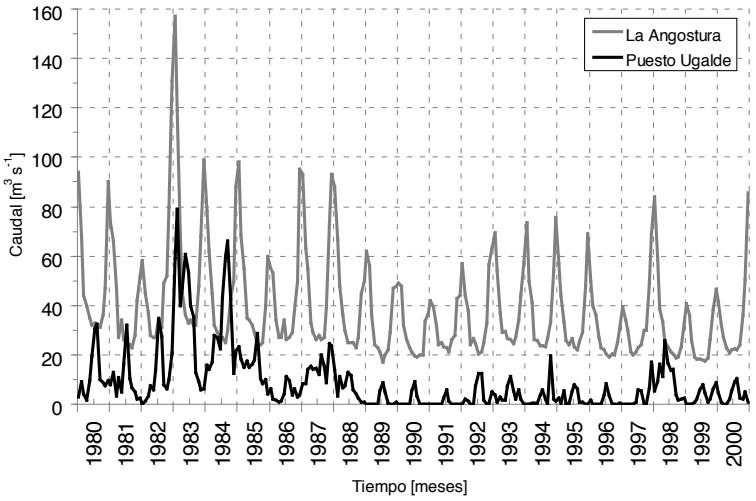


Figura 3. Caudales cronológicos río Atuel, La Angostura (cuenca media-alta) y Puesto Ugalde (cuenca inferior).

La caracterización hidroquímica (a partir del análisis de los iones mayoritarios) mostró que el agua superficial presentó la misma tipificación, predominantemente sulfatada-cálcica, a lo largo de toda la cuenca (**Fig. 4a**). Se observa también que las muestras de la alta cuenca (M-IS, M-IIS, y M-IIIS) presentaron una mayor dilución y se diferenciaron notablemente del resto de la cuenca media e inferior, con similares características entre sí. En particular, las muestras ubicadas en la cuenca inferior (LP-VIIS y LP-VIIS) tuvieron una mayor concentración del ion Cl^-, presumiblemente debido a la evaporación de aguas someras en las zonas de bañados. El agua subterránea posee la misma caracterización hidroquímica que el agua superficial; sin embargo, en todos los casos las concentraciones de iones fueron proporcionalmente mayores a las

registradas en el río (**Fig. 4b**). Igualmente se observó en muestras de sondeos cercanos al cauce y en el sentido del escurrimiento una mayor dilución (LP-IIISUB, LP-ISB y LP-IISB), mientras que muestras en sondeos ubicados en áreas de bañados o más alejados del cauce (LP-VIISB) se verificó una mayor concentración del ion Cl^-.

La **Fig. 5** ilustra la evolución del residuo sólido en la cuenca del río Atuel. Se observó un aumento en el sentido del escurrimiento del residuo sólido del agua superficial a lo largo del cauce que evidenció la existencia de procesos de concentración evaporativa.

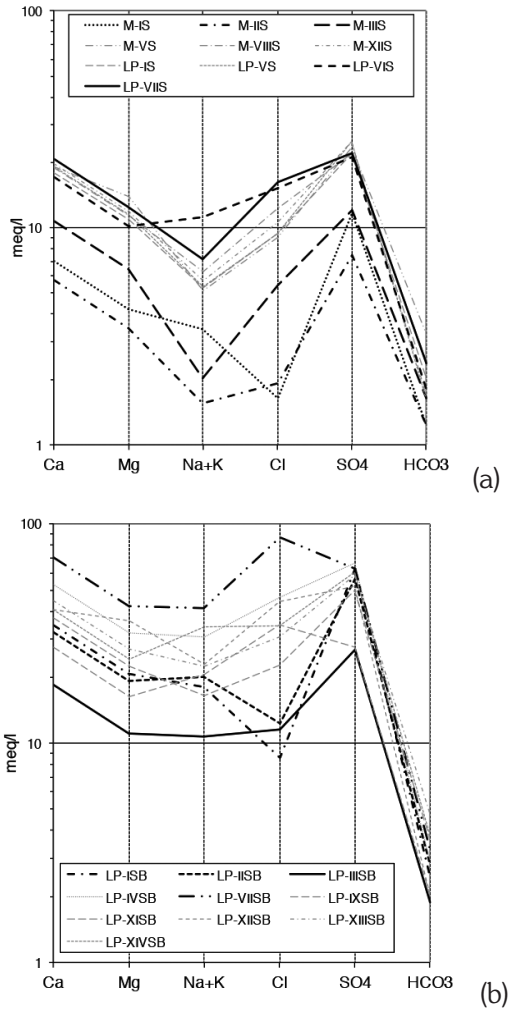


Figura 4. Diagramas de Schöeller-Berkaloff. **a**) Muestras superficiales a lo largo de la cuenca del río Atuel; **b**) Muestras agua subterránea en puntos próximos al cauce en la cuenca inferior.

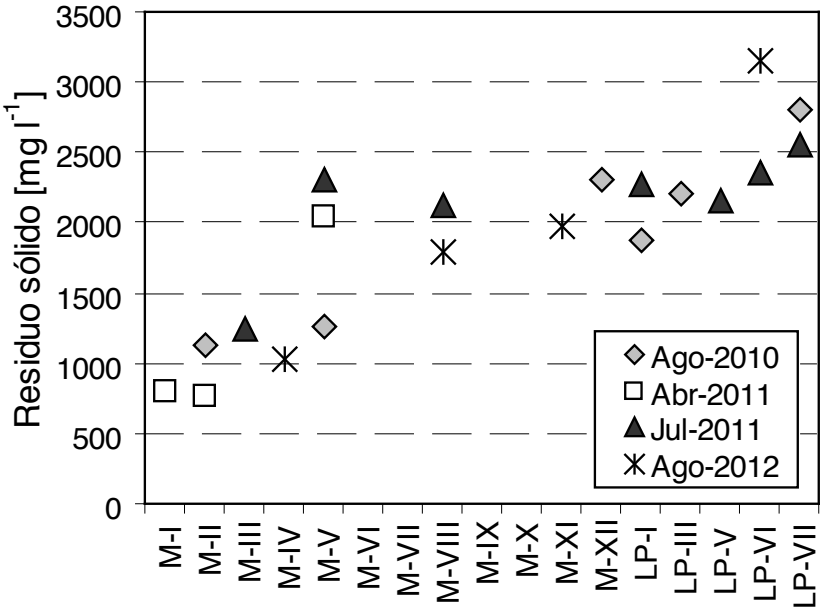
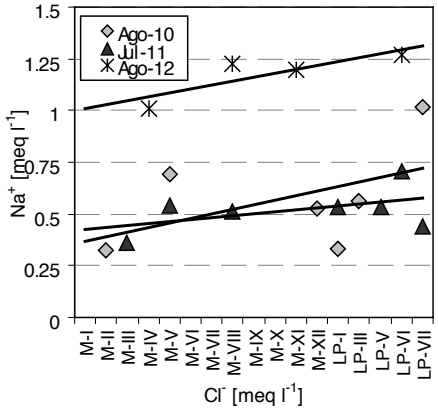


Figura 5. Evolución del residuo sólido en el sentido del escurrimiento a lo largo de la cuenca del río Atuel.

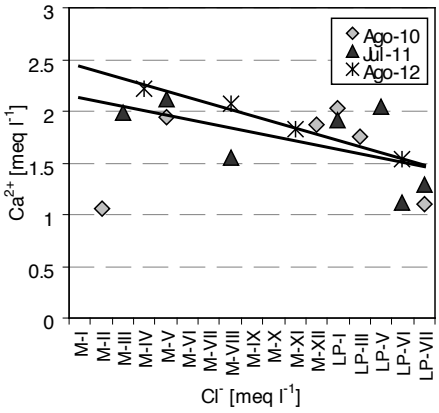
Con el fin de identificar procesos que determinen la configuración hidroquímica del agua superficial se analizó la evolución de las relaciones iónicas a lo largo de la cuenca y en el sentido del escurrimiento (**Fig. 6**). El diagrama de dispersión (**Fig. 6a**) muestra una relación (Na^+ *vs* Cl^-) creciente para los tres períodos de muestreo, aunque con una variable tendencia de correlación (valores de *r* entre 0,23 y 0,71). Los muestreos correspondieron al período invernal, sin o con riego incipiente en la cuenca media, cuando se verificaron escurrimientos en la cuenca inferior.

Por el contrario, los diagramas de dispersión (Ca^{2+} *vs* Cl^-) y (HCO_3^- *vs* Cl^-) ilustran una tendencia decreciente con alta correlación (valores de *r* entre 0,78 y 0,97) para los muestreos de Julio de 2011 y Agosto de 2012 (**Figs. 6b** y **c**). Para la campaña de Agosto de 2010 se registró un elevado valor de cloruro en la muestra M-IIS que redujo la correlación y modificó la tendencia en el caso de (Ca^{2+} *vs* Cl^-).

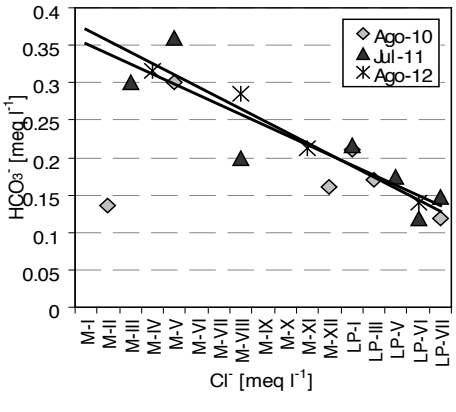
Una interpretación preliminar de las relaciones iónicas descriptas evidenció la existencia de un aporte de sodio adicional a la concentración evaporativa que podría vincularse con la hidrólisis de silicatos. La disminución conjunta de calcio y bicarbonato en el sentido del escurrimiento indica que se alcanza la saturación a calcita, provocaría la eventualmente la precipitación de la misma.



(a)



(b)



(c)

Figura 6. Relación iónicas para muestras superficiales en distintos sitios a lo largo del sentido de escurrimiento. a) Sodio-cloruro; b) Calcio-cloruro; y c) Bicarbonato-cloruro.

El análisis de información hidroquímica histórica entre 1980 y 2000 en la cuenca inferior resultó en el mismo tipo de agua predominante (sulfatada cálcica y/o sódica) (**Fig. 7a**). Las diferencias que presentaron algunas de ellas no se relacionaron con la duración del intervalo correspondiente ni con la estacionalidad. Las muestras estivales reflejaron un comportamiento similar a las de invierno, a excepción de un menor contenido sódico y una relativa mayor dilución.

El análisis isotópico de las muestras de agua superficial indica que las características isotópicas del agua del río Atuel en la cuenca alta coinciden con la línea global de aguas meteóricas y que se ajustan al patrón de precipitaciones de origen pacífico (Panarello, 2002). Tal característica resultó en una composición muy empobrecida *c.a.* [-16,8 ‰, -124 ‰] denotando su origen en la fusión de hielos. Por otro lado, lo valores correspondientes a la cuenca media e inferior evidenciaron un enriquecimiento isotópico progresivo *c.a.* [-14,6 ‰ a -13,4 ‰, -112 ‰ a -106 ‰], alineándose sobre una recta de evaporación (**Fig.a 8**).

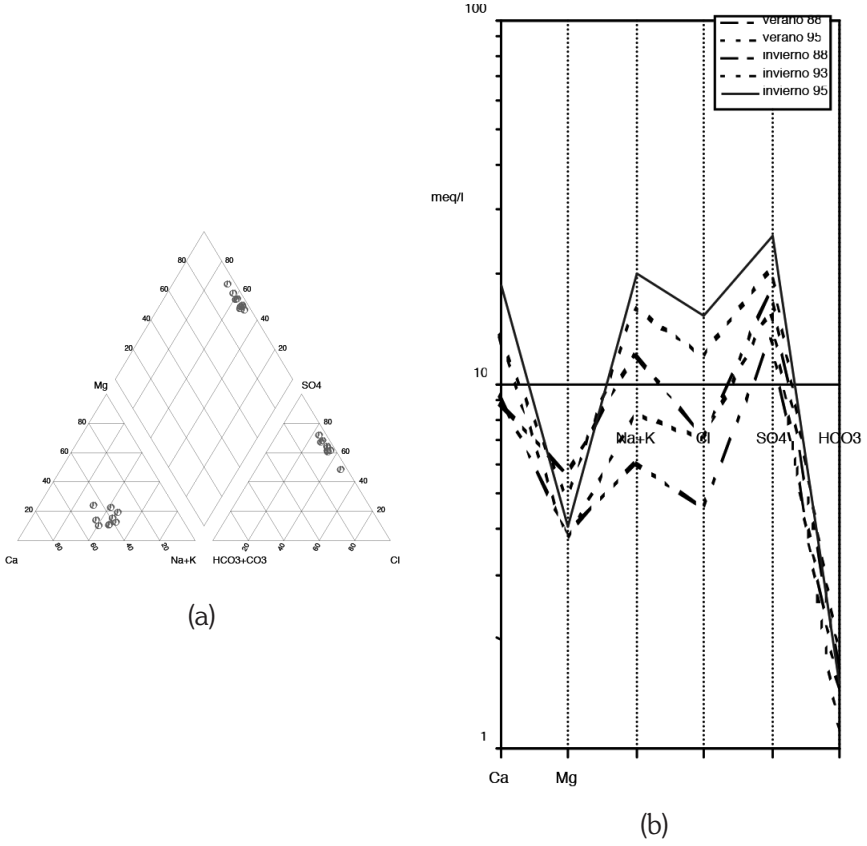


Figura 7. Caracterización hidroquímica histórica de los escurrimientos del río Atuel en Puesto Ugalde. a) Diagrama de Piper para escurrimientos de distinta duración, y b) Diagrama de Schoeller-Berkaloff para escurrimientos estacionales.

Se observó que las muestras correspondientes al río Diamante (M-VIS) y a Las Aguaditas (M-VIIS) se aproximaron a los valores observados en la cuenca alta del río Atuel. Las muestras de agua subterránea de la cuenca inferior también se ordenaron sobre la misma recta y se observó un mayor enriquecimiento en pozos más alejados del cauce (LP-XISB), mientras que los sondeos LP-XIISB mostraron un menor enriquecimiento coincidente con una ubicación más alejada del cauce y topográficamente más elevada.

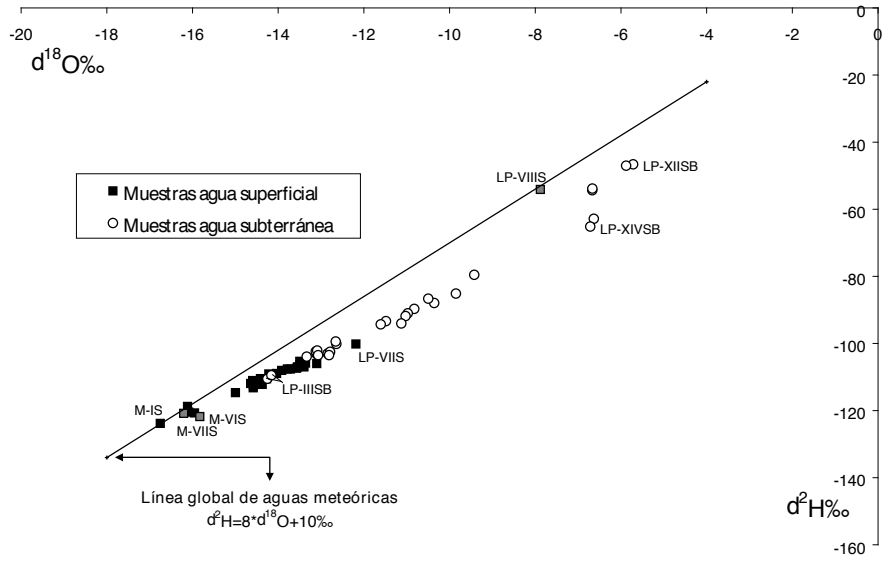


Figura 8. Desviación isotópica d) de ^{18}O y ^{2}H (‰) de muestras de agua superficial y subterránea en la cuenca del río Atuel.

CONCLUSIONES

El río Atuel discurre a través de ambientes geomorfológicos y condiciones climáticas contrastantes. Como consecuencia de la regulación y uso de sus aguas el régimen hidrológico se ve drásticamente modificado en la cuenca media e inferior, que resultan en interacciones variables entre el agua superficial y subterránea.

Desde el punto de vista de su composición iónica mayoritaria el agua del río Atuel se clasifica como sulfatada-cálcica. Dicha tipificación se mantiene a lo largo de toda la cuenca. En la cuenca inferior se observa un proceso de dilución/concentración como respuesta a la intermitencia de los escurrimientos. Se verifica también que el agua subterránea en la cuenca inferior posee predominantemente el mismo tipo de agua.

Isotópicamente, las muestras en la alta cuenca exhiben una composición muy empobrecida y cercana a las aguas meteóricas, que evidencia su origen a partir de la fusión de nieve y ablación del hielo glaciar. En el sentido del escurrimiento se verifica un enriquecimiento isotópico del agua superficial y subterránea que se ajusta a una recta evaporativa, alejándose paulatinamente de la recta meteórica. Este proceso de concentración fundamenta la interpretación de las relaciones iónicas planteadas y permite inferir la existencia de fuentes adicionales de sodio y condiciones de equilibrio con calcita.

La cuenca alta en el sector de la cordillera principal es la generadora de escorrentía; el río aquí es netamente ganador, condición que se manifiesta a partir de la permanencia de los escurrimientos. En la cuenca media (fundamentalmente en el área de riego) el río posee un carácter efluente producto del desvío y conducción del agua de riego en canales revestidos. Así, el acuífero descarga al cauce de agua el agua almacenada durante el período de riego; este proceso genera escurrimientos de bajos caudales que alcanzan la cuenca inferior en época invernal resultando en una drástica modificación del régimen nival del río. En la cuenca inferior y bajo las condiciones de escurrimientos actuales se verifica un comportamiento influente, aunque sólo limitado a una faja ribereña de decenas de metros, el cual rápidamente se invierte a efluente al disminuir el tirante de agua, hasta desconectarse de los niveles saturados en la época estival.

REFERENCIAS

Amorós, C. y G. Bornette. 2002. Connectivity and biocomplexity in waterbodies of riverine floodplains. *Freshw. Biol.*, 47: 761-776

de Vries, J.J. y I. Simmers. 2002. Groundwater recharge: an overview of processes and challenges. *Hydrogeol. J.*, 10: 5-17.

Gonfiantini, R. 1978. Standards for stable isotope measurements in natural compounds. *Nature* 271: 534

González Díaz, E. y L. Fauqué. 1993. Geología y Recursos Naturales de Mendoza. Ramos, V.A (edt). XII Congreso Geológico Argentino y II Congreso de Exploración de Hidrocarburos. *Relatorio*, I (17): 217-234.

Goodrich, D.C., L.J. Lane, R.M. Shillito, S.N. Miller, K.H. Syed y D.A. Woolhiser. 1997. Linearity of basin response as a function of scale in a semiarid watershed. *Water Resource. Research*, 33(12): 2951-2965.

Hollis, G.E. 1990. Environmental impacts of development on wetlands in arid and semi-arid lands". *Hydrologic. Sci.,* 35: 411-428.

Jolly, I.D., K.L. McEwan y K.L. Holland. 2008. A review of groundwater–surface water interactions in arid/semi-arid wetlands and the consequences of salinity for wetland ecology. *Ecohydrol.*,1: 43-58.

Lis, G., L.I. Wassenaar y M.J. Hendry. 2008. High-Precision Laser Spectroscopy D/H and 18O/16O measurements of Microliter Natural Water Samples. *Analytical Chemistry* , 80: 287-293.

Newman, B.D., E.R. Vivoni, y A.R. Groffman. 2006. Surface water-groundwater interacctions in semiarid drainages of the American southwest. *Hydrol. Process.*, 20: 3371-3394.

Panarelo, H.O. 2002. Características Isotópicas y termodinámicas de reservorio del campo geotérmico Copahue-Caviahue, provincia del Neuquén. *Rev. Asoc. Geol. Arg.*, 57 (2): 182-194.

Pereira, R. y J.A. Morábito. 2011. Comportamiento del nivel freático en el tercio inferior del área bajo riego del río Atuel. Mendoza, Argentina. Actas XXIII Congreso Nacional del Agua, Resistencia, Chaco, Argentina.

Ruiz Huidobro, O. y M.C. Serrano. 1987. Historia geohidrológica de los ríos Atuel y Salado Provincia de Mendoza, Rep. Argentina. X Congreso Geológico Argentino. Tucumán, Argentina. 239-242 pp.

Sophocleous M. 2002. Interactions between groundwater and surface water: the state of the science. *Hydrogeol. J.,* 10: 52–67

Tóth, J. 1999. Groundwater as a geologic agent: an over-view of the causes, processes, and manifestations. *Hydrogeol. J.*, 7:1-14.

Winter, T. C., J. W Harvey,, O.L. Franke y W.M. Alley. 1998. Groundwater and surface water: a single resource. *U.S. Geological Survey 1139*. USGS: Denver, Colorado; 79 pp.

Zárate, M. A., R. Lanzillota, y A. Mehl. 2005. Cuenca del río Atuel: caracterización biofísica. Aspectos geológicos y geomorfológicos. En: Informe Final. Gavillo Novillo, J.M, Porcel, G.H y J.M. Malán (edts.). *Estudio para la determinación del caudal mínimo necesario para el restablecimiento del sistema ecológico fluvial en el curso inferior del río Atuel*. UNLPam. 3:1-7.

ALTERATION OF DISSOLVED NITROGEN FORMS IN BRAZILIAN ESTUARIES AND ITS RELATION TO THE ANTHROPOGENIC INFLUENCE

S.A. Eschrique[1], R.V. Marins[2], V.G. Chiozzini[3], & E.S. Braga[3]

[1] Departamento de Oceanografia e Limnologia da Universidade Federal do Maranhão (DEOLI-UFMA). Av. dos Portugueses s/n, Campus do Bacanga, São Luís-MA/Brazil. CEP 65080-040. <samara.eschrique@gmail.com>

[2] Instituto de Ciências do Mar da Universidade Federal do Ceará (LABOMAR-UFC). Av. da Abolição, 3207, Meireles, Fortaleza-CE/Brazil. CEP 60165-081.

[3] Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo (LABNUT-IOUSP). Praça do Oceanográfico, 191, Campus do Butantã, São Paulo-SP/Brazil. CEP 05508-120.

***Abstract**: This study was performed in two different estuarine systems. One, located at southeastern of Brazil, São Paulo (Cananéia-Iguape estuarine-lagoon complex) which preserves the estuarine characteristics at the Southern part. In the Northern part, the aquatic system is influenced by a high fresh water input under influence of intense agricultural activity, originated from an artificial channel that introduces water from Ribeira de Iguape river to the estuarine system named "Valo Grande Channel". The second system is located at Northeastern Brazil, Ceará (Jaguaribe estuary) the water system is submitted to a timely discharge from shrimp farm and siltation, added to the effects of intensive damming the river for water supply. Inorganic and organic inputs are present in both systems with distinct levels and dynamics. The nitrogen biogeochemical cycling observed in each region establishes the degree of human interference and environmental depuration. Water was sampled and filtered in Whatmann GF/F membranes. Nitrate, nitrite and ammonium were determined by colorimetric method. Salinity, temperature, and dissolved oxygen were also analyzed in situ. Data showed differences in the nitrogen forms considering the two systems and the rain period. In Cananéia-Iguape system, considering the Northern sector, Iguape, nitrate was the main N form with values from 15.3 to 16.5 µM. In the Southern part, Cananéia, which is more preserved, there was a balance between the N-forms in rainy season ranging from 0.59 to 6.35 µM for nitrate; from 0.18 to 0.55 µM for nitrite; and from 1.49 to 6.36 µM for N-ammonium. The Jaguaribe estuary showed important N-ammonium concentration, ranging from 0.85 to 21.1 µM, related to anthropogenic inputs of the site near the influence of shrimp farm effluent, and other forms of nitrogen showed balanced concentrations with nitrate ranging from 0.35 to 4.5 µM and nitrite from 0.08 to 2.5 µM.*

Key words: Biogeochemical cycle of nitrogen; shrimp farm; dams; agriculture.

Alteración de formas disueltas de Nitrógeno en estuarios brasileños y su relación en la influencia antrópica

Resumen: Este estudio se realizó en dos diferentes sistemas estuarinos. Uno de ellos, situado en el sureste de Brasil (São Paulo: Complejo laguna estuarina del Cananéia-Iguape) que conserva sus características estuariales en el sector Sur. En la parte Norte el sistema acuático está influenciado por una elevada entrada de agua dulce debido a aportes de una actividad agrícola intensa, a través de un canal artificial que introduce el agua del río Ribeira de Iguape hacia el sistema estuarino denominado "Valo Grande Canal". El segundo sistema se encuentra en Ceará (estuario Jaguaribe, Noreste de Brasil), el cual es un sistema de agua sometido a una descarga puntual de efluentes de una granja de camarones y su sedimentación, sumado a los efectos del intensivo represamiento del río para el suministro de agua. Ambos sistemas reciben la carga de aportes inorgánicos y orgánicos con distintos niveles de concentración y dinámicas. El ciclo biogeoquímico del nitrógeno observado en cada región tiene relación con el grado de intervención humana y la depuración del medio ambiente. Se recolectaron muestras de agua infiltradas por membranas *Whatman* GF/F. Nitrato, nitrito y amonio se determinaron por el método colorimétrico. Salinidad, temperatura, oxígeno disuelto fueron analizados *in situ*. Los datos mostraron diferencias en las formas de N, considerando los dos sistemas y el período lluvioso. En Cananéia-Iguape del sector Norte, el nitrato fue la principal forma de N con valores de 15,3 hasta 16,5 µM. En la parte Sur, que está más conservada, había un equilibrio entre las formas de N en época de lluvias que varió desde 0,59 hasta 6,4 µM de nitrato, de 0,18 hasta 0,55 µM para el nitrito y 1,5 hasta 6,4 µM para N-amonio. El estuario de Jaguaribe mostró importante concentración de N-amonio, que varió desde 0,85 hasta 21,1 µM, relacionados con la aportación antropogénica de los puntos cercanos a la influencia camaronera efluentes, y otras formas de nitrógeno mostraron concentraciones equilibradas con nitratos, que varió desde 0,35 hasta 4,5 µM y nitritos a partir de 0,08 a 2,5 µM.

Palabras clave: Ciclos biogeoquímicos del nitrógeno, granja camaronera, represas, agricultura.

INTRODUCTION

The distribution of the main nutrients in estuarine waters is largely controlled by biological, physical and chemical agents specific to the environment. However, frequent anthropogenic inputs generate imbalance of their forms in the ecosystem, and such changes can lead to several ecological consequences, as undesired flowering, decrease in oxygen concentrations, changes in species composition and in water characteristics (Pennock *et al.*, 1994; Livingston, 2001).

Estuarine chemistry depends on several variables, including tidal amplitude, fluvial and marine inputs, and biological processes (Allanson & Winter,

1999). Therefore, nutrient concentrations in estuarine water column can be altered by their input and by the distribution of different chemical species, and physical, chemical, biological and geological frameworks.

Nitrate and N-ammonium are the most important nitrogen sources for phytoplankton growth (Domingues *et al*., 2011). Eutrophication has been increasing in estuarine ecosystems and is mainly associated with increased inputs of dissolved inorganic N and P that stimulate the growth of aquatic primary producers. Nitrate and ammonium are the main N forms associated with human influences. Nitrate derives from land clearing, production and applications of fertilizers, whilst ammonium mainly derives from human waste discharge (Nixon, 1995; Cloern, 2001). The study of N nutrient concentrations in estuaries may suggest possible imbalance due to natural and anthropogenic driven forces. An excessive increase in the loads and availability of N may trigger euthrophication, process which is taking place in many coastal sites worldwide.

In the present study a comparison between the concentrations of the major inorganic forms of N in two contrasting estuaries on the Brazilian coast is presented in order to evaluate them in relation with of anthropogenic impacts.

MATERIAL AND METHODS

The Cananéia-Iguape estuarine-lagoon complex is located at São Paulo State, Southeastern Brazil. The complex is protected from the open Ocean by Comprida and Cardoso Islands (Texeira, 1969). It communicates with the Ocean through two inlets: Barra de Icapara in the North, and Barra de Cananéia in the South. Trapandé Bay in the southern tip of Cananéia Island is the main channel bringing seawater to the complex.

The Cananéia-Iguape estuarine-lagoon complex is under subtropical climate, with average annual temperature of 21.4 °C. Water circulation is conditioned by tidal wave action, winds, and fluvial inputs, which drain mangrove forests. The water circulation pattern determines the distribution of the chemical properties of water, mixing processes and the residence time of estuarine waters (Miyao, 1977].

The major fluvial input comes from the Ribeira de Iguape River with an average discharge of 770.5 $m^3.s^{-1}$ (Bérgamo, 2000). With the construction of the Valo Grande Channel at the northern end of the complex (Iguape), about 70 % of the river discharge was diverted to Mar Pequeno, contributing with terrigenous materials, nutrients, and contaminants to the Cananéia-Iguape estuarine-lagoon complex. The channel was originally 4 m wide and 2 m deep. However, intense rainfall and erosion of the sandy bottom resulted in enlarging it to 250 m wide and 5 m in depth (Pisseta *et al.*, 2000).

The estuarine characteristics at the southern part (Cananéia) were preserved. In the northern part, the aquatic system receives a high fresh water input

under influence of intense agricultural activity, originated from an artificial channel that introduces water from Ribeira de Iguape River to the estuarine system named "Valo Grande Channel". Due to the opening of the Valo Grande Channel, the estuarine-lagoon complex suffered increasing sedimentation, resulting in sedimentary facies and the deposition of fine sediments altering its complex's ecological characteristics (Braga, 1995).

Anthropogenic influence on the estuarine-lagoon complex is increasing not only due to the opening of the Valo Grande Channel, but also due to increasing industrial and agriculture activities along the Ribeira River. Other important drivers are unplanned urbanization and tourism. Environmental pollution, unknown in the past, is increasing public awareness to minimize anthropogenic influences and their environmental impacts (Braga & Chiozzini, 2008).

The Jaguaribe estuary in Ceará State, northeastern Brazil, harbors about 90,000 inhabitants from Itaiçaba, Aracati and Fortim municipalities (Silva & Cavalcante, 2000). The estuarine channel is blocked landwards by an artificial dam about 34 km from the coast, in Itaiçaba. Upstream water flow is diverted to the metropolitan area of the State's capital, Fortaleza. The dam blocked marine and fluvial water from mixing during the dry season (Marins *et al.*, 2003).

Annual rainfall in the Jaguaribe region reaches 1,000 $mm.yr^{-1}$ on the coast, decreasing to about 500 $mm.yr^{-1}$ inland. Climate is well defined with a long dry season (June to December) and a short rain period between January and May. The major driving force controlling local climate is the position of the *Inter Tropical Convergence Zone* (ITCZ). Average annual temperature is 26 °C ±5 °C and solar radiation reaches 3,000 $h.yr^{-1}$ (Campos *et al.*, 2000).

The Jaguaribe basin is divided in 5 sub-basins draining a total area of 72,043 km^2 and extended over 633 km. Along the basin, hundreds of small reservoirs and a few large ones have been built over the past century (Marins *et al.*, 2003). Water discharge decreased from 200 $m^3.s^{-1}$ to between 20 and 60 $m^3.s^{-1}$, though becoming more regular within this period (Campos *et al.*, 2000). The decreased fluvial discharge favors increasing saline intrusion inland and during the dry season fluvial inputs contribute with less than 20 % of the total estuarine volume (Dias *et al.*, 2009). The estuary is of a well mixed type with water depth varying from 2 to 8 m. Tidal amplitude reaches 2.8 m at high tide. Flood plains harbor about 23,000 ha of mangroves, mostly along river and tidal creek margins (Lacerda & Marins, 2002).

Anthropogenic influences on the Jaguaribe estuary are mostly due to river damming, intensive shrimp farming, unplanned urbanization, agriculture and cattle raising; the result is seen in changes in local environmental characteristics which generate impacts on the productivity of the adjacent coastal region (Eschrique, 2008).

Surface water samples were collected at the end of the rainy season of 2007 (June) in 8 stations in the Jaguaribe Estuary – Ceará/Brazil, and in the rainy season of 2009 (February) at 11 stations in the Cananéia-Iguape Estuarine-Lagoon Complex – São Paulo/Brazil (**Fig. 1**).

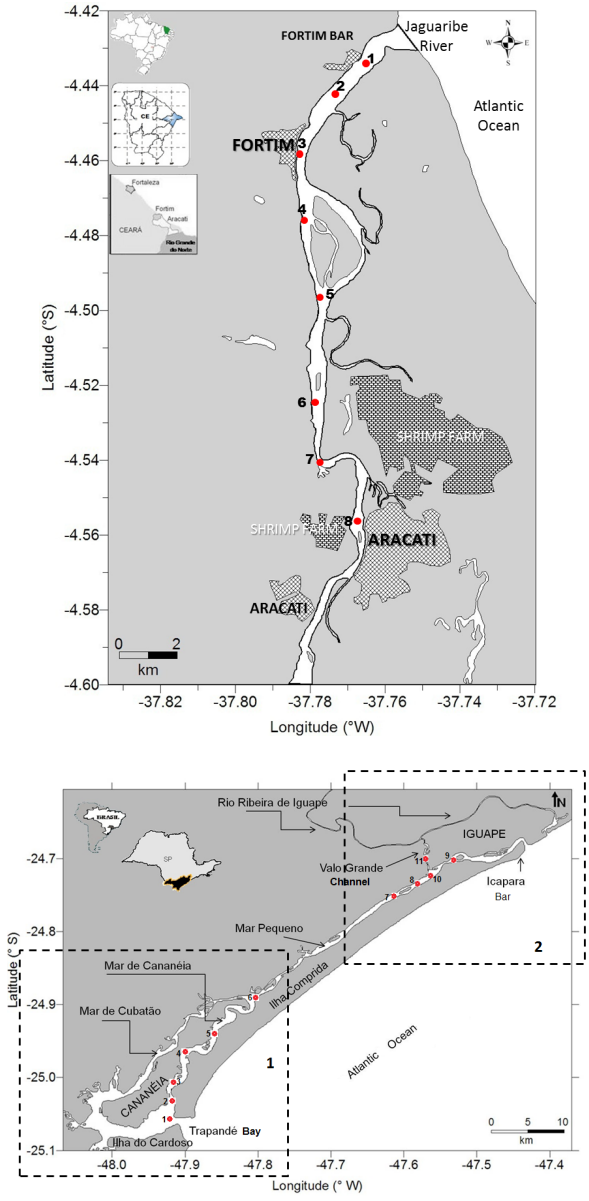


Figure 1. Location of sampling stations in Jaguaribe Estuary (right) and Cananéia-Iguape Estuarine-Lagoon Complex (left).

Surface water samples were collected with a van Dorn bottle and, after filtration through *GF/F Whatman* membranes, were immediately frozen for transportation and further nutrient analysis. Salinity was determined using an inductive salinometer *Beckman®* RS-10, calibrated using Standard Seawater ampoules (precision of ±0.02). The dissolved oxygen (DO) was determined by the Winkler method (precision of ±0.04 $mL.L^{-1}$), according to described in Grasshoff *et al*. (1999). Temperature and pH were measured *in situ* with an ORION 250A pHmeter.

Nitrogen nutrients were determined using a Genesys Spectrophotometer, with precision of ±0.02 µM. Nitrate and nitrite were determined according to recommendations in Grasshoff *et al*. (1999), with adaptation proposed by Braga (1997a; 1997b), using and AutoAnalyzer II Technicon – Bran Luebbe with precision of ±0.01 µM for nitrite and ±0.02 µM for nitrate. N-ammonium was determined as proposed by Tréguer & Le Corre (1975) using the above mentioned spectrophotometer.

RESULTS

The minimum, maximum, average and median values obtained for the parameters studied are presented in **Table 1**.

The estuarine water temperature was stabled in both systems, with maximum of the amplitude less them 2.0 °C. The temperature shows seasonal great stability in tropical regions, once it depends on the period and degree of insolation, and weather variations conditioned by periods of higher or lower clouds (Eschrique, 2011).

Table 1. Values minimum, maximum, average and median of the parameters studied.

ESTUARY	Values	Temp. (ºC)	Sal	DO ($mL\ L^{-1}$)	pH	Nitrate (mM)	Nitrite (mM)	N-Amm. (mM)	DIN (mM)
Jaguaribe	Minimum	27.30	3.40	4.04	7.18	0.35	0.08	0.85	1.36
June 2007	Maximum	29.20	29.60	6.03	7.64	4.54	2.46	21.09	26.98
(Rainy)	Average	28.24	17.51	4.77	7.43	1.82	0.96	10.01	12.79
n=8	Median	28.40	19.45	4.48	7.43	1.26	0.70	7.82	11.56
Cananéia	Minimum	27.70	7.78	3.68	7.28	0.59	0.18	1.49	2.28
February 2009	Maximum	29.57	31.60	4.54	8.36	6.35	0.55	6.36	11.62
(Rainy)	Average	28.59	20.92	4.03	8.03	2.46	0.32	4.39	7.17
n=6	Median	28.60	21.26	3.88	8.14	1.77	0.26	4.76	7.09
Iguape	Minimum	27.26	0.03	3.76	6.73	15.25	0.20	1.67	18.00
February 2009	Maximum	27.58	0.17	4.35	7.04	16.52	0.30	4.10	19.91
(Rainy)	Average	27.40	0.07	3.99	6.89	16.00	0.25	2.51	18.81
n=5	Median	27.42	0.05	3.90	6.92	16.08	0.25	2.28	18.69

Salinity showed contribution of fluvial water in the estuarine systems, with minimum value of the 3.40 in Jaguaribe Estuary and 7.78 in Cananéia Estuary (**Table 1**). This contribution was more expressive in Iguape (maximum salinity of 0.17), suggesting a strong influence of terrestrial drainage of the Ribeira River during the rainy season.

The dissolved oxygen concentration showed that estuarine waters of the Jaguaribe are more oxygenated that the other system, with an average of 4.77 $mL.L^{-1}$. Looking at averages values to OD (**Table 1**), the parameter presented balanced distribution between estuarine waters in the northeast and southeast Brazil, ensuring oxygenation of this estuarine environments. The level of dissolved oxygen in natural waters is often a direct indication of quality, since this gas is essential for the survival of fish and other heterotrophic aquatic life and assists in natural decomposition of organic matter (Eschrique, 2011).

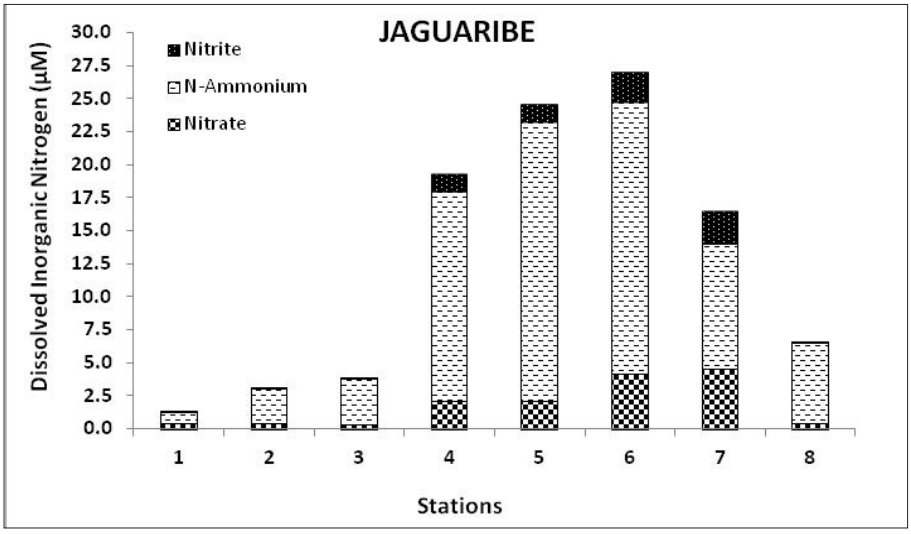
The pH was slightly alkaline in Jaguaribe estuary, with an average value of 7.4. In southeastern Brazil, the pH was more variable, with alkaline pH in Cananéia estuary (average 8.0) and near neutral pH in Iguape estuary (average 6.9). The pH values in estuaries studied were within the limits effective for marine life which according Perkins (1977), are comprised between 6.5 and 9.0.

The data showed that dissolved inorganic nitrogen (DIN) values were high, as result of distinctive inputs of nitrogen (N). In balanced conditions, the nitrate is the principal inorganic form present in the sea water due to its very stable oxidation state. The high N-ammonium concentrations in Jaguaribe (**Fig. 2**) strongly suggest the presence of terrestrial contributions and also anthropogenic activities contributions causing imbalance in the N cycle in these estuarine region.

Nitrate was the main N form in the Cananéia-Iguape system, showed different concentrations along the system (**Fig. 2**), with high values in stations 7-11 (Iguape estuary). The distribution of nitrite followed the same behavior in both sites this study, with low concentrations in sampled stations, suggesting that no accumulation of this toxic N species occurs in either.

The diagrams of mixture of DIN forms are shown in **Fig. 3**. For the Jaguaribe estuary, nitrogen concentrations were decreasing toward the saltier waters. High concentrations of N-ammonium in the Jaguaribe estuary can be revealing the location of point sources of this form of DIN in the estuary, which seem to be in the middle estuary (**Fig. 2** and **3**).

For the Cananéia-Iguape estuarine-lagoon complex, one realizes that the effect of the system debugger occurred in the direction of northern portion (Iguape) toward the southern portion (Cananéia), showing a high inverse correlation between nutrients with salinity (**Fig. 3**). The N-ammonium showed the highest concentrations in the brackish waters (Cananéia estuary) and nitrate with freshwater (Iguape estuary), suggesting that these nutrients can have different sources in this estuarine-lagoon complex.



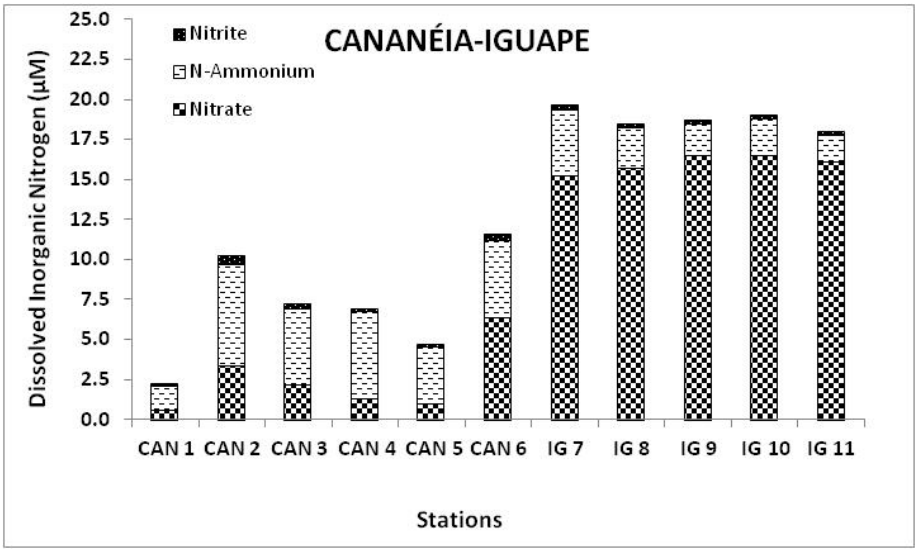


Figure 2. Distribution of dissolved inorganic fractions of nitrogen in estuarine systems studied (South-Eastearn Brazil).

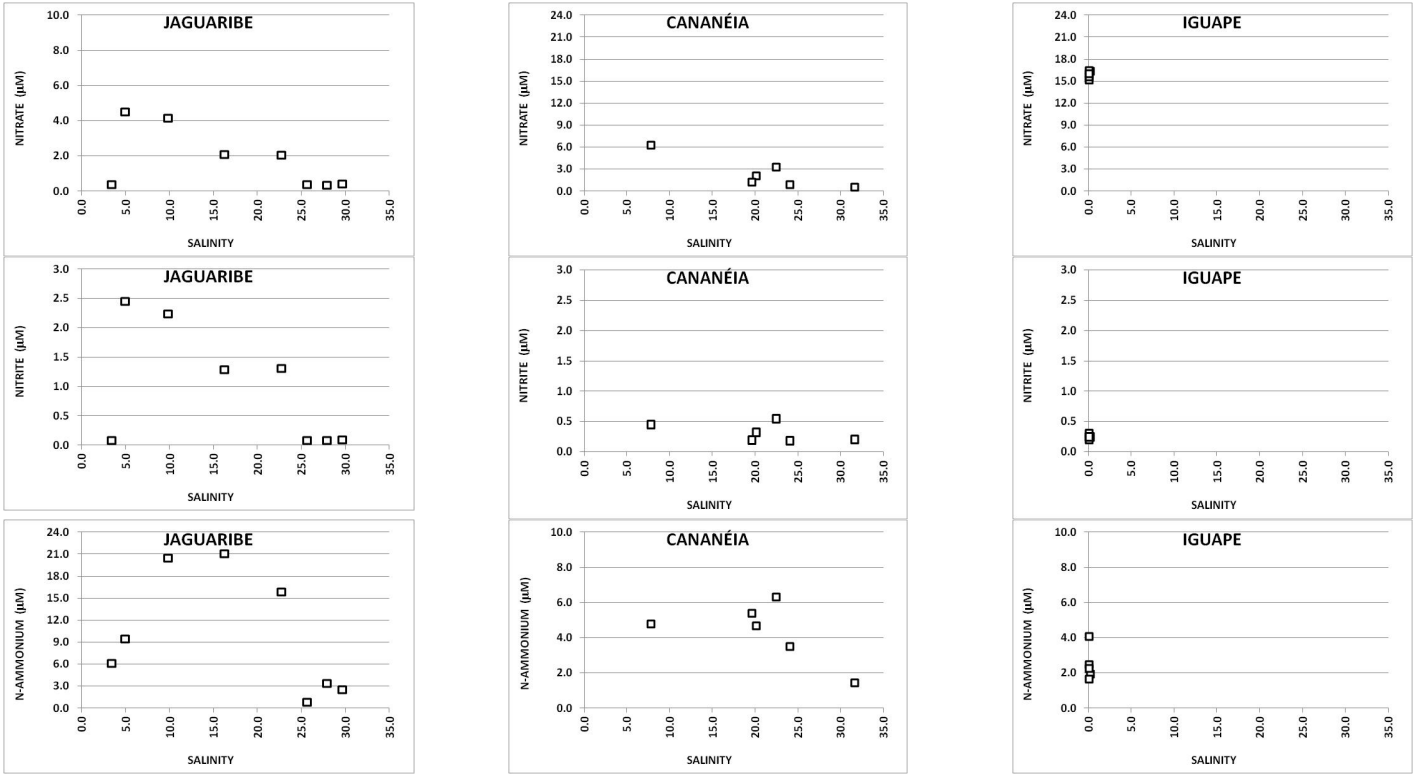


Figure 3. Diagram mixture of the concentrations of dissolved inorganic nitrogen forms along estuaries studied. Observe differences in scale.

DISCUSSION

Salinity showed a clear division in the waters of the Cananéia-Iguape estuarine-lagoon complex, classifying the north and south portions of this estuarine system in two environments (**Fig. 3**), according to the limits established by Brazilian legislation for classifying types of water - National Council of Environment Resolution No. 357/05 (CONAMA 2008), where the southern portion is the presence of water brackish (5 < salinity < 30) and saline (salinity > 30), and in the northern portion, only the presence of water fresh (salinity < 5). The record of salinity values in the estuary shows how an intervention of man can modify the environment, according to the striking differences between the northern and southern portion, in several aspects, highlighting the difference in salinity, which ends up contributing to a distinct classification between bodies of water of the same estuarine system, according to Brazilian law.

Other recent work performed in Cananéia-Iguape estuarine-lagoon complex confirm the differences in salinity between the northern and southern sectors of the estuarine system, as observed in this work, as in the case of Coelho (2011), who observed salinity values ranging 4.46 to 25.46 in Cananéia and 0.02 to 0.16 in Iguape, during the summer of 2010.

High concentrations of N-ammonium are usually resulting from degradation of organic material (ammonification) added to the processes of denitrification. The high values of N-ammonium in Jaguaribe Estuary may indicate the difficulty thus attain N-nitrate, which is the most stable form. As there is availability of dissolved oxygen in the aquatic environment, it is suggested that there is an excess of organic material present in the Jaguaribe estuary, probably originating from anthropogenic contribution, favoring processes of ammonification, which is well associated to domestic waste disposal and shrimp farming effluents that are common in the region (Eschrique, 2011).

According to Abreu *et al*. (2003), 28 % of the N that reaches the Jaguaribe estuary contribution comes from domestic sewage and 38 % from agriculture. In any case, in a system without significant organic load values of nitrate were observed in the order of magnitude, but the load of N-ammonium would be lower, showing the importance of knowledge of fractions of DIN and not only the total loading N.

The values of N-ammonium were higher in Cananéia than Iguape during the rainy season, which corresponds to the summer period, where the primary production processes are larger and regeneration of nutrients from organic matter is high, and there may be also contribution of the continental input to the estuarine system for sewage and drainage mainland. Also during this season (summer) have a greater exploitation of the region by tourists, massively increasing the amount of domestic sewage into the estuarine environment. However, values of concentration of N-ammonium around 5.0 µM are said to be normal for coastal environments (Day *et al*., 1987).

The high nitrate concentrations, observed in Iguape, may be related to contributions pathway soil drainage occupied by agriculture, without discarding any contribution by interstitial waters of the system itself, where microbial activity on the organic matter is more intense. The decrease in nitrate in the southern portion (stations with higher salinity) can be explained by the dilution of the nutrient in saline water, or by increasing the assimilation by biological productivity.

Nitrate is the most abundant nitrogen found in fertilizers used in agriculture and livestock practices commonly observed along the drainage basin of the Ribeira de Iguape River, which is intensively exploited by cultivating banana, herbs, rice among others, besides their use as breeding cattle (CBH-RB, 2008). The high values of nitrate found in the estuarine portion of Iguape should be linked to the contribution anthropogenic, promoting an imbalance between nitrogen forms in the estuarine environment. Chiozzini *et al*. (2008) obtained values of nitrate concentration in the Cananéia region of 0.05 to 1.93 µM in the summer of 2006, agreeing with those obtained in this study.

The concentration of nitrite in the water Jaguaribe estuary showed some higher values in the middle estuary (**Fig. 3**), which may reflect the influence of terrestrial inputs of this nutrient to Jaguaribe aquatic system. Since this nutrient is an intermediate product and unstable of the reactions of nitrification and denitrification, and therefore can be rapidly converted to nitrate, it is common that their concentrations in water are generally lower than other forms of dissolved N. However, in general, low values of nitrite observed in estuarine systems studied in the coast of Brazil indicate that these estuaries are active as to not accumulation this intermediate form N, which can have toxic effects on the biota.

In Jaguaribe estuary the diagram mixture showed an inverse relationship between N and salinity, suggesting simply advection water (**Fig. 3**). However, the high values of concentration of N-ammonium were observed in the middle estuary (seasons 4-7), indicating a possible location of the source of this nutrient to the estuarine system (**Fig. 2**). In this area are also located large shrimp farms, which release their effluents directly on the estuarine system, as can be seen by the map location of the stations (**Fig. 1**).

In the Cananéia-Iguape estuarine-lagoon system the diagram mixture of N (**Fig. 3**) shows that there is a decrease in the levels in the direction of northern portion toward the southern portion, showing a high inverse correlation between salinity and N compounds, indicating that the main source of these nutrients to the estuarine-lagoon system is associated with terrestrial inputs from Ribeira de Iguape River. The increase in concentration of nitrate in the estuary may be related to the flow of drainage and increased fluvial input, and the inputs relating to human activities such as agriculture wastewater.

The distribution of the fraction of DIN in the waters of the Jaguaribe estuary (**Fig. 2**) shows the imbalance between N forms, observed by high amounts of N in the form of N-ammonium, especially in seasons 4-7 (middle

estuary), as a result of distinct inputs of N, such as the launch of domestic waste and effluents of shrimp, contributions that are common in the region (Eschrique *et al*., 2011). By looking at the distribution of the DIN in waters of Cananéia-Iguape estuarine-lagoon complex (**Fig. 2**), we noted the great contribution of nitrate in the estuary, being the most expressive form of N DIN. This estuarine-lagoon system also showed a significant contribution of N-ammonium in its southern portion (seasons 1-6), associated with the saltier waters, as already indicated by the diagram dilution of N-ammonium (**Fig. 3**).

CONCLUSION

The most important aspect verified in this work was centered in the consideration of the balance between the different NID forms to explain the possible anthropogenic source in the estuarine system as a complementary tool to evaluate not only the water quality, but also the metabolism of the system. The unbalance between the N-forms was result from difference in N inputs in estuarine system according to the different occupation of marginal areas, reflecting the quality of the inputs, evidencing the anthropogenic contributions mainly by N-ammonium in the Jaguaribe Estuary, and by N-nitrate in the Cananéia-Iguape Estuarine-Lagoon Complex.

ACKNOWLEDGMENT

The authors thank financial support of INCT-TMCOcean Project (CNPq N°: 573601/2008-9) and VAGRA Project (CNPq N°: 552437/2007-7). Thanks to the many students and technicians involved in the field campaigns and laboratory.

REFERENCES

Abreu, I.M.; Lacerda, L.D. & Marins, R.V. 2003. Estimativas das emissões de carbono, nitrogênio e fósforo para o estuário do Rio Jaguaribe. *In*: Anais do VI Congresso de Ecologia do Brasil, Fortaleza. Pp. 163-164.

Allanson, B.R. & Winter, P.E.D. 1999. Chemistry. In: Allanson, B.R. & Baird, D. (eds.). *Estuaries of South Africa*. Cambridge Univ. Press, Cambridge, 53-90 pp.

Braga, E.S. 1995. Nutrientes dissolvidos e produção primária do fitoplâncton em dois sistemas costeiros do estado de São Paulo. Tese de Doutorado. Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo. 2 vol.

Braga, E.S. 1997a. Determinação Automática de Nitrito. In: Wagener, A. R.; Carreira, R. (Org.). *Métodos analíticos automáticos de referência em Oceanografia Química*. 1ed. Rio de Janeiro: REVIZEE, MMA, SMA, vol. 1, 27-29 pp.

Bérgamo, A.L. 2000. Características da hidrografia, circulação e transporte de sal: Barra de Cananéia, Sul do Mar de Cananéia e Baía do Trapandé. Dissertação de Mestrado. Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo. 214 pp.

Braga, E.S. 1997b. Determinação Automática de Nitrato. In: Wagener, A. R.; Carreira, R. (Org.). *Métodos analíticos de referência em Oceanografia Química*. 1ed. Rio de Janeiro: REVIZEE, MMA, SMA, vol. 1, 31-35 pp.

Braga, E.S. & Chiozzini, V.G. 2008. Nutrientes dissolvidos no Complexo Estuarino-Lagunar de Cananéia-Iguape: Influência do Valo Grande no setor Sul (1992 e 2005). In: Braga, E.S. (Org.) *Oceanografia e Mudanças Globais*, 1ªed. - III Simpósio Brasileiro de Oceanografia. Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo (Ed).São Paulo/SP, 573-582 pp.

Campos, J.N.B.; Studart, T.M.C.; Luna, R. & Franco, S. 2000. Hydrological transformations in Jaguaribe River basin during 20th Century. Fort Collins, Co. Proceeding of the 20th Annual American Geophysical Union. Fort Collins, Co: *Hydrology Days Publications*, vol. 1, 221-227 pp.

CBH-RB. 2008. Comitê da Bacia Hidrográfica do Ribeira de Iguape e Litoral Sul. Relatório de Situação dos Recursos Hídricos da Unidade de Gerenciamento Nº 11: Bacia Hidrográfica do Ribeira de Iguape e Litoral Sul. São Paulo (Brasil). 659 pp.

Coelho, L.V. 2011. Estudo biogeoquímico do fósforo no complexo estuarino-lagunar de Cananéia-Iguape (SP): influência do Valo Grande e fluxo bêntico. Dissertação (Mestrado). Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo. São Paulo (Brasil). 142 pp.

CONAMA. 2008. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), Resolução N° 357 de 17 de março de 2005.

Disponível em: <*www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf*> Acesso: 03/05/2008.

Day Jr., J.W.; Hall, C.A.S.; Kemp, W.M. & Yanez-Arancibia, A. 1987. Estuarine chemistry. In: *Estuarine Ecology*. Cap. 3. Ed. Wiley. New York. Pp. 79-143.

Dias, F.J.S.; Marins, R.V. & Maia, L.P. 2009. Hydrology of a well-mixed estuary at the semi-arid Northeastern Brazilian coast. *Acta Limnologica Brasiliensia*, v. 21: 377-385.

Domingues, R.B.; Barbosa, A.B.; Sommer, U.; Galvão, H.M. 2011. Ammonium, nitrate and phytoplankton interactions in a freshwater tidal estuarine zone: potential effects of cultural eutrophication. *Aquat Sci,* 73: 331-343 pp.

Eschrique, S.A. 2011. Estudo do balanço biogeoquímico dos nutrientes dissolvidos principais como indicador da influência antrópica em sistemas estuarinos do Nordeste e Sudeste do Brasil. Tese de Doutorado, Instituto Oceanográfico da USP, São Paulo (Brasil). 229 pp.

Eschrique, S.A.; Chiozinni, V.G.; Rodrigues, V.S.; Marins, R.V. & Braga, E.S. 2011. Human influence on the balance between nitrogen inorganic forms: implications in the Jaguaribe Estuary (NE-BRAZIL). *In*: Abstracts International Symposium on Materials Transfer at the Continent-Ocean Interface, Fortaleza, CE, 6-11 Jun 2011. Pp. 17.

Eschrique, S.A.; Marins, R.V.; Moreira, M.O.P. & Almeida, M.D. 2008. Hidrogeoquímica do fósforo no Estuário do Jaguaribe (CE). In: Braga, E.S. (Org.) *Oceanografia e Mudanças Globais*, 1ªed. III Simpósio Brasileiro de Oceanografia.

Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo (Ed). São Paulo (Brasil). 629-647 pp.

Grasshoff, K., Ehrhrdt, M., Kremling, K. 1999. *Methods of seawater analysis*. 3ed. Verlag Chemie, Weinheim. 419 pp.

Lacerda, L.D. & Marins, R.V. 2002. River damming and mangrove distribution in Northeastern Brazil. *ISME/GLOMIS Electronic Journal*. v. 2, n. 1, 1-4 pp.

Livingston, R.J. 2001. *Eutrophication Processes in coastal systems: origin and succession of plankton blooms and effects on secondary production in Gulf Coast estuaries*. CRC Press, Boca Raton, 327 pp.

Marins, R.V.; Lacerda, L.D.; Abreu, I.M. & Dias, F.J. Da Silva. 2003. Efeitos da açudagem no Rio Jaguaribe. *Ciências Hoje*, v. 33, n. 197. 66-70 pp.

Miyao, S.Y. 1977. Contribuição ao estudo da Oceanografia Física da região de Cananéia (Lat. 25°S, Long. 48°W). Dissertação de Mestrado. Universidade de São Paulo, Instituto Oceanográfico, 87 pp.

Pennock, J.R.; Sharp, J.H. & Schroeder, W.W. 1994. What controls the expression of estuarine eutrophication? Case studies of nutrient enrichment in the Delaware Bay and Mobile Bay Estuaries, USA. In: *Changes in fluxes in estuaries: implications from science to management* (Dyer, K. R. & Orth, R. J., eds). Olsen & Olsen, Fredensborg. 139-146 pp.

Perkins, E.J. 1977. Inorganic wastes. In: Lenihan, J. & Fletcher, W.W. (eds.), *The marine environments*. Blackie & Son Ltd., Glasgow. p. 70-101.

Pisetta, M.; Barcellos, R.L.; Rodrigues, M.; Miranda, J.A. de & Furtado, V.V. 2000. Modelo digital de terreno e base batimétrica do canal artificial do Valo Grande – Sistema Estuarino-Lagunar de Cananéia-Iguape – SP. Resumos do Congresso Brasileiro de Oceanografia, UNIVALI/ Itajaí. 256 pp.

Silva, J.B. & Cavalcante, T.C. 2000. *Atlas escolar, Ceará: Espaço geo-histórico e cultural*. 1ª ed. João Pessoa: Editora Grafset Ltda, São Paulo. 176 pp.

Teixeira, C. 1969. Estudo sobre algumas características do fitoplâncton da região de Cananéia e o seu potencial fotossintético. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo, Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras, 82 pp.

Tréguer, P. & Le Corre, P. 1975. *Manuel d'analysis des sels nutritifs dans l'eau de mer*. 2ème éd., Université de Bretagne Occidentale, Brest. 110 pp.

EMISIONES NATURALES Y ANTRÓPICAS DE Zn, Cu, Pb, Cr, Cd y Hg AL DELTA DEL RÍO PARNAÍBA (NE BRASIL)

Francisco José de Paula Filho[a], Rozane Valente Marins[b], José Edvar Aguiar[b], Tiago Farias Peres[b] y Luiz Drude de Lacerda[b]

[a] *Universidade Federal do Piauí, Campus Prof. Cinobelina Elvas, Rod.BR 135, Km 03, sn, Planalto Horizonte, 64.900-000, Bom Jesus/PI, Brasil.*

[b] *Universidade Federal do Ceará, Instituto de Ciências do Mar/LABOMAR, Av.da Abolição, 3207, 60.165-081, Fortaleza/CE, Brasil.*

e-mail: <franciscojose@ufpi.edu.br>; <rozane.marins@pq.cnpq.br>; <ldrude@ pq.cnpq.br>

Resumen: Este estudio tiene como objetivo estimar las cargas de Zn, Cu, Pb, Cr, Cd y Hg en el mayor Delta de las Américas, el Delta del Río Parnaíba, en el Noreste de Brasil, por medio del uso de factores de emisión referentes a procesos naturales y actividades antrópicas. Las emisiones antrópicas de Zn y Cu alcanzan un valor de 117 y 71 t.año^{-1}, respectivamente, valores superiores a las emisiones naturales, mientras que para los demás metales los aportes naturales son los predominantes, con 65,6 t Pb.año^{-1}, 42,4 t Cr.año^{-1}, 7,4 t Cd. año^{-1} y 0,6 t Hg.año^{-1}. La denudación física y química aporta las mayores emisiones de Pb, Cr y Cd, mientras que la deposición atmosférica las mayores cargas de Hg. Estas estimaciones fueron calibradas con datos de concentración y distribución geoquímica de Zn, Cu, Cr y Pb en los sedimentos superficiales, cuyos valores variaron de 4,5 a 30,9 mg.kg^{-1} para el Zn; de 7,4 a 47,2 mg.kg^{-1} para el Cu; de 4,7 a 27,7 mg.kg^{-1} para el Pb y de 1,6 a 18,9 mg.kg^{-1} para el Cr. La distribución de las concentraciones de metales traza en sedimentos superficiales en la región del delta del Río Parnaíba indica un aumento en las concentraciones siguiendo el gradiente fluvial-marino. En este trabajo se presenta el primer cálculo estimado del inventario de emisiones anuales de metales traza para la cuenca del bajo Parnaíba y su región costera.

Palabras clave: Factores de emisión; contaminación; metales traza; bajo Parnaíba.

Natural and anthropogenic emissions of Zn, Cu, Pb, Cr, Cd, and Hg into the Parnaíba river delta, Northeastern Brazil

Abstract*: This study aims to estimate the loads of Zn, Cu, Pb, Cr, Cd, and Hg for the lower Parnaiba river basin, Northeastern Brazil, using emission factors related to natural processes and anthropogenic activities. Anthropic emissions of Zn and Cu account for 117 and 71 t.yr^{-1}, respectively, thus being larger than natural emissions. On the other hand, natural inputs are higher than anthropic ones for all other studied metals, with 65.6 t Pb.yr^{-1}, 42.4 t Cr.yr^{-1}, 7.4 t Cd.yr^{-1}, and 0.6 t Hg.yr^{-1}. Physical*

and chemical denudation contributes with the largest emissions of Pb, Cr, and Cd, while atmospheric deposition is responsible for the largest Hg loads. These estimates were calibrated with concentration and geochemical distribution data of Zn, Cu, Pb, and Cr in surface sediments, which ranged from 4.5 to 30.9 mg.kg^{-1} for Zn; from 7.4 to 47.2 mg.kg^{-1} for Cu; from 4.7 to 27.7 mg.kg^{-1} for Pb; and from 1.6 to 18.9 mg.kg^{-1} for Cr. The distribution of heavy metals in surface sediments indicates an increase in their concentrations following the fluvial-marine gradient. This paper presents a first estimate for the annual emissions inventory of trace metals in the low Parnaíba basin and its coastal region.

Key words: emission factors; contamination; trace metals, low Parnaíba basin.

INTRODUCCIÓN

El Delta del Río Parnaíba, localizado en la costa Noreste de Brasil, sigue siendo poco afectado por actividades humanas o por fuentes puntuales de contaminantes. Sin embargo, adquieren relevancia en este entorno las fuentes difusas (típicamente de difícil control y monitoreo). Son escasos los estudios relacionados con la cuantificación de los aportes, comportamiento y acumulación/liberación de metales en el ambiente estuarino de la cuenca del bajo Parnaíba, a pesar de ser importantes para la comprensión de los mecanismos bioquímicos que allí se producen. Esta situación refleja la necesidad de una visión más holística de la cuenca hidrográfica al evaluar la dimensión de los problemas ambientales con el objetivo de proporcionar un marco científico más adecuado para la gestión de los impactos de las actividades humanas en este sector de la costa, tanto a nivel local como regional (Diegues, 1999).

El acelerado ritmo de crecimiento de la demanda mundial de bienes de consumo, directamente asociados a la concentración demográfica en ciudades costeras, ha incrementado sustancialmente la contribución de metales traza y de otros contaminantes a los ecosistemas acuáticos costeros, tales como lagunas, lagos y estuarios. Por esta razón, los efectos perjudiciales causados por el aporte de metales traza no sólo ponen en peligro la calidad ambiental de los recursos hídricos sino que, con el tiempo, también afectan a numerosas actividades antrópicas como la pesca, la recolección de mariscos y la actividad acuícola. Consecuentemente los metales han recibido considerable atención debido a su persistencia en el medio ambiente, sus ciclos biogeoquímicos y los riesgos ambientales asociados a los mismos. Su toxicidad, incluso a bajas concentraciones, puede generar riesgos para la salud y sus efectos pueden persistir durante años (Terra *et al*., 2007).

Los metales traza son contaminantes ambientales ubicuos que pueden ser encontrados en diversos efluentes de origen antrópico asociados principalmente a residuos urbanos y agropecuarios. Por ejemplo, Machado *et*

al. (2002) demostraron el gran potencial de contaminación por metales, especialmente Hg, Cu y Zn resultantes de la inadecuada disposición de residuos sólidos en los vertederos. Las operaciones agrícolas y los criaderos de camarón son fuentes potenciales de Cu y Zn debido a los residuos de fertilizantes utilizados en estas actividades (Páez-Osuna *et al.*, 2003). Del mismo modo, los efluentes domésticos y la escorrentía urbana contribuyen con cargas significativas de metales a las aguas superficiales (Nriagu y Pacina, 1988).

En la zona costera del Noreste brasileño el impacto de las fuentes difusas de contaminación está dado en general por la integración de los efluentes de las diferentes cuencas hidrográficas de la región. Esto complica la caracterización de las fuentes y contaminantes individuales, lo que resulta en la necesidad de establecer indicadores consistentes y capaces de monitorear alteraciones temporales en la magnitud de estas fuentes y su variabilidad espacial a lo largo de extensos tramos de costa (Marins *et al.*, 2004).

Este estudio tiene como objetivo presentar una estimación de las cargas naturales y antropogénicas de Zn, Cu, Pb, Cr, Cd y Hg en la cuenca del bajo Parnaíba que llegan al delta del Río Parnaíba por medio del uso de factores de emisión para las actividades antrópicas y los procesos naturales existentes en dicha región. La calibración de los resultados obtenidos se realizó mediante la comparación de las concentraciones de estos metales en muestras de sedimentos superficiales de la zona en estudio con las concentraciones de dichos metales reportadas en otras áreas de la región Noreste del país.

MATERIALES Y MÉTODOS

Área de estudio

La **Fig. 1** muestra la ubicación de la Región Hidrográfica del Río Parnaíba (RHP) y sus sub-cuencas: Alto (151.630 km^2), Medio (137.001 km^2) y Bajo Parnaíba (42.810 km^2), abarcando los estados de Ceará, Maranhão y Piauí. El Río Parnaíba se extiende por 1.400 kilómetros y tiene un caudal de 770 $m^3.s^{-1}$ (ANA, 2005).

Como se ve en la **Fig. 1**, la sub-cuenca del bajo Parnaíba se define a partir de la confluencia de los ríos Parnaíba y Poti, siendo drenada principalmente por el Río Longá, el propio Río Parnaíba y una serie de pequeños arroyos que desembocan en el Parnaíba (cuencas difusas). El delta del Río Parnaíba se caracteriza por sus extensas planicies fluvio-marinas cortadas por una extensa red de canales que forman las islas, con importantes depósitos de material de origen alóctono; con una zona estuarina tanto dentro como fuera de la desembocadura del río desempeñando un papel clave en la transferencia de materiales al mar.

Este área presenta un clima de tipo megatérmico lluvioso (variación AW´de Köeppen), con precipitaciones promedio de 1.100 mm.año^{-1} y una temperatura promedio de 27 °C (ANA, 2005).

Entre sus formaciones geológicas, predominan el Grupo Barreiras y la Formación Itapecurú, incluyendo también manchas aluviales fluviales y marinas y depósitos eólicos (CPRM, 2003).

La región tiene una población total de 1.323.250 habitantes y una tasa de urbanización promedio de 55 %, variando del 22 % al 95 % en los 60 municipios de la sub-cuenca. A pesar de tener una tasa de urbanización importante en algunas ciudades de la región, no existe una red de saneamiento, lo que genera descargas de efluentes domésticos directamente a los lechos de los arroyos, ríos y lagunas (SNSA, 2012).

Las principales actividades económicas de la zona son la agricultura y ganadería, con una mayor preponderancia del cultivo de soja, arroz, frijoles, maíz, cajú, algodón y caña de azúcar. La agricultura irrigada no es significativa. En la ganadería se destacan el ganado vacuno y caprino y las aves de corral, con la acuicultura concentrada principalmente en la región costera. El sector secundario es poco significativo, destacándose en este sector la agroindustria del azúcar, alcohol y cuero (CODEVASF, 2006).

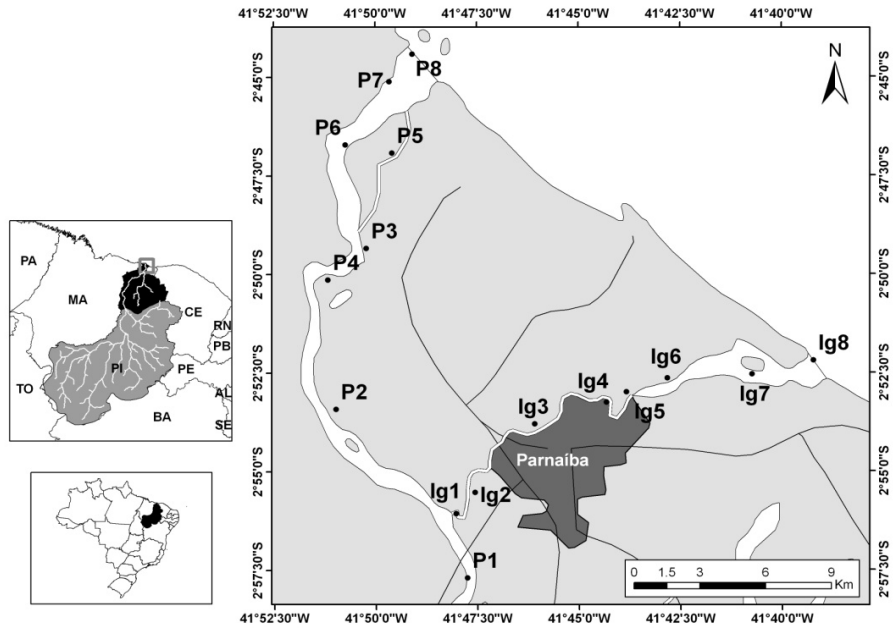


Figura 1. Región Hidrográfica del Río Parnaíba, noreste de Brasil, destacando la cuenca inferior (en negro) y en particular el delta del Río Parnaíba.

Estimación de cargas

Las emisiones totales de metales para las cuencas de drenaje son difíciles de medir; sin embargo, se puede realizar una aproximación indirecta a través del uso de factores de emisión (FE), los cuales representan una herramienta importante para la superación de esta dificultad (Lacerda *et al*., 2007). Los factores de emisión facilitan la estimación de las emisiones procedentes de diversas fuentes de contaminación. En la mayoría de los casos, estos factores son simplemente promedios de todos los datos disponibles, tienen una calidad aceptable y por lo general son valores a largo plazo representativos de cada categoría de fuente contaminante (EPA, 2007). La ecuación (1) presenta la expresión genérica para la estimación de emisiones, a saber:

$$E = A \times fe\ x \left(1 - \frac{fc}{100}\right) \qquad \text{Ecuación (1)}$$

donde:

E = emisión o carga (t.año^{-1}).

A = tasa de la actividad o proceso (por ejemplo, área de la cuenca o actividad instalada, deposición atmosférica, rebaño animal, *etc*.).

fe = factor de emisión de la actividad o proceso (por ejemplo, concentración de metales en los diferentes tipos de suelo y en el agua de lluvia, concentraciones de metales en el estiércol bovino, *etc*.).

fe = factor de corrección que expresa la eficiencia en la reducción global de las emisiones (por ejemplo, la tasa de retención de metales de los suelos, factor de adecuación para residuos sólidos, *etc*.).

Toda emisión de metales por procesos naturales y/o actividades antrópicas puede calcularse como el producto de un determinado proceso y/o actividad multiplicado por un FE adecuado. En otras palabras, es la cantidad emitida de un determinado elemento por unidad de bienes de producción, o por superficie de producción, o por el balance químico de un proceso natural, lo que permite estimar la carga emitida al medio ambiente a partir de una variedad de fuentes naturales y antrópicas (Molisani *et al*., 2013).

En la cuenca del bajo Parnaíba se utilizaron factores de emisión de Zn, Cu, Pb, Cr, Cd y Hg disponibles en la literatura para cada actividad o proceso, utilizando los más cercanos a la realidad local y, de ser posible, los más conservadores. Los factores conservadores son aquellos que sobreestiman alguna emisión debido al desconocimiento de ciertas informaciones (Brasil *et al*., 2008).

Un FE permite generar información mensurable a partir de variables difíciles de cuantificar (por ejemplo, la carga de un elemento), a partir de variables fácilmente obtenidas en la literatura disponible (por ejemplo, superficie de la cuenca, densidad demográfica, tasa de urbanización, producción de efluentes domésticos y residuos sólidos, número de cabezas de ganado,

etc.). Esta metodología se puede aplicar a nivel mundial (Lacerda, 2003), regional (Hoffman *et al*., 2010) y local (Paula *et al*., 2010) para la estimación de emisiones tanto naturales como antrópicas.

Determinación de las concentraciones de metales en sedimentos

La calibración de las estimaciones obtenidas por medio de FE se llevó a cabo a partir de la determinación de las concentraciones totales de Zn, Cu, Pb y Cr en 16 muestras de sedimentos superficiales con un tamaño de partícula inferior a 63 µm, siguiendo el gradiente fluvial-marino del delta (***Figura 1***). El muestreo se llevó a cabo en septiembre de 2010, es decir durante la estación seca en la región. Las muestras se obtuvieron utilizando palas y bolsas de plástico y fueron conservadas a baja temperatura para su posterior procesamiento y análisis en el Laboratorio de Biogeoquímica Costera de la Universidad Federal de Ceará.

La digestión de los sedimentos se llevó a cabo utilizando la técnica de extracción parcial en un horno de microondas, utilizando el método propuesto por *USEPA* (3051ª), modificado por Oliveira *et al.* (en prensa) pues demostraron una mayor eficiencia al utilizar agua regia en la digestión de sedimentos oriundos del Río Jaguaribe. Las concentraciones de metales de los extractos de dicha digestión se determinaron por espectrometría de absorción atómica de llama (FAAS) en un equipo marca *Shimadzu* AA 6200, con corrección de fondo con lámpara de deuterio (Aguiar *et al*., 2007).

RESULTADOS

Emisiones naturales: Deposición atmosférica y denudación física y química de suelos

Las concentraciones de Zn, Cu, Pb, Cr, Cd y Hg presentes en los suelos de la cuenca se muestran en la **Tabla 1**.

En la preparación de las estimaciones se utilizaron promedios de los rangos de concentraciones de metales en los suelos brasileños (Fadigas *et al*., 2006; Biondi, 2010). Las áreas de manglares, suelos líticos, arenas marinas y acantilados no fueron considerados en el inventario de emisiones oriundas de los suelos (**Tabla 1**) ya que los manglares son zonas de acumulación y lixiviación de rocas a escala temporal geológica, mientras que las playas y acantilados exportan materiales directamente al mar (Paula *et al.*, 2010).

La deposición atmosférica en zonas muy industrializadas puede representar un importante aporte de metales (Wong *et al.*, 2003). En la costa semiárida del Noreste brasileño, con excepción de las zonas cercanas a los grandes

centros urbanos, la industrialización es todavía incipiente y, por tanto, las concentraciones de metales oriundos de la deposición atmosférica están cerca de los valores registrados en ambientes intactos. La **Tabla 2** muestra los valores de las emisiones de metales a la cuenca del bajo Parnaíba oriundas de fuentes naturales, tales como la deposición atmosférica.

Tabla 1. Áreas[i] (km^2) y emisiones calculadas[ii] de Zn, Cu, Pb, Cr, Cd y Hg para cada tipo de suelo ($t.año^{-1}$) oriundas de la denudación física y química de los suelos de la cuenca inferior del Río Parnaíba.

[i] Áreas determinadas para cada tipo de suelo (Jacomine *et al*., 1986); [ii] Tasa de denudación de suelos tropicales: 128 t de suelo.km^{-2}.$año^{-1}$ (Greenland & Hall, 1977; Goudie, 1987) y rango de concentraciones de metales en los diferentes tipos de suelo ($mg.kg^{-1}$): Zn: 21-68; Cu: 10-48; Pb: 10-50; Cr: 9.6-48; Cd: 0,6-1,8; Hg: 0,02-0,06 (Fadigas *et al*., 2006; Biondi, 2010).

Suelos	**Área**	**Zn**	**Cu**	**Pb**	**Cr**	**Cd**	**Hg**
Aluviais	1.439	2,7	2,4	9,2	5,6	0,33	0,011
Áreas cuarzosas distróficas	2.310	6,2	2,7	0,3	0,3	0,03	0,006
Latossolos/Podzólicos	20.018	45,8	30,7	42,9	27,4	2,03	0,052
Planossolos/Plintossolos	12.539	45	20,8	19,2	32,1	2,66	0,088
Solonchak/Solonetz	723	2,6	1,7	1,7	2,1	0,06	0,002
Gleissolos	134	1,2	0,2	0,9	0,6	0,03	0,001
Pérdidas	37.163	102,6	58,1	72,9	67,6	5,14	0,16

Tabla 2. Estimación de los aportes naturales de Zn, Cu, Pb, Cr, Cd y Hg a la cuenca del bajo Parnaíba, oriundos de la deposición atmosférica y de la denudación física y química del suelo ($t.año^{-1}$).

[i]Concentraciones de metales atribuidas a regiones con un bajo desarrollo urbano e industrial (Artaxo *et al*., 2002; Kieber *et al*., 2002; Conaway *et al*., 2010) en función de las precipitaciones regionales, corregidos por los factores de retención: Zn: 65%; Cu y Pb: 35%; Cr: 70%; Cd: 40%; Hg: 90% (Golley *et al*., 1978; Malavota & Dantas, 1980; Oliveira *et al*., 2011).

Fuente	**Zn**	**Cu**	**Pb**	**Cr**	**Cd**	**Hg**
Desnudació de suelos	102,6	58,1	72,9	67,6	5,1	0,16
Deposición atmosférica[i]	9,5	3,9	8,7	1,1	2,4	0,33
Natural	112,1	62,1	81,6	68,7	7,5	0,49

Para el cálculo de las estimaciones de la **Tabla 2** se consideró el índice de precipitaciones registrado en los municipios, con estaciones de medición distribuidas entre los Estados de Ceará, Maranhão y Piauí, donde las precipitaciones varían de 638 a 1.334 mm.año^{-1}, con un promedio de 1.152 mm.año^{-1} (INMET, 2012; FUNCEME, 2012); se utilizaron las concentraciones de metales por deposición total húmeda y seca reportados por Kieber *et al*. (2002), Fontenelle *et al*. (2009) y Conaway *et al*. (2010), ya que no existen datos primarios disponibles para esta región, y la tasa de retención de metales del suelo (Golley *et al*., 1978; Malavota & Dantas, 1980; Oliveira *et al*. 2011).

Emisiones antrópicas: Efluentes domésticos, escorrentía urbana y residuos sólidos

Según datos oficiales sólo un municipio de la cuenca del bajo Parnaíba cuenta con algún tipo de servicio de recolección y tratamiento de efluentes domésticos (SNSA, 2012). Mientras que algún sistema de saneamiento no sea instalado en la región las cargas de metales oriundas de esta fuente serán proporcionales al consumo de agua per cápita (urbano o rural), a la tasa de retorno y a la concentración de dichos elementos en los efluentes domésticos (Von Sperling, 1996).

Los parámetros que controlan las emisiones por escorrentía urbana están relacionados con la impermeabilización de la superficie, el número y tamaño de las viviendas y la precipitación anual en la región. La cuenca inferior del río Parnaíba no posee grandes zonas urbanas con excepción de la ciudad de Parnaíba (200.000 habitantes); las construcciones existentes son modestas y el grado de impermeabilización es mínimo. Por tanto, para el cálculo de las cargas estimadas de estas fuentes se tuvieron en cuenta las precipitaciones anuales medias registradas y la superficie urbanizada de cada municipio de acuerdo a la estimación realizada por Miranda *et al*. (2005), considerando el porcentaje de dicha superficie en la cuenca en estudio. Las concentraciones de metales en la escorrentía urbana dependen de la topografía, cobertura vegetal, lixiviación de calles y carreteras, materiales y componentes utilizados en las construcciones dentro del área de drenaje, así como de los efectos hidrometeorológicos tales como la intensidad y extensión de las precipitaciones.

Las emisiones oriundas de los residuos sólidos dependen del número de habitantes de la cuenca (IBGE, 2010), de la concentración de metales en los residuos (Agassi *et al*., 2004), de la producción per cápita de residuos sólidos (ABRELPE, 2011) y de la tasa de retención del suelo (véase **Tabla 2**). Las estimaciones de las emisiones de los residuos sólidos se corrigen por un factor de adecuación de 42 % para la región, el cual indica el destino final de los mismos (ABRELPE, 2011). Las estimaciones de las cargas oriundas

de fuentes antrópicas (efluentes domésticos, escorrentía urbana y disposición inadecuada de residuos sólidos) se presentan en la **Tabla 3**.

Emisiones antrópicas: ganadería, agricultura y cría de camarón

La cuenca del bajo Parnaíba presenta una gran aptitud para las actividades relacionadas con la agroindustria, con la ganadería (ocupando una superficie de 4.206 km^2), la agricultura (3.320 km^2) y la cría de camarones (7,5 km^2; CODEVASF, 2006). Las cargas estimadas de metales oriundas del ganado se obtienen en función del número de cabezas, de la cantidad de estiércol por cabeza de ganado por día, de la concentración de metales en el estiércol y de la tasa de retención de metales del suelo. La **Tabla 4** presenta los resultados de las cargas estimadas para cada tipo de actividad ganadera.

La ganadería en la región es de tipo tradicional o extensiva, principalmente de ganado bovino, caprino, porcino, ovino y asual (**Tabla 4**).

Dado que el estiércol se deposita en el suelo, el contenido de Zn, Cu, Pb, Cr, Cd y Hg que se transfiere de forma efectiva a los cuerpos de agua superficiales, tanto continentales como costeros, depende de las pérdidas que se incorporan a las plantas, aquellas emitidas a la atmósfera y la fracción retenida por los suelos.

Tabla 3. Estimación de cargas de Zn, Cu, Pb, Cr, Cd y Hg en la cuenca del bajo Parnaíba oriundas de efluentes domésticos, escorrentía urbana y residuos sólidos (t.año^{-1}).

[i.] Consumo urbano de agua per cápita: Ceará: 139,4 L.hab^{-1}.día^{-1}; Maranhão: 128,8 L.hab^{-1}.día^{-1}; Piauí: 115,9 L.hab^{-1}.día^{-1}; Rural: 85 L.hab^{-1}.día^{-1} (SNSA, 2012). Datos del censo demográfico (IBGE, 2010). Concentración de metales en efluentes domésticos (Von Sperling, 1996). [ii.] Precipitación media anual (INMET 2012; FUNCEME, 2012); superficie urbanizada de la cuenca (Miranda *et al*., 2005); concentración de metales en efluentes domésticos urbanos (Prestes *et al*., 2006; Sorme *et al*., 2002); [iii.] Concentración de metales en residuos sólidos urbanos (mg.kg^{-1}): Zn: 80-220; Cu: 30-90; Pb: 40-150; Cr: 50-72; Cd: 2,0-17,0; Hg: 0,0-0,1 (Binner *et al*., 1997; Agassi *et al*., 2004); producción per cápita de residuos sólidos en los estados de Piauí (0,928 kg.hab^{-1}.día^{-1}; Maranhão, 0,918 kg.hab^{-1}.día^{-1}; Ceará, 1,071 kg.hab^{-1}.día^{-1}; factor de adecuación de los residuos: 42% (ABRELPE, 2011).

Fuente	Zn	Cu	Pb	Cr	Cd	Hg
Efluentes domésticos [i]	11,8	6,9	2,9	1,7	0,4	0,2
Escorventia urbana [ii]	2,0	2,1	3,8	1,3	0,1	<0,005
Resíduos sólidos [iii]	6,9	2,6	3,7	3,8	0,2	0,01
Antrópico urbano	20,7	11,6	10,4	6,8	0,7	0,21

Tabla 4. Estimación de cargas antrópicas de Zn, Cu, Pb, Cr, Cd y Hg en la cuenca del bajo Parnaíba oriundas de la actividad ganadera (t.año^{-1}).

[i] Datos de población animal obtenidos a través de censos agrícolas (IBGE, 2006): Producción de estiércol del ganado bovino: 10 kg.cabeza^{-1}.día^{-1}; porcino: 2,5 kg.cabeza^{-1}.día^{-1}; ovinos y caprinos: 1.0 kg.cabeza^{-1}.día^{-1}; aves: 0,18 kg.cabeza^{-1}.día^{-1}; equinos y asuos: 10 kg.cabeza^{-1}.día^{-1} (NAS, 1977; FAO/AFRIS, 2012); concentración de metales en el estiércol de cada tipo de rebaño (Nicholson *et al*., 1999; Del Hierro *et al*., 2010; Pérez-Esteban *et al*., 2012; Zhang *et al*., 2012), tasa de retención de metales en los suelos (Golley *et al*. 1978; Malavota & Dantas, 1980).

Pecuária[i]	**n° cabeças**	**Zn**	**Cu**	**Pb**	**Cr**	**Cd**	**Hg**
Avicultura	3.777.920	16,9	1,3	0,1	0,2	0,01	0,01
Bovinocultura de carne	498.461	37,1	6,9	0,5	6,4	0,03	0,04
Bovinocultura lechera	41.774	1,8	0,4	<0,05	0,5	<0,01	<0,01
Caprinocultura	500.531	2,2	0,4	0,1	1,8	<0,01	<0,01
Equinocultura	73.877	3,2	0,7	0,1	-	<0,01	0,01
Ovinocultura	255.909	1,1	0,2	<0,05	1	0,01	<0,01
Porcino de carne	628.769	37,3	5	0,1	0,4	0,01	0,01
Pecuária		99,6	15	0,9	10,3	0,06	0,07

Las emisiones procedentes de la agricultura se obtienen en función de la superficie respectiva de cada cultivo, de los valores de aplicación de fertilizantes recomendados para cada tipo particular de cultivo y de las tasas estimadas de pérdida de fertilizantes que en áreas similares a las de este estudio varían entre 20 y 40 % (Malavolta & Dantas, 1980; CFSEMG, 1999). Los resultados estimados para la agricultura por tipo de cultivo se presentan en la **Tabla 5**.

La cría de camarones en el bajo Parnaíba se concentra en la región del delta y se distribuye entre la costa de los Estados de Maranhão (67 ha) y Piauí (687 ha; Sampaio, 2008). Esta actividad ha crecido con fuerza en la región gracias al ambiente y clima favorables. La **Tabla 6** resume las estimaciones de las emisiones de metales traza procedentes de fuentes antrópicas relacionadas con la actividad agropecuaria.

Tabla 5. Estimación de cargas antrópicas de Zn, Cu, Pb, Cr, Cd y Hg oriundas de la agricultura en la cuenca del bajo Parnaíba (kg.año^{-1}).

[i]Recomendaciones para la aplicación de fertilizantes por tipo de cultivo (EMBRAPA, 2012); [ii] Superficies cultivadas (hectáreas) (IBGE, 2006); tasa de pérdida de fertilizantes aplicados (Malavolta y Dantas, 1980; CFSEMG, 1999).

Cultivo	Área[ii] (ha)	Zn	Cu	Pb	Cr	Cd	Hg
Arroz	65.513	350	6.407	51	117	40	4
Patata dulce	415	1	40	0,2	0,4	0,2	0,02
Banana	3.127	56	317	8	19	6	0,2
Coco	778	32	84	4	11	4	0,1
Caña de azúcar	30.871	154	3.016	23	51	18	2
Anacardo	26.558	76	10.247	16	25	10	5
Alubias	51.820	166	5.036	25	55	20	3
Mandioca	37.789	448	3.766	63	150	51	2
Guayaba	140	1	14	0,1	0,2	0,1	0,01
Naranja	710	3	70	1	2	1	0,04
Limón	165	1	16	0,1	0,2	0,1	0,01
Papaya	376	1	37	0,2	0,4	0,2	0,02
Mango	742	3	72	0,4	1	0,3	0,04
Sandía	2.219	8	216	1,2	3	1	0,1
Melón	4	0,01	0,39	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Maíz	76.523	818	7.602	116	274	94	5
Tomate	752	3	8	0,4	0,9	0,3	0,04
Manarina	186	1	18	0,1	0,2	0,1	0,01
Soja	33.042	118	3.214	18	39	14	2
Agricultura	331.730	2.240	40.181	328	749	256	23

Tabla 6. Estimación de cargas antrópicas de Zn, Cu, Pb, Cr, Cd y Hg oriundas de actividades agropecuarias en la cuenca del bajo Parnaíba (t.año^{-1}).

[i]Superficie de las piscinas (Sampaio, 2008); factores de emisión específicos de la actividad: Zn: 0,6 kg.ha^{-1}.año^{-1}; Cu: 0,38 kg.ha^{-1}.año^{-1}; Hg: 0,37 g.ha^{-1}.año^{-1} (Cunha, 2010; Lacerda *et al*., 2006, 2011). Los factores de emisión para Pb, Cr y Cd no están disponibles.

Fuente	Zn	Cu	Pb	Cr	Cd	Hg
Agricultura	2,2	40,2	0,3	0,8	0,26	0,022
Pecuaria	99,6	15	0,8	10,3	0,06	0,067
Carcinicultura[i]	1,5	1	-	-	-	0,001
Antrópico rural	103,3	56,2	1,1	11,2	0,32	0,09

El mantenimiento de la producción y la productividad de las explotaciones agrícolas se caracterizan por su dependencia de la alimentación artificial, el uso de fertilizantes, aditivos químicos, correctores de acidez y alguicidas, los cuales contienen metales traza como impurezas. Estos productos utilizados en la cría de camarones tienen como resultado efluentes potencialmente contaminantes que pueden tener efectos adversos en los ambientes costeros (Thomas *et al*., 2010). Para el cálculo de los factores de emisión (FE) de la actividad es importante determinar el volumen y la calidad de las aguas residuales generadas por las granjas de cría de camarones, lo que depende del tipo de gestión y del grado de intensidad de cría. En otras palabras, cuanto más intensivo el sistema de cría, mayor es el lanzamiento de efluentes (Cunha, 2010). Los FE para Pb, Cr y Cd no están disponibles en la literatura, por lo que los datos se refieren únicamente a las emisiones de Zn, Cu y Hg.

La comparación de los resultados de las estimaciones de cargas de metales a partir de procesos naturales y fuentes antrópicas (junto a las emisiones totales de cada metal para la cuenca del bajo Parnaíba) se presenta en la **Tabla 7**.

Tabla 7. Comparación de las cargas totales de Zn, Cu, Pb, Cr, Cd y Hg oriundas de fuentes naturales y antrópicas en la cuenca del bajo Parnaíba (t.año^{-1}).

Fuente	Zn	Cu	Pb	Cr	Cd	Hg
Total natural	112,1	62,1	81,6	68,7	7,5	0,5
Total antrópico	124	67,2	11,6	11	1,0	0,3
Emisiones totales para la cuenca baja	236,1	129,3	93,2	79,7	8,5	0,8
Aporte antrópico (%)	53	52	12	14	12	38

Calibración de los resultados

Con el fin de validar las estimaciones, los factores de emisión fueron comparados con las concentraciones de Zn, Cu, Cr y Pb en los sedimentos superficiales obtenidos de 16 estaciones de muestreo distribuidas en el río Parnaíba y en el río Igaraçú, uno de sus brazos en el delta. La **Figura 2** muestra la distribución de Zn, Cu, Cr y Pb en los sedimentos superficiales de la región estuarina del río Parnaíba.

La **Figura 2** presenta la distribución de las concentraciones de metales traza siguiendo el gradiente fluvial-marino, donde el punto 1 está sometido a la influencia fluvial y el punto 8 a una influencia predominantemente marina. Los rangos de concentraciones de metales registrados en los sedimentos fueron los siguientes: Zn: 4,5 a 30,9 $mg.kg^{-1}$; Cu: 7,4 a 47,2 $mg.kg^{-1}$; Pb: 4,7 a 27,7 $mg.kg^{-1}$; y Cr: 1,6 a 18,9 $mg.kg^{-1}$. Hubo una tendencia de aumento de las concentraciones hacia la desembocadura, principalmente de Cu, Pb y Cr.

La ***Figura 3*** muestra la correlación entre las concentraciones de Zn, Cu, Pb y Cr y el contenido de aluminio en los sedimentos superficiales.

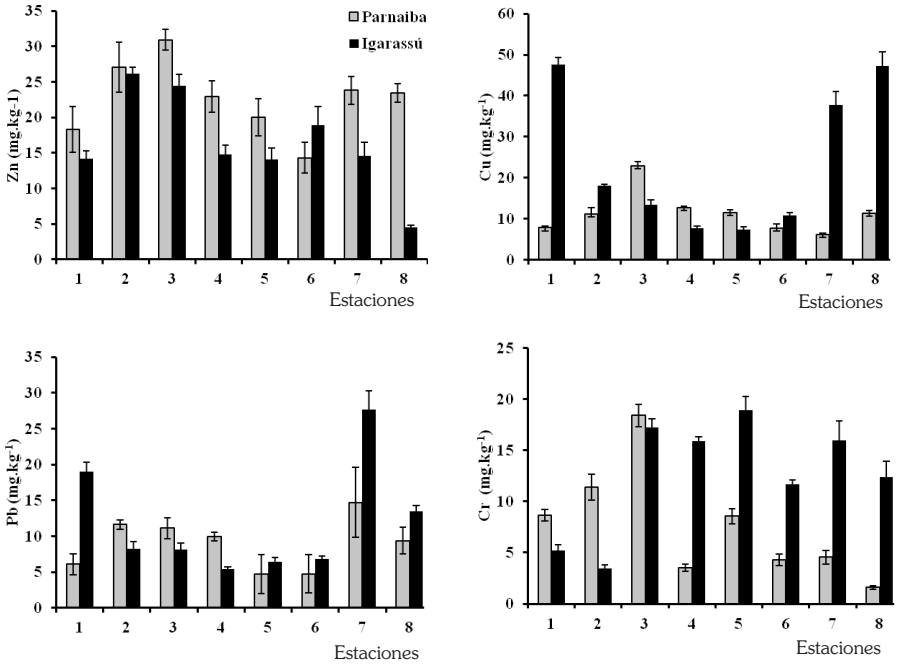


Figura 2. Distribución de Zn, Cu, Pb y Cr en los dos principales canales del delta del río Parnaíba.

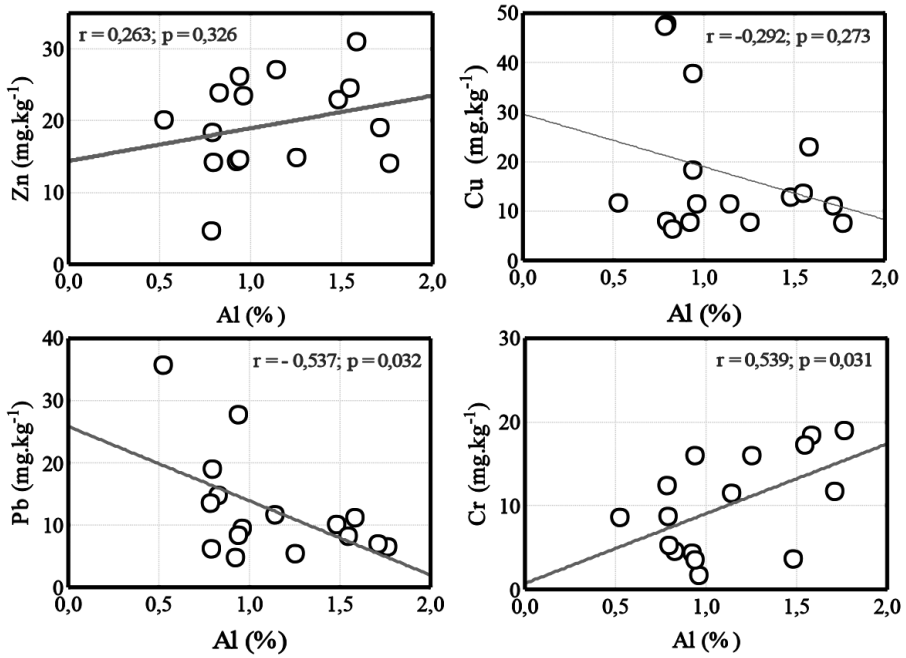


Figura 3. Correlación de metales traza (mg.kg^{-1}) y Al (%) en los sedimentos del delta del río Parnaíba.

DISCUSIÓN

Como es sabido la erosión y la lixiviación de los suelos aumenta con la urbanización y la abertura de nuevas áreas agrícolas, lo que resulta en la transferencia de metales adsorbidos en los sitios activos de la superficie de óxidos e hidróxidos de hierro y de aluminio, partículas y materia orgánica (Tessier *et al*., 2003). En suelos tropicales con prácticas agrícolas no mecanizadas, la tasa de pérdida de suelo gira entre 128 y 213 t de suelo. km^{-2}.año^{-1} (Greenland y Hall, 1977; Goudie, 1987). Por tanto, el aporte de metales por esta vía es proporcional a la superficie y a las concentraciones de metales presentes en cada tipo de suelo. En el caso del Hg se debe considerar la tasa de desgasificación del suelo, dado que este proceso juega un papel importante en la transferencia de Hg^0 de suelos bajo diferentes usos a la atmósfera (Almeida *et al*., 2009).

Los suelos lateríticos/podzólicos son los tipos de suelos que más contribuyen con las emisiones totales de Pb, aportando un 57 % de la emisión total, mientras que los planosoles/plintosoles aportan las mayores cargas de Zn, Cu, Cr, Cd y Hg, siendo responsables por el 48, 54, 69, 54 y 60 %

de las emisiones naturales totales, respectivamente (**Tabla 1**). Los valores obtenidos en función de la superficie de la cuenca fueron los siguientes: Zn: 1,9 $kg.km^{-2}.a^{-1}$; Cu: 0,7 $kg.km^{-2}.a^{-1}$; Pb: 1,3 $kg.km^{-2}.a^{-1}$; Cr: 1,0 $kg.km^{-2}.a^{-1}$; Cd: 0,1 $kg.km^{-2}.a^{-1}$; y Hg: 0,004 $kg.km^{-2}.a^{-1}$. Estos resultados son similares a los obtenidos por Paula *et al*. (2010), quienes cuantificaron las emisiones de estos metales, excepto el Cr, en la cuenca inferior del Río Contas (Estado de Bahía).

La erosión y la lixiviación de los suelos claramente dominan las emisiones naturales de metales en la cuenca, excepto en el caso de Hg, para el que prevalecen las contribuciones atmosféricas (**Tabla 2**). Las contribuciones relativas de Zn, Cu, Pb, Cr y Cd representan 85, 86, 85, 97 y 68 %, respectivamente, de las emisiones naturales oriundas de los suelos, mientras que las fuentes atmosféricas de Hg representan el 73 %, favorecido por la gran superficie de la cuenca (42.810 km^2).

Muchas zonas costeras se ven afectadas considerablemente por la contaminación causada por vectores urbanos, tales como el vertido de efluentes sin tratar, especialmente en áreas metropolitanas (Cunha, 2010). Estos efluentes son fuentes significativas de metales para los ambientes acuáticos. En este sentido, las contribuciones relativas de Zn, Cu, Cd y Hg de los efluentes cloacales domésticos son significativas, correspondiendo al 48, 44, 50 y 91 %, respectivamente, de las cargas totales de los vectores indicados en la **Tabla 3**. Las fuentes más importantes de Pb y Cr son la escorrentía urbana y la disposición inadecuada de residuos sólidos, representando respectivamente el 84 y el 82 % de las emisiones totales de estos metales.

Varios estudios han reportado niveles significativos de metales en la escorrentía urbana, donde comúnmente se encuentran cargas de Zn, Pb, Cu, Cd y Cr (Rule *et al*., 2006). Prestes *et al*. (2006) evaluaron la presencia, el comportamiento y las cargas estimadas de Cu, Pb y Cd en la escorrentía urbana en la ciudad de Curitiba (Sur de Brasil) en 21 eventos lluviosos, obteniendo el siguiente orden de concentraciones de metales en agua: [Pb] > [Cu] >> [Cd].

Las cargas estimadas de metales oriundas de la escorrentía urbana en la cuenca del Río Bacacherí (superficie = 30 km^2) fueron de 1,5 t $Pb.a^{-1}$, 1,0 t $Cu.a^{-1}$ y 0,03 t $Cd.a^{-1}$, lo que resulta en una emisión de 47 kg de $Pb.km^{-2}.a^{-1}$, 31 kg de $Cu.a^{-1}.km^{-2}$ y 1,0 kg de $Cd.km^{-2}.a^{-1}$. Los resultados normalizados por el área de la cuenca y del delta del Parnaíba fueron 0,1 kg Zn. $km^{-2}.a^{-1}$, 0,1 kg $Cu.km^{-2}.a^{-1}$, 0,3 kg Pb $km^{-2}.a^{-1}$, 0,09 kg $Cr.km^{-2}.a^{-1}$, 0,005 kg $Cd.km^{-2}.a^{-1}$ y 2,3 x 10^{-4} kg $Hg.km^{-2}.a^{-1}$. Estos valores se encuentran en el mismo orden de magnitud que los registrados en las cuencas del Río Contas (Estado de Bahía; Paula *et al*., 2010), aunque son más bajos que los de cuencas más urbanizadas e industrializadas como la del río Bacacherí, en el Sureste del país.

Las emisiones de Zn y Cu oriundas de la ganadería (**Tabla 4**) están fuertemente influenciadas por el ganado vacuno y porcino que en conjunto aportan el 70 % del Zn y el 83 % del Cu emitido por esta actividad. Asimismo, el aporte del ganado bovino representa el 57, 72, 50 y 67 % del total de Pb, Cr, Cd

y Hg, respectivamente, emitido por la actividad ganadera. La normalización de las cargas de metales por área ocupada por la actividad (4.206 km^2 de pastizales) corresponde a una emisión por unidad de superficie igual a 21 kg $Zn.km^{-2}.a^{-1}$, 3,5 kg $Cu.km^{-2}.a^{-1}$, 0,2 kg $Pb.km^{-2}.a^{-1}$, 2,4 kg $Cr.km^{-2}.a^{-1}$, 0,01 kg $Cd.km^{-2}.a^{-1}$, 0,02 kg $Hg.km^{-2}.a^{-1}$. Teniendo en cuenta la superficie total de la cuenca de drenaje los valores son similares a los determinados por Paula *et al*. (2010) en la cuenca del Río Contas.

Por otra parte, los principales cultivos agrícolas presentados en la **Tabla 5** indican una contribución significativa de Zn, Cu y Cr, lo que refleja la presencia de estos metales en fertilizantes y fungicidas utilizados en el proceso de producción. Las rocas fosfáticas presentan en su composición niveles considerables de diferentes metales, mientras que en la formulación de fertilizantes químicos se utilizan residuos metálicos industriales que potencian aún más las emisiones de estas especies químicas (López Camelo, 1997). Del mismo modo, metales (como el Cu) se emplean como ingredientes activos en la composición de fungicidas y otros pesticidas ampliamente utilizados en la agricultura comercial. La agricultura de subsistencia es común en la región, con cultivos de maíz, fríjoles y mandioca que representan el 64 y el 41 % de las emisiones de Zn y Cu, respectivamente. Por otra parte, los cultivos comerciales de arroz, anacardo, caña de azúcar y soja representan el 28 y el 57 % de las emisiones de estos dos metales, respectivamente. Los otros metales presentan cargas inferiores a 1,0 $t.a^{-1}$, dado que el Pb, Cr, Cd y Hg son impurezas presentes en los fertilizantes. Las emisiones por superficie cultivada (3.317 km^2) corresponden a 0,7 kg $Zn.km^{-2}.año^{-1}$, 12 kg $Cu.km^{-2}.a^{-1}$, 0,1 kg $Pb.km^{-2}.a^{-1}$, 0,2 kg $Cr.km^{-2}.a^{-1}$, 0,08 kg $Cd.km^{-2}.a^{-1}$ y 0,007 kg $Hg.km^{-2}.a^{-1}$.

Los resultados de las cargas de metales emitidos por la cría de camarón en función del área ocupada por las piscinas (7,5 km^2), resultan en 60 kg $Zn.km^{-2}.a^{-1}$, 40 kg $Cu.km^{-2}.a^{-1}$ y 0,04 kg $Hg.km^{-2}.a^{-1}$. Comparando las emisiones por unidad de superficie de cada actividad (**Tabla 6**), se observa que la cría de camarón emite más Zn, Cu y Hg por unidad de superficie que la agricultura y ganadería. Aunque el área ocupada por los criaderos de camarón corresponde a menos del 0,5 % de la superficie ocupada por la agropecuaria, las emisiones de Zn, Cu y Hg de la primera superan incluso en hasta dos veces en orden de magnitud a las de esta última actividad. A pesar de que las cargas de metales oriundas de los criaderos de camarón son inferiores a las de las otras actividades antrópicas rurales la ubicación de los criaderos de camarón (adyacentes a la desembocadura del delta del Parnaíba) hace que esta actividad realice aportes directos de efluentes a las aguas estuarinas, mientras que las emisiones de las otras fuentes deben pasar primero por los suelos para, finalmente, ser transportadas a los ríos y por estos últimos a los estuarios. Estos metales son motivo de preocupación debido a sus efectos tóxicos sobre la vida acuática y la posibilidad de contaminación de aguas y sedimentos, pudiendo bioacumularse en peces y mariscos y afectar los múltiples usos del sistema estuarino.

El total de emisiones de metales traza al delta del Parnaíba es de 212,7 t $Zn.a^{-1}$, 103,9 t $Cu.a^{-1}$, 84,6 t $Pb.a^{-1}$, 48,9 t $Cr.a^{-1}$, 8,5 t $Cd.a^{-1}$, y 0,9 t $Hg.a^{-1}$, donde las emisiones antrópicas de Zn y Cu ya superan a las de origen natural, mientras que para los otros metales las cargas naturales son las predominantes.

Luego de la calibración del inventario de fuentes los rangos de concentración determinados (**Figura 2**) resultaron inferiores al umbral propuesto por el *Canadian Council of Ministers of the Environment* para todos los metales estudiados (excepto para el Cu). Estos umbrales son 123 mg $Zn.kg^{-1}$; 35,7 mg $Cu.kg^{-1}$, 35 mg $Pb.kg^{-1}$ y 37,3 mg $Cr.kg^{-1}$ (EC, 2007). En el caso del Cu, el rango de concentraciones superior al umbral propuesto corrobora las altas cargas producidas por la agricultura y la cría de camarón. Considerando los valores reportados para el nivel de efecto probable (NEP; 315 mg $Zn.kg^{-1}$, 197 mg $Cu.kg^{-1}$, 91,3 mg $Pb.kg^{-1}$ y 90 mg $Cr.kg^{-1}$) las concentraciones de metales en sedimentos superficiales del delta del Parnaíba no representan un riesgo para la biota acuática local, ya que son similares a las de zonas sujetas a un bajo impacto ambiental.

La baja significancia de las correlaciones entre Zn y Al ($r = 0,263$) y entre Cu y Al ($r = - 0,292$), con $p < 0,05$ se relaciona con la mayor contribución de las cargas antrópicas de estos metales, principalmente oriundas de la agricultura y la ganadería. Por otro lado, Pb y Cr mostraron correlaciones significativas con el Al, indicando una fuerte correlación con las contribuciones de los suelos de la cuenca.

CONCLUSIONES

La denudación física y química de los suelos es la principal fuente natural de Zn, Cu, Pb, Cd y Cr, mientras que la deposición atmosférica proporciona la mayor carga natural de Hg al delta del Río Parnaíba.

Entre las fuentes de efluentes antrópicos urbanos el vertido de efluentes domésticos no tratados en los ríos y arroyos de la región es la principal fuente de Zn y Cu, mientras que la escorrentía urbana y la disposición inadecuada de residuos sólidos son las principales fuentes de Pb y Cr, respectivamente. Entre los diferentes tipos de rebaños criados en la región bovino y porcino son aquellos con las más altas emisiones de metales. La carga de Cu oriunda de la agricultura es aproximadamente 2,8 veces mayor que la emitida por la ganadería, mientras que Zn es el principal metal emitido por esta última actividad. Finalmente, la cría de camarones es una fuente puntual significativa de metales para el delta del Río Parnaíba.

Las cargas naturales y antrópicas de metales estimadas en este estudio son más bajas que aquellas encontradas en regiones industrializadas. Sin embargo, los precarios servicios de saneamiento básico y de disposición de residuos sólidos, junto al uso de insumos en las actividades agropecuarias, tienen como resultado aportes de Zn y Cu que ya superan a los aportes

naturales (respectivamente 55 y 68 % de las emisiones), mientras que el Hg camina en la misma dirección, principalmente relacionado con vectores de contaminación urbana.

La precisión de los factores de emisión depende del uso que se espera hacer de los datos generados. En el caso de este estudio el objetivo es una primera aproximación al cálculo de las emisiones anuales de metales traza al delta del río Parnaíba. La determinación de factores de emisión regionales o locales debe ser considerada en estudios futuros con el objetivo de reducir las incertidumbres y obtener resultados más cercanos a la realidad de la región estudiada. Asimismo, la precisión de los cálculos de los inventarios estimados debe ser confirmada por medio de una comparación con las mediciones de flujos de Zn, Cu, Pb, Cr, Cd y Hg transportados por los ríos Parnaíba e Igaraçú.

AGRADECIMIENTOS

Este estudio es parte de los resultados obtenidos en el marco del Proyecto Instituto Nacional de Ciencia y Tecnología de Transferencia de Materiales Continente-Océano, Proc. No. 573.601/2008-9, CNPq.

REFERENCIAS

Agassi, M., Levy, G. J., Hadas, A., Benyamini, Y., Zhevelev, H., Fizik, E., Gotessman, M., *et al.* (2004). Mulching with composted municipal solid wastes in Central Negev, Israel: I. effects on minimizing rainwater losses and on hazards to the environment. *Soil and Tillage Research*, 78(1), 103–113. Doi: <*http://dx.doi.org/10.1016/j.still.2004.02.021*>.

ANA (Agência Nacional de Águas) (2005). Cadernos de recursos hídricos 1 Panorama da qualidade das águas superficiais no Brasil / Superintendência de Planejamento de Recursos Hídricos - Brasília: TDA Desenho & Arte Ltda. 172 p.: il. <*http://arquivos.ana.gov.br/planejamento/estudos/sprtew/1/1-ANA.swf*>.

Aguiar, J. E., Marins, R. V.; Almeida, M.D. (2007). Comparação de metodologias de digestão de sedimentos marinhos para caracterização da geoquímica de metais-traço na Plataforma Continental Nordeste Oriental Brasileira. *Geochimica Brasiliensis* (Rio de Janeiro), v. 21, pp. 304-323. Disponíble: <*www.geobrasiliensis.org.br/ojs/index.php/geobrasiliensis/article/view/274*>.

Almeida, M.D., Lacerda, L.D., Almeida, R., Oliveira, R.C., Bastos, W.R., Marins R.V. (2009). Degassing de mercúrio em solo de floresta e pastagem em candeia do Jamarí–RO. *Geochimica Brasiliensis*, 23(1) 151-158. Disponible: <*www.geobrasiliensis.org.br/ojs/index.php/geobrasiliensis/article/view/302*>.

Artaxo, P., Martins, J.V., Yamasoe, M.A., Procópio, A.S., Pauliquevis, T.M., Andreae, M.O., Guyon, P., Gatti, L.V. y Leal, A. M. C. (2002). Physical and chemical properties of aerosols in the wet and dry seasons in Rondônia, Amazonia. *Journal of Geophysical Research*. 107(D20), 1–14. Doi: <*http://dx.doi.org/10.1029/2001JD000666*>.

Sampaio, Y., Costa, E.F., Albuquerque, E., Sampaio, B.R. (2008). Impactos sócio-econômicos do cultivo do camarão marinho em municípios selecionados do nordeste brasileiro. *Rev. Econ. Sociol. Rural*. 46 (4), 1015-1042. <*http://dx.doi.org/10.1590/S0103-20032008000400005*>.

ABRELPE (Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais) (2011). Panorama dos Resíduos Sólidos no Brasil. Disponível em: <*www.abrelpe.org.br/panorama_apresentacao.cfm*>.

Biondi, C.M. (2010). Teores naturais de metais pesados nos solos de referência do estado de Pernambuco. Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo. Universidade Federal de Pernambuco. Tese de Doutorado.

Binner, E., Lechner, P., Ziegler, C., Riehl-Herwirsch, G. Breitenau Landfill (1996). Water Balance, Emissions and a Look into the Landfill Body, Breitenau Landfill Co., Viena.

Brasil, G.H. (2008). Inventários corporativos de gases de efeito estufa : métodos e usos, 3(1), 15–26. <*www.uff.br/sg/index.php/sg/article/viewFile/SGV3N1A2/48*>.

CFSEMG – Comissão de Fertilidade do Solo do Estado de Minas Gerais. (1999). *Recomendações para o Uso de Corretivos e Fertilizantes em Minas Gerais*. Comissão de Fertilidade do Estado de Minas Gerais, Escola superior de Agricultura de Lavras, Lavras (Brasil).

CODEVASF – Companhia de Desenvolvimento dos Vales do São Francisco e do Parnaíba. (2006). Plano de Ação para o Desenvolvimento Integrado da Bacia do Parnaíba, PLANAP: relatório final: Brasília, DF. TDA Desenho & Arte Ltda.130 pp. Brasilia.

Conaway, C. H., Black, F. J., Weiss-Penzias, P., Gault-Ringold, M. y Flegal, A. R. (2010). Mercury speciation in Pacific coastal rainwater, Monterey Bay, California. *Atmospheric Environment. 44*(14), 1788–1797. Doi: <*http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2010.01.021*>.

CPRM – SERVIÇO GEOLÓGICO DO BRASIL. (2003). Geologia, tectônica e recursos minerais do Brasil : texto, mapas & SIG / organizadores, Luiz Augusto Bizzi, Carlos Schobbenhaus, Roberta Mary Vidotti, João Henrique Gonçalves – Brasília. 2003. 692 p. ISBN 85-230-0790-3. Disponible: <*www.cprm.gov.br/publique/media/abertura.pdf*>. Acessado em 15 de outubro de 2012.

Cunha, P.E.V. (2010). Fatores de emissão – nutrientes e metais pesados – de efluentes de carcinicultura para o estuário do Rio Potengi/RN – Brasil. Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo. Tese de Doutorado. Disponible: <*www.teses.usp.br/teses/disponiveis/18/18138/tde-02062010-093706/publico/paulo_cunha.pdf*>.

Del Hierro O., Escudero A., Ibarretxe L. , Aguirre N. , Nafarrate L., Jausoro J., Pinto M. (2010). Static and dynamic composting systems for sheep manure treatment. Research Network on Recycling of Agricultural and Industrial Residues in Agriculture - RAMIRAN. Disponible: <*www.ramiran.net/ramiran2010/docs/Ramiran2010_0147_final.pdf*>. Acessado em 02 de novembro de 2012.

Diegues, A.C. (1999). Human populations and coastal wetlands: conservation and management in Brazil. *Ocean & Coastal Management*, *42*(2–4), 187-210. Doi: <*http://dx.doi.org/10.1016/S0964-5691(98)00053-2*>.

EMBRAPA (Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária) (2012). Informática agropecuária. Sistemas de produção. EMBRAPA, São Paulo. Disponible: <*http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br*>. Acessado em 10 de setembro de 2012.

EC (*Environmental Canada*). Canadian Council of Ministers of the Environment. (2007). *Criteria for the Assessment of Sediment Quality in Quebec and Application Frameworks: Prevention, Dredging and Remediation*. 41 pp. Disponible: <*www.ec.gc.ca*> acessado em 15 de novembro de 2012.

EPA (*Environmental Protection Agency*) (2007). Emissions factor uncertainty assessment. Office of Air Quality Planning and Standards. Review Draft. 2007. Disponível em <*www.epa.gov/ttnchie1/efpac/uncertainty.html*>. Acessado em 01/12/2012.

Fadigas, F.S.; Amaral Sobrinho, N.M.B.; Mazur, N.; Anjos, L.H.C. & Freixo, A.A. (2006). Proposition of reference values for natural concentration of heavy metals in Brazilian soils. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*. 10(3): 699-705. Disponible: <*www.scielo.br/pdf/%0D/rbeaa/v10n3/v10n3a24.pdf*>.

Fontenele, A.P.G., Pedrotti, J.J., Fornaro, A. (2009). Evaluation of trace metals and major ions concentrations in rainwater in downtown São Paulo city. *Quím. Nova. 32 (4), 839-844*. Doi: <*dx.doi.org/10.1590/S0100-40422009000400003*>.

FAO (*Food and Agriculture Organization of United Nations*) (2012). Animal feed resources information system (AFRIS). Manure. Disponible: <*www.fao.org/ag/AGA/AGAP/FRG/AFRIS/Data/476.HTM*>. Acessado em 20 de novembro de 2012

FUNCEME (Fundação Cearense de Meteorologia e Recursos Hídricos) (2012). Gráficos de chuvas dos postos pluviométricos. Disponible: <*www.funceme.br/index.php/areas/tempo/grafico-de-chuvas-dos-postos-pluviometricos*>. Acessado em 20 de novembro de 2012.

Golley, F.B., Mc Guiness, J.T., Clements, R.G., Child, G.I., Duever, M.J., (1978). Ciclagem de minerais em um ecossistema de floresta tropical úmida. EDUSP, São Paulo (Brasil).

Goudie, A. (1987).The human impact: On the natural environment. MA: MIT Press Ed., Cambridge.

Greenland, D. J. y Hall, R. (1977). Soil Conservation and Management in the Humid Tropics, Wiley, Chischester.

Hofmann, J., Venohr, M., Behrendt, H., Opitz, D. (2010). Integrated water resources management in central Asia: nutrient and heavy metal emissions and their relevance for the Kharaa River Basin, Mongolia. *Water Sci Technol*. 62(2): 353-63. Doi: <*http://dx.doi.org/10.2166/wst.2010.262*>.

IBGE (Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística) (2010). Banco de dados das Cidades. Disponível em <*www.ibge.gov.br/cidadesat/topwindow.htm?1*>. Acessado em 10 de novembro de 2012.

IBGE (*Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística*) (2006). Censo agropecuário. Disponível em <*http://biblioteca.ibge.gov.br/visualizacao/periodicos/51/agro_2006.pdf*>. Acessado em 10 de novembro de 2012.

INMET (Instituto Nacional de Meteorologia) (2012). Banco de dados meteorológicos para ensino e pesquisa (DBMEP). Disponible: <*www.inmet.gov.br/projetos/rede/pesquisa/*>. Acessado em 20 de novembro de 2012.

Jacomine, P.K.T., Cavalcanti, A.C, Pessoa, S.C.P., Burgos, N., Mélo-Filho, H.F.R., Lopes, O.F. y Medeiros, L.A.R. (1986). Levantamento exploratório: Reconhecimento de solos do Estado do Piauí. Rio de Janeiro. EMBRAPA-SNLCS/SUDENE -DRN. 782 pp. ilust. Disponible: <*http://library.wur.nl/isric/index2.html?url=http://library.wur.nl/WebQuery/isric/11680*>. Acessado em 20 de novembro de 2012.

Kieber, R. J., Willey, J. D. y Zvalaren, S. D. (2002). Chromium Speciation in Rainwater: Temporal Variability and Atmospheric Deposition. *Environmental Science & Technology*, *36*(24), 5321–5327. Doi: <*http://dx.doi.org/10.1021/es020777n*>.

Lacerda, L. D. (2003). Updating global Hg emissions from small-scale gold mining and assessing its environmental impacts. *Environmental Geology*, 43:308–314. Doi: <*http://dx.doi.org/10.1007/s00254-002-0627-7*>.

Lacerda, L.D., Santos, A.F. & Marins, R.V. (2007). Mercury emissions to the atmosphere from natural gas burning in Brazil. *Quím. Nova.* vol.30, n.2, pp. 366-369. Doi: <*http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422007000200024*>.

Lacerda, L.D., Santos, J.A. Madrid, R.M. (2006). Copper emission factors from intensive shrimp aquaculture. *Marine Pollution Bulletin*. 52 (12). 1823-1826. Doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.marpolbul.2006.09.012 pp.1823-6>.

Lacerda, L.D., Soares, T.M., Costa, B.G.B, Godoy, M.D.B. (2011). Mercury emission factors from intensive shrimp aquaculture and their relative importance to the Jaguaribe River Estuary, NE Brazil. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology,* 87(6): 657-661. Doi: <*http://dx.doi.org/10.1007/s00128-011-0399-4*>.

López Camelo, L.G., de Miguez, S.R., Marbán, L. (1997). Heavy metals input with phosphate fertilizers used in Argentina. *The Science of the total environment*, 204(3), 245–50. Disponible: <*www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/9335159*>.

Machado, W., Moscatelli, M., Rezende, L. G. y Lacerda, L. D. (2002). Mercury, zinc, and copper accumulation in mangrove sediments surrounding a large landfill in southeast Brazil. *Environmental pollution*, 120 (2), 455–61. <*http://dx.doi.org/10.1016/S0269-7491(02)00108-2*>.

Malavolta, E. y Dantas, J.P. (1980). Nutrição e adubação do milho. In: Paterniani, E. (ed.). Melhoramento e Produção do Milho no Brasil. 2° ed., Fundação Cargill, São Paulo. Pp. 429-479.

Marins, R. V.; Paula Filho, F.J.; Maia, S.R.; Lacerda, L.D.; Marques, W.S. (2004). Distribuição de mercúrio total como indicador de poluição urbana e industrial na costa brasileira. *Quím. Nova*, 27(5), 763-770. Doi: <*http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422004000500016*>.

Miranda, E.E, Gomes, E.G., Guimarães, M. (2005). Mapeamento e estimativa da área urbanizada do Brasil com base em imagens orbitais e modelos estatísticos. Campinas: Embrapa Monitoramento por Satélite. Disponível em: <*www.urbanizacao.cnpm.embrapa.br*>.Acesso em: 7 dezembro 2012.

Molisani, M. M., de Assis Esteves, F., de Lacerda, L. D. y de Rezende, C. E. (2013). Natural and anthropogenic emissions of nitrogen, phosphorous and metals into the Macaé river basin (Macaé, RJ, Brazil) Influenced by oil and gas exploration in Campos Basin. *Quim. Nova*, 36(1), 27-33. Doi: <*http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422013000100006*>.

NAS (*National Academy of Sciences*) (1977). Methane generation from human, animal, and agricultura wastes. *NAS*, Washington. 131 pp.

Nicholson, F.A., Chambers, B. J., Williams, J. R. y Unwin, R. J. (1999). Heavy metal contents of livestock feeds and animal manures in England and Wales. *Bioresource Technology.* 70 (1), 23–31. Doi: <*http://dx.doi.org/10.1016/S0960-8524(99)00017-6*>.

Nriagu, J.O. y Pacyna, J.M. (1988). Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals. Nature. 333: 134-139. Doi: <*http://dx.doi.org/10.1038/333134a0*>.

Oliveira, L.C., Botero, W.G., Santos, A., Cordovil, M.C.O., Rocha, J.C., Silva, H.C. (2011). Influence of physical and chemical characteristics of soils in the hydrobiogeochemical cycle of mercury in the Rio Aracá - AM. *Quím. Nova*. 34 (8), 1303-1308. Doi: <*http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422011000800002*>.

Páez-Osuna, F ., Gracia, A., Flores-Verdugo, F., Lyle-Fritch, L.P. (2003). Alonso-Rodríguez, R.; Roque, A. y Ruiz-Fernández, A.C. Shrimp aquaculture and the environment in the Gulf of California ecoregion. *Mar. Pollut. Bull.* 46: 806-815. Doi: <*http://dx.doi.org/10.1016/S0025-326X(03)00107-3*>.

Paula, F.C.F., Lacerda, L.D., Marins, R.V., Aguiar, J.E., Ovalle, A.R.C. y Falcão Filho, C.A.T. (2010). Emissões naturais e antrópicas de metais e nutrientes para a bacia inferior do Rio de Contas, Bahia. *Química Nova*, 33(1): 70-75. Doi: <*http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422010000100014*>.

Pérez-Esteban, J., Escolástico, C., Masaguer, A., Moliner, A. (2012). Effects of sheep and horse manure and pine bark amendments on metal distribution and chemical properties of contaminated mine soils. *European Journal of Soil Science*. 63(5), 733–742. Doi: <*http://dx.doi.org/10.1111/j.1365-2389.2012.01468.x*>.

Prestes, E.C., Anjos, V.E.; Sodré, F.F., Grassi, M.T. (2006). Copper, lead and cadmium loads and behavior in urban stormwater runoff in Curitiba, Brazil. *J. Braz. Chem. Soc.* 17: 53- 60. Doi: <*http://dx.doi.org/10.1590/S0103-50532006000100008*>.

Rule, K. L., Comber, S. D. W., Ross, D., Thornton, a, Makropoulos, C. K. y Rautiu, R. (2006). Diffuse sources of heavy metals entering an urban wastewater catchment. *Chemosphere*, *63*(1), 64–72. Doi: <*http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.07.052*>.

Rule, K.L., Comber, S.D.W., Ross, D., Thornton, A., Makropoulos, C.K. y Rautiu, R. (2006). Diffuse sources of heavy metals entering an urban wastewater

catchment. *Chemosphere.* 63(1), 64–72. Doi: <*http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.07.052*>.

SNSA (Secretaria Nacional de Saneamento Ambiental) (2012). Diagnóstico dos serviços de água e esgotos – 2010. Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento – SNIS. - Brasília: M.Cidades. <*www.snis.gov.br/PaginaCarrega.php?EWRErterterTERTer=95*>.

Sorme, L., Lagerkvist, R. (2002). Sources of heavy metals in urban wastewater in Stockholm. *Sci. Total Environ*. 298 (1), 131 – 145. Doi: <*http://dx.doi.org/10.1016/S0048-9697(02)00197-3*>.

Terra, B. F., Araújo, F. G., Calza, C. F., Lopes, R. T. y Teixeira, T. P. (2007). Heavy Metal in Tissues of Three Fish Species from Different Trophic Levels in a Tropical Brazilian River. *Water, Air, and Soil Pollution*, *187* (1-4), 275–284. Doi: <*http://dx.doi.org/10.1007/s11270-007-9515-9*>.

Tessier, E., Amouroux, D., Grimaldi, M., Stoichev, T., Grimaldi, C., Dutin, G., Donard, O.F.X. (2003). Mercury mobilization in soil from a rainfall event in a Tropical forest (French Guyana). *Journal De Physique.* IV, 107: 1301-1304. Doi: <*http://dx.doi.org/10.1051/jp4:20030539*>.

Thomas, Y., Courties, C., El, Y., Herbland, A., Lemonnier, H. (2010). Spatial and temporal extension of eutrophication associated with shrimp farm wastewater discharges in the New Caledonia lagoon. *Marine Pollution Bulletin*. 61(7-12), 387–398. Doi: <*http://dx.doi.org/10.1016/j.marpolbul.2010.07.005*>.

Von sperling, M. (1996). Princípios básicos do tratamento de esgotos - Princípios do tratamento biológico de águas residuárias. Belo Horizonte, UFMG. v.2.

Wong, C.S.C., Li, X.D., Zhang, G., Qi, S.H. y Peng, X.Z. (2003). Atmospheric deposition of heavy metals in the Pearl River Delta , China. *Atmospheric Environment*. *37(6)*, 767–776. Doi: <*http://dx.doi.org/10.1016/S1352-2310(02)00929-9*>.

Zhang, F., Li, Y., Yang, M. y Li, W. (2012). Content of heavy metals in animal feeds and manures from farms of different scales in northeast china. *Int. J. Environ. Res. Public Health. 9(8), 2658-2668*. Doi: <*http://dx.doi.org/10.3390/ijerph9082658*>.

BALANCE BIOGEOQUÍMICO DE NUTRIENTES MEDIANTE LA APLICACIÓN DEL MODELO DE LOICZ. CASO DE ESTUDIO: ESTUARIO DE BAHÍA BLANCA (ARGENTINA)

Carla V. Spetter[1,2], Matías N. Tártara[1] , Rubén H. Freije [2,3] y Jorge E. Marcovecchio[1,4,5]

[1] Instituto Argentino de Oceanografía (IADO), CONICET / UNS, CCT- Bahía Blanca, Camino La Carrindanga km 7.5, Edificio E1, CC 804, Bahía Blanca (8000), Argentina.

[2] Departamento de Química, Universidad Nacional del Sur (UNS), Av. Alem 1253, Bahía Blanca (8000), Argentina

[3] Instituto de Química del Sur (INQUISUR), CONICET / UNS, CCT-Bahía Blanca, Sección Química Analítica, Av. Alem 1253, Bahía Blanca (8000), Argentina

[4] Universidad Tecnológica Nacional - Facultad Regional Bahía Blanca (UTN-FRBB), 11 de Abril 445, Bahía Blanca (8000), Argentina

[5] Universidad de la Fraternidad de las Agrupaciones Santo Tomás de Aquino (FASTA), Gascón 3151, Mar del Plata (7600), Argentina

E-mail: <cspetter@iado-conicet.gob.ar>; <mntartara@iado-conicet.gob.ar>; <qmfreije@criba.edu.ar>; <jorgemar@iado-conicet.gob.ar>

Resumen: El modelo biogeoquímico CABARET (*Computer Assisted Budget Analysis for Research, Education and Training*), propuesto por LOICZ (*Land-Ocean Interaction in the Coastal Zone*), fue aplicado en una estación representativa de la zona interna del estuario de Bahía Blanca (Argentina): Puerto Cuatreros. Durante los años 1998 a 2002 se estudió, además del balance de agua y sales, la variabilidad estacional del fósforo y el nitrógeno inorgánico disuelto (DIP y DIN) con el fin de determinar el metabolismo neto del ecosistema de Puerto Cuatreros. El río Sauce Chico mostró un importante aporte de DIN y DIP al sistema en estudio. Los resultados arrojados por el modelo mostraron que en otoño, invierno y primavera fue mayor el volumen de agua dulce que ingresó al sistema que el que egresó del mismo. Puerto Cuatreros en otoño actuaría como una fuente de DIP y como un sistema heterotrófico (-0.291 a -12 mmol $C.m^{-2}.d^{-1}$); en primavera y verano se estaría comportando como un sumidero de DIP y productor de materia orgánica (0.258 - 3.36 mmol $C.m^{-2}.d^{-1}$); mientras que en el invierno podría actuar como una fuente o sumidero de DIP y como un sistema heterotrófico o productor de materia orgánica (15.6 - 23.2 mmol $C.m^{-2}.d^{-1}$). Se concluye, además, que Puerto Cuatreros fue un sumidero neto de DIN (en promedio, 1.68 Ton $N.d^{-1}$) y un sistema desnitrificante, cuya pérdida promedio de N (por desnitrificación) se estimó en 2.88 $kgN.d^{-1}$. Los escenarios planteados mediante la aplicación el modelo de LOICZ ayudaron a entender la dinámica estacional de los nutrientes en Puerto Cuatreros en función de la variabilidad de los aportes ingresados al ecosistema.

Palabras clave: Estuario de Bahía Blanca, balance biogeoquímico, modelo numérico.

Biochemical budget of nutrients using the loicz model. Study case: Bahía Blanca (Argentina)

Abstract: *The CABARET (Computer Assisted Budget Analysis for Research, Education and Training) biogeochemical model proposed by LOICZ (Land-Ocean Interaction in the Coastal Zone), was applied at the inner zone of Bahía Blanca estuary, in Cuatreros Port, which is considered representative of this area. Both, the salt and water budgets as well as the seasonal variability of dissolved inorganic phosphorous and nitrogen (DIP y DIN) were studied from 1998 to 2002, in order to determine the net metabolism of ecosystem at Cuatreros Port. Sauce Chico river showed an important contribution of DIN and DIP to the system. The main results from the model indicated that in autumn, winter and spring the incoming volume of freshwater into the system was higher than the corresponding output; during autumn, Cuatreros Port would act as a source of DIP and as an heterotrophic system (-0.291 a -12 mmol $C.m^{-2}.d^{-1}$); in spring and summer would be acting as a sink of DIP and producer of organic matter (0.258 - 3.36 mmol $C.m^{-2}.d^{-1}$); while, in winter could act as a source or sink of DIP as well as an heterotrophic and producer organic matter system (15.6 - 23.2 mmol $C.m^{-2}.d^{-1}$). It further concluded that Cuatreros Port was a net sink of DIN (average, 1.68 Tonn $N.d^{-1}$) and a denitrifying system, whose average loss of nitrogen by denitrification was estimated at 2.88 Kg $N.d^{-1}$. The scenarios presented by applying the LOICZ model helped to understand the seasonal dynamic of nutrients within Cuatreros Port depending on the variability of the inputs into the ecosystem.*

Key words: *Bahía Blanca estuary, biogeochemical budget, numerical model.*

INTRODUCCIÓN

La dinámica físicoquímica y las características ecológicas de los estuarios están fuertemente influenciadas por la descarga de agua dulce desde la tierra y el intercambio de agua con el océano adyacente (Gobler *et al*., 2005). El aporte de agua dulce influye en la hidrografía estuarial creando gradientes de salinidad y estratificación, asegurando un gran transporte de sedimentos, materia orgánica y nutrientes (Flindt *et al*., 1999). Los estuarios son sitios claves en donde los procesos biogeoquímicos modifican los flujos de nutrientes desde el medio terrestre hacia el mar.

Bahía Blanca se incluye entre los ecosistemas costeros más (naturalmente) eutróficos en cuanto a su contenido de nutrientes (Freije y Marcovecchio, 2004). Históricamente (1977-2012) la zona interna de su Canal Principal ha presentado un patrón de nutrientes estacional caracterizado por altos niveles durante el otoño (Lara y Pucci, 1983; Freije y Marcovecchio, 2004; Spetter, 2006; Freije *et al*., 2008; y base de datos del Instituto Argentino de Oceanografía), y un florecimiento de diatomeas durante el invierno que

suele extenderse hasta comienzos de la primavera (Freije y Gayoso, 1988; Gayoso, 1998 y 1999; Popovich *et al*., 2008, Popovich y Marcovecchio, 2008; Spetter *et al*., 2013).

Generalmente se discute si un sistema es heterotrófico o eutrófico en función de la producción de materia orgánica y de la relación estequiométrica C:N:P (Redfield, 1934; Brzezinski, 1985). LOICZ (*Land-Ocean Interaction in the Coastal Zone*) ha desarrollado un modelo simple y efectivo que estima el metabolismo neto y el balance biogeoquímico de un ecosistema costero (Gordon *et al*., 1996). El mismo considera al sistema como una o más cajas en estado estacionario.

En este trabajo se aplicó el modelo de CABARET/LOICZ, (CABARET = *Computer Assisted Budget Analysis for Research, Education and Training*) para la zona interna del estuario de Bahía Blanca (Puerto Cuatreros), estación considerada representativa de ésta área (Freije y Marcovecchio, 2004). Para tal fin se consideró al sistema como "una caja" en estado estacionario y se evaluó de manera estacional el balance de agua y sales, y la variabilidad del fósforo y el nitrógeno inorgánico disuelto (DIP y DIN) entre los años 1998 a 2002, con el fin de determinar el metabolismo neto del ecosistema. De este modo se interpretó una valiosa información de datos físicos y químicos de la zona interna del estuario de Bahía Blanca provenientes de distintas fuentes de información. Finalmente, se discuten los resultados arrojados por el modelo logrando, por primera vez, generar información acerca del metabolismo neto del ecosistema en estudio y de los aportes externos recibidos en el mismo.

MATERIALES Y MÉTODOS

Modelo de LOICZ

El modelo propuesto por LOICZ (descrito por Gordon *et al.* 1996) considera al sistema de estudio como una "caja negra" (o varias combinaciones de ellas) cuyo volumen es constante; así, queda definido por el concepto de estado estacionario o *steady state*. Éste se basa en la ley de conservación de masas, en donde en el balance de masas correspondiente (la suma de lo que ingresa y egresa del sistema) debe ser igual a cero. Una diferencia en este valor puede ser explicada por procesos que inciden en el sistema como, por ejemplo, producción y decaimiento de nutrientes (variación no conservativa).

El modelo de balance es definido como un cálculo de balance de masas de variables específicas (por ejemplo agua, N, P, *etc.*) para un área geográfica definida y un cierto período de tiempo (meses, años o décadas).

El cálculo de balance para un dado material conservativo (por ejemplo sales) estará dado por la **Ecuación (1)**, donde V es el volumen de agua que ingresa o egresa del sistema y S es la salinidad correspondiente.

$$(dVS)/dt = \Sigma\,(V.S)_{ingresos} - \Sigma\,(V.S)_{egresos} \qquad (1)$$

En cambio cuando se realiza el balance de un cierto material (*M*) no conservativo (por ejemplo, nutrientes) éste va a estar ligado a un flujo residual que es medido como el flujo interno neto (esto es, fuentes menos sumideros) del material correspondiente y, por tanto, su cálculo estará dado por la **Ecuación (2)**:

$$dM/dt = \Sigma ingresos - \Sigma egresos + \Sigma[fuentes - sumideros] \quad (2)$$

Para su correcta aplicación el modelo requiere de la siguiente información (LOICZ, 2000): (i) una descripción del sistema en interés incluyendo localización, profundidad media, área y estacionalidad; (ii) volumen del ingreso y egreso de agua dulce (es decir, precipitación, evaporación, caudal de ríos, agua de escurrimiento u otras fuentes o sumideros de agua dulce) y (iii) concentración de Nitrógeno Inorgánico Disuelto (en inglés DIN, DIN = Σ $[NO_2^-] + [NO_3^-] + [NH_4^+]$) y Fósforo Inorgánico Disuelto (en inglés DIP, DIP = $[PO_4^{-3}]$) del sistema, del océano adyacente, de los aportes de agua dulce y de otras fuentes o sumideros presentes.

El modelo de LOICZ tiene en cuenta relaciones estequiométricas que se dan entre los elementos en un sistema acuático (LOICZ, 2001). Por ejemplo, los nutrientes inorgánicos y el CO_2 se incorporan a la materia orgánica particulada por medio de la fotosíntesis y subsecuentemente remineralizados por procesos metabólicos (Kiørbe, 1996). Así, la **Ecuación (3)** representa una reacción generalizada de la producción primaria y la respiración aeróbica:

$$CO_2 + H_2O \rightleftharpoons CH_2O + O_2 \quad (3)$$

El contenido de C, N y P en la materia orgánica tiene una relación casi constante dentro de un ecosistema y tiende a poseer una relación similar a la relación molar C:N:P descrita por Redfield (1934): 106:16:1 para todos los océanos. Por ello la Ecuación (3) puede estar representada por ecuaciones más complejas.

En la zona costera, en donde el NH_4^+ es la fuente principal de N (Dugdale y Goering, 1967; Eppley *et al*., 1979) la reacción anterior puede ser escrita de la siguiente manera (**Ecuación 4**; Gil, 2001):

$$106CO_2 + 16NH_4 + 16OH + H_3PO_4 + 90H_2O \rightleftharpoons (CH_2O)_{106}(NH_3)16H_3PO_4 + 106O_2$$

Durante la descomposición de la materia orgánica se libera NH_4^+, lo cual queda representado por la inversa de la **Ecuación (4)**.

En el modelo la relación entre la absorción de NO_3^- o NH_4^+ (dentro de un sistema) se la considera como un "ciclo interno" sin entrar en el detalle; luego se utiliza una forma sin carga: (DIN). Cabe aclarar que la absorción neta de un mol de NO_3^- consume un mol de H^+ y la absorción neta de un mol de NH_4^+ consume un mol de OH^-.

El flujo de N, a su vez, está asociado a la desnitrificación y al uso del NO_3^- y, por tanto, el proceso de nitrificación (Herbert, 1999) representado por la **Ecuación (5)** es una de las reacciones consideradas.

$$NH_3 + 2O_2 \longrightarrow HNO_3 + H_2O \quad (5)$$

$$(CH_2O)_{106}(NH_3)_{16}H_3PO_4 + 94{,}4\ HNO_3 \underset{\text{fijación (fij)}}{\overset{\text{desnitrificación (desnit)}}{\rightleftharpoons}} 106\ CO_2 + 177{,}2\ H_2O + H_3PO_4 + 55{,}2\ N_2 \quad (6)$$

En sistemas de fondo (bénticos) y, más aún, en condiciones reductoras, la desnitrificación es un mecanismo relevante para remover el N del ambiente (Seitzinger, 1988). Este proceso queda representado en la **Ecuación (6)**. Si bien esta reacción es poco interesante desde el punto de vista de la oxidación del carbono total, puede ser importante con respecto a la pérdida de N. La inversa de la **Ecuación (6)** representa la fijación de N, donde el N_2 gaseoso se incorpora a la materia orgánica.

Además, el modelo tiene en cuenta las siguientes consideraciones: (i) el flujo (Δ) no conservativo de P y N Orgánico Disuelto (ΔDOP y ΔDON) es pequeño comparado con el flujo de P y N Inorgánico Disuelto (ΔDIP y ΔDIN) (LOICZ 2001); (ii) si se supone que el flujo no conservativo del DIP es una aproximación del metabolismo neto del ecosistema (fotosíntesis y respiración) se puede obtener una estimación de la materia orgánica siguiendo la **Ecuación (7)**:

$$\Delta DIC = (p - r) = -\Delta DIP\ (C:P)_{part} \quad (7)$$

donde $(C:P)_{part}$ (106:1) es la relación C:P en el material particulado y ΔDIC, es el flujo de Carbono Inorgánico Disuelto.

Un sistema con un $\Delta DIP > 0$ (positivo) es interpretado como un sistema productor de *DIC* vía respiración neta ($p\text{-}r < 0$ Þ *respiración* > *fotosíntesis*); mientras que un sistema con un $\Delta DIP < 0$ (negativo) es interpretado como productor neto de materia orgánica ($p\text{-}r > 0$ Þ *fotosíntesis* > *respiración*). Luego, suponiendo que se conoce la relación N:P del material particulado en el sistema, $(N:P)_{part} = 16$, el flujo de DIN asociado con la producción y descomposición del material particulado es el flujo de DIP ($\Delta P = \Delta DIP$) multiplicado por 16. Además, si ($N_{fij\ -\ desnit}$) es la diferencia entre la medida del flujo de DIN ($\Delta DIN = \Delta NO_2^- + \Delta NO_3^- + \Delta NH_4^+$) y el esperado para la producción y descomposición de la materia orgánica ($\Delta DIN_{esp} = \Delta DIP\ (N:P)_{part}$), se obtiene:

$$(N_{fij\ -\ desnit}) = \Delta DIN - \Delta DIP\ (N:P)_{part} \quad (8)$$

En consecuencia, el valor obtenido de la **Ecuación (8)** representa el N fijado en el sistema (si es positivo) o las pérdidas por desnitrificación (si fuera negativo).

Área de estudio

El Estuario de Bahía Blanca (38° 45' – 39° 25' S, 61° 45' – 62° 30' W), localizado en el Sudoeste de la Provincia de Buenos Aires, Argentina (**Fig. 1**) es un estuario mesomareal (Perillo *et al*., 2001). El rango promedio de amplitud de marea es de 2.2 a 3.5 (Perillo *et al.*, 2001). El estuario está formado por una serie de canales de marea con orientación del Noroeste al Sudeste separados por extensas planicies de marea, marismas e islas (Perillo, 1995). La superficie total del sistema es de aproximadamente 2300 km^2, de los cuales 1150 km^2 corresponden al intermareal, 740 km^2 al submareal y 410 km^2 son islas.

En el veril Norte de su canal Principal se encuentran los núcleos urbanos de Bahía Blanca, Gral. Cerri, Ing. White y Punta Alta. En dicho estuario también se encuentran emplazados algunos de los principales puertos de la Argentina como son los puertos de Galván, Ing. White, Rosales y la Base Naval de Puerto Belgrano. A su vez, bordeando el área portuaria se desarrolla uno de los polos petroquímicos más grandes del país que se compone principalmente de refinerías, industrias petroquímicas y plantas de obtención de fertilizantes (urea y amoníaco). El área cuenta además con industrias productoras de plásticos, molinos cerealeros, silos, malterías y frigoríficos.

El sitio de estudio está localizado en la zona interna de este estuario, en Puerto Cuatreros (**Fig. 1**), el cual se considera un sitio químicamente representativo de la zona interna (Freije y Marcovecchio, 2004). El intercambio de agua en el estuario es regulado por un régimen de marea semidiurno, donde la planicie de marea se inunda dos veces al día. Esta área posee una profundidad promedio de -7 m; la columna de agua es considerada verticalmente homogénea y la alta turbidez (como resultado de la combinación de los vientos y la corriente de mares) mantiene gran cantidad de material en suspensión (Piccolo y Perillo 1990; Gelós *et al*., 2004).

Fuertes vientos del NO y N dominan el patrón típico del clima en la región, con una velocidad promedio de 24 $km.h^{-1}$ y ráfagas superiores a los 100 $km.h^{-1}$ (Piccolo y Perillo, 1990). La precipitación anual de la región es variable con un máximo registrado de 712 mm a^{-1} y un mínimo de 540 mm a^{-1} (Piccolo, 2008).

Se han registrado valores de salinidad de 32,8 ±3,7 (media desde 1974 al 2002) y variaciones entre 17,3 y 41,9 (Freije y Marcovecchio, 2004; Freije *et al*., 2008).

Los niveles de oxígeno disuelto son cercanos a la saturación. Durante el típico florecimiento invernal de diatomeas es común registrar valores de sobresaturación de oxígeno con niveles que han alcanzado el 130 % (Freije y Marcovecchio, 2004). La concentración de los nutrientes es alta (promedio de 8,02 ±13,64 µM para nitrato, 1,77 ±1,86 µM para nitrito, 32,31 ± 25,78 µM para amonio, 1,83 ±2,25 para fosfato y 87,30 ±31,46 µM para silicatos disueltos), excepto durante el período de florecimiento (cuando disminuye

la concentración de los mismos como resultado del consumo por parte del fitoplancton; Freije y Marcovecchio, 2004; Popovich *et al*., 2008; Spetter *et al*., 2013). Históricamente en el período de florecimiento la biomasa ha alcanzado valores de hasta $12x10^6$ cel.L^{-1}, la concentración de clorofila *a* de hasta 54 µg.L^{-1} (Gayoso, 1999) y una producción primaria de hasta 300 mg C.m^{-3}.h^{-1} (Freije y Gayoso, 1998; Freije y Marcovecchio, 2004).

El río Sauce Chico (**Fig. 1**), el cual atraviesa una extensa zona agrícola-ganadera (drenando un área de 1600 km^2), es la principal fuente de agua dulce en la zona interna del estuario con un caudal promedio anual de 1.72 $m^3.s^{-1}$ (con un flujo máximo de 18.32 $m^3.s^{-1}$), el cual puede incrementarse entre 10 y 106 $m^3.s^{-1}$ durante períodos de altas precipitaciones otoñales (Piccolo *et al*., 2008). Tiene sus nacientes en el sistema de las Sierras Australes (Provincia de Buenos Aires), popularmente conocida como Sierra de la Ventana; precisamente nace a 750 m de altitud en el cerro Luisa (Grondona, 1964) y desemboca cerca de la cabecera del Canal Principal, alcanzando una longitud de 140 km (Grondona, 1964; Piccolo *et al*., 1990). Se utiliza para riego en el último tramo de su curso y beneficia a las quintas de Cuatreros y Villarino Viejo en una extensión estimada de 450 ha (Campo de Ferreras y De Gaetano de Oroz, 1994). Este tributario es una importante fuente de nutrientes para la zona interna del estuario (Spetter, 2006; Spetter *et al*., 2008; 2013) y uno de sus brazos desagua sobre el sitio en estudio (**Fig. 1**).

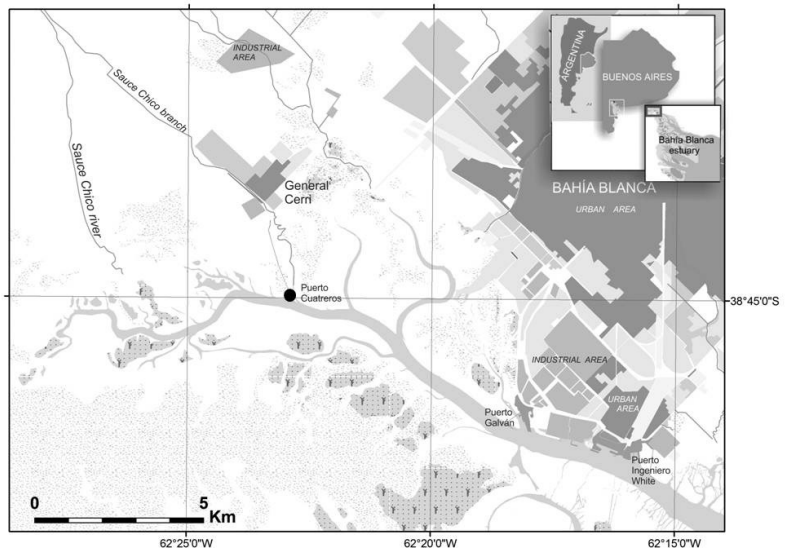


Figura 1. Localización del estuario de Bahía Blanca y del sitio de estudio, Puerto Cuatreros (Imagen extraída de Spetter *et al.,* 2013).

Aplicación del Modelo de LOICZ

Para la aplicación del modelo LOICZ-CABARET se utilizó el modelo de "una caja" que se usa cuando el sistema a estudiar es horizontal y verticalmente uniforme (como es el caso de sistemas en donde el aporte de agua dulce es pequeño comparado con el volumen total del sistema evaluado o completamente mezclados; LOICZ, 2000); este es precisamente el caso de la zona interna del estuario de Bahía Blanca, en el que existe una muy buena mezcla de la columna de agua (Marcovecchio y Freije, 2004). Tras la recopilación y el procesamiento de los datos el modelo se aplicó de manera estacional (verano, otoño, invierno, primavera) referido a cinco años consecutivos (1998 a 2002).

El sistema de estudio (Puerto Cuatreros: 38° 45'10"S y 62° 22'47"O), fue considerada la *caja teórica*, cuyo sistema adyacente es Puerto Ingeniero White (**Fig. 2**). Se consideró una profundidad media de -7 m y una superficie estimada en pleamar de 20.88 km^2.

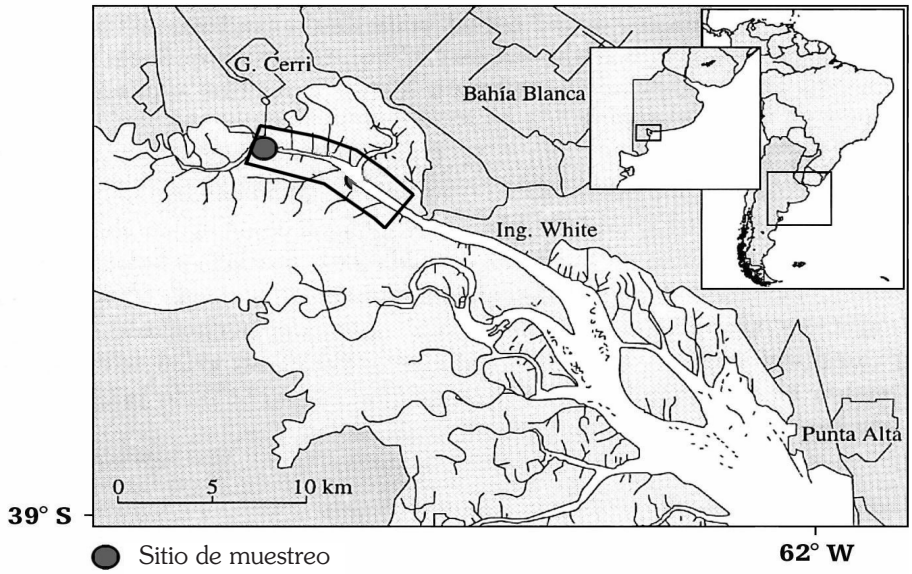


Figura 2. Localización de la caja teórica utilizada para la aplicación del modelo de LOICZ-CABARET (Bahía Blanca, Argentina).

Metodología analítica y obtención de los datos

El aporte principal de agua dulce en Puerto Cuatreros está dado por el río Sauce Chico (Piccolo *et al*., 1990). Los datos de salinidad y caudal del mismo fueron extraídos de la base de datos histórica (1985 – 2011) del Área Oceanografía Química (AOQ) del Instituto Argentino de Oceanografía (IADO – CONICET/UNS) y corresponden a una estación de muestreo situada antes de la desembocadura del río.

Los datos de precipitación y evaporación del sitio estudiado fueron aportados por el MSc. D. Bentivegna, las Estaciones Meteorológicas del CERZOS y la Estación WS delta CRIBABB.

La concentración de cada uno de los nutrientes inorgánicos disueltos se determinó usando un analizador automático Autoanalyzer Technicon® II siguiendo los métodos colorimétricos de Grasshof *et al.* (1983) para nitrito, Treguer y Le Corre (1975) para nitrato, Richards y Kletsch (1964) modificado por Treguer y Le Corre (1975) para amonio, y Eberlein y Kattner (1987) para ortofosfatos. Posteriormente se calculó el Nitrógeno Inorgánico Disuelto (DIN) como la sumatoria de las concentraciones de nitrito, nitrato y amonio (a excepción de los años 1998 y 1999 en el que el DIN se calculó sólo como la suma de nitrito y nitrato). El Fósforo Inorgánico Disuelto (DIP) fue estimado por la concentración de Fósforo Reactivo Soluble obtenida por medio de la concentración de ortofosfatos disueltos.

Para la extracción y compilación de los datos (1998 – 2002) de concentración de DIN y DIP de Puerto Cuatreros, de Puerto Ing. White y del río Sauce Chico se utilizó la base de datos histórica (1978 – 2012) del AOQ del IADO.

La **Tabla 1** muestra una lista de acrónimos utilizados para el ingreso y la interpretación de los datos en el modelo de LOICZ - CABARET.

Una vez que lo datos se ingresan al modelo, éste realiza una representación esquemática de los balances correspondientes (**Fig. 3**).

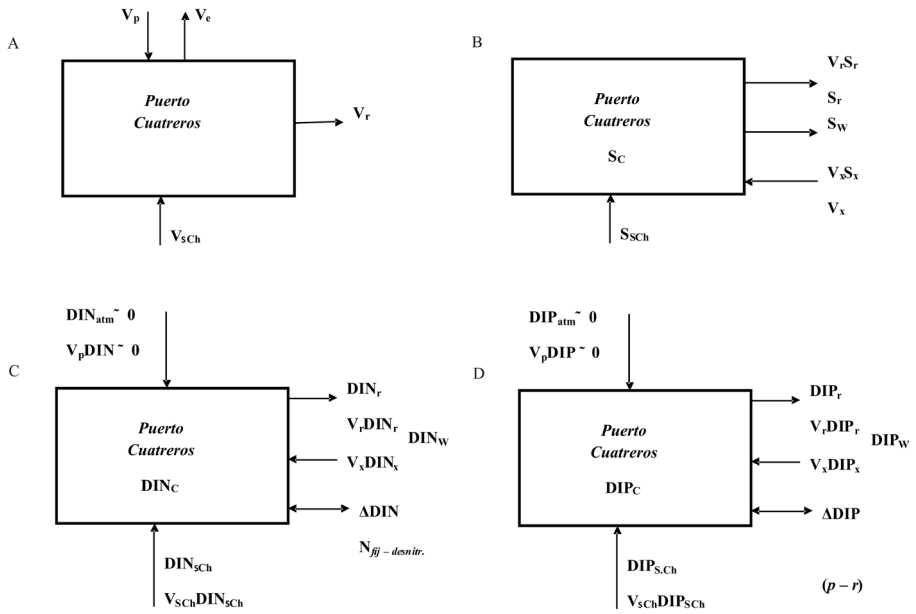


Figura 3. Representación esquemática del balance de (A) agua, (B) sales, (C) Nitrógeno Inorgánico Disuelto y (D) Fósforo Inorgánico Disuelto (en estado estacionario para el sistema de estudio).

Tabla 1. Lista de acrónimos utilizados en la aplicación del modelo de LOICZ–CABARET.

Acrónimo	Descripción	Unidades	Cálculo	Origen del dato
Vp	Ingreso de agua por precipitación	mm mes^{-1}		Bentivegna
Ve	Egreso de agua por precipitación	mm mes^{-1}		Bentivegna
V_{SCh}	Agua dulce aportada por el Río Sauce Chico	$m^3\ d^{-1}$		AOQ- IADO
S_C	Salinidad en Puerto Cuatreros	PSU		AOQ- IADO
S_W	Salinidad en Puerto Ing. White	PSU		AOQ- IADO
S_{SCh}	Salinidad en la desembocadura del Rio Sauce Chico	PSU		AOQ- IADO
DIN_C	Concentración de DIN en Puerto Cuatreros	µM o mmol m^{-3}		AOQ - IADO
DIN_W	Concentración de DIN en Puerto Ing. White	µM o mmol m^{-3}		AOQ - IADO
DIN_{SCh}	Concentración de DIN en la desembocadura del Río Sauce Chico	µM o mmol m^{-3}		AOQ - IADO
DIP_C	Concentración de DIP en Puerto Cuatreros	µM o mmol m^{-3}		AOQ - IADO
DIP_W	Concentración de DIP en Puerto Ing. White	µM o mmol m^{-3}		AOQ - IADO
DIP_{SCh}	Concentración de DIP en la desembocadura del Río Sauce Chico	µM o mmol m^{-3}		AOQ - IADO
Vr	Flujo residual de agua	$m^3\ d^{-1}$	$Ve - Vp - V_{Sch}$	
Sr	Salinidad promedio	ups	$(S_W + S_C)/2$	
VrSr		ups $m^3\ d^{-1}$	-VxSx	
Sx	Salinidad de mezcla	ups	$S_W - S_C$	
Vx	Flujo de mezcla	$m^3\ d^{-1}$	-VrSr/Sx	
$V_{SCh}DIN_{SCh}$	Flujo ribereño del DIN	mmol d^{-1}		
VrDINr	Flujo residual del DIN	mmol d^{-1}		
DINr	DIN promedio	µM o mmol m^{-3}	$(DIN_W + DIN_C)/2$	
VxDINx	Flujo de mezcla del DIN	mmol d^{-1}		
ΔDIN	Flujo de DIN	mol d^{-1}	$VxDINx + VrDINr + V_{SCh}DIN_{SCh}$	
$V_{SCh}DIP_{SCh}$	Flujo ribereño del DIP	mmol d^{-1}		
VrDIPr	Flujo residual del DIP	mmol d^{-1}		
DIPr	DIP promedio	µM o mmol m^{-3}	$(DIP_W + DIP_C)/2$	
VxDIPx	Flujo de mezcla del DIP	mmol d^{-1}		
ΔDIP	Flujo de DIP	mol d^{-1}	$VxDIPx + VrDIPr + V_{SCh}DIP_{SCh}$	
(p - r)	Fotosíntesis – Respiración	mol $m^{-2}\ d^{-1}$	- ΔDIP(C:P)particulado	
(nfij - desnit)	Nfijado – desnitrificación	mol d^{-1}	- ΔDIN - ΔDIP(N:P)particulado	

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Balance de agua y sales

Los datos ingresados en el modelo para realizar el balance de agua y sales se muestran en la **Tabla 2**.

El balance de agua y sales para Puerto Cuatreros arrojó valores negativos del Vr durante las estaciones de otoño (O) e invierno (I) para todos los años analizados (**Fig. 4**). Estos valores estarían indicando que el volumen de agua que ingresó al sistema de estudio fue mayor que el que egresó del mismo durante las estaciones referidas. En primavera (P) la situación fue similar (a excepción del año 1998 en donde el valor del Vr fue positivo). En cambio, durante el verano (V) se observaron valores del Vr muy variables; en los años 1998 y 2000 el Vr fue negativo (mayor volumen ingresado al sistema) mientras que para los años 1999, 2001 y 2002 la situación fue la inversa, con Vr positivo (< volumen ingresado al sistema).

Tabla 2. Volumen de ingreso de agua dulce por precipitación, aporte del río Sauce Chico y egreso por evaporación para Puerto Cuatreros. Salinidad en Puerto Cuatreros, Puerto Ingeniero White y en la desembocadura del río sauce Chico.

		V_p	V_e	$V_{S.Ch}$	S_C	S_W	S_r
1998	V	144,87	-155,53	42,02	32	36	34
	O	62,46	-65,74	24,63	29,9	32,4	31,1
	I	17,31	-52,53	279,19	31,1	30,5	30,8
	P	78,29	-170,98	20,99	33,6	32,7	33,1
1999	V	92,85	-224,16	18,28	37,2	31,5	34,3
	O	86,54	-69,79	138,20	34,2	32,6	33,4
	I	27,54	-70,59	103,38	33,8	35,3	34,5
	P	80,95	-130,79	111,81	34,6	65,2	34,9
2000	V	72,91	-86,25	139,17	37,6	34,7	36,2
	O	72,62	-81,1	113,57	33,9	35,1	34,5
	I	41,58	-67,34	143,17	32,3	37,7	35,0
	P	71,94	-160,56	277,85	30,4	35,0	32,7
2001	V	14,60	-101,44	62,24	32,4	35,5	33,9
	O	78,34	-90,86	399,34	30,9	32,2	31,5
	I	56,75	-70,7	351,02	28,4	30,2	29,3
	P	171,96	-118,33	604,04	23,9	27,3	25,6
2002	V	42,30	-241,61	138,41	31,7	33,7	32,7
	O	75,82	-111,94	115,75	32,7	32,9	32,8
	I	107,45	-65,82	316,51	31,2	29,6	30,4
	P	67,20	-60,02		23,7	26,8	25,2

El Vr es positivo sólo en sistemas donde la evaporación excede la precipitación y el aporte hídrico continental. En los casos cuando predomina el aporte de agua dulce el Vr es negativo. Estos resultados coinciden con antecedentes de estudios climatológicos (Cappelli de Steffens y Campo de Ferreras, 2004; Piccolo y Díez, 2004) en los que se indica que el otoño y la primavera son las estaciones más lluviosas de la zona, en el invierno las temperaturas y la evaporación son menores (a diferencia del verano cuando se dan las máximas temperaturas en el estuario y, por lo tanto, la evaporación es mayor).

El flujo de mezcla (Vx) arrojó un mínimo de 217,04x106 $m^3.d^{-1}$ en otoño de 1998 y un máximo de 6,8x109 $m^3.d^{-1}$ en invierno de 2002, con un único máximo mencionado anteriormente, que difiere al menos en tres órdenes de magnitud del resto de los valores para todas las estaciones en los años analizados; así, se obtuvo un Vx promedio de $7.5x10^6$ m^3 d^{-1} (n = 19) y un tiempo de intercambio de agua promedio de 58 días para Puerto Cuatreros.

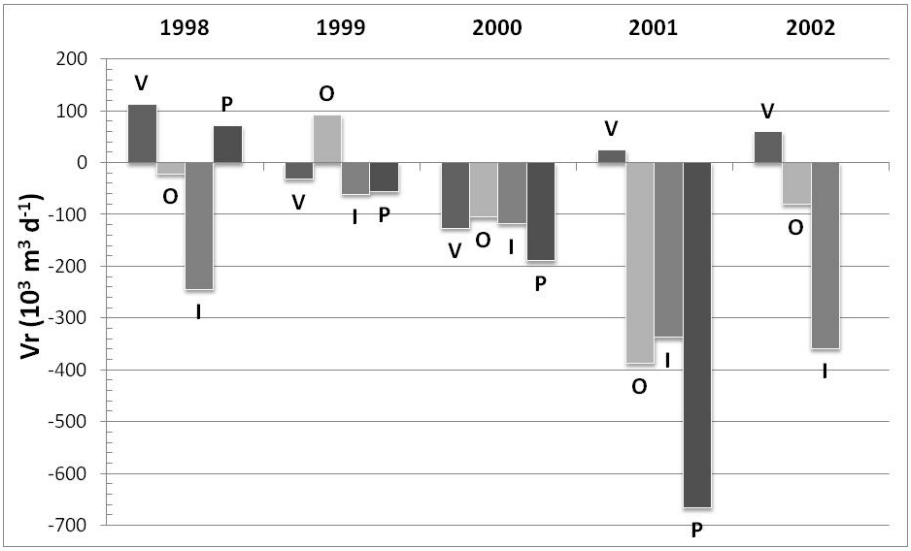


Figura 4. Flujo residual de agua (Vr) estimado por el modelo de LOIZ - CABARET, para las distintas estaciones del año durante los años 1998 a 2002 en Puerto Cuatreros (Argentina).

Balance de nutrientes

El río Sauce Chico presentó importantes aportes de DIN y DIP al sistema de estudio. Para el caso del DIN se registraron valores por encima de 42 µM, a excepción del verano de 1999 cuando se detectó la mínima concentración de ≈3 µM. Este aporte fue marcado durante las estaciones de otoño e invierno

para todos los años analizados hasta alcanzar un valor de hasta 457 µM en otoño de 2001 (**Fig. 5**).

Para el caso del DIP el incremento de su concentración en la desembocadura del río Sauce Chico se detectó en primavera durante el período 1999 – 2002. Durante el año 1998 se registró un abrupto incremento del DIP en invierno hasta llegar a valores de ≈8 µM (**Fig. 5**).

Tal como se comentó anteriormente el otoño y la primavera son las estaciones en las que se incrementan las precipitaciones en la zona; esto produciría un intenso lavado continental, aumentando luego las concentraciones de nutrientes en el río Sauce Chico producto de la escorrentía superficial y la erosión del suelo, hecho que fue ya descrito por Spetter (2006) para el período posterior al aquí analizado (2003-2004). En el caso del DIP, si bien su concentración es mucho menor al DIN, es notable su incremento en primavera cuando generalmente los productores agropecuarios suelen fertilizar a las tierras con fuentes solubles de P.

La distribución de DIN y DIP en Puerto Cuatreros y Puerto Ingeniero White prácticamente siguen la misma tendencia, con concentraciones que se elevan en el otoño (en promedio, DIN_C: 57,33 µM, DIN_W: 57,53 µM, DIP_C: 2,71 µM y DIP_W: 2,79 µM), período denominado de "*recuperación de nutrientes*" por Freije y Marcovecchio (2004) y un descenso de las mismas durante el invierno (en promedio DIN_C: 31,56 µM, DIN_W: 40,33 µM y DIP_C y DIP_W: 2,12 µM) producto del consumo por parte del fitoplancton, hecho que ha sido ampliamente estudiado en el lugar (Popovich *et al.*, 2008, Spetter *et al.*, 2013; **Fig. 5**).

Las concentraciones más bajas de DIN para Puerto Cuatreros y Puerto Ingeniero White se registraron en el año 1998 (DIN_C: 6,19–15,7 µM y DIN_W: 6,76–16,23 µM), donde el aporte por parte del río Sauce Chico, si bien fue importante, resultó menor que en los años siguientes.

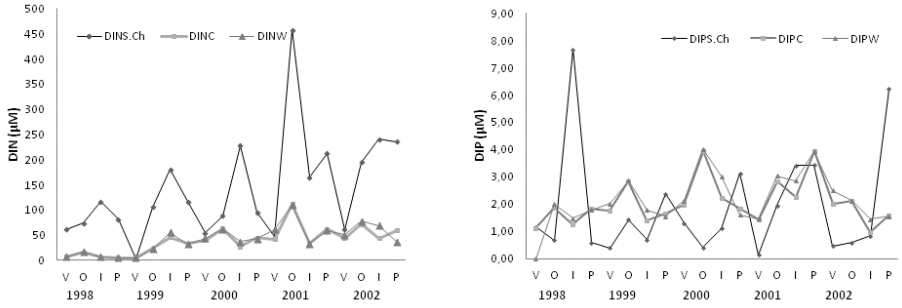


Figura 5. Variación estacional de la concentración de DIN y DIP en la desembocadura del río Sauce Chico en Puerto Cuatreros y Puerto Ingeniero White durante el período analizado (1998 – 2002).

Del balance de nutrientes realizado por el modelo de LOICZ-CABARET, se estimó que, para el período 1999 -2002, en verano el sistema en estudio se comportó como un sumidero de DIP, con ΔDIP negativos que fueron desde -49,78 a -664,95 mol $P.d^{-1}$ y como productor de materia orgánica, con (p – r) positivos en una rango de 0,258 a 3,36 mmol $C.m^{-2}.d^{-1}$ (**Tabla 3**). En cambio, para el año 1998 el comportamiento del sistema fue totalmente inverso.

En otoño de todos los años procesados el sistema estudiado actuó como una fuente de DIP, con ΔDIP positivos entre 58,84 y 2360 mol $P.d^{-1}$, y como un sistema heterotrófico con (p – r) negativos (-0,291 a -12 mmol $C.m^{-2}.d^{-1}$; **Tabla 3**).

En el invierno los valores arrojados por el modelo para el balance de P en Puerto Cuatreros fueron muy variables. En 1998 y 2002 el sistema fue un sumidero de P y productor de materia orgánica (-4560 y -3100 mol $P.d^{-1}$ y 23,2 y 15,6 mmol $C.m^{-2}.d^{-1}$, respectivamente); mientras que para el período 1999-2001 fue una fuente de P y un sistema heterotrófico (584, 744 y 3010 mol $P.d^{-1}$ y -2.96, -3.78 y -15.2 mmol $C.m^{-2}.d^{-1}$, respectivamente; **Tabla 3**).

Durante la primavera se estimaron valores de ΔDIP negativos (-4560 a -432 mol $P.d^{-1}$) y, por tanto (p – r) positivos (1,25 a 69,6 mmol $C.m^{-2}.d^{-1}$); por ende, Puerto Cuatreros se estaría comportando como un sumidero de fósforo y productor de materia orgánica, a excepción del año 2001 cuando el resultado fue totalmente opuesto.

Los resultados arrojados por el modelo de LOICZ-CABARET para el balance de N indican que la caja en estudio (Puerto Cuatreros) fue en general un sumidero neto de DIN, con valores promedios de $-1200x10^2$ mol $N.d^{-1}$ (1,68 ton $N.d^{-1}$), con un mínimo detectado en primavera de 2001 (-0,088 mol $N.d^{-1} \approx$ 1,24 g $N.d^{-1}$) y el máximo en otoño de 1998 ($1490x10^3$ mol $N.d^{-1} \approx$ 20,89 ton $N.d^{-1}$; **Tabla 3**).

A excepción de invierno 1998, primavera 1998 y verano 1999 para el resto de las estaciones y los años analizados se obtuvo un sistema desnitrificante, con valores que fueron desde 0,013 hasta 162 mmol $N.m^{-2}.d^{-1}$ (**Tabla 3**). En promedio, teniendo en cuenta todo el período analizado, la pérdida de N para Puerto Cuatreros fue de 2,88 kg $N.d^{-1}$.

CONCLUSIONES

Si bien el modelo de LOICZ-CABARET es un modelo estático y, por tanto, considera el estado estacionario en el análisis de los balances correspondientes, para Puerto Cuatreros permitió inferir acerca del comportamiento del sistema en las distintas estaciones del año. Aún teniendo en cuenta la variabilidad interanual, permite concluir que:

- En otoño, invierno y primavera es mayor el volumen de agua dulce que ingresa al sistema que el que egresa del mismo.

- Durante el otoño, Puerto Cuatreros es una fuente de DIP y se comporta como un sistema heterotrófico.
- Teniendo en cuenta los valores obtenidos para la mayoría de los años procesados se puede decir que, durante la primavera y el verano, Puerto Cuatreros se comporta como sumidero de DIP y productor de materia orgánica.
- En el invierno el sistema puede actuar como fuente o sumidero de DIP y como un sistema heterotrófico o productor de materia orgánica.
- Puerto Cuatreros se comporta como sumidero neto de DIN.
- El sistema estudiado es desnitrificante.

Tabla 3. Balance de nutrientes para la caja estudiad, aporte de N y P, N (fij – denitr) y (p – r) estacional durante los años 1998 a 2002.

		DIPr (mol d^{-1})	**DINr** (mol d^{-1})	**ΔDIP** (mol m^{-2} d^{-1})	**ΔDIN** (mol m^{-2} d^{-1})	**N(*fij - denitr*)** (mmolN m^{-2} d^{-1})	**(*p - r*)** (mmolC m^{-2} d^{-1})
1998	V	1,26	6,92	65,89	-2,35E+03	-162	-0,333
	O	1,93	15,99	54,84	-1,49E+06	-11,8	-0,291
	I	1,37	6,76	-4,56E+3	-3,08E+04	2,02	23,2
	P	1,81	4,67	-235,16	-2,06E+03	0,0854	1,25
1999	V	1,90	4,93	-50,85	-608,71	0,0098	0,258
	O	2,85	23,17	210,84	-1,11E+04	-0,692	-1,07
	I	1,59	50,38	583,97	-1,57E+04	-1,2	-2,96
	P	1,59	32,88	-432,12	-1,12E+04	-0,206	2,19
2000	V	2,05	42,02	-130,04	-2,35E+03	-0,013	0,656
	O	3,97	62,33	639,77	-3,46E+03	-0,656	-3,25
	I	2,62	32,18	744,21	-2,89E+04	-1,95	-3,78
	P	1,71	43,80	-842,04	-1,81E+04	-0,222	4,25
2001	V	1,45	51,59	-49,78	-4,19E+03	-0,162	0,251
	O	2,93	111,01	2,36E+3	-1,40E+05	-8,51	-12
	I	2,55	33,92	3,01E+3	-4,66E+04	-4,51	-15,2
	P	3,92	60,55	506,3	-8,86E-02	-4,6	-2,56
2002	V	2,26	47,09	-664,95	-1,13E+04	-0,0336	3,36
	O	2,11	74,68	360,95	-1,66E+04	-1,06	-1,82
	I	1,21	56,52	-3,1E+3	-5,59E+04	-0,305	15,6
	P	1,57	47,99	-1,38E+04	-5,10E+05	-1,38	69,6

AGRADECIMIENTOS

Los autores desan agradecer especialmente a Bqco. Raúl O. Asteasuain por su trabajo constante para la obtención de los datos disponibles en la base de datos de nutrientes del AOQ del IADO; al Mg. D. Bentivegna por su buena predisposición al momento de solicitarle información y al Instituto Argentino de Oceanografía (IADO –CONICET/UNS). Este estudio fue financiado por CONICET (PIP N° 02666/01, PIP D-738/2010), la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica (ANPCyT,

PICT N° 07-11636/04) y la Secretaría de Ciencia y Técnica de la UNS (PGI 24/Q028), todos ellos organismos argentinos.

REFERENCIAS

Brzezinski, M.A. 1985. The Si:C:N ratio of marine diatoms: interspecific variability and the effect of some environmental variables. *J. Phycol*. 21: 347-357.

Campo de Ferreras, A.; De Gaetano de Oroz, R. 1994. Interpretación y representación de los datos hidrometeorológicos de la cuenca del río Sauce Chico en su primera etapa. *Sc. Geo*. N°5, Dpto. de Geografía, UNS: 97-111.

Dugdale, R. C.; Goering, J. J. 1967. Uptake of new and regenerated forms of nitrogen in primary productivity. *Limnology and Oceanography,*.12 (2): 196-206.

Eberlein K, Kattner G. 1987. Automatic method for determination of orthophosphate and total dissolved phosphorus in the marine environment. *Fresenius. Z Anal Chem*., 326: 354-357.

Eppley, R. W.; Peterson, B. J. 1979. Particulate organic matter flux and planktonic new production in the deep ocean. *Nature*, 282: 677-680.

Flindt, M., Pardal, M.A.; Lillebø, A.I.; Martins, I.; Marques, J.C. 1999. Nutrient cycling and plant dynamics in estuaries: A brief review. *Acta Oecologica* 20 (4): 237-248.

Freije, R. H.; Gayoso, A. M. 1988. Producción primaria del estuario de Bahía Blanca. Informes UNESCO, Ciencias del Mar, 7: 112-114.

Freije R H, Marcovecchio J E. 2004. Oceanografía Química. In: Píccolo, M.C. and Hoffmeyer, M.S. (Eds.), *Ecosistema del estuario de Bahía Blanca,* Instituto Argentino de Oceanografía, Bahía Blanca, Argentina, pp. 69 – 78. ISBN 987-9281-96.

Freije R H, Spetter C V, Marcovecchio J E, Popovich C A, Botté S E, Negrín V, Arias A, Delucchi F, Asteasuain R O. 2008. Water chemistry and nutrients of the Bahía Blanca Estuary. In: Neves R., Baretta J.W., Mateus M. (Eds.), *Perspectives on Integrated Zone Management in South America*, IST Press, Lisboa, Portugal, pp. 241-254.

Gayoso A M. 1998. Long – term phytoplankton studies in the Bahía Blanca estuary, Argentina. *ICES Journal of Marine Science*, 55: 1 – 6.

Gayoso A M. 1999. Seasonal Succession Patterns of Phytoplankton in the Bahía Blanca Estuary (Argentina). *Botánica Marina*, 42: 367-375.

Gelós E M, Marcos A O, Sapgnuolo J O, Schillizi R A. 2004. Textura y mineralogía de sedimentos. In: Píccolo, M.C. and Hoffmeyer, M.S. (Eds.), *Ecosistema del estuario de Bahía Blanca,* Instituto Argentino de Oceanografía, Bahía Blanca, Argentina. Pp. 43-50. ISBN: 987-9281-96.

Gil, M. N. 2001. Eutroficación: rol del nitrógeno en ecosistemas marino costeros. *Tesis Doctoral*, Universidad Nacional del Sur (UNS), Bahía Blanca, Argentina. 132 pp.

Gobler, C.J.; Cullison, L.A.; Koch, F.; Harder, T.M.; Krause, J. W. 2005. Influence of freshwater flow, ocean exchange, and seasonal cycles on phytoplankton – nutrient dynamics in a temporaly open estuary. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 65: 275-288.

Gordon Jr., D. C.; Boudreau, P. R.; Mann, K. H.; Ong, J.-E.; Silvert, W. L.; Smith, S. V.; Wattayakorn, G.; Wulff, F.; Yanagi, T. 1996. LOICZ Biogeochemical Modelling Guidelines. En: *Land-Ocean Interactions in the Coastal Zone* (LOICZ), *LOICZ REPORTS & STUDIES* N° 5: 96 pp.

Grasshoff K, Erhardt M, Kremling K. 1983. Methods of Seawater Analysis, 2nd Edition, Verlag-Chemie, Weinheim. Pp. 365-366.

Grondona, M. F. 1964. Régimen de algunos de los cursos de agua que se originan en el sistema de la ventana. GAEA, *An. Soc. Arg. Est. Geogr*., 12: 21-40.

Herbert, R. A. 1999. Nitrogen cycling in coastal marine ecosystems. *FEMS Microbiology Reviews*, 23: 563-590.

Kiørboe, T. 1996. 4 Material Flux in the Water Column. En: Jørgensen, B. B. y Richardson, K. (Eds.), *Coastal and Estuaries Studies: Eutrophication in Coastal Marine Ecosystems*. American Geophysical Union, Washington, D.C. Pp. 67-94.

Lara, R. J.; Pucci, A. E. 1983. Distribución espacio-temporal de nutrientes en la Bahía Blanca. *Acta Oceanográfica Argentina*, 3: 113-134.

LOICZ 2000. LOICZ Biogeochemical Budgeting Procedure: a tutorial pamphlet. En: David, L.T; San Diego-McGlone, M. L.; Crossland, C. J.; Smith, S. V. (Eds.). *Land-Ocean Interaction in the Coastal Zone*, LOICZ International Project Office, Netherlands. 29 pp.

LOICZ 2001. The role of the coastal ocean in the disturbed and undisturbed nutrient and carbon cycles. En: Buddemeier, R. W.; Smith, S. V.; Swaney, D. P.; Crossland, C. J. (Eds.), *LOICZ REPORTS & STUDIES* N° 24: 83 pp.

Marcovecchio J.E., R.H. Freije, 2004. Efectos de la intervención antrópica sobre sistemas marinos costeros: el estuario de Bahía Blanca. *Anales de la Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales (ANCEFN)*, Argentina 56, 115-132.

Perillo G M E. 1995. Definition and geomorphologic classifications of estuaries. In Perillo G.M.E., (Ed.), *Geomorphology and Sedimentology of Estuaries, Development in Sedimentology*, Vol. 53. Elsevier, Amsterdam (Países Bajos). Pp. 17-49.

Perillo G M E, Piccolo M C, Parodi E, Freije R H. 2001. The Bahía Blanca Estuary, Argentina. In: Seelinger U, Kjerfve, B. (Eds), *Coastal Marine Ecosystems of Latin America*. Springer-Verlag, Heidelberg. Pp. 205-217.

Piccolo M C. 2008. Climatological features of the Bahía Blanca Estuary. In: Neves, R., Baretta, J., Mateus, M., (eds.), *Perspectives on Integrated Coastal Zone Management in South America*, IST Press, Lisboa, Portugal. Pp. 231-239.

Piccolo, M. C., Diez, P. G. 2004. Meteorología del Puerto de Coronel Rosales. En: Píccolo, M. C. y Hoffmeyer, M. S. (Eds.), *Ecosistema del estuario de Bahía Blanca*, Instituto Argentino de Oceanografía, Bahía Blanca, Argentina, (ISBN: 987-9281-96): 87-90.

Piccolo M C, Perillo G M E, Arango J M. 1990. Hidrografía del río Sauce Chico (Bahía Blanca). *Geoacta*, 17 (1): 13-23.

Piccolo M C, Perillo G M E, Melo W D. 2008. The Bahia Blanca Estuary: an integrated overview of its geomorphology and dynamics. In: Neves R., Baretta J.W., Mateus M. (Eds.), *Perspectives on Integrated Zone Management in South America*, IST Press, Lisboa, Portugal, pp. 219-230.

Popovich C A, Marcovecchio J E. 2008. Spatial and temporal variability of phytoplankton and environmental factors in a temperate estuary of South America (Atlantic coast, Argentina). *Continental Shelf Research*, 28: 236-244.

Popovich C A, Spetter C V, Marcovecchio J E, Freije R H. 2008. Dissolved Nutrients Availability during Winter Diatom Bloom in a Turbid and Shallow Estuary (Bahía Blanca, Argentina). *Journal of Coastal Research*, 24 (1): 95-102.

Redfield, A. C. 1934. On the proportions of organic derivatives in sea water and their reation to the descomposition of plankton. *James Jhonstone Memorial Volume*, Liverpool, 177-192.

Richards F A, Kletsch R A. 1964. The espectrophotometric determination of ammonia and labile amino compounds in fresh and sea water by oxidation to nitrite. Reprinted from *Resent researches in the Fields of Hydrosphère, Atmosphère and Nuclear Geochemistry*, 65-81.

Seitzinger, S. P. 1988. Denitrification in freshwater and coastal marine ecosystems. Ecological and geochemical significance. *Limnology and Oceanography*, 33 (4, part. 2): 702-724.

Spetter C V. 2006. Ciclo biogeoquímico de nutrientes inorgánicos de nitrógeno en los humedales del estuario de Bahía Blanca. PhD dissertation, Universidad Nacional del Sur (UNS), Bahía Blanca, Argentina. 158 pp.

Spetter, CV, Popovich, CA, Arias, AH, Asteasuain, RO, Freije, RH, Marcovecchio, JE. 2013. Role of Nutrients in Phytoplankton Development during a Winter Diatom Bloom in a Eutrophic South American Estuary (Bahía Blanca, Argentina). *Journal of Coastal Research* (en prensa) Doi:10.2112/JCOASTRES-D-12-00251.1.

Spetter C V, Popovich C A, Asteasuain R O, Freije R H, Marcovecchio J E. 2008. Cambios en la concentración de DIN, DIP y DSi en la zona interna del estuario de Bahía Blanca y su relación con los factores ambientales. In: *Las fronteras de la física y la química ambiental en iberoamérica*: ponencias completas del V Congreso Iberoamericano de Física y Química Ambiental; Blesa M A, Dos Santos Alfonso M and Torres Sanchez R M (Eds). Universidad de San Martín, San Martín, Buenos Aires, Argentina, CD-ROM, pp. 31-35. ISBN: 978-987-1435-09-8.

Treguer P, Le Corre P. 1975a. Analyse des sels nutritifs sur autoanalyzer II. Manuel D'Analyse des Sels Nutritifs dans L'Eau de Mer, Univ. Bretagne Occidentale, France, 11-22.

Treguer P, Le Corre P. 1975b. Analyse des sels nutritifs sur autoanalyzer II. Methods Richards et Kletsh (modifiée). Manuel D'Analyse des Sels Nutritifs dans L'Eau de Mer, Univ. Bretagne Occidentale, Francia. Pp. 50-61.

Sección 3

PROCESOS BIOGEOQUÍMICOS

DISTRIBUCIÓN GEOQUÍMICA, BIODISPONIBILIDAD POTENCIAL Y ENRIQUECIMIENTO DE METALES PESADOS EN SEDIMENTOS DEL RÍO MATANZA-RIACHUELO (ARGENTINA)

Rendina A., C. Mosso, C. José, J. Barros, A. de los Ríos y A. F. de Iorio

Cátedra de Química Analítica. Depto. de Recursos Naturales y Ambiente. Facultad de Agronomía. Universidad de Buenos Aires. Argentina. Av. San Martín 4453, C1417DSE. Buenos Aires, Argentina. E-mail: <arendina@agro.uba.ar>.

Resumen: El objetivo de este trabajo fue determinar las formas químicas, enriquecimiento y biodisponibilidad potencial de Cd, Cu, Pb y Zn en sedimentos del fondo del cauce del Río Matanza-Riachuelo y arroyos afluentes, en zonas agropecuarias, urbanas e industriales de la cuenca. La distribución de los metales entre las principales fases geoquímicas se realizó mediante un procedimiento de extracción química secuencial. Se determinó la concentración de los metales en cuatro fracciones: F1 metales unidos a sulfuros amorfos, carbonatos e intercambiables, F2 metales unidos a óxidos de Fe y Mn (reducible), F3 metales asociados a materia orgánica/sulfuros (oxidable) y F4 metales residuales. La toxicidad potencial se evaluó mediante la relación AVS/SEM (sulfuros volatilizables en ácido/sumatoria de metales simultáneamente extractados). La relación AVS/SEM fue mayor que 1,0 en las secciones de los sedimentos más cercanas a la columna de agua, indicando que los metales extractados con HCl frío están principalmente asociados a sulfuros amorfos, por lo cual no serían biodisponibles para los organismos bénticos. Las concentraciones de los metales mostraron un decrecimiento con el aumento de la profundidad de los sedimentos, excepto en el Riachuelo. En los sedimentos superficiales el Cd, Pb y Zn se asociaron principalmente a sulfuros amorfos, mientras que el Cu se asoció a la fracción oxidable. La importancia de los sulfuros amorfos en la retención de Cd, Pb y Zn sugiere que el dragado y la aireación de los sedimentos del cauce del Río Matanza-Riachuelo podrían removilizar estos metales a partir de los sedimentos a la columna de agua, aumentando su biodisponibilidad. El Pb y el Zn presentaron factores de enriquecimiento elevados en sedimentos superficiales en ambientes rurales, urbanos e industriales.

Palabras clave: sedimentos acuáticos, metales pesados, sulfuros volatilizables en ácido, extracciones químicas secuenciales.

Geochemical distribution, potential bioavailability and enrichment of heavy metals in sediments of the Matanza-Riachuelo River (Argentina)

Abstract: *The objective of this study was to determine the chemical forms, enrichment and potential bioavailability of Cd, Cu, Pb, Zn, and Ni in bottom sediments of the Matanza-Riachuelo River and tributary streams, in agricultural, urban and industrial areas of the basin. Metals partition was performed using a sequential chemical extraction procedure. Concentration of metals in four fractions was determined: F1, metals bound to amorphous sulfides, carbonates and exchangeable; F2 metals bound to oxides of Fe and Mn (reducible); F3, metals associated with organic matter /sulfides (oxidizable) and F4 residual metals. The potential toxicity was assessed using the ratio AVS/SEM (volatilizable sulfides in acid/sum of simultaneously extracted metals). The AVS/SEM ratio was greater than 1 in the sediment sections closest to the water column, indicating that the metals extracted with cold HCl are mainly associated with amorphous sulfides, which would not be bioavailables to benthic organisms. The concentration of metals showed a decrease with the increase of sediment depth, except in the Riachuelo. In surface sediments, the Cd, Pb and Zn were mainly associated to amorphous sulfides, whereas the Cu was associated to oxidizable fraction. The importance of amorphous sulfides in the retention of Cd, Pb, and Zn suggests that dredging and aeration of the bottom sediments could lead to the remobilization of metals from sediments to the water column, increasing their bioavailability. Pb and Zn showed enrichment factors high in surface sediments in rural, urban and industrial environments.*

Key words: *bottom sediments, heavy metals, acid volatilizable sulfides, sequential chemical extractions.*

INTRODUCCIÓN

La mayoría de los ríos y arroyos en áreas urbanas de la Provincia de Buenos Aires contienen carga elevada de desechos urbanos e industriales. El impacto producido por las actividades humanas sobre los cursos de agua superficial altera el funcionamiento de los sistemas acuáticos. Los metales son con frecuencia encontrados en el ambiente, siendo considerados un problema mayor a nivel mundial.

La movilidad de los metales pesados depende de las diferentes formas de unión a los constituyentes de los sedimentos, más que a su concentración total. Por lo tanto, es de interés conocer la partición del metal entre las fases geoquímicas de los sedimentos para determinar la capacidad de movilización, biodisponibilidad y su toxicidad potencial (Li *et al.*, 2000). Los procedimientos de extracción secuencial (PES) se han usado para determinar las formas de unión de los metales en los sedimentos. El PES elaborado por Tessier *et*

al. (1979) fue adaptado por muchos investigadores, siendo uno de los más utilizados a nivel mundial. De acuerdo al protocolo de este PES se consideran cinco fracciones: Intercambiables, unidos a carbonato; unidos a óxidos de Fe y Mn (fracción reducible); unidos a materia orgánica y sulfuros (fracción oxidable) y residual (metales formando parte de las estructuras cristalinas de minerales primarios y secundarios). Los metales extractados en la fracción oxidable incluyen a los asociados a materia orgánica y pirita (Huerta-Díaz y Morse, 1993; Ouddane *et al*., 2000). Sin embargo, los esquemas de fraccionamiento no permiten identificar la fracción de metales unidos a sulfuros amorfos, ya que durante la aplicación de los PES los metales presentes como sulfuros amorfos se solubilizan parcialmente y luego se distribuyen entre otras fases del sedimento (Hirner, 1992; Brumbaugh *et al*., 1994; Peltier *et al*., 2005; Rao *et al*., 2008).

Los sulfuros amorfos presentes en los sedimentos son cuantificados como sulfuros volatilizables en ácido (AVS), los cuales son operacionalmente determinados por la adición de HCl frío al sedimento, lo cual libera el sulfuro como sulfuro de hidrógeno (Allen *et al*., 1993). Simultáneamente (Di Toro *et al*., 1990) también se determina la fracción de metales unidos a sulfuros amorfos (ej: Cu^{2+}, Cd^{2+}, Pb^{2+}, Zn^{2+}, Ni^{2+} y Hg^{2+}) solubilizados durante la determinación de AVS. Las determinaciones de AVS y metales simultáneamente extractados (SEM) permiten evaluar la toxicidad potencial de metales en los sedimentos (Allen *et al*., 1993; Yu *et al*., 2001; Liu *et al*., 2007). Si la relación molar AVS/SEM es mayor que 1,0, no habría toxicidad, ya que los metales estarían presentes como sulfuros. En cambio si la relación molar AVS/SEM es menor que 1,0, podría haber toxicidad, ya que los metales se encontrarían en otras formas más biodisponibles (Allen *et al*., 1993).

El Río Matanza-Riachuelo se considera uno de los ríos más contaminados de América latina (Olson *et al*., 1998).

El objetivo de este trabajo fue evaluar las formas químicas de los metales, incluyendo la fracción presente como sulfuros amorfos, la biodisponibilidad potencial y el enriquecimiento de Cd, Cu, Pb y Zn en sedimentos anóxicos del Río Matanza-Riachuelo (Argentina) y arroyos tributarios principales en la cuenca alta, media y baja, abarcando áreas de uso agropecuario, residencial e industrial.

MATERIALES Y MÉTODOS

Área de estudio

El Río Matanza-Riachuelo es el principal colector de una cuenca de 2300 km^2, la cual está incluida dentro de la llanura chaco-pampeana (específicamente en el subdominio de la Pampa Ondulada Baja Argentina). Sus límites

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

El río desemboca directamente en el río de La Plata, estuario binacional que es la principal fuente de agua potable para la ciudad de Buenos Aires y sus alrededores (Magdaleno *et al*., 2008). El sistema del Río Matanza-Riachuelo contienen principalmente tres arroyos afluentes: Morales (39 km), Rodríguez (21 km) y Cañuelas (25 km).

El clima de la Cuenca Matanza-Riachuelo es sub-tropical húmedo. Las temperaturas promedio máximas se registran en Enero (23,9 °C) y las temperaturas promedio más bajas en Julio (10,4 °C). Las precipitaciones rondan los 1000 mm.año^{-1}.

Los suelos se desarrollaron sobre loess, sedimentos depositados durante el Pleistoceno y Holoceno. Los suelos dominantes del plano aluvial, se clasifican como Argiudoles, Natracualfes y Natracuoles (De Siervi *et al*., 2005).

El uso del suelo es predominantemente agropecuario en la zona alta de la cuenca, presentando un área de zonas bajas de inundación con bañados y lagunas, y con pastizales naturales.

Desde la zona media hacia la zona baja de la cuenca se incrementa el uso residencial e industrial del suelo. En la zona baja, se concentra una población cercana a los 5 millones de habitantes y una elevada actividad industrial (Magdaleno *et al*., 2008), lo cual determina una compleja mezcla de contaminantes provenientes del vuelco de efluentes industriales, domésticos y lixiviado de basurales a cielo abierto, entre otros.

Sitios de muestreo

Se muestrearon sedimentos del fondo del cauce en siete sitios (**Fig. 1**):

En la cuenca alta: MO1, en el Arroyo Morales, cerca de sus nacientes; RO, en el Arroyo Rodríguez; MA1 en el Río Matanza-Riachuelo, aguas abajo del Arroyo Rodríguez. Las principales actividades en la cuenca alta son ganadería, agricultura extensiva, aves de corral y producción porcina y bovina en corrales de engorde.

En la cuenca media: CA, sobre el Arroyo Cañuelas representa la periferia de una zona industrializada y urbanizada. MO2, sobre el Arroyo Morales localizado cerca del Río Matanza-Riachuelo; MA2 en el Río Matanza-Riachuelo aguas abajo (1 km) de un frigorífico y cercano a un basural a cielo abierto.

En la cuenca baja: RIA, sobre el Riachuelo, ubicado a 0,4 km aguas arriba del Puente Bosch.

Los sedimentos se recolectaron aproximadamente a 2 m de la orilla. La toma de las muestras se realizó manualmente, insertando tubos de PVC

(50 cm de largo y 4 cm de diámetro interno). Se tomaron doce muestras de cada uno de los siete sitios. Una vez extraídas las muestras los tubos correspondientes a cada ubicación se cerraron, refrigeraron en heladera y se transportaron al laboratorio donde se guardaron a 4 °C hasta su análisis. En el laboratorio, cada perfil vertical se cortó en secciones de 2 cm hasta los -4 cm de profundidad y en secciones de 4 cm a partir de los -4 cm de profundidad en adelante. Posteriormente las secciones de tres perfiles de sedimentos húmedos, se combinaron obteniéndose cuatro muestras compuestas para cada sitio y profundidad. Las muestras de sedimentos se colocaron en bolsas de polietileno y se almacenaron a 4 °C.

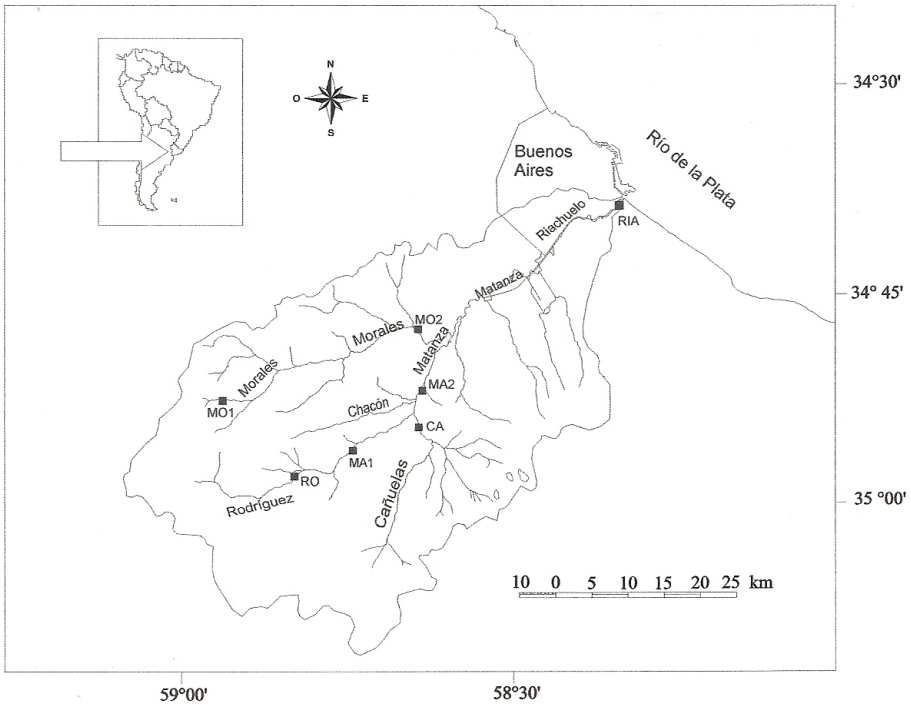


Figura 1. Área de estudio y sitios de muestreo (Buenos Aires, Argentina).

Análisis de los sedimentos

El pH se midió con un electrodo de vidrio combinado conectado a un potenciómetro (relación 1:5 sedimento-agua; Allison *et al*., 1985); la capacidad de intercambio catiónico (CIC) mediante saturación con acetato de amonio (Allison *et al*., 1985); la concentración de carbonato de calcio se determinó mediante la titulación del exceso de HCl 0,5M agregado a la muestra de sedimento con NaOH 0,5M (Allison y Moodie, 1965),; y el carbono orgánico (Corg) fue estimado por el método de Walkley-Black (Walkley y Black, 1946) y convertido

a porcentaje de materia (% OM = 1.72 x Corg). El tamaño de las partículas se determinó con un hidrómetro (Gee y Bauder, 1986). La concentración total de hierro (Fe) se determinó por espectrometría de absorción atómica después de la mineralización con HNO_3-$HClO_4$-HF. El potencial redox (Eh) se midió con un electrodo de platino y calomel (*Orion* N° 96-78), los valores obtenidos se corrigieron con respecto al electrodo normal de hidrógeno. El contenido de agua de las muestras de sedimentos fue determinado por pérdida de peso después del secado en estufa a 105 °C durante 24 h.

Procedimiento de extracción secuencial

Las formas químicas de los metales en los sedimentos se evaluaron mediante el PES propuesto por Tessier *et al*. (1979), el cual se modificó reemplazando la etapa 1 y 2 (metales intercambiables y unidos a carbonato) por una extracción con HCl 1M en frío, lo cual permitió identificar metales unidos a AVS. El PES empleado fue descrito en detalle por Rendina (2002) y esquematizado en la **Fig. 2**. Para obtener la fracción 1 (F1), 2-10 g de sedimento fueron colocados en un balón de 500 mL conteniendo 100 mL de agua destilada. Antes de agregar la muestra de sedimento el balón fue purgado durante 10 min con nitrógeno gaseoso; luego se adicionaron 20 mL de HCl 1M y la suspensión en el balón fue agitada magnéticamente durante 30 min. La concentración de cada metal, en el extracto del balón de reacción, fue determinada tras filtrar con filtro *Millipore* de 0,45 µm.

Los sulfuros fueron determinados como sulfuro volatilizable en ácido (AVS) de acuerdo a Allen *et al*. (1993). El SEM fue calculado como suma de las concentraciones de Cd, Cu, Ni, Pb y Zn en la fracción F1. El residuo de F1 se lavó con agua desionizada. Luego, una submuestra de 1,00 g fue utilizada para obtener F2 (metales unidos a óxidos de Fe/Mn), F3 (metales unidos a materia orgánica y sulfuros) y F4 (residual), según el esquema de Tessier *et al*. (1979). En cada fracción la concentración del metal ($mg.kg^{-1}$ sedimento) fue calculada teniendo en cuenta el peso total del residuo de la fracción F1. La concentración total de cada metal en el sedimento fue calculada por suma de las concentraciones del metal en F1, F2, F3 y F4.

Las concentraciones de los metales en todos los extractos se midieron por espectrometría de absorción atómica con llama aire/acetileno (*Perkin Elmer AAnalyst 200)*.

Los resultados de los análisis de las muestras húmedas de sedimentos se informan sobre la base del peso seco del sedimento.

Análisis estadístico

Los datos fueron analizados utilizando un análisis de varianza (ANOVA). La homogeneidad de varianzas se realizó mediante el test de Bartlett y las medias se compararon mediante el test de Tukey ($\alpha = 0,05$).

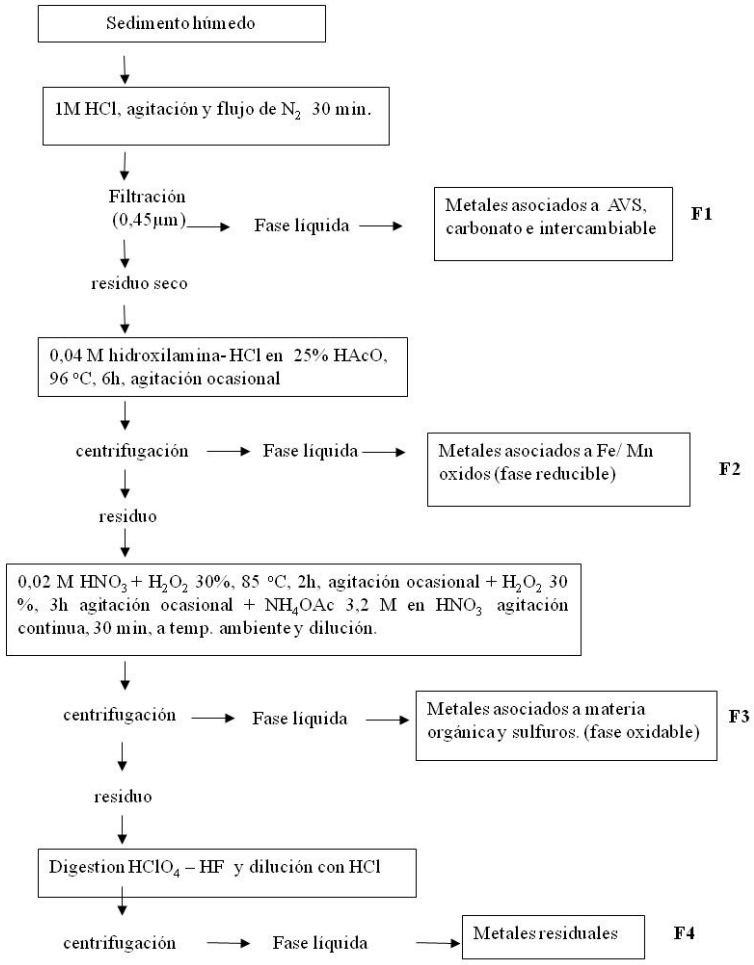


Figura 2. Esquema del procedimiento de extracción secuencial empleado.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Características de los sedimentos

La **Tabla 1** muestra las principales características físicoquímicas de los sedimentos. Las secciones de los sedimentos más reducidas (menor Eh) presentaron color negro (N) y gris (G). En las secciones muy reducidas el Fe (II) precipita con sulfuro para dar un precipitado negro de monosulfuro de Fe. Mientras que las secciones menos anóxicas presentaron color marrón oscuro (Mo), pero cambiando a marrón claro (Mc) en las secciones con muy baja concentración de materia orgánica y sulfuros.

La textura de los sedimentos de los sitios MO1, RO y MA1 (cuenca alta) fue franca (F), los de CA, MO2 y MA2 (cuenca media) fue franco-arcillosa (FA) y la del sitio RIA (cuenca baja) fue franco-limosa (FL). En todos los sitios la textura no varió con la profundidad de los sedimentos.

Las condiciones anóxicas caracterizan a los sedimentos a todas las profundidades (Eh <100 mV), excepto en el sitio RO, donde los sedimentos fueron sub-óxicos (Eh >100 mV) en las secciones más profundas.

Las concentraciones de Fe fueron constantes (3,0 ±0,3%), indicando que no hay aportes adicionales significativos en el área de estudio, siendo el Fe en los sedimentos principalmente litogénico. Este resultado es consistente con los encontrados por Villar *et al*. (1998) en sedimentos del fondo del cauce del río Paraná y del río de la Plata.

La materia orgánica (MO) mostró valores máximos en los sedimentos superficiales y disminución con el aumento de la profundidad. El sitio RIA presentó las mayores concentraciones de MO en todo el perfil (10-5,9 %), contrastando con MA2 y MO2 (6,3 y 5,3 % respectivamente). El elevado porcentaje de MO es atribuido a basurales, industria frigorífica y lodos cloacales que se vierten a los cursos de agua sin tratamiento alguno (Magdaleno *et al*., 2008).

Los sedimentos fueron levemente ácidos en RIA y neutros a levemente alcalinos en el resto de los sitios (7,4 a 8,7 unidades de pH).

La capacidad de intercambio catiónico (CIC) varió entre 27,0 y 69,0 $cmol_c.kg^{-1}$; MA2, MO2 y RIA presentaron altos valores de CIC consistentemente con altos contenidos de materia orgánica.

Los valores de AVS en los sedimentos superficiales (**Tabla 1**) variaron entre 3,4 y 91,2 $\mu mol.S^{2-}.g^{-1}$. El sitio RIA presentó el valor más alto de AVS, el menor valor de Eh (-250 mV) y la más alta concentración de materia orgánica (10 %). Las características de los sedimentos variaron profundamente entre MA1 (comienzo del Río Matanza-Riachuelo) y RIA (cercano a la desembocadura del Riachuelo en el Río de la Plata). Los cambios entre MA1 y MA2 se pueden atribuir al impacto antropogénico por el aporte de las aguas del Arroyo Chacón, el cual recibe efluentes de una industria automotriz y frigorífico de carne, mientras que los cambios entre MA2 y RIA son consistentes con el incremento de la urbanización y la gran actividad industrial desarrollada cerca de la desembocadura del Riachuelo.

Concentración de metales en los sedimentos superficiales y variación en profundidad

La concentración de los metales en los sedimentos superficiales (0-2 cm) se muestra en la **Tabla 2**.

Los intervalos de concentraciones fueron los siguientes: Cd (1,2 y 4,9 $mg.kg^{-1}$), Cu (24,7-160 $mg.kg^{-1}$), Pb (41,9-180 $mg.kg^{-1}$) y Zn (79,0-1135 $mg.kg^{-1}$). Las concentraciones de Cu, Pb y Zn fueron significativamente mayores en RIA; en cambio MA2 mostró la concentración más alta de Cd.

Tabla 1. Características físico-químicas de los sedimentos (río Matanza-Riachuelo).

Sitio	prof.	color	hum.	pH	Eh	CIC	MO	AVS	Fe total	Arena	Limo	Arcilla	Textura
	cm		%		mV	cmolc kg^{-1}	%	µmol $S^{2-}.g^{-1}$	%	%	%	%	
MO1	0-2	M-N	58,7	7,8	-160	42,3	1,12	14,3	3,1	32,2	46,8	21,0	F
	2-4	Mo	45,3	7,5	-140	39	0,89	8,18	3,3	31,2	47,2	21,6	F
	4-8	Mo	39,5	7,9	-160	47,6	0,82	2,18	3,1	30,2	49,2	20,6	F
	8-12	Mc	33,6	8,0	-110	44,8	0,63	0,84	3,1	29,2	49,2	21,6	F
	12-16	Mc	31,3	7,9	-90	45,8	0,08	0,05	3,4	31,6	47,4	21,0	F
	16-20	Mc	31,5	7,7	80	43,7	0,04	0,02	3,2	28,2	49,8	22,0	F
	20-24	Mc	32,3	7,9	90	44,6	nd	nd	3,3	29,3	48,7	22,0	F
RO	0-2	Mo	52,9	7,4	-45	28	0,97	4,3	2,8	33,6	46,3	20,1	F
	2-4	M-G	37,4	7,4	65	27,9	0,29	0,09	2,9	34,2	45,8	20,0	F
	4-8	Mc	32,2	7,6	100	27	0,20	0,01	2,8	33,5	46,2	20,3	F
	8-12	Mc	31,9	7,8	125	28,1	0,05	nd	3,0	33,2	47,2	19,6	F
	12-16	Mc	30,3	7,8	120	28,4	0,04	nd	2,9	33,1	46,8	20,1	F
MA1	0-2	Mo	80,1	7,3	-70	30,6	1,30	7,95	3,0	27,0	50,0	23,0	F
	2-4	Mo	79,5	7,4	-65	31,2	0,89	8,59	2,9	26,9	50,1	23,0	F
	4-8	M-G	68,4	7,8	-50	29,8	0,50	5,2	3,0	27,0	50,1	22,9	F
	8-12	M-G	64,0	7,5	-45	29,9	0,20	4,16	3,0	26,4	50,7	22,9	F
	12-16	Mc	65,0	7,5	70	31,2	0,04	nd	2,8	26,2	50,0	23,8	F
	16-20	Mc	64,0	7,7	60	28,9	0,03	nd	2,9	27,0	50,1	22,9	F
	20-24	Mc	32,5	8,8	100	30,4	nd	nd	3,1	26,5	50,4	23,1	F
CA	0-2	Mo	59,4	8,2	-120	30,4	2,50	6,4	3,1	31,0	39,8	29,2	F-A
	2-4	Mo	41,9	8,1	-110	31,5	1,80	5,8	2,9	30,0	41,2	28,8	F-A
	4-8	Mo	42,6	7,9	-90	34,7	1,20	4,61	3,2	31,0	40,8	28,2	F-A
	8-12	Mo	40,1	8,3	-95	33,2	0,89	4,15	2,8	27,1	44,3	28,8	F-A
	12-16	Mo	39,2	8,5	-45	32	0,74	2,1	2,9	27,2	41,8	31,0	F-A
	16-20	Mo	40,1	8,7	-50	30,4	0,72	0,7	3,0	27,2	43,8	29,0	F-A
	20-24	Mo	38,6	8,7	-45	34,7	0,54	0,05	3,0	27,0	44,4	28,8	F-A
	24-28	Mc	39,4	8,2	50	32,3	0,05	nd	2,8	27,0	41,8	31,2	F-A
	28-32	Mc	44,9	7,9	50	33,8	nd	nd	2,9	27,0	41,9	31,1	F-A
MO2	0-2	M-G	38,7	8,0	-150	53,2	5,10	3,36	3,2	31,0	39,7	29,3	F-A
	2-4	Mc	34,2	8,1	-120	49,5	4,80	3,2	2,8	33,0	38,5	28,5	F-A
	4-8	Mc	35,1	7,8	-90	42,6	4,20	2,9	2,9	30,9	39,9	29,2	F-A
	8-12	Mc	33,6	7,7	-70	38,8	3,60	0,08	3,2	32,9	38,5	28,6	F-A
	12-16	Mc	34,4	8,0	45	39,3	2,40	0,07	3,0	32,9	38,5	28,6	F-A
	16-20	Mc	37,9	7,9	70	40,9	2,10	0,07	2,9	31,0	39,9	29,1	F-A
	20-24	Mc	34,6	8,1	35	39,4	1,20	0,05	2,8	31,1	40,1	28,8	F-A
	24-28	Mc	38,8	7,8	40	36,1	0,90	0,01	3,2	31,0	40,1	28,9	F-A
MA2	0-2	N	93,1	8,5	-220	67,3	6,30	72,3	3,1	31,0	40,1	28,9	F-A
	2-4	N	86,8	8,3	-250	54,1	6,10	48,8	3,1	31,0	40,2	28,8	F-A
	4-8	N	61,7	8,2	-220	52,1	5,70	20,5	2,9	32,0	38,4	29,6	F-A
	8-12	G	35,9	7,9	-190	32,5	2,60	3,47	2,9	31,5	39,0	29,5	F-A
	12-16	M-G	30,4	8,0	-100	36,8	1,50	0,13	3,0	33,0	38,8	28,2	F-A
	16-20	Mc	29,1	8,2	-50	36,7	0,80	0,05	2,8	32,0	39,0	29,0	F-A
	20-24	Mc	29,4	8,1	30	35,4	0,70	nd	3,0	32,1	39,1	28,8	F-A
RIA	0-2	N	95,2	6,7	-250	69,0	10,00	91,2	3,3	28,0	61,0	11,0	F-L
	2-4	N	92,4	6,7	-243	71,0	9,00	88,7	3,1	31,0	57,0	12,0	F-L
	4-8	N	88,7	6,8	-233	67,5	8,80	80,3	3,0	30,1	56,9	13,0	F-L
	8-12	N	83,9	6,9	-241	72,2	7,80	20,0	3,4	31,6	56,9	11,5	F-L
	12-16	N	82,1	6,9	-230	66,7	8,10	14,7	2,9	30,0	57,2	12,8	F-L
	16-20	N	76,0	7,1	-248	70,3	7,30	6,6	3,2	30,0	55,9	14,1	F-L
	20-24	N	69,4	7,0	-242	65,8	6,90	4,8	3,4	30,0	59,2	10,8	F-L
	24-28	N	66,8	7,3	-231	64,9	6,60	4,7	3,0	31,0	57,4	11,6	F-L
	28-32	N	57,3	7,2	-233	70,2	5,90	4,0	3,1	30,5	59,1	10,4	F-L

Excepto en el sitio RIA, la concentración de los metales pesados disminuyó con el aumento de la profundidad, observándose valores constantes en las secciones más profundas. En el sitio RIA las concentraciones de Cu, Pb y Zn (a diferencia de los sitios de la cuenca alta y media) aumentaron con el incremento de la profundidad. Este resultado puede estar relacionado con aportes menores recientes de contaminantes al Riachuelo. En el resto de los sitios los valores promedio de las concentraciones de Cd, Cu, Pb y Zn en la sección más profunda de los sedimentos variaron entre: 1,3-1,6 $mg.kg^{-1}$, 21,0-22,7 $mg.kg^{-1}$, 27,4-37,4 $mg.kg^{-1}$, y 67,9-77,0 $mg.kg^{-1}$ respectivamente.

Aunque el perfil geoquímico de los sedimentos puede representar la historia cronológica de la acumulación de metales la movilización por procesos de diagénesis puede redistribuir metales dentro del perfil del sedimento.

Tabla 2. Concentración de metales en los sedimentos superficiales y variación con la profundidad para cada sitio (río Matanza-Riachuelo).

	Cu ($mg\ kg^{-1}$)							Cd ($mg\ kg^{-1}$)						
Prof. (cm)	MO1	RO	MA1	CA	MO2	MA2	RIA	MO1	RO	MA1	CA	MO2	MA2	RIA
0-2	26,0	25,3	24,7	29,6	32,2	37,9	160	1,7	1,9	1,3	2,3	2,6	4,9	1,2
2-4	26,2	25,1	23,0	29,6	31,9	37,9	162	1,4	1,8	1,1	2,0	2,0	4,6	1,3
4-8	24,3	20,5	24,4	26,9	29,4	33,2	154	1,7	1,3	1,4	2,0	2,0	3,4	1,4
8-12	26,3	21,9	22,9	25,9	28,2	28,8	174	2,1	1,3	1,4	2,5	2,0	3,2	1,3
12-16	22,8	21,0	21,6	25,6	25,5	27,6	168	1,5	1,3	1,2	1,9	1,9	2,0	1,5
16-20	22,3		22,4	24,6	25,3	24,4	180	1,3		1,3	2,4	1,8	2,0	1,5
20-24	21,8		21,7	23,1	24,4	22,7	187	1,3		1,3	1,8	1,7	1,4	1,3
24-28				24,2	22,1		190				1,6	1,6		1,3
28-32				22,0							1,6			
	Pb ($mg\ kg^{-1}$)							Zn ($mg\ kg^{-1}$)						
Prof. (cm)	MO1	RO	MA1	CA	MO2	MA2	RIA	MO1	RO	MA1	CA	MO2	MA2	RIA
0-2	48,1	46,3	41,9	64,0	57,7	130	180	86,7	79,9	95,6	94,6	114	261	1135
2-4	38,7	38,0	43,6	44,0	37,5	101	176	82,7	57,4	90,1	77,6	98,5	230	1220
4-8	37,6	46,9	42,2	47,8	42,1	102	182	76,9	70,8	89,5	87,0	107	210	1143
8-12	32,9	44,1	42,1	43,6	39,6	97,0	206	84,6	67,4	87,7	81,0	89,3	90,0	1311
12-16	35,4	37,4	36,5	42,0	38,1	89,8	221	66,2	67,9	69,9	71,0	103	70,6	1409
16-20	34.4		35,3	41,2	39,1	38,2	247	74,3		67,8	79,8	79,5	78,2	1400
20-24	27,4		35,3	39,4	33,3	34,2	268	73,9		68,2	79,8	78,8	77,0	1362
24-28				37,3	35,1		406				78,6	70,7		1480
28-32				31,8							72,2			

Formas químicas de los metales en los sedimentos superficiales.

Cadmio

En los sitios de la cuenca alta y media las únicas formas de Cd no residual (**Tabla 3**) fueron las solubilizadas con HCl (F1). Aunque este extractante puede liberar metales de la fase sulfuro (AVS), intercambiable y carbonato, la relación AVS/SEM mayor que 1,0 (**Tabla 4**) sugiere que los metales se

encuentran principalmente asociados con sulfuros amorfos en los sedimentos superficiales (0-2 cm). Aunque bajo condiciones anóxicas el Cd puede estar fuertemente retenido como CdS, investigaciones recientes han mostrado que el Cd puede ser rápidamente movilizado por aireación de los sedimentos y ser biodisponible a los organismos bénticos (Wang *et al*., 2010).

La ausencia de Cd en F2 y F3 es consistente con los datos de Abrameto *et al.* (2000) en sedimentos del Río Negro (Argentina). Por otro lado, baja estabilidad de los complejos entre Cd y ácidos húmicos, y el bajo grado de asociación con la 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 facilitaría la adsorción de Cd en F2.

El sitio MA2 mostró un alto porcentaje de Cd no residual (73,6 %), indicando una apreciable acumulación antropogénica de este metal. En cambio, los otros sitios mostraron porcentajes de Cd no residual menor del 45 %.

Cobre

En todos los sitios, la distribución de Cu entre las fracciones no residuales (**Tabla 3**) mostró el siguiente orden: F3>F1≥F2.

El Cu tiene una fuerte afinidad al material húmico de alto peso molecular (Rashid, 1985). Aunque la MO domina la distribución de Cu en los sedimentos superficiales una cantidad sustancial del metal se encontró presente en la fracción F1 (23 - 41 % de las formas no residuales), excepto en RIA en donde no se detectó Cu asociado a F1, sitio que presentó la mayor concentración de MO (10 %).

Los sitios RIA, MA2, MO2 y CA mostraron los menores porcentajes de Cu residual (F4): 14, 51, 65 y 67 % del Cu total respectivamente, mientras que los mayores valores de Cu residual se encontraron en los sitios de la cuenca alta (MO1, RO y MA1), mostrando porcentajes entre 71 y 77 % del Cu total. Estos porcentajes son similares a los determinados en la zona rural de la cuenca alta del Río Reconquista (Provincia de Buenos Aires), mostrando el origen predominantemente litológico del elemento en ambas áreas rurales (Rendina *et al*., 2001).

Plomo

El porcentaje de Pb en formas no residuales en los sedimentos superficiales (**Tabla 3**) siguió el orden: F1>F2>F3. El Pb en F2 y F3 varió entre 7- 27 % y entre 5-14 % del Pb total respectivamente. Aunque el Pb tiene afinidad por la MO (González *et al*., 2000) el porcentaje de Pb asociado a F3 fue muy bajo en todos los sitios, indicando que la MO no es un factor importante en el comportamiento de este metal en el área de estudio, aún en los sedimentos con elevado contenido de ella. El Pb en F1 representó entre el 29 y 75 % del Pb total, sugiriendo que el metal está principalmente asociado a sulfuros amorfos. El sitio RIA presentó el mayor porcentaje de

Pb en formas no residuales (86,8 % del Pb total) seguido de MA2 (82,7 % del Pb total), en el resto de los sitios los porcentajes variaron entre 46,3-63,6 %, lo cual indica un elevado aporte de fuentes antropogénicas de Pb, tanto en ambientes rurales como urbanos e industriales.

Cinc

La distribución de Zn entre las fracciones no residuales en los sedimentos superficiales (**Tabla 3**) siguió el orden: F1>F2>F3. La concentración de Zn en F1 varió entre el 48 y 75 % de las formas no residuales. La fracción F2 representó entre el 20,4 y el 37,8 % del Zn total, mientras que el Zn en F3 fue muy bajo representando entre el 0,8 y 8,2 % del Zn total. Aunque la asociación del Zn con los óxidos de Fe y Mn en sedimentos es ampliamente documentada (Li *et al.,* 2000) en sedimentos reducidos con altos niveles de AVS el equilibrio es favorecido hacia la formación de ZnS amorfos. Los altos porcentajes de Zn no residual en MA2 y RIA (76 y 94 % respectivamente) contrastan con los menores porcentajes de los otros sitios (31-46 %). Este resultado puede deberse a efluentes de industrias metalúrgicas, automotriz y basurales a cielo abierto (Magdaleno *et al*., 2008) existentes en ambos sitios.

Distribución vertical de los metales en los sedimentos

En el sitio RIA (cuenca baja) los porcentajes de las formas no residuales (F1+F2+F3) de Cu, Pb y Zn fueron muy elevados en todas las secciones del sedimento (85,6-88,4 % para Cu; 86,8-94,2 % para Pb y 93,7-95,5 % para Zn), correspondiendo los valores más altos a la sección inferior del perfil (24-28 cm).

En los sitios de la cuenca alta y media el porcentaje de las formas no residuales de Cd, Cu, Pb y Zn disminuyeron con el aumento de la profundidad del sedimento, siendo en las secciones más profundas en promedio 2,8, 11,5, 37,5 y 19,4 % respectivamente. La distribución de Cu y Zn entre las fracciones no residuales varió en el perfil. La proporción de Cu y Zn en F1 y F3 mostró una disminución desde la sección superficial de los sedimentos (0-2 cm) hacia las secciones más profundas, mientras que hubo un incremento de ambos metales en la fracción F2 al aumentar la profundad del sedimento. La distribución de los metales entre las fases geoquímicas no sólo depende de la afinidad entre el metal y la fase. La distribución de los metales entre las fases puede cambiar al modificarse las características físicoquímicas 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. Los sedimentos de la cuenca alta y baja mostraron (**Tabla 1**) una disminución en las concentraciones de MO y AVS, y menores condiciones anóxicas con aumento de la profundidad. Estos cambios, favorecen la presencia de óxidos de Fe y Mn y, en consecuencia, la unión preferencial del Cu y Zn con los óxidos amorfos.

En contraste la fracción no residual de Pb que predominó en todas las secciones del perfil fue F1 en los siete sitios muestreados.

Tabla 3. Distribución de los metales entre las fracciones no residuales y residuales de los sedimentos para cada sitio y profundidad.

Cd (mg kg^{-1})

Prof. (cm)	MO1					RO					MA1					CA					MO2					MA2					RIA				
	%F1	%F2	%F3	%No-Res	% Res	%F1	%F2	%F3	%No-Res	% Res	%F1	%F2	%F3	%No-Res	% Res	%F1	%F2	%F3	%No-Res	% Res	%F1	%F2	%F3	%No-Res	% Res	%F1	%F2	%F3	%No-Res	% Res	%F1	%F2	%F3	%No-Res	% Res
0-2	100	0	0	23,2	76,8	100	0	0	37,8	62,2	0	0	0	0	100	0	0	0	45,1	54,9	100	0	0	41,0	59,0	100	0	0	73,6	26,4	0	0	0	0	100
2-4	100	0	0	17,9	82,1	100	0	0	32,2	67,8	0	0	0	0	100	0	0	0	41,4	58,6	100	0	0	41,9	58,1	0	0	0	67,1	32,9	0	0	0	0	100
4-8	100	0	0	11,8	88,2	100	0	0	14,1	85,9	0	0	0	0	100	0	0	0	26,5	73,5	100	0	0	23,4	76,6	0	0	0	41,2	58,8	0	0	0	0	100
8-12	100	0	0	0	100	100	0	0	7,7	92,3	0	0	0	0	100	0	0	0	15,8	84,2	100	0	0	26,1	73,9	0	0	0	40,8	59,2	0	0	0	0	100
12-16	100	0	0	0	100	0,0	0	0	0,0	100	0	0	0	0	100	0	0	0	22,4	77,6	100	0	0	23,0	77,0	0	0	0	26,5	73,5	0	0	0	0	100
16-20	100	0	0	0	100						0	0	0	0	100	0	0	0	16,7	83,3	100	0	0	17,3	82,7	0	0	0	18,4	81,6	0	0	0	0	100
20-24	100	0	0	0	100						0	0	0	0	100	0	0	0	16,7	83,3	100	0	0	17,2	82,8	0	0	0	5,8	94,2	0	0	0	0	100
24-28																0	0	0	12,3	87,7	100	0	0	6,3	93,7										
28-32																0	0	0	4,5	95,5															

Cu (mg kg-1)

Prof. (cm)	MO1					RO					MA1					CA					MO2					MA2					RIA				
	%F1	%F2	%F3	%No-Res	% Res	%F1	%F2	%F3	%No-Res	% Res	%F1	%F2	%F3	%No-Res	% Res	%F1	%F2	%F3	%No-Res	% Res	%F1	%F2	%F3	%No-Res	% Res	%F1	%F2	%F3	%No-Res	% Res	%F1	%F2	%F3	%No-Res	% Res
0-2	36,8	21,1	42,1	70,8	29,2	25,9	22,4	51,7	77,1	22,9	23,0	26,2	50,8	75,3	24,7	40,2	13,4	46,4	67,2	32,8	40,2	12,5	47,3	34,8	65,2	41,3	9,8	48,9	48,5	51,5	0	6,6	93,4	85,6	14,4
2-4	35,7	20,0	44,3	73,3	26,7	29,8	29,8	40,4	81,3	18,7	10,7	34,7	54,6	82,5	17,5	38,7	15,1	46,2	68,6	31,4	40,4	12,3	47,4	35,7	64,3	41,0	9,6	49,4	47,0	53,0	0	4,3	95,7	86,4	13,6
4-8	29,7	26,6	43,8	73,7	26,3	15,4	53,8	30,8	87,3	12,7	11,6	34,9	53,5	82,4	17,6	39,2	17,6	43,2	72,5	27,5	38,9	14,4	46,7	30,6	69,4	35,2	13,8	51,0	43,7	56,3	0	1,5	98,5	87,0	13,0
8-12	30,6	29,0	40,3	76,4	23,6	16,0	60,0	24,0	88,6	11,4	16,7	44,4	38,9	84,3	15,7	32,8	25,9	41,4	77,6	22,4	36,0	14,0	50,0	30,5	69,5	33,7	16,8	49,5	33,0	67,0	0	2,6	97,4	89,7	10,3
12-16	20,9	32,6	46,5	81,1	18,9	16,0	60,0	24,0	88,1	11,9	16,0	56,0	28,0	88,4	11,6	33,3	22,8	43,9	77,7	22,3	32,8	20,9	46,3	26,3	73,7	29,7	28,4	41,9	26,8	73,2	0	0,7	99,3	86,3	13,7
16-20	14,3	57,1	28,6	87,4	12,6						10,0	70,0	20,0	91,1	8,9	34,5	24,1	41,4	76,4	23,6	33,3	23,8	42,9	24,9	75,1	31,9	38,3	29,8	19,3	80,7	0	1,3	98,7	88,3	11,7
20-24	12,0	68,0	20,0	88,5	11,5						9,5	71,4	19,0	90,3	9,7	26,8	26,8	46,3	82,3	17,7	26,8	34,1	39,0	16,8	83,2	23,1	61,5	15,4	11,5	88,5	0	2,5	97,5	87,2	12,8
24-28																21,4	35,7	42,9	82,6	17,4	19,2	50,0	30,8	11,8	88,2						0	4,8	95,2	88,4	11,6
28-32																21,4	46,4	32,1	87,3	12,7															

Pb (mg kg-1)

Prof. (cm)	MO1					RO					MA1					CA					MO2					MA2					RIA				
	%F1	%F2	%F3	%No-Res	% Res	%F1	%F2	%F3	%No-Res	% Res	%F1	%F2	%F3	%No-Res	% Res	%F1	%F2	%F3	%No-Res	% Res	%F1	%F2	%F3	%No-Res	% Res	%F1	%F2	%F3	%No-Res	% Res	%F1	%F2	%F3	%No-Res	% Res
0-2	67	26	7	63,6	36,4	72	18	10	48,2	51,8	63	27	10	46,3	53,7	81	13	6	63,4	36,6	68	18	14	56,9	43,1	88,2	7,2	4,6	82,7	17,3	86,6	7,9	5,5	86,8	13,2
2-4	57	30	14	43,7	56,3	67	18	14	39,9	60,1	68	22	10	49,3	50,7	74	16	10	61,3	38,7	54	24	22	49,3	50,7	86,7	8,5	4,7	84,1	15,9	80,6	8,9	10,5	90,9	9,1
4-8	49	33	18	41,6	58,4	59	26	15	44,8	55,2	67	23	10	45,5	54,5	71	19	10	54,0	46,0	55	28	17	52,2	47,8	86,7	8,2	5,1	83,1	16,9	82,8	8,2	9,1	87,6	12,4
8-12	64	16	20	32,2	67,8	52	36	11	40,0	60,0	70	21	9	42,5	57,5	53	31	16	44,4	55,6	61	25	14	57,0	43,0	91,1	6,5	2,4	81,4	18,6	83,7	9,1	7,2	89,3	10,7
12-16	53	34	12	36,1	63,9	54	37	9	35,0	65,0	59	29	12	40,3	59,7	54	29	17	43,1	56,9	69	18	13	44,6	55,4	89,0	7,7	3,3	78,8	21,2	82,2	10,0	7,8	91,4	8,6
16-20	38	50	12	50,8	49,2						54	39	7	37,1	62,9	56	26	17	42,3	57,7	60	33	7	45,5	54,5	54,1	32,1	13,8	40,0	60,0	73,6	7,5	18,8	90,7	9,3
20-24	49	43	8	38,7	61,3						54	39	7	34,0	66,0	53	32	14	40,4	59,6	55	39	6	33,9	66,1	56,9	35,0	8,0	40,1	59,9	93,8	4,3	1,9	93,1	6,9
24-28																51	39	9	40,7	59,3	50	48	3	35,4	64,6						88,7	5,3	6,1	94,2	5,8
28-32																56	37	7	41,7	58,3															

Zn (mg kg-1)

Prof. (cm)	MO1					RO					MA1					CA					MO2					MA2					RIA				
	%F1	%F2	%F3	%No-Res	% Res	%F1	%F2	%F3	%No-Res	% Res	%F1	%F2	%F3	%No-Res	% Res	%F1	%F2	%F3	%No-Res	% Res	%F1	%F2	%F3	%No-Res	% Res	%F1	%F2	%F3	%No-Res	% Res	%F1	%F2	%F3	%No-Res	% Res
0-2	69,4	24,7	6,0	46,5	53,5	54,1	34,4	11,5	30,6	69,4	64,3	30,1	5,6	42,8	57,2	57,8	33,2	9,0	32,8	67,2	74,7	20,4	4,9	44,7	55,3	65,6	30,3	4,1	75,9	24,1	59,5	39,7	0,8	93,7	6,3
2-4	36,1	51,8	12,1	32,1	67,9	46,3	45,2	8,5	25,6	74,4	63,1	31,7	5,2	45,2	54,8	50,9	37,2	11,9	31,8	68,2	74,4	19,6	6,0	37,0	63,0	77,2	18,8	4,0	70,5	29,5	55,6	43,7	0,7	94,3	5,7
4-8	33,7	50,7	15,6	26,6	73,4	27,1	56,7	16,2	23,6	76,4	63,7	30,8	5,5	40,6	59,4	39,5	39,7	20,8	29,6	70,4	65,2	28,7	6,2	36,9	63,1	72,7	22,6	4,7	70,3	29,7	63,0	36,3	0,6	94,4	5,6
8-12	35,2	50,9	13,9	21,8	78,2	28,2	55,2	16,6	21,5	78,5	61,7	32,0	6,3	38,1	61,9	45,5	44,0	10,5	30,2	69,8	69,6	24,1	6,3	35,5	64,5	64,6	28,9	6,5	33,0	67,0	60,4	39,0	0,5	95,4	4,6
12-16	31,3	55,0	13,7	21,9	78,1	30,3	54,7	15,0	20,0	80,0	39,2	48,4	12,4	20,7	79,3	33,2	56,4	10,4	27,3	72,7	59,8	32,6	7,5	34,9	65,1	31,5	58,7	9,8	22,6	77,4	62,2	37,5	0,3	96,1	3,9
16-20	31,9	53,3	14,8	18,1	81,9						32,5	54,5	13,0	20,0	80,0	38,9	50,9	10,2	26,0	74,0	52,4	41,9	5,8	34,5	65,5	33,1	55,7	11,1	18,7	81,3	67,7	31,9	0,4	95,5	4,5
20-24	41,9	42,6	15,5	14,0	86,0						32,3	54,6	13,1	19,1	80,9	32,3	55,8	12,0	26,9	73,1	57,9	32,0	10,1	30,0	70,0	35,0	55,1	9,9	18,4	81,6	72,8	26,9	0,3	95,4	4,6
24-28																39,8	51,6	8,6	29,5	70,5	32,7	52,9	14,5	19,3	80,7						69,4	30,2	0,4	95,5	4,5
28-32																36,9	53,1	10,0	25,8	74,2															

Las muy bajas concentraciones de AVS en las secciones más profundas indicarían que los metales extractados en F1 corresponden a formas intercambiables y/o asociados a carbonato. 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 el sitio de la cuenca baja el porcentaje se eleva al 83 % del Pb total. Por otro lado, el Cd, Cu y Zn en los sitios de la cuenca alta y media fueron sustancialmente más bajos (0,0-6,3 %, 1,4-2,7% y 5,9-10,4 % respectivamente) indicando un bajo riesgo de movilización, mientras que en RIA el Zn en la sección más profunda representó un 66 % del Zn total asociado a la fracción F1.

Factores de Enriquecimiento

El factor de enriquecimiento de cada metal en los sedimentos se calculó como el cociente entre la concentración total del metal y la concentración del metal en la fracción residual. Conceptualmente este factor de enriquecimiento (FE) indica cuánto se enriqueció el sedimento por aportes antrópicos con respecto a la concentración del metal en la fracción residual, la cual es predominantemente litogénica. Los valores de FE igual a 1,0 indican que no hay enriquecimiento, mientras que los valores sustancialmente mayores de 1,0 sugieren aportes antropogénicos.

En la **Fig. 3** se muestran los FE para cada metal en las secciones superficiales (0-2 cm) y a la máxima profundidad muestreada en cada sitio. Los sedimentos superficiales de todos los sitios estuvieron enriquecidos con Cd, Cu, Pb y Zn, excepto para Cd en MA1 y RIA.

El valor de FE para Cd (3,8) en los sedimentos superficiales de MA2 fueron mayores que en el resto de los sitios. En cambio los valores de FE para Cu (6,0), Pb (6,6) y Zn (14,8) fueron significativamente mayores en RIA que en el resto de los sitios. Estos valores representan un enriquecimiento de Cu, Pb y Zn antropogénico (relativo a la concentración del metal residual) de 600, 660 y 1480 % respectivamente. Si estos valores se comparan con el sitio MA2 de mayor influencia antrópica en la cuenca media, se pueden ver que los valores son sustancialmente menores (280, 90 y 480 % para Cu, Pb y Zn respectivamente).

El Pb presentó los más altos valores de FE 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. En contraste, el Zn fue el metal que presentó los más elevados valores del FE (15) en el sitio RIA sobre el Riachuelo.

En los sitios de la cuenca alta y media los sedimentos de las secciones más profundas presentaron valores de FE de Cd y Cu cercanos a 1,0 (1,1-1,0); los valores de FE para Zn variaron entre 1,2 y 1,3, mientras que los valores del FE para Pb variaron entre 1,5 y 1,9, indicando que entre el 50 y 70 % de este metal proviene de fuentes antropogénicas. Por otro lado en RIA se observó en todo el perfil elevados valores de FE para Cu, Pb y Zn, los cuales (a diferencia de los otros sitios) aumentan en profundidad. En RIA a la máxima profundidad muestreada (24-32 cm) los valores de FE para Cu, Pb y Zn fueron 8, 16 y 21 respectivamente, mostrando un enriquecimiento antropogénico (relativo a la concentración del metal residual) de 760, 1610 y 2130 % respectivamente.

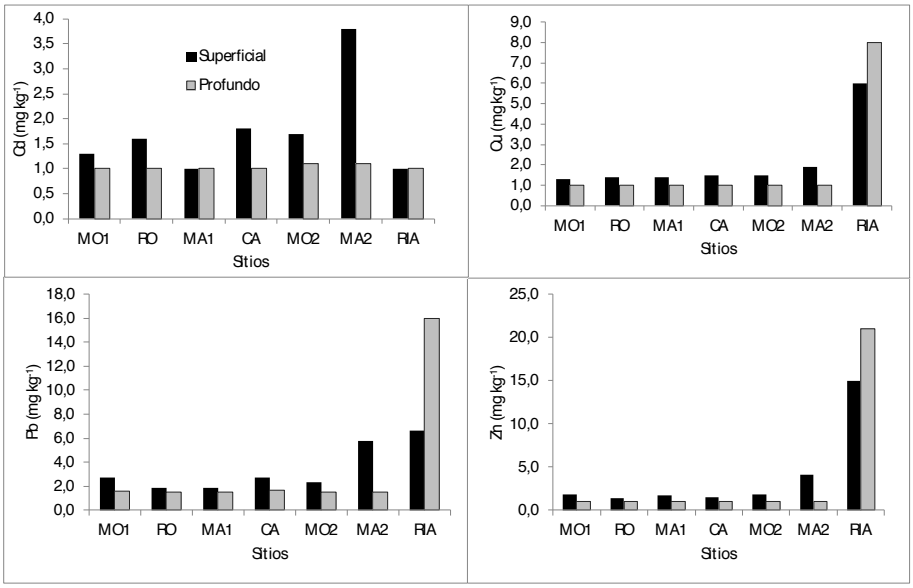


Figura 3. Factores de enriquecimiento de Cd, Cu, Pb y Zn en sedimetos superficiales y profundos en cada sitio de muestreo.

Biodisponibilidad potencial de los metales

La relación molar entre AVS y SEM ha mostrado predecir la disponibilidad de metales para diferentes organismos (Di Toro *et al*., 1990; Allen *et al*., 1993; *US EPA*, 2004); si el cociente entre AVS y SEM (en concentraciones molares) excede de 1,0, los metales pueden reaccionar con el sulfuro y, por tanto, no ser disponibles a la biota (Liber *et al*., 1996). La concentración de metales (Cd, Cu, Pb, Zn y Ni) solubilizados durante la etapa de acidificación con ácido clorhídrico (SEM) en los sedimentos superficiales de todos los sitios fueron menores que la concentración de AVS, sugiriendo que los metales no presentarían efectos adversos a los organismos (**Tabla 4**).

En las secciones del perfil de los sedimentos en las cuales el cociente AVS/SEM fue mayor de 1,0, Di Toro *et al*. (1990) han sugerido que los metales extractados con HCl están asociados principalmente con la fase AVS. Los metales en formas intercambiables y asociados a carbonato (fases que son solubilizadas con HCl) pueden ser importantes sólo en los sedimentos en los cuales la relación AVS/SEM sea mayor de uno; por lo cual en estas secciones los metales extractados con HCl pueden ser considerados lábiles y más biodisponibles.

Si bien en la cuenca alta y media, esta situación se presenta en secciones profundas compactadas, con bajo contenido de MO y baja concentración de metales, en el Riachuelo las secciones donde la relación AVS/SEM es menor de 1,0 constituyen sedimentos con una elevada contaminación con Cu, Pb y Zn, por lo cual habría efectos tóxicos en los organismos bénticos.

Tabla 4. Relación AVS/SEM en los sedimentos para cada sitio y profundidad.

Profundidad	**Sitios**						
cm	MO1	RO	MA1	CA	MO2	MA2	RIA
0-2	25,6	11,8	14,5	11,7	4,1	27,1	8,7
2-4	29,4	0,3	16,1	14,6	5,4	19,8	8,4
4-8	10,1	0,06	10,7	13,7	4,9	9,6	7,2
8-12	4,4		9,4	14,3	0,1	4,9	1,6
12-16	0,3		0,05	1,9	0,2	0,7	1
16-20	0,2			0,2	0,2	0,3	0,5
20-24					0,2		0,4
24-28					0,1		0,3
28-32							

CONCLUSIONES

La concentración total de los metales en los sedimentos del fondo del cauce del Río Matanza-Riachuelo, Arroyo Morales y Arroyo Rodríguez en la cuenca alta, donde el principal uso de la tierra es agrícola y pecuario, fueron bajos. Contrariamente, se observó un aumento de las concentraciones de metales, conjuntamente con incremento de materia orgánica, condiciones de anoxia y contenido de sulfuros en la cuenca media y baja. El Riachuelo mostró las mayores concentraciones de Cu, Pb y Zn.

El Cd, Pb y Zn en los sedimentos superficiales se asociaron principalmente a la fase AVS; contrariamente el Cu se asoció mayormente a la fracción oxidable (materia orgánica/sulfuros).

En los sitios de la cuenca alta y media la disminución de la concentración de AVS y materia orgánica de los sedimentos con el aumento de la profundidad

de los mismos produjo una variación vertical de las formas no residuales de Cu y Zn, predominando la fracción asociada a óxidos de Fe y Mn. En contraste, el Cd y Pb se asociaron principalmente a las formas lixiviadas con HCl, las cuales en las secciones profundas de los sedimentos sin presencia de AVS corresponderían a intercambiables y unidos a carbonato.

En la cuenca baja lo sedimentos del Riachuelo no mostraron cambios en la distribución de las formas de Cu, Pb y Zn con la profundidad del sedimento, lo cual se relaciona con la constancia en las condiciones altamente anóxicas y elevados contenidos de materia orgánica desde la interface agua-sedimento hasta la máxima profundidad muestreada.

El Pb exhibió los factores de enriquecimiento más elevados en la cuenca alta y media de la cuenca; en cambio en el Riachuelo el Zn fue el metal que mostró el factor de enriquecimiento más elevado.

La relación AVS/SEM utilizada como modelo para predecir la biodisponibilidad de los metales a los organismos bénticos mostró valores mayores que 1,0 en los sedimentos superficiales, indicando que los metales no presentarían efectos adversos al bentos.

La importante asociación del Cd, Pb y Zn en los sedimentos del río Matanza-Riachuelo debería ser considerada en las propuestas de dragado y aireación, acciones que podrían favorecer la removilización de los metales desde la fase sulfuros hacia la columna de agua.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el aporte financiero de la Agencia Nacional de Ciencia y Tecnología (ANCyT) y a la Universidad de Buenos Aires a través de los subsidios otorgados a los proyectos PICT 2837/2012 y UBACyT 0810 y 474.

REFERENCIAS

Abrameto M., M.I. Gil, R.H. Freije y J. Marcovecchio. 2000. Fe, Mn, Ni and Cd geochemical partitioning in sediments from the Negro River, Argentina. En: J. O. Nriagu (Edt.) *Heavy Metals in the Environment*. Contrib. N°1391, University of Michigan, School of Public Health, Ann Arbor, Michigan (USA). (*CD-ROM*).

Allen H. E., D. Fu y B. Deng. 1993. Analysis of acid-volatile sulfide (AVS) and simultaneously extracted metals (SEM) for the estimation of potential toxicity in aquatic sediments. *Environ. Toxicol. Chem*. 12: 1441-1453.

Allison L. E. y C.D. Moodie. 1965. Carbonate. En C. A. Black (edt.) *Methods of soil analysis. Part 2: Chemical and microbiological properties,* Am. Soc. Agron. Madison, Wisconsin. Pp. 1379-1396.

Allison L. E., J.W. Brown, H.E. Hayward y L.A. Richards. 1985. *Diagnóstico y Rehabilitación de Suelos Salinos y Sódicos.* L. A. Richards Edt., México.

Brumbaugh W.G., C.G. Ingersoll, N.E. Kemble, T.W. May y J.L. Zajicek. 1994. Chemical characterization of sediments and pore water from the upper Clark Fork River and Milltown reservoir Montana. *Environ. Toxicol. Chem*. 13: 1971-1983.

Cooper D.C. y J.W. Morse. 1998. Extractability of metal sulfide minerals in acid solution: Application to environmental studies of trace metal contamination within anoxic sediments. *Environ. Sci. Technol*. 32: 1076-1078.

De Siervi M., A. Iorio y C.I. Chagas. 2005. Heavy Metals in Sediments and Runoff Waters in Soils of the Matanza River Basin, Argentina. *Comm. Soil Sci. Plant Anal*. 36 (17&18): 2303-2314.

Di Toro D. M., J.D. Mahony, D.J. Hansen, K.J. Scott, M.B. Hicks, S.M. Mayr y M.S. Redmond. 1990. Toxicity of cadmium in sediments: the role of acid volatile sulfide. *Environ. Toxicol. Chem.* 9: 1487-1502.

Gee G.W. y J.W. Bauder. 1986. Particle size analysis. En: A. Klute (edt.) *Methods of soil analysis, part 1. Physical and mineralogical methods.* pp. 383-411. Agronomy Monograph No. 9, American Society of Agronomy, Madison.

González E., M.T. Rodríguez, J.C. Jiménez Sánchez, A.J. Fernández Espinosa y F.J. Barragán De La Rosa. 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 Soil Poll*. 121: 11-29.

Hirner A.V. 1992. Trace element speciation in soils and sediments using sequential chemical extraction methods. *J. Anal. Chem.* 46: 77-85.

Huerta-Díaz M.A. y J.W. Morse. 1993. Pyritization of trace metals in anoxic marine sediments. *Geochim. Cosmochim. Ac.* 56: 2681-2702.

Komárek M., V. Ettler y M. Mihaljevic. 2008. Lead isotopes in environmental sciences: a review. *Environ. Int.* 34, 562-577.

Li X., Z. Shen, W.H. Onyx, W.H. Wai y Y. Li. 2000. Chemical partitioning of heavy metal contaminants in sediments of the Pearl River Estuary. *Chem. Spec. Bioavailab.* 12(1): 17-25.

Liber K., D.J. Call, T.P. Markee, K.L. Schmude, M.D. Balcer, F.W. Whiteman y G.T. Ankley.1996. Effects of acid-volatile sulfide the experiments on zinc bioavailability and toxicity to benthic macroinvertebrates: A spiked-sediment field experiment. *Environ. Toxicol. Chem*. 15: 2113-2125

Magdaleno A., A. Mendelson, A. Iorio, A. Rendina. y J. Moretton. 2008. Genotoxicity of leachates from highly polluted lowland river sediments destined for disposal in landfill. *Waste Manag.* 28: 2134-2139.

Olson D., E. Dinerstein, P. Canevari, I. Davidson, G. Castro, V. Morisset, R. Abell y E. Toledo. 1998. Freshwater Biodiversity of Latin America and the Caribbean: A Conservation Assessment. Biodiversity Support Program, Washington, DC.

Ouddane B., G. Billon, A. Boughriet y M. Wartel. 2000. Artifact in the Speciation of Sulfides in Anoxic Estuarine Sediments. ESPR – *Environ. Sci. Pollut. R.* • Abstracts • 7th FECS Conference.

Peltier E., A.L. Dahl y J.F. Gaillard. 2005. Metal Speciation in Anoxic Sediments: When Sulfides Can Be Construed as Oxides. Environ. Sci. Technol. 39 (1): 311-316.

Komárek M., V. Ettler y M. Mihaljevic. 2008. Lead isotopes in environmental sciences: a review. *Environ. Int.* 34: 562-577.

Rashid M. A. 1985. *Geochemistry of marine humic compounds*. Springer-Verlag, New York.

Rao C.R.M., A. Sahuquillo y J.F. López-Sánchez. 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 Soil Poll*. 189:291-333.

Rendina A. 2002. *Distribución geoquímica de metales pesados en sedimentos del Río Matanza y principales arroyos afluentes*. Thesis Magister Science. EPG, Facultad de Agronomía, Universidad de Buenos Aires.

Rendina A., S. Arreghini, L. De Cabo, M. Bargiela y A. F. de Iorio. 2001. Geochemical distribution and mobility factors of Zn and Cu in sediments of the Reconquista River, Argentina. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental.* 4 (17): 187-192.

Tessier A., P.G.C. Campbell y M. Vison. 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.* 51: 844-851.

US EPA (*United States 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, 2nd Edn. U.S. Environmental Protection Agency, Office of Water, Washington, DC.

Villar C., M. Tudino, C. Bonetto, L. de Cabo, J. Stripeikis, d´Huicque y O. Troccoli. 1998. Heavy metal concentrations in the Lower Paraná River and right margin of the Río de la Plata Estuary. *Verh. Internat. Verein. Limnol*. 26: 963-966.

Walkley A. y C.A. Black. 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 (USA).

Wang S., Y. Jia, S. Wang, X. Wang, H. Wang, Z. Zhao y B. Liu. 2010. Fractionation of heavy metals in shallow marine sediments from Jinzhou Bay, China. *J. Environ. Sci*. 22 (1): 23-31.

METAIS-TRAÇO EM CARANGUEJOS DE MANGUE *Ucides cordatus* (L.,1763) DO LESTE DA BAIA DE GUANABARA (SUDESTE DO BRASIL)

Eduardo Vianna de Almeida, Vinícius Tavares Kütter y Emmanoel Vieira da Silva-Filho

Departamento de Geoquímica, Universidade Federal Fluminense (UFF), Niterói, RJ/ Brasil.

E-mail: <profevda@gmail.com>

Resumen: El cangrejo *Ucides cordatus* (Decapoda, Brachyura, Ucididae) está distribuido a lo largo de la costa brasileña, donde es ampliamente utilizado para el consumo humano. Esta especie se alimenta principalmente de hojas de mangle; construyen madrigueras en el sedimento y afectan la biodisponibilidad de metales traza en el medio ambiente. El presente trabajo muestra la concentración de metales traza en adultos de *U. cordatus* de la Bahía de Guanabara, un complejo estuarino altamente impactado en el Sureste de Brasil. Los cangrejos se obtuvieron en Abril de 2011 en la región intermareal del manglar de Porto do Rosa (22° 47' 17" S, 43° 03' 24" W). La edad y los hábitos alimenticios de los organismos se obtuvieron a partir de los datos biométricos y el análisis de contenidos estomacales. El análisis de metales traza se siguió el método *EPA 3050B* y la determinación se realizó por *ICP-MS*. El contenido estomacal se compone de restos de mangles (91%), pequeños invertebrados (4 %) y sedimentos (5 %). Las concentraciones de Ba, Cd, Fe, Ni y Zn fueron significativamente diferentes entre las partes del cangrejo. La concentración de Ba fue mayor en el exoesqueleto y la de Zn fue más concentrada en los músculos. Los metales esenciales Cu, Fe, Cr, Mn, Pb y no esencial V fueron más concentrados en las branquias. Ni y Co se concentraron más en el hepatopáncreas. Las concentraciones medias de Zn (51,1 - 414,1 $\mu g.g^{-1}$), Cu (25,5 - 79,2 $\mu g.g^{-1}$) y Cr (0,91 - 1,96 $\mu g.g^{-1}$) en los tejidos blandos fueron más altas que las observadas en cangrejos de áreas contaminadas del Sureste de Brasil y son superiores a lo recomendado para el consumo humano. Estos datos sugieren la necesidad de más estudios para comprender mejor la contaminación del cangrejo en el Este de la Bahía de Guanabara.

Palabras clave: Contaminación, Cangrejo de madriguera, Zona de Protección Ambiental de Guapi-Mirim.

Trace metals in the mangrove crab Ucides cordatus (Linnaeus, 1763) from the east of Guanabara bay, SE-Brazil

***Abstract**: The crab Ucides cordatus (Decapoda, Brachyura, Ucididae) is well distributed along the Brazilian coast where widely used for human consume. This species feed mainly of mangrove leaves, build burrows in the sediment and affect the bioavailable of trace metals in the environment. The present work showed the concentration of trace metals in adults of U. cordatus from Guanabara Bay, a highly impacted estuary complex in southeastern Brazil. The crabs were collected in April 2011, in the intertidal region of Porto do Rosa mangrove (22° 47' 17" S, 43° 03' 24" W). The age and feeding habits of organisms were obtained from biometric data and analysis of stomach contents. The trace metals analysis followed EPA 3050B method and was determined by ICP-MS. The stomach content was represented by mangrove debris (91%), small invertebrates (4 %) and sediments (5 %). Barium, Cd, Fe, Ni, and Zn concentrations was significantly different among crab parts. Barium concentration was higher in the exoskeleton and zinc was more concentrate in muscles. The essential metals Cu, Fe, Cr, Mn and nonessential Pb and V were more concentrate in the gills. Nickel and Co were more concentrate in the hepatopancreas. In soft tissues mean concentrations of Zn (51.1 - 414.1 $\mu g.g^{-1}$), Cu (25.5 - 79.2 $\mu g.g^{-1}$), and Cr (0.91 - 1.96 $\mu g.g^{-1}$) were higher than observed in crabs from polluted areas of southeastern Brazil and showed concentrations above recommended for human consumption. These data suggest the necessity of more studies to better understand the crab contamination in the East of Guanabara Bay.*

Key words: Contamination, Burrowing crab, EPA of Guapi-Mirim.

INTRODUÇÃO

A espécie de caranguejo de mangue *Ucides cordatus* (Linnaeus, 1763) (Decapoda; Brachyura; Ucididae) é bem distribuída na costa brasileira e conhecida pelo uso na alimentação humana, especialmente nos litorais Norte e Nordeste (Melo, 1996). Tem hábito escavador, construindo galerias nas regiões entre marés dos manguezais e alimenta-se primariamente de folhas de mangue em decomposição. Também ingere pequenos invertebrados e sedimentos em menor quantidade (Christofoletti, 2005). Serve como alimento para algumas espécies de peixes, aves e mamíferos que vivem ou visitam os manguezais (Nordhaus *et al.*, 2009; Neto, 2011). É uma espécie de pouca mobilidade na fase adulta, tem ciclo de vida lento e longo, sendo considerada importante agente bioturbador (Pinheiro *et al.*, 2005; Nordhaus *et al.*, 2006). É encontrada desde a Flórida (EUA) até o sul do Brasil (Young, 1998), incluindo os manguezais da baía de Guanabara, na costa do Rio de Janeiro (Jablonski *et al.*, *in press*).

A baía de Guanabara é um complexo estuarino, situado no sudeste do Brasil, cuja bacia de drenagem tem cerca de 4.080 km^2, incluindo 32 sub-bacias e 91 rios e canais (Kjerfve *et al.*, 1997). Nos arredores da baía existe o segundo maior parque industrial do país e grande concentração populacional, resultando em toneladas de efluentes domésticos e industriais despejados diariamente (FEEMA, 1990). No seu entorno vivem mais de 10 milhões de pessoas (IBGE, 2010). A baía é considerada um dos ecossistemas mais eutrofizados do Brasil e sofre ainda com desmatamentos, aterros, despejos de lixo sólido e outros (Amador, 1997). Apesar da degradação, a baía inclui diversos ecossistemas naturais, tais como restingas, praias, costões rochosos, brejos e manguezais. Diversas espécies são encontradas nos habitats da baía, inclusive nos manguezais, que destacam-se como áreas de reprodução ou berçários (Fróes *et al.,* 2009). Os manguezais ainda ocupam cerca de 80 km^2 da baía, sendo mais abundantes ao fundo e no lado leste.

A fauna da baía está cronicamente exposta a inúmeros poluentes e já enfrentou mais de uma vez efeitos de grandes vazamentos de óleo e seus derivados, notadamente nos anos de 2000 e 2005. É sabido que nas águas e sedimentos da baía de Guanabara existe contaminação por metais-traço, considerados poluentes persistentes (Farias, 2006). Segundo Machado *et al.* (2002) dentre as áreas mais comprometidas estão os manguezais, que nos últimos anos retiveram boa parte dos metais lançados no ambiente, provavelmente reduzindo seu transporte para águas da baía. Estes mesmos autores encontraram alta variabilidade espacial da contaminação, com maiores concentrações de metais no lado oeste da baía, onde há uma grande refinaria de petróleo. Farias e outros (2007) afirmaram que óxidos de Fe, Mn, carbonatos e matéria orgânica são as fases que mais provavelmente controlam a biodisponibilidade dos metais na baía. Além disso, a poluição das águas vem resultando em elevado aporte de Cu e Pb para algumas regiões (Borges *et al.*, 2007).

Sabe-se da existência de correlações entre a concentração de poluentes no ambiente e a observada em caranguejos de manguezal (Harris e Santos, 2000; Souza *et al.*, 2008). A contaminação pode trazer conseqüências negativas para os caranguejos, afetando sua fisiologia, comportamento e até mesmo atividade reprodutiva. Por ser uma espécie residente de manguezais, *U. cordatus* tem sido foco de alguns estudos de contaminação. Nudi e colaboradores (2007) afirmaram que *U. cordatus* pode ser indicador da presença de óleos poluentes em manguezais. Já Corrêa Júnior *et al.* (2005) sugeriram esta espécie como bioindicadora da contaminação por metais-traço, uma vez que a contaminação pode ocasionar distúrbios metabólicos, tais como hipoglicemia. Outros estudos apontaram que caranguejos *U. cordatus* de ambientes contaminados, retém determinados metais em grânulos amorfos do hepatopâncreas, a fim de regular sua concentração corporal (Corrêa Junior *et al.*, 2000). Pode-se afirmar que o conhecimento dos níveis de contaminação desta espécie é essencial, pois fornece

dados sobre os riscos para o consumo humano, pode justificar estudos de recuperação ambiental e nortear estratégias de conservação. Os estudos com populações de *U. cordatus* são relevantes dada a ameaça de extinção desta espécie em algumas regiões e a sua inclusão no Anexo II da Instrução Normativa do Ministério do Meio Ambiente (IN MMA nº 05/2004), que cita espécies sobre-explotadas ou ameaçadas de sobre-explotação (Pinheiro e Rodrigues, 2011).

O presente estudo apresenta uma análise sobre a concentração de metais-traço em caranguejos *U. cordatus* adultos de um manguezal do leste da baía de Guanabara, Sudeste do Brasil.

MATERIAL E MÉTODOS

Área de estudo

O manguezal do Porto do Rosa, área onde foi realizado o presente estudo, pertence ao município de São Gonçalo, que à exceção das capitais brasileiras, é o terceiro mais populoso do Brasil (IBGE, 2011). O manguezal situa-se junto ao limite sul da Área de Proteção Ambiental de Guapi-Mirim, no Nordeste da baía de Guanabara (**Fig. 1**). Seu entorno apresenta visíveis efeitos de ocupação urbana, incluindo descarte de lixo sólido, despejo de efluentes domésticos não tratados, desmatamento e extração ilegal de areia. Estudos pretéritos indicam que esta área, assim como outras da baía de Guanabara, apresenta contaminação por metais-traço em seus sedimentos (**Tabela 1**). A contaminação é mais intensa em regiões do interior da baía e a Oeste, mas valores encontrados nas porções meridional e Leste, próximas à área de estudo, também merecem atenção (Machado *et al.*, 2002; Farias *et al.*, 2007).

Apesar do comprometimento ambiental da região, durante as coletas foram identificadas pegadas de mamíferos, tais como capivaras (*Hydrochoerus hydrochaeris* Linnaeus, 1766) e ariranhas (*Pteronura brasiliensis* Gmelin, 1788), indicando que a área do manguezal do Porto do Rosa pode ser um sítio de alimentação ou passagem para estes animais. Outros organismos avistados por habitantes da região foram gambás (provavelmente *Didelphis aurita* [Wied-Neuwied,1826]), mão-peladas de manguezal (*Procyon cancrivorus* [Cuvier, 1798]) e jacarés do papo-amarelo (*Caiman latirostris*, Daudin [1802]). Provavelmente, alguns destes animais são provenientes da APA, situada poucos quilômetros ao norte da área de estudo.

Na região de estudo, a captura de *U. cordatus* ocorre especialmente no verão. Algumas famílias coletam para consumo próprio, outras para comercializar os caranguejos.

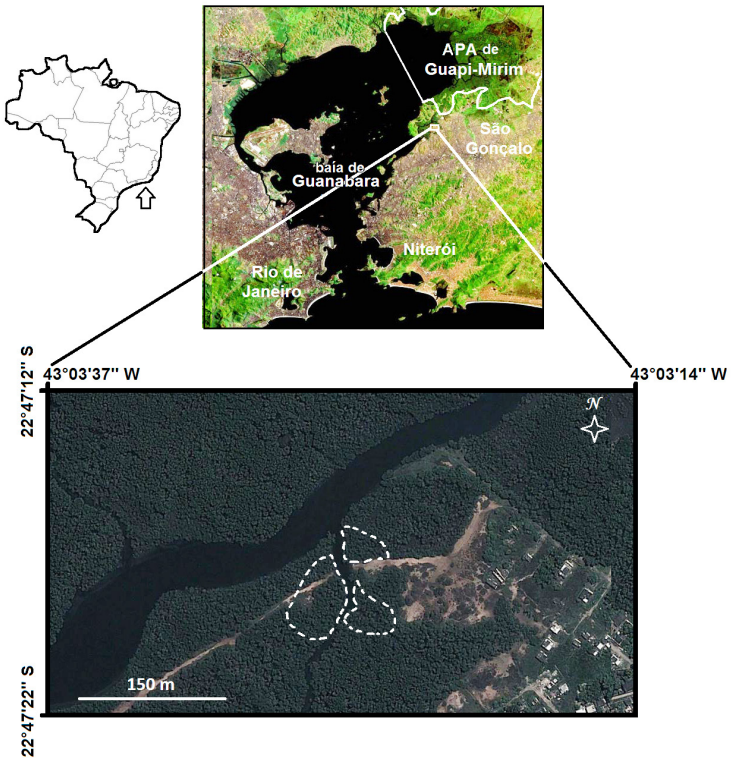


Figura 1. Área de estudo no manguezal do Porto do Rosa (perímetro pontilhado), leste da baia de Guanabara - RJ.

Tabela 1. Concentração média de metais-traço ($\mu g.g^{-1}$) em sedimentos superficiais de regiões da baía de Guanabara, sudeste do Brasil. (*) Áreas mais próximas da região de estudo.

Local	Região da baía	Al	Cd	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn	Referências
Piedade	Leste	6,2	0,2	0,1	304	4,3	17	43	Farias *et al.* (2007)
Nova Orleans	Leste	9,1	0,2	6,3	509	9,4	12	59	
Surui	Leste	14	0,2	6,2	277	8,3	19	63	
São Gonçalo*	Leste	-	-	18	71,7	8,7	20	610	Machado *et al.* (2002)
Guapimirim *	Leste	-	-	28,3	273	12	26	26,7	
I. do Governador	Oeste	-	-	80	150	6	130	263	
Duque de Caxias	Oeste	-	-	46,7	80	10,3	86,7	53,3	

Durante o presente estudo foi observado, junto a algumas tocas, restos de armadilhas ilegais, especialmente do tipo "laço", que consistem de um emaranhado de linhas presas a duas hastes de madeira (normalmente galhos de mangue partidos).

Coleta e análise dos caranguejos

Em Abril de 2011, caranguejos foram coletados manualmente no manguezal do Porto do Rosa, na região entre marés do principal canal (22°47'17"S, 43°03'24"W). A coleta foi feita sob autorização do órgão ambiental (SISBIO, Licença n° 27753-2) e com o auxílio de um catador profissional. Imediatamente após a coleta, o excesso de sedimentos foi retirado dos animais e estes foram contidos individualmente em sacos plásticos com vedação e congelados, sendo mantidos a -18 °C até a realização das análises.

Foram obtidos 26 animais adultos e a espécie e a fase de vida dos caranguejos foram confirmadas com o auxílio de Melo (1996). Previamente à análise de concentração de metais o conteúdo estomacal foi analisado em microscópio estereoscópio com o auxilio de placas de contagem estéreis e inertes. Os itens encontrados foram identificados e quantificados, sendo o resultado expresso em percentual de ocorrência. Em cada indivíduo foram medidas a largura da carapaça (LC) e seu comprimento (CC). Estas medidas foram obtidas com auxílio de paquímetro manual com precisão de 1,0 mm.

No laboratório, 10 caranguejos foram dissecados para obtenção de órgãos (brânquias e hepatopâncreas), tecidos (músculos dos quelípodos, "primeira pata"), partes do exoesqueleto e conteúdo estomacal. Estes itens foram liofilizados e em seguida macerados em almofariz de ágata, com posterior digestão em ácido nítrico suprapuro (HNO_3) e extração em micro-ondas (*BERGHOF*, Mod. *SpeedWave*). A análise seguiu a metodologia *EPA 3050B* (1993) e a concentração dos metais-traço foi determinada em espectrômetro de massas com fonte de plasma indutivamente acoplado (*ICP-MS*). O padrão *DORM-2* foi utilizado na certificação do método.

Para melhor compreender variações da concentração dos metais nos diferentes órgãos e partes analisadas foram confeccionados gráficos e realizada uma ANOVA unifatorial no programa *Statistica* (Versão 7.0).

RESULTADOS

A largura da carapaça (LC) variou entre 4,4 e 6,6 cm (5,9 ±0,8 cm) e o comprimento da carapaça (CC) situou-se entre 3,4 e 5,2 cm (4,5 ±0,5 cm). A composição do conteúdo estomacal foi representada em média

(**Fig. 2**) por detritos de origem vegetal (91 %), pequenos invertebrados (4 %) e sedimentos (5 %).

Foi analisada a concentração de 12 metais-traço, sendo observado em alguns casos variação da concentração entre os diferentes exemplares e entre os itens analisados (**Tabela 2**, **Figura 3**).

Apenas Ba, Cd, Fe, Ni e Zn apresentaram concentrações significantemente diferentes entre os órgãos, tecidos e itens analisados, ao nível de significância de 0,05 (**Tabela 3**).

No exoesqueleto os metais mais concentrados foram Ba e Al, sendo este último não detectado em outras partes analisadas. Fe, Cu, Cr, Mn, Pb e V apresentaram maiores valores nas brânquias. Já no hepatopâncreas, os metais mais concentrados foram Cd e Co. O Co apresentou concentração semelhante no conteúdo estomacal, entretanto os metais com maiores valores de concentração neste item foram Ni e Cu. O único metal com maiores concentrações nos músculos foi Zn.

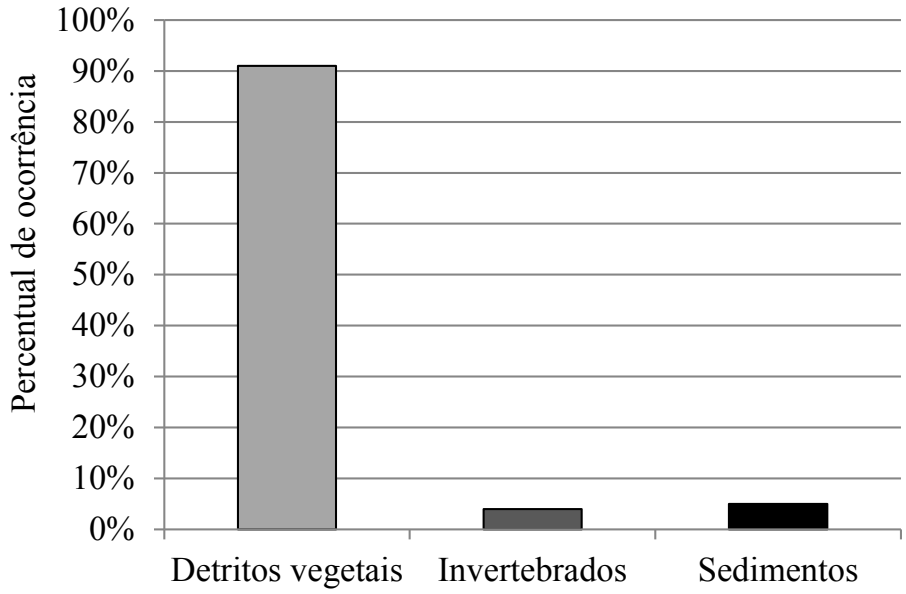


Figura 2. Percentuais de ocorrência de diferentes itens alimentares no conteúdo estomacal de caranguejos *U. cordatus* do leste da baía de Guanabara (n = 26), manguezal do Porto do Rosa (RJ) em Abril de 2011.

Tabela 2. Concentração média, desvio padrão, valores mínimo e máximo (entre parênteses) de metais-traço (μg.g^{-1} de peso seco) em diferentes partes do caranguejo *U. cordatus*. Animais do leste da baía de Guanabara, manguezal do Porto do Rosa (RJ) em Abril de 2011.

Metal	Músculos		Brânquias		Hepatopâncreas		Exoesqueleto		Conteúdo estomacal	
Al	-		-		-		40,3	±66,5	-	
	-		-		-		(0,11	– 183,5)	-	
Ba	1,58	±0,9	7,32	±7,51	3,47	±1,31	69,1	±12,6	15,1	±10,5
	(0,36	– 2,68)	(0,10	– 16,7)	(1,79	– 6,05)	(49,0	– 92,5)	(0,19	– 29,1)
Cd	0,13	±0,02	0,08	±0,08	0,17	±0,02	0,14	±0,04	0,13	±0,07
	(0,11	– 0,16)	(0,00	– 0,17)	(0,14	– 0,53)	(0,11	– 0,23)	(0,01	– 0,20)
Co	0,84	±0,04	0,65	±0,72	1,12	±0,1	0,91	±0,04	1,1	±0,46
	(0,82	– 0,91)	(0,00	– 1,42)	(1,02	– 3,93)	(0,83	– 0,95)	(0,00	– 1,81)
Cr	0,91	±0,02	1,96	±1,19	1,4	±0,56	0,95	±0,08	0,71	±0,21
	(0,88	– 0,95)	(0,89	– 3,65)	(0,98	– 4,26)	(0,83	– 1,04)	(0,27	– 0,90)
Cu	38,4	±25,8	79,2	±115,8	25,5	±5,25	7,38	±5,34	94	±97,1
	(16,4	– 90,2)	(0,07	– 302,0)	(2,42	– 35,3)	(1,73	– 17,9)	(33,3	– 347,0)
Fe	20,1	±11,4	1498	±970,8	177,1	±97,2	321,8	±342,4	850,6	±848,7
	(5,63	– 35,0)	(323,4	– 2906,1)	(105,4	– 365,9)	(40,1	– 950,0)	(123,3	– 2661,6)
Mn	0,95	±0,24	6,59	±5,32	2,61	±0,56	4	±1,91	5,11	±4,71
	(0,51	– 1,27)	(0,80	– 12,2)	(2,05	– 4,21)	(0,58	– 6,86)	(0,54	– 17,4)
Ni	0,05	±0	0,82	±0,87	2,07	±1,2	0,23	±0,16	3,56	±2,1
	(0,05	– 0,05)	(0,04	– 1,83)	(0,75	– 13,1)	(0,05	– 0,05)	(0,13	– 7,40)
Pb	0,71	±0,1	1,14	±1,25	0,8	±0,09	0,93	±0,27	1,08	±0,57
	(0,64	– 0,93)	(0,00	– 2,51)	(0,69	– 2,82)	(0,68	– 1,54)	(0,33	– 2,44)
V	0,82	±0,02	2,04	±1,21	0,97	±0,06	0,91	±0,13	1,17	±0,42
	(0,79	– 0,84)	(0,82	– 3,61)	(0,91	– 3,72)	(0,75	– 1,11)	(0,77	– 1,96)
Zn	414,1	±173,9	51,1	±56,3	101,5	±46,8	10,3	±6,0	192,9	±75,2
	(71,2	– 569,9)	(0,26	– 131,0)	(25,8	– 193,9)	(4,6	– 24,6)	(97,8	– 304,0)

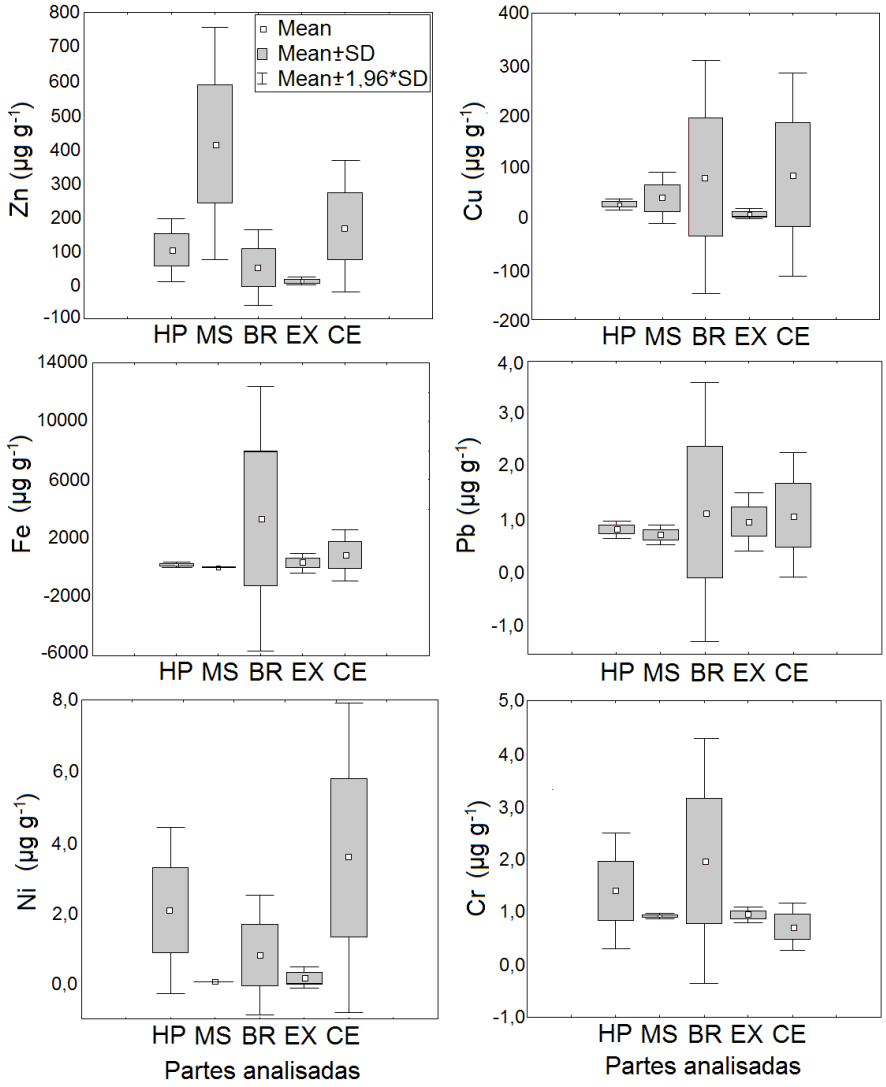


Figura 3. Concentrações (em µg.g^{-1} de peso seco) de Zn, Cu, Fe, Ni e Cr em diferentes partes do caranguejo *U. cordatus*.Animais do leste da baía de Guanabara, manguezal do Porto do Rosa (RJ) em Abril de 2011.

HP = hepatopâncreas, MS = músculos, BR = brânquias, EX = parte do exoesqueleto, CE = conteúdo estomacal.

Tabela 3. Valores do *one-way* Anova realizado com a concentração de metais-traço (μg g^{-1} em peso seco) em diferentes partes do caranguejo *U. cordatus*. Animais do leste da baía de Guanabara, manguezal do Porto do Rosa (RJ) em Março de 2011.

Metais	F	p	Metais	F	p
Al	1,339	0,276	Fe	3,457	0,018
Ba	84,71	0	Mn	2,107	0,102
Cd	4,117	0,008	Ni	12,05	0
Co	1,832	0,146	Pb	0,646	0,634
Cr	0,555	0,697	V	1,015	0,414
Cu	1,987	0,119	Zn	21,87	0

DISCUSSÃO

No presente estudo foram analisados animais tanto acima quanto abaixo do tamanho mínimo de captura comercial autorizado pelas autoridades brasileiras, equivalente a 6,0 cm (IBAMA, 2003). De acordo com as larguras da carapaça destes animais (4,4 > 6,6 cm) e com estimativas de crescimento (Pinheiro *et al.*, 2005) os animais analisados teriam idades entre três e seis anos. Considera-se que a espécie *U. cordatus* tenha crescimento lento, o que reforça a necessidade da existência de uma legislação sobre sua captura comercial (Pinheiro *et al.*, 2005; Nordhaus *et al.*, 2006). Além disso, sua longevidade reforça sua importância como agente bioturbador (Castilho-Westphal *et al.*, 2008).

O conteúdo estomacal observado no presente estudo esteve de acordo com o esperado, com predominância de detritos vegetais e pequenas quantidades de sedimentos e pequenos invertebrados (Nordhaus e Wolff, 2007). Usualmente os detritos são derivados de folhas de *Rhizophora mangle, Avicennia schaueriana* ou de *L. racemosa,* que são consideradas respectivamente os itens mais comuns na dieta de *U. cordatus*. Os caranguejos desta espécie coletam as folhas ao redor das tocas, têm preferência por folhas em decomposição (amarelas e marrons) e as ingerem enquanto abrigados.

Nos caranguejos do presente estudo foram observadas variações das concentrações dos metais-traço entre indivíduos e entre os itens corporais analisados, sendo alguns valores mais elevados. Em crustáceos, as concentrações de metais-traço variam muito entre as espécies, as populações e de acordo com os próprios metais (Rainbow, 2007). As principais vias de contaminação dos caranguejos por metais potencialmente tóxicos são o transporte através do tegumento, absorção pelas das brânquias e pela parede do intestino (Ahearn *et al.*, 1999).

Para evitar os efeitos negativos dos metais a maioria dos invertebrados (incluindo caranguejos) possui vias de desintoxicação celular, capazes de reduzir as concentrações destes poluentes no organismo. Estas vias incluem: 1. Controle fisiológico, que equilibra taxas de excreção com taxas de absorção de metais, 2. Mecanismos intracelulares de sequestro de metais, especialmente através da ligação com proteínas de baixo peso molecular (metalotioneínas) que são posteriormente eliminadas através da endomembrana lisossomal, e 3. Sequestro intracelular através de grânulos sólidos de P ou enxofre capazes de reter determinados metais, com subsequentemente eliminação por exocitose (Ahearn *et al.*, 2004). A ação destes diferentes mecanismos de detoxificação pode resultar nas diferenças de concentração entre diferentes espécies, indivíduos e órgãos e tecidos dos caranguejos.

Neste estudo, o Zn esteve mais concentrado nos músculos. Tal fato não é tão comum, mas é parcialmente explicado pelo papel essencial deste metal na da formação de proteínas e enzimas (Ahearn *et al.*, 2004). Maiores concentrações deste metal nos músculos também foram observadas por Reed *et al.* (2010) em caranguejos *Menippe mercenaria,* uma espécie costeira. De acordo com Côrrea Júnior *et al.* (2000) as concentrações de Zn são maiores no hepatopâncreas de *U. cordatus*, pois este órgão é capaz de reter este metal em grânulos amorfos de fosfato. Segundo estes mesmos autores, exemplares de *U. cordatus* de áreas contaminadas do Rio de Janeiro apresentam níveis mais elevados de Zn, inclusive superiores ao requerido pela espécie. Bordon e colaboradores (2012) também observaram maiores concentrações de Zn no hepatopâncreas de siris *Callinectes danae* da região estuarina de Santos (São Paulo, Brasil).

O Cu, outro metal essencial, tem papel semelhante ao do Zn e, além disso, participa da formação da hemocianina (pigmento sanguíneo; Rainbow, 2007). No presente estudo esteve mais concentrado nas brânquias do que no hepatopâncreas, e também apresentou concentrações mais elevadas no conteúdo estomacal. Sá *et al.* (2008) observaram maiores concentrações deste metal nas brânquias de caranguejos grapsídeos semi-terrestres com dietas ricas em cobre. Esses mesmos autores sugeriram que o hepatopâncreas é mais eficiente do que as brânquias na eliminação do Cu. Além disso, as brânquias são um órgão ricamente vascularizado e contém muita hemocianina.

Caranguejos *U. cordatus* expostos a concentrações agudas de Cr e Mn na água, têm maior concentração destes metais nas brânquias, seguido do hepatopâncreas e dos músculos, respectivamente (Côrrea Júnior *et al.*, 2005). Esta relação de concentração também foi observada no presente estudo. O Cr é um metal não essencial e, assim como alguns outros metais-traço, não induz a formação de metalotioneínas, tornando seus mecanismos de detoxificação ineficientes (Pinheiro *et al.*, 2012). Por bloquear os canais de Ca o Mn pode ocasionar deficiências na contração muscular, assim como observado em lagostas (Holmes *et al.* 1999).

Outros metais com maiores concentrações nas brânquias foram o Fe, considerado essencial e os metais não essenciais Pb e V. Tal fato pode estar relacionado com o papel das brânquias no transporte ativo transepitelial de íons e na osmorregulação (Freire *et al.*, 2008).

No presente estudo os metais não essenciais Al e Ba estiveram mais concentrados no exoesqueleto. Tal fato pode estar relacionado à afinidade química entre alguns metais e os elementos componentes do exoesqueleto. Como exemplo, em condições naturais o Ba pode se precipitar como carbonato e é possível que esta seja a razão de sua maior concentração. Outra possiblidade em relação à presença de metais no exoesqueleto é o uso do processo da ecdise como mecanismo de eliminação de metais. No processo da ecdise, partes do exoesqueleto antigo (exúvia) são descartadas no meio e um novo é produzido. De fato, Bergey e Weis (2007) detectaram maiores concentrações de alguns metais em exúvias do caranguejo chama-marés *Uca pugnax*, uma espécie com hábitos semelhantes aos de *U. cordatus*. Ainda são poucos os estudos sobre a relação entre a ecdise e a eliminação ou absorção de metais, mas sabe-se que o exoesqueleto aparece como uma pré-adaptação na regulação de contaminação, dada a baixa permeabilidade da cutícula (Rainbow, 1985).

Organismos tais como *U. cordatus*, com hábito escavador e que se alimentam de detritos, estão expostos de forma significativa à contaminação por metais-traço provenientes do ambiente (Pinheiro *et al.*, 2012). Wang (2002), em seu estudo sobre dinâmica de metais-traço em cadeias alimentares marinhas, afirma que a absorção destes através da dieta é a principal via de contaminação em diversos invertebrados aquáticos. Harris e Santos (2000) afirmaram que caranguejos *U. cordatus* de áreas poluídas apresentaram maiores concentrações de Zn, Cd e Cu quando comparados com animais de áreas não-poluídas. Outros estudos também apontam correlação entre a contaminação do meio e aquela observada em caranguejos construtores de galerias (Corrêa Júnior *et al.*, 2005; Nudi *et al.*, 2007; Souza *et al.*, 2008).

Os resultados obtidos no presente estudo puderam ser comparados aos de outros autores em análises com caranguejos *U. cordatus* de outras regiões (**Tabela 4**). De fato, a concentração de metais-traço nos órgãos e partes dos caranguejos do Leste da baía de Guanabara foi semelhante àquela observada em sedimentos superficiais de regiões vizinhas (citadas previamente na **Tabela 1**; Machado *et al.*, 2002; Farias *et al.*, 2007).

Como visto, tanto detritos vegetais quanto sedimentos foram encontrados no conteúdo estomacal de *U. cordatus.* Nos sedimentos da região de São Gonçalo, mais próxima da área de estudo, as concentrações de Zn nos sedimentos são cerca de 25 vezes superiores (610 $\mu g.g^{-1}$) ao observado em folhas do mangue *Laguncularia racemosa* (23,3 $\mu g.g^{-1}$; Machado *et al.*, 2002). Baixas concentrações de metais em folhas verdes de mangue são comuns mesmo em áreas contaminadas, dado aos mecanismos empregados por estas plantas para evitar a absorção excessiva de sais e outros elementos. No entanto pouco se sabe sobre as concentrações de metais em folhas senescentes, que

compõem a maior parte da dieta de *U. cordatus*. A alta concentração de Zn no conteúdo estomacal dos caranguejos do presente estudo (máximo de 304 $\mu g.g^{-1}$) sugere que as folhas senescentes e os sedimentos ingeridos são uma importante fonte de contaminação.

Tabela 4. Concentração média de metais-traço ($\mu g.g^{-1}$, peso seco) em caranguejos *Ucides cordatus* do presente estudo e de outras localidades do Brasil, e concentrações máximas recomendadas em alimentos no Brasil (A) e na União Européia (B). RJ: Rio de Janeiro; SP: São Paulo.

	Item analisado	Local	Cd	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn
A	Alimentos	Brasil	1	0,1	30	-	5	2	50
B	Alimentos	Europa	1	-	-	-	-	1,5	-
1	Brânquias	Presente estudo	0,1	2	79,2	6,6	0,8	1,1	51,1
1	Cont. estomacal	Presente estudo	0,1	0,7	94	5,1	3,6	1,1	192,9
1	Exoesqueleto	Presente estudo	0,1	1	7,4	4	0,2	0,9	10,3
1	Hepatopâncreas	Presente estudo	0,2	1,4	25,5	2,6	2,1	0,8	101,5
1	Músculo	Presente estudo	0,1	0,9	38,5	1	0,1	0,7	414,1
2	Hepatopâncreas	B. da Ribeira (RJ)	-	-	-	-	-	-	76
2	Hepatopâncreas	B. de Sepetiba (RJ)	-	-	-	-	-	-	181
2	Hepatopâncreas	B. de Guanabara (RJ)	-	-	-	-	-	-	210
3	Brânquias	Cubatão (SP)	0,1	0,4	22,4	8	-	-	-
3	Hepatopâncreas	Cubatão (SP)	0,2	0,5	6,6	8,9	-	-	-
3	Músculo	Cubatão (SP)	0,1	0,3	5,3	5,1	-	-	-

A. ANVISA 685 (1998) / 55.871 (1965), B. UE 1881 (2006), 1. Presente estudo, 2. Corrêa Júnior *et al*. (2000), 3. Pinheiro *et al.* (2012).

As concentrações de metais em *U. cordatus* do Leste da baía de Guanabara diferiram das observadas em caranguejos de outras localidades do Sudeste brasileiro. A concentração média de Zn no hepatopâncreas dos caranguejos do Porto do Rosa (102 $\mu g.g^{-1}$) foi inferior às observadas em *U. cordatus* de outros manguezais de São Gonçalo (210 $\mu g.g^{-1}$), próximos à área de estudo, e da baía de Sepetiba (181 $\mu g.g^{-1}$), área poluída à oeste da baía. Por outro lado, as concentrações de Cu neste mesmo órgão foram superiores às observadas em caranguejos de manguezais poluídos em Santos (Estado de São Paulo, Brasil; Harris e Santos, 2000). O Cr também apresentou concentrações

acima das observadas em hepatopâncreas de *U. cordatus* de Cubatão, próximo a Santos (Pinheiro *et al.*, 2012). Os metais citados acima, juntamente com o Pb, apresentam níveis preocupantes de contaminação em sedimentos superficiais da baía de Guanabara (Batista Neto *et al.*, 2006), oferecendo risco de contaminação da biota.

O caranguejo *U. cordatus* é um item alimentar bastante consumido em comunidades litorâneas, especialmente no Nordeste e Norte do Brasil (Castilho-Westphal *et al.*, 2008). No Estado do Rio de Janeiro calcula-se entre 40 e 50 toneladas de caranguejos capturadas ao ano (Neto, 2011). Outras estimativas, como a realizada entre os anos de 2001 e 2002, apontaram valores ainda maiores, com comercialização de 99 toneladas de caranguejos extraídos da baia de Guanabara (Jablowski *et al*., 2002). A contaminação por metais-traço potencialmente tóxicos compromete a qualidade destes caranguejos para consumo, sendo essencial conhecer as concentrações de metais em diferentes populações. Assim como observado em regiões do Nordeste brasileiro, além do consumo dos músculos, pessoas do Leste da baía também ingerem o hepatopâncreas e as brânquias, muitas vezes combinados numa mistura com farinha de mandioca, caldo de feijão ou aguardente de cana (cachaça).

No presente estudo os elementos Cr, Cu e Zn estiveram em concentrações acima do recomendado pelas autoridades brasileiras e européias (ANVISA, 1965, 1998; UE, 2006) (**Tabela 4**). O nível de Cr nos caranguejos esteve quase 20 vezes acima do permitido, apesar de não ter sido identificada a sua espécie química. Este metal é mais tóxico na forma hexavalente, mas dependendo da concentração, também pode apresentar toxicidade em outras formas químicas. O Cu apresenta baixa toxidade para humanos, mas pode alterar o sabor dos caranguejos tornando-o desagradável (Clark, 2001). Já o Zn é um elemento traço essencial para todos os organismos e é considerado relativamente atóxico para seres humanos (Plum *et al.*, 2010). Cabe ressaltar que sua concentração foi maior nos músculos, justamente a parte mais consumida e apreciada pelas pessoas. Organismos menores que o homem, tais como lontras, gambás, mão-peladas e diversas aves que habitam ou visitam os manguezais, apresentam maior frequência de consumo dos caranguejos e também estão expostos à contaminação. Apesar disso, não existem estudos de contaminação destes animais na região.

CONCLUSÕES

Analisou-se as concentrações de 12 metais-traços em diferentes partes do caranguejo *Ucides cordatus,* sendo as concentrações de Ba, Cd, Fe, Ni e Zn significantemente diferentes entre as partes analisadas. As maiores concentrações foram observadas nas brânquias, à exceção do Zn, mais concentrado nos músculos. Este metal, juntamente com Cr e Cu, apresentou níveis acima do permitido pelas autoridades brasileiras e européias para consumo humano.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos a todos que contribuíram para a obtenção dos animais e dos dados do presente estudo, especialmente R. Keim e M. Dias. Agradecemos ainda ao Prof. M. Gonçalves pela identificação das pegadas de mamíferos e a A. Bento e J. Felix pelo suporte nas atividades de campo. Este trabalho contou com o apoio do INCT--TMCOcean <*www.institutomilenioestuarios.com.br*>.

REFERÊNCIAS

Ahearn, G.A., Duerr, J.M., Zhuang, Z., Brown, R.J., Aslamkhan, A. e Killebrew, D.A. 1999. Ion Transport Processes of Crustacean Epithelial Cells. *Physiol. Biochem. Zool.*, 72 (1): 1-18.

Ahearn, G.A., Mandal, P.K. e Mandal, A. 2004. Mechanisms of heavy-metal sequestration and detoxification in crustaceans: a review. *J. Comp. Physiol. B.*, 174: 439-452.

Amador, E.S. 1997. *Baía de Guanabara e Ecossistemas Periféricos: Homem e Natureza.* Rio de Janeiro, Ed. Reproarte, 539 pp.

Anvisa. 1998. *Portaria n° 685/98. Regulamento Técnico: Princípios Gerais para o Estabelecimento de Níveis Máximos de Contaminantes Químicos em Alimentos e seu Anexo: Limites máximos de tolerância para contaminantes inorgânicos.* Disponível em: <*www.anvisa.gov.br/legis/portarias/685_98.htm*>. Acesso em: 10/10/2012.

Baptista Neto, J.A., Gingele, F.X., Leipe, T. e Brehme, I. 2006 . Spatial distribution of heavy metals in surficial sediments from Guanabara Bay: Rio de Janeiro, Brazil. *Environ. Geol.*, 49: 1051-1063.

Bergey, L.L. e Weis, J.S. 2007. Molting as a mechanism of depuration of metals in the fiddler crab, *Uca pugnax*. *Mar. Environ. Res.*, 64: 556-562.

Bordon, I.C.A.C., Sarkis, J.E.S., Tomás, A.R.G., Souza, M.R., Scalco, A., Lima, M. e Hortellani, M.A. 2012. A preliminary assessment of metal bioaccumulation in the blue crab, *Callinectes danae* S., from the Sao Vicente Channel, Sao Paulo State, Brazil. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 88: 577-581.

Borges, A.C., Dias, J.C., Machado, W. Patchineelam, S.R. e Sella, S.M. 2007. Distribuição espacial de ferro, cobre e chumbo em sedimentos de manguezal em um gradiente de degradação na Baía de Guanabara (Estado do Rio de Janeiro). *Quím. Nova*, 30: 66-69.

Castilho-Westphal, G.G., Ostrensky, A., Pie, M.R. Y Boeger, W.A. 2008. Estado da arte das pesquisas com o caranguejo-uçá, *Ucides cordatus. Arch. Vet. Sci.*, 13(2): 151-166.

Christofoletti, R.A. 2005. *Ecologia trófica do caranguejo uçá, Ucides cordatus (Linnaeus, 1763) (Crustacea, Ocypodidae) e o fluxo de nutrientes em bosques de mangue, na região de Iguape (SP).* Tese (Doutorado) - Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, Jaboticabal-SP, 139 pp.

Clark, R.B. 2001. *Marine Pollution.* Fifth Edition, Ed. Oxford, 248 pp.

Corrêa Júnior, J.D., Allodi, S., Amado-Filho, G.M. e Farina, M. 2000. Zinc accumulation in phosphate granules of *Ucides cordatus* hepatopâncreas. *Braz. J. Med. Biol. Res*, 33: 217-221.

Corrêa Júnior, J.D., Silva, M.R., Silva, A.C.B., Lima, S.M.A., Malm, O. e Allodia, S. 2005. Tissue distribution, subcellular localization and endocrine disruption patterns induced by Cr and Mn in the crab *Ucides cordatus*. *Aquat. toxicol.*, 73(2): 139-154.

EPA. 1993. *Guidance for Assessing Chemical Contaminant Data for Use in Fish Advisories.* Vol. I. Fish Sampling and Analysis. EPA 823-R-93-002, U.S. Washington, D.C. *In:* Heinen, J. M. *Water Quality Criteria, Uptake, Bioaccumulation, and Public Health Considerations for Chemicals of Possible Concern in West Virginia Mine Waters Used for Culture of Rainbow Trout.* 1995.

Farias, C.O. 2006. *Avaliação da degradação de óleo em sedimentos de manguezal: estudo de caso, Baía de Guanabara, RJ.* Tese (Doutorado), Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, RJ. Depto. de Química, 301 p.

Farias, C.O., Hamacher, C., Wagener, A.L.R., Campos, R.C. e Godoy, J.M. 2007. Trace metal contamination in mangrove sediments, Guanabara Bay, Rio de Janeiro, Brazil. *J. Braz. Chem. Soc.*, 18(6): 1194-1206.

FEEMA. 1990. *Projeto de recuperação gradual da Baía de Guanabara, Vol. 1*. Fundação Estadual de Engenharia do Meio Ambiente, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 203 pp.

Freire, C.A., Onken, H. e McNamara, J.C. 2008. A structure–function analysis of ion transport in crustacean gills and excretory organs. *Comp. Biochem. Physiol. A*, 151: 272-304.

Fróes, L., Bastos, G. e Conde, R. 2009. Baía de Guanabara: Um século de abandono. *Linha Verde*, Ano II, 2: 4-9.

Harris, R.R. e Santos, M.C.F. 2000. Heavy metal contamination and physiological variability in the Brazilian mangrove crabs *Ucides cordatus* and *Callinectes danae* (Crustacea: Decapoda). *Mar. Biol.,* 137: 691-703.

Holmes, J.M., Grans, A.S., Neil, D.M. e Pihl Baden, S.P. 1999. Effects of the metal ions Mn^{2+} and Co^{2+} on muscle contraction in the Norway lobster, *Nephrops norvegicus*. *J. Comp. Physiol*., 169: 402–410.

IBAMA. 2003. *Portaria n° 52*. Diário Oficial da União de 30/09/2003, Brasil.

IBGE. 2010. Cidades@. Disponível em: *<www.ibge.gov.br/cidadesat/topwindow.htm>*. Acesso em: 30/04/2013.

IBGE. 2011. *Estimativas das Populações dos Municípios em 2011.* Disponível em: *<www.ibge.gov.br/home/presidencia/noticias/noticia_impressao.php?id_noticia=1961>*. Acesso em: 13/09/2012.

Jablonski, S., Azevedo, A.F., Moreira, L.H.A. e Silva, O.C.A. (in press). Uma avaliação das capturas do caranguejo uçá (*Ucides cordatus*) nos manguezais da baía de Guanabara, Rio de Janeiro, Brasil. *Rev. Gest. Cost. Int.*

Jablonski, S., Azevedo, A.F., Moreira, L.H.A. e Silva, O.C.A. 2002. *Levantamento de dados da atividade pesqueira na Baía de Guanabara como subsídio para a avaliação de impactos ambientais e a gestão da pesca.* Rio de Janeiro: IBAMA, 40 pp.

Kjerfve, B., Ribeiro, C.A., Dias, G.T.M., Filippo, A. e Quaresma, V.S. 1997. Oceanographic characteristics of an impacted coastal bay: Baía de Guanabara, Rio de Janeiro, Brazil. *Cont. Shelf. Res.,* 17(13): 1609–1643.

Machado, W., Silva-Filho, E.V., Oliveira, R.R. e Lacerda, L.D. 2002. Trace metal retention in mangrove ecosystems in Guanabara bay, SE Brazil. *Mar. Poll. Bull.*, 44: 1277-1280.

Melo, G.A.S. 1996. *Manual de identificação dos Brachyura (Caranguejos e Siris) do litoral brasileiro.* Ed. Plêiade – FAPESP - SP, 604 pp.

Neto, J.D. (org). 2011. *Proposta de Plano Nacional de Gestão para o uso sustentável do Caranguejo-Uçá, do Guaiamum e do Siri-Azul.* Brasília, IBAMA, 156 p.

Nordhaus, I., Wolff, M. e Diele, K. 2006. Litter processing and population food intake of the mangrove crab *Ucides cordatus* in a high intertidal forest in northern Brazil. *Estuar. Coast. Shelf Sci.*, 67: 239-250.

Nordhaus, I. e Wolff, M., 2007. Feeding ecology of the mangrove crab *Ucides cordatus* (Ocypodidae): food choice, food quality and assimilation efficiency. *Mar. Biol.*, 151: 1665-1681.

Nordhaus, I., Diele, K. e Wolff, M. 2009. Activity patterns, feeding and burrowing behaviour of the crab *Ucides cordatus* (Ucididae) in a high intertidal mangrove forest in North Brazil. *J. Exp. Mar. Biol. Ecol.*, 374: 104–112.

Nudi, A.H., Wagener, A.L.R., Francioni, E., Lemos Scofield, A., Sette, C.B e Veiga, A. 2007. Validation of *Ucides cordatus* as a bioindicator of oil contamination and bioavailability in mangroves by evaluating sediment and crab PAH records. *Environ. Int.*, 33: 315-327.

Pinheiro, M.A.A., Fiscarelli, A.G. e Hattori, G.Y. 2005. Growth of the mangrove crab *Ucides cordatus* (Brachyura, Ocypodidae). *J. Crust. Biol.*, 25(2): 293-301.

Pinheiro, M.A.A., Gandara e Silva, P.P., Duarte, L.F.A., Almeida, A.A. e Zanotto, F.P. 2012. Accumulation of six metals in the mangrove crab *Ucides cordatus* (Crustacea: Ucididae) and its food source, the red mangrove *Rhizophora mangle* (Angiosperma: Rhizophoraceae). *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, 81: 114-121.

Pinheiro, M.A.A. e Rodrigues, A.M.T. 2011. Crustáceos sobre-explotados e o Plano Nacional de Gestão dos caranguejos uçá (*Ucides cordatus*), guaiamú (*Cardisoma guanhumi*) e do siri-azul (*Callinectes sapidus*): uma estratégia para evitar que passem ao "status" de ameaçados de extinção. *Rev. CEPSUL - Biodiversidade e Conservação Marinha*, 2(1): 50-57.

Plum, L.M., Rink, L. e Haase, H. 2010. The Essential Toxin: Impact of Zinc on Human Health. *Int. J. Environ. Res. Public Health*, 7: 1342-1365.

Rainbow, P.S. 1985. Accumulation of Zn, Cn and Cd by crabs and barnacles. *Estuar. Coast Shelf Sci.*, 21: 669–686.

Rainbow, P.S. 2007. Trace metal bioaccumulation: Models, metabolic availability and toxicity. *Environ. Int.*, 33: 576-582.

Reed, L.A., Pennington, P.L. e Wirth, E. 2010. A survey of trace element distribution in tissues of stone crabs (*Menippe mercenaria*) from South Carolina Coastal Waters. *Mar. Poll. Bull.*, 60: 2297-2302.

Sá, M.G., Valenti, W.C. e Zanotto, F.P. 2008. Dietary copper absorption and excretion in three semi-terrestrial grapsoid crabs with different levels of terrestrial adaptations. *J. Comp. Biochem. Physiol. C*, 148: 112-116.

Souza, A.S., Torres, J.P.M., Meire, R.O., Neves, R.C., Couri, M.S. e Serejo, C.S. 2008. Organochlorine pesticides (OCs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) in sediments and crabs (*Chasmagnathus granulata*, Dana, 1851) from mangroves of Guanabara Bay, Rio de Janeiro State, Brazil. *Chemosphere*, 73: S186-S192.

Wang, W.X. 2002. Interactions of trace metals and different marine food chains. *Mar. Ecol. Prog. Ser.,* 243: 295-309.

Young, P.S. 1998. *Catalogue of Crustacea of Brazil.* Série Livros 6, Ed. Museu Nacional, Rio de Janeiro -RJ, 717 pp.

ESTIMACIÓN DE LA PRODUCTIVIDAD PRIMARIA DEL FITOPLANCTON EN LA ZONA INTERNA DEL ESTUARIO DE BAHÍA BLANCA (ARGENTINA)

Eleonora M. Fernández[1,3], John E. Garzón C.[1,2], Ana María Martínez[1,2], Carla V. Spetter[2,3], Rubén H. Freije[1,2] y Jorge Marcovecchio[3].

[1] Química Ambiental. Dpto de Química. Av. Alem 1253. UNS. Bahía Blanca.

E-mail: <eleonoraf@iado-conicet.gob.ar>

[2] Instituto de Química del Sur (INQUISUR-CONICET). Av. Alem 1253. Bahía Blanca.

[3] Instituto Argentino de Oceanografía (IADO-CONICET).Florida 8000 (Camino La Carrindanga Km 7). Bahía Blanca.

Resumen: El estuario de Bahía Blanca (Argentina) ha sido química y biológicamente ampliamente estudiado desde hace más de 40 años; sin embargo, los datos disponibles de Producción Primaria (PP) datan de los años '80. Históricamente la concentración de Clorofila-a (Cla) tiene una variación estacional muy marcada (con valores máximos durante el florecimiento fitoplanctónico de invierno) que es el evento anual más importante particularmente en la zona interna del estuario. El objetivo de este trabajo es estimar la Productividad Primaria del fitoplancton empleando el protocolo propuesto por Moigis y Gocke (2003). Se presentan los datos obtenidos entre Agosto de 2010 y Septiembre de 2011. El máximo valor de PP se estimó el 8 de Julio de 2011 en 1260 mg $C.m^{-3}.d^{-1}$. Durante este evento se registraron la máxima concentración de Clorofila-a (48,26 $mg.m^{-3}$) y la máxima profundidad de la zona fótica. Además, se calculó la tasa de crecimiento neta anual como la diferencia entre la tasa de crecimiento del fitoplancton y la tasa de pastoreo del zooplancton (la cual fue de 0,08 d^{-1}).

Palabras clave: Florecimiento fitoplanctónico; pastoreo; estuario; Producción Primaria; Método de las diluciones.

Phytoplankton primary productivity assessment within the inner zone of Bahía Blanca estuary (Argentina)

Abstract: *The Bahía Blanca Estuary (Argentina) has been chemically and biologically, widely studied for over forty years, however, Primary Production (PP) available data comes from the late '80s. Historically, the concentration of chlorophyll-a (Cla) has a marked seasonal variation with maximum values during the phytoplankton winter bloom, which is the most important annual event particularly in the inner zone of the estuary. The aim of this study is to estimate the primary productivity using the protocol proposed by Moigis and Gocke (2003). Data obtained between August*

2010 and September 2011 is presented. The maximum value of PP was estimated on July 8, 2011 in 1260 mg C.m^{-3}.d^{-1}. During this event high concentration of chlorophyll-a (48.26 mg.m^{-3}) and photic zone maximum depth were recorded. In addition, net annual growth rate as the difference between the growth rate of phytoplankton and zooplankton grazing rate was calculated, with a value of 0.08 d^{-1}.

Key words: phytoplankton bloom, grazing, estuary, primary production, dilution methods.

INTRODUCCIÓN

La Producción Primaria (PP) de los ambientes acuáticos es atribuida principalmente a los organismos autótrofos que conforman el fitoplancton, constituyendo un eslabón fundamental en los ecosistemas marinos, siendo el punto de partida de circulación de carbono y nutrientes de la cadena trófica.

La Producción Primaria Neta (PPN) marina se estima entre 40 y 70 Pg C.año^{-1} de los 111-117 Pg C.año^{-1} asimilados por el Planeta; la mayoría proviene de la fotosíntesis oxigénica (Falkowski y Raven, 2007). La contribución combinada de otros autótrofos como quimiolitótrofos y fotolitótrofos anoxigénicos se estima en 0,40 Pg C.año^{-1}, representando entre un 0,5-1 % del total atribuible a los fotolitótrofos oxigénicos (Raven, 2009).

Los ecosistemas estuarinos se encuentran entre los más productivos del mundo y la PP en ellos ha sido extensamente relacionada con la limitación de luz en la columna de agua (Joint y Pomroy, 1981; Cloern, 1987; Cole y Cloern, 1987) y la disponibilidad de nutrientes (Heip *et al*., 1995) como control vía *bottom-up*, siendo la presión de pastoreo o (*grazing*) ejercida por el zooplancton un regulador de la PP vía *top-down*. Se considera que la fracción del microzooplancton (20-200 µm hetero o mixotrófico) ejerce la mayor presión de pastoreo, tanto en ambientes oligotróficos como eutróficos (Sherr y Sherr, 1992; Odate y Imai, 2003; Bottjer y Morales, 2005), probablemente debido a una tasa de duplicación comparable con la del fitoplancton (Frost, 1993). Entre los ambientes estuariales existen importantes diferencias que incluyen amplios rangos en las variaciones estacionales e interanuales dentro de un mismo estuario debido a la multiplicidad de factores que condicionan la PP.

El método más empleado para la determinación de PP es el del ^{14}C, siendo introducido por Steeman Nielsen (1952); sin embargo, la aplicación de esta metodología requiere autorización para manipular radioisótopos y equipamiento analítico sofisticado, lo que hace que no todos los laboratorios puedan emplearlo rutinariamente.

Una alternativa es la metodología sugerida por Moigis y Gocke (2003), quienes proponen un protocolo para estimar la PP del fitoplancton basado en el método de las diluciones (Landry y Hasset, 1982). Ésta permite

obtener simultáneamente la PP y las tasas de crecimiento del fitoplancton y de pastoreo ejercida por el microzooplancton en ambientes costeros con poca infraestructura y mínimo instrumental. El método de las diluciones consiste en incubar *in situ* (o *in situ* simulado) diluciones de agua de mar natural con agua de mar filtrada durante 24 h y cuantificar la diferencia de clorofila-a (Cla) durante ese periodo, suponiendo las siguientes premisas: (1) La velocidad de crecimiento exponencial del fitoplancton no se altera por la dilución de la muestra; el crecimiento del fitoplancton no depende de la densidad; (2) La tasa de aumento de la población es limitada por el pastoreo; la probabilidad de ser consumido depende de la velocidad de encuentro presa-predador y supone una relación lineal entre la velocidad de pastoreo y la concentración de fitoplancton; (3) Siendo el pastoreo proporcional a la fracción de muestra se considera que en la dilución al 5 % no hay pastoreo por parte del microzooplancton; y (4) El crecimiento del fitoplancton no está limitado por los nutrientes disponibles.

El cálculo se realiza mediante la siguiente ecuación:

$$PP = K_{(in\ situ)} (K_{(in\ situ)} - g_{(in\ situ)})^{-1} B_o \{e^{[K(in\ situ) - g\ (in\ situ)\ t]} - 1\}$$

donde PP es la Producción Primaria (mg $C.m^{-3}.d^{-1}$), $K_{(in\ situ)}$ es la tasa de crecimiento específico del fitoplancton *in situ* (d^{-1}); $g_{(in\ situ)}$ es la tasa de *grazing* específico del zooplancton *in situ*; B_0 es la biomasa inicial de fitoplancton (mg $C.m^{-3}$) y t es el tiempo (d).

El estuario de Bahía Blanca (38° 42´-39° 25´ S, 61° 50´-62° 22´ O) ubicado al Sur de la provincia de Buenos Aires (Argentina) es un estuario mesomareal de planicie costera. Posee una superficie de 2300 km^2 y ocupa una amplia zona costera donde se encuentran ubicadas las localidades de Bahía Blanca, Gral. Cerri, Ing. White y Punta Alta.

Su comportamiento hidrológico sigue una variación de tipo estacional, funcionando como un estuario negativo en invierno e hipersalino y verticalmente homogéneo en veranos con escasas precipitaciones (Freije y Marcovecchio, 2004). Recibe los aportes del arroyo Napostá Grande (área de drenaje 1240 km^2) y del río Sauce Chico (área de drenaje 1600 km^2) que ingresan en la zona media e interna del estuario con un caudal promedio anual de 0.5 - 0.9 $m^3.s^{-1}$ y 1.5 - 1.9 $m^3.s^{-1}$ respectivamente, ambos fuertemente influenciados por las precipitaciones. Está sometido a una fuerte presión antrópica y ha sido definido como naturalmente eutrófico (Freije y Marcovecchio, 2004).

Las modificaciones en la fenología y composición de las floraciones fitoplanctónicas en el estuario de Bahía Blanca han sido relacionados con el calentamiento global (Guinder *et al*, 2010; 2012). Aunque la composición, dinámica y estructura de la cadena trófica se ha modificado el fitoplancton mantiene su ciclo anual caracterizado por un importante florecimiento en invierno y un pico de menor magnitud en los meses de verano. También

se han documentado cambios en el patrón estacional de los ciliados (Pettigrosso y Barría de Cao, 2004) y los cambios en el mesozooplanton han sido atribuidos fundamentalmente a la introducción y asentamiento de dos especies exóticas: *Eurytemora americana* y *Balanus glandula* (Hoffmeyer, 2004; Hoffmeyer *et al.*, 2009).

Aunque el ambiente se reconoce como altamente productivo los datos de PP publicados datan de los años 80, estimados mediante la cuantificación del Oxígeno Disuelto en incubaciones en botellas claras y oscuras en la zona interna del Estuario (Freije *et al.*, 1980; Zavatti *et al.*, 1983; Freije y Gayoso 1988). La diversidad específica de la comunidad fitoplanctónica de la zona interna es menor comparada con la zona más externa y es dominada por diatomeas, de las cuales se han identificado 46 especies, siendo 20 las dominantes (Gayoso, 1988, 1999; Popovich, 1993, 1997).

El presente trabajo se realizó con el objetivo de estimar la Productividad Primaria en la zona más interna del estuario de Bahía Blanca mediante el método de las diluciones según Moigis y Gocke (2003).

MATERIAL Y MÉTODOS

Descripción del área de estudio

Puerto Cuatreros (38° 45' 3'' S – 62°22'7'' O) es la estación considerada como representativa de la zona interna (**Fig. 1**). Es un área semi cerrada de circulación restringida y con altos tiempos de residencia (Perillo *et al.*, 2001) caracterizada como verticalmente homogénea, con elevada concentración de nutrientes, poco profunda, de elevada turbidez y altamente productiva (Marcovecchio *et al.*, 2008).

El rango de marea es superior a 3.6 m y posee una profundidad promedio en marea alta de 6-7m.

Muestreo

Los muestreos se llevaron a cabo con una frecuencia quincenal desde el 5 de Agosto de 2010 hasta el 6 de Septiembre del 2011. Las muestras de agua subsuperficiales (≈ 0,25 m) fueron tomadas en condiciones de pleamar desde el muelle con una botella tipo Van Dorn. Se filtraron alícuotas de volumen variable empleando filtros *GF/F* (0,7 µm), conservando los mismos en sobres de papel aluminio a -20 °C hasta la cuantificación de la Cla.

La temperatura del agua y del ambiente fueron medidas con termo/conductímetro *Altronix* modelo CT-1. La profundidad del disco *Secchi* (P_{dS}) fue registrada en el momento de recolectar las muestras.

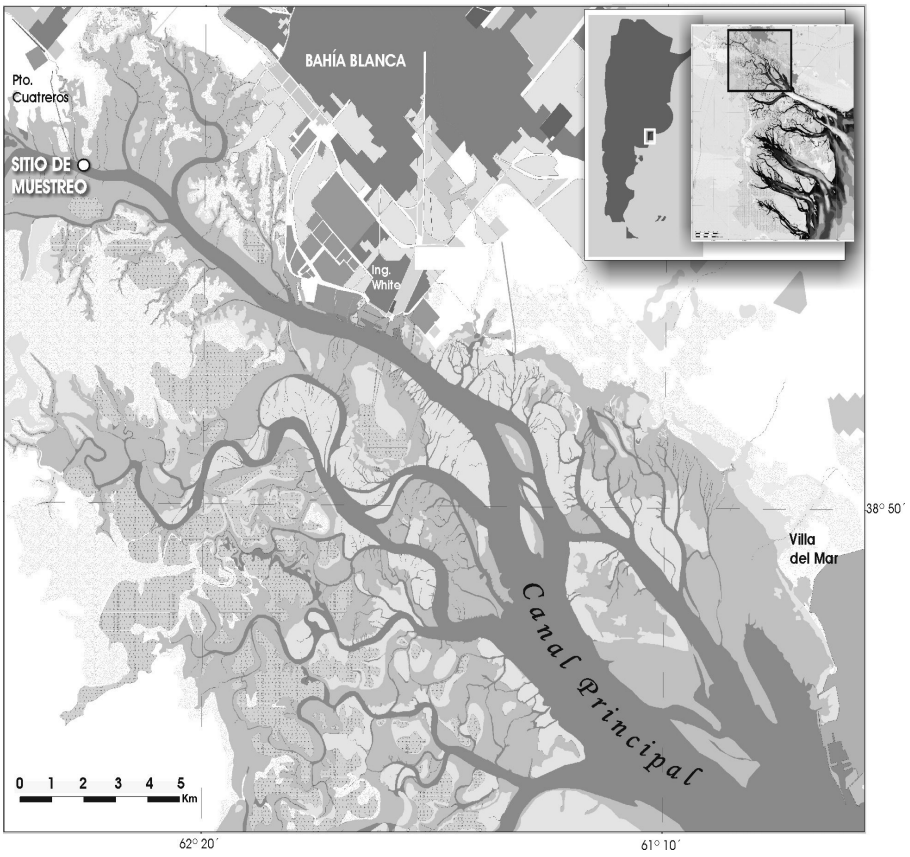


Figura 1. Ubicación del estuario de Bahía Blanca (República Argentina, Prov. de Buenos Aires) y mapa del estuario. (Fuente: Melo W.D, 2009. Estuario de Bahía Blanca. Carta de Difusión Náutica).

Cuantificación de Clorofila-a

La concentración de Clorofila-a fue determinada según Holm-Hansen *et al.* (1965) empleando un espectrofluorómetro Shimadzu RF-5301PC con parámetros de calibración obtenidos con un estándar de Clorofila "a" de *Anacystis nidulans*, siguiendo el protocolo 445.0 *USEPA* (Arar y Collins, 1997).

Los filtros *GF/F* (0.7 µm) conteniendo el material se trataron con 5 mL de Acetona: Agua (9:1) durante un periodo de extracción de 24 h a -20° C.

Los extractos fueron clarificados por filtración evitando su exposición a la luz. Para la corrección por feopigmentos se registraron las intensidades de fluorescencia tras acidificar los extractos con 150 µL de HCl 0.1N.

Procedimiento experimental para estimar $K_{(in\ situ)}$ y $g_{(in\ situ)}$)

Para las experiencias de dilución se emplearon botellas de vidrio (tipo *DBO*) lavadas con HCl 10 % y enjuagadas escrupulosamente con agua ultrapura. El agua de dilución se preparó filtrando agua de mar del mismo sitio a través de filtros de acetato de celulosa de 0.45 µm de tamaño de poro y se prepararon las diluciones en la siguientes proporciones (D): 0.05, 0.10, 0.20, 0.40, 0.80 y 1.0 (que corresponde a la muestra sin diluir) y donde D se define como la *fracción de muestra* en cada dilución. Se incluyeron además duplicados de agua de dilución (D=0).

Para asegurar la misma disponibilidad de nutrientes en todos los niveles de dilución en cada botella se agregaron cantidades iguales y en exceso de macro- y micronutrientes según Moigis y Gocke (2003), empleándose soluciones de NaH_2PO_4 0,013M, Na_2SiO_3 0,16M, NH_4Cl 0,09M y 0,09M $NaNO_3$, y una solución de micronutrientes cuya composición es la del medio f/2 de Guillard con el fin de mantener la velocidad de crecimiento de las algas sin limitación de nutrientes durante todo el período de incubación.

Las botellas de vidrio de 300 ±0,5 mL de capacidad fueron incubadas *in situ* por duplicado *(*con y sin agregado de nutrientes) a una profundidad subsuperficial, dispuestas en soportes amarrados a una embarcación para compensar el nivel de marea. Pasado el período de incubación (24 h) se pasaron a través de filtros *GF/F* (0,7 µm) volúmenes variables de muestra y se almacenaron a –20 °C hasta su posterior análisis.

Para cada botella de dilución se calculó la tasa de crecimiento aparente ($\mu_{(D)}$) como ($\mu_{(D)}$) = $1/t\ ln\ (Cla_{(t,D)}/\ Cla_{(o,D)})$ a partir de las estimaciones experimentales de las concentraciones de Cla para cada dilución tras el periodo de incubación ($Cla_{(t,D)}$) y la concentración inicial en cada una ($Cla_{(o,D)}$) calculada como la inicial, *Cla(o),* multiplicada por la fracción de muestra *D*.

Los coeficientes $K_{(in\ situ)}$ y $g_{(in\ situ)}$ fueron estimados de acuerdo al comportamiento observado al graficar $\mu_{(D)}$ en función de la fracción de agua sin filtrar según Moigis y Gocke (2003). La significación de las rectas fue probada mediante un *test* F y un nivel de significancia de 0,05.

Estimación de la Biomasa inicial (B_0)

La biomasa inicial del fitoplancton *(B_0)* fue estimada empleando un factor de conversión C:Cla para cada muestreo calculado a partir de información existente. Se obtuvo la relación entre los valores de biomasa (expresada en $\mu gC.L^{-1}$, estimada a partir del biovolumen y la abundancia celular del fitoplancton, y las concentraciones de Cla para cada mes de los últimos 3 años para el sitio de estudio (IADO, 2008, 2009, 2010; Guinder, 2011), empleándose los promedios mensuales como factor de conversión.

RESULTADOS

Los datos recolectados *in situ,* concentración promedio de Cla y los parámetros estimados a partir de las experiencias de dilución se presentan en la **Tabla 1**.

En el área de estudio se observó una estrecha correspondencia entre la temperatura del agua y la del ambiente. Los mínimos valores de temperatura del agua superficial fueron registrados en invierno (6,4 - 6,5 °C) y el máximo en el mes de Marzo con un valor de 23 °C correspondiente al verano, siguiendo un comportamiento típico de aguas someras con registros muy cercanos a la temperatura del aire.

Tabla 1. Datos recolectados en el momento del muestreo: Temperatura del aire (T aire: °C), temperatura subsuperficial del agua (T agua: °C), profundidad del disco Secchi (P_{ds}: m), concentración promedio de Clorofila (Cla: mg.m^{-3}), tasa de pastoreo ($g_{(in situ)}$: d^{-1}), tasa de crecimiento del fitoplancton ($k_{(in situ)}$: d^{-1}).

Fecha	**T aire** (°C)	**T agua** (°C)	$\mathbf{P_{dS}}$ (m)	**Cla** (mg m^{-3})	$\mathbf{g}_{(in situ)}$ (d^{-1})	$\mathbf{k}_{(in situ)}$ (d^{-1})
05/08/2010	7,8	6,4	0,55	18	1,26	1,04
25/08/2010	12,3	10,4	0,4	9,39	0,5	0,35
09/09/2010	18,6	13,1	0,35	0,57	0,89	1,08
28/10/2010	15,7	19,1	0,4	10,9	0,81	1,1
11/11/2010	20,4	17,3	0,35	4,85	0,72	1,12
25/11/2010	21,1	21,8	0,35	4,08	0,48	1,23
13/12/2010	24,4	20,7	0,4	7,32	0,76	1,24
28/02/2011	25,4	20,4	0,35	8,52	1,17	1,24
14/03/2011	18,4	22,9	0,2	7,69	1,15	1,25
28/03/2011	17	15,7	0,2	5,32	0,99	0,54
14/04/2011	12,4	16	0,1	1,33	0,36	0,46
12/05/2011	15,5	13,4	0,5	1,03	0,86	0,34
26/05/2011	12,4	12,7	0,53	1,03	0,79	0,31
23/06/2011	13,4	9,6	0,8	12,36	0,26	1,36
08/07/2011	13,2	6,5	0,75	48,26	1,58	1,45
21/07/2011	16,2	8,7	0,7	22,76	1,56	1,67
08/08/2011	16,5	10,2	0,85	10,4	1,02	0,92
06/09/2011	16,3	11,9	0,5	10,42	1	0,9

La concentración de Cla varió en un amplio rango (0,57 - 48,26 mg.m^{-3}), con mínimas concentraciones registradas en Septiembre (0,57 ± 0,10 mg.m^{-3}) y en Abril-Mayo (1,1 ± 0,2 mg.m^{-3}). Las concentraciones en primavera-verano se mantuvieron en el rango de 4,08-10,9 mg.m^{-3}, y el valor máximo de 48,26 ± 0,20 mg.m^{-3} fue registrado en invierno (***Figura 2***).

El coeficiente de atenuación de la radiación (*K*) se calculó con la ecuación de Holmes (1970): $K = 1{,}44/P_{dS}$, y la zona eufótica (Z_{eu}) fue estimada como: $Z_{eu} = 4{,}61/K$, definida como la profundidad a la cual la irradiancia equivale al 1 % de la radiación incidente en superficie.

La transparencia del agua resultó extremadamente baja en Abril del 2011, con una P_{dS} de 0,10 m. La máxima P_{dS} fue de 0,80 m, aumentando la zona fótica en el invierno a 2,72 m de los 7 m promedio considerados como zona de mezcla (**Fig. 2**).

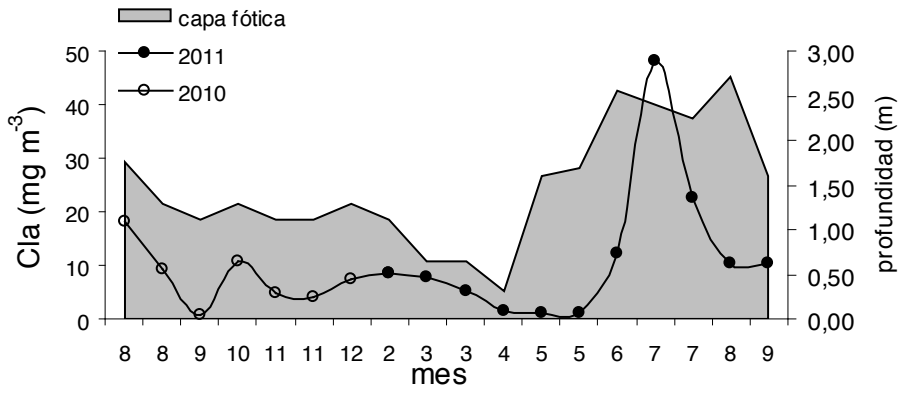


Figura 2. Concentraciones promedio de Cla (mg.m^{-3}) en agua superficial de Puerto Cuatreros desde Agosto de 2010 a Septiembre de 2011 y profundidad de la capa fótica estimada a partir de la profundidad del disco Secchi.

Para estimar la biomasa inicial, se tomaron factores de conversión de carbono a clorofila (C:Cla) variables (dentro de un rango de valores bajos) lo cual es atribuido a fitoplancton adaptado a crecer en condiciones de baja radiación disponible en la columna de agua durante la mayor parte del año (**Fig. 3**).

En las tasas de crecimiento del fitoplancton k (d^{-1}) han podido diferenciarse valores mínimos de 0,40 ±0,10 d^{-1} que se presentaron en otoño, valores medios de 1,11 ±0,13 d^{-1} desde Septiembre hasta principios de Marzo (primavera-verano), y valores máximos de 1,49 ±0,16 d^{-1} durante el florecimiento de invierno (**Fig. 4a**).

Las tasas de pastoreo del zooplancton, g (d^{-1}), son variables y presentan alternancias entre un mínimo estimado en 0,26 (d^{-1}) al inicio del florecimiento (23/06/2011), y máximos de 1,56-1,58 (d^{-1}) durante el mismo (**Fig. 4a**). Las

variaciones en las tasas de cambio poblacional ($\mu_{(D)}$ = k-g) indican que se lleva a cabo un proceso continuo y variable en la zona de estudio, presentando valores máximos negativos en Marzo y Mayo (cuando predomina el pastoreo) mientras que en primavera-verano se mantiene una biomasa remanente al igual que en mes de Junio (cuando la acumulación es máxima y positiva; **Fig. 4b**).

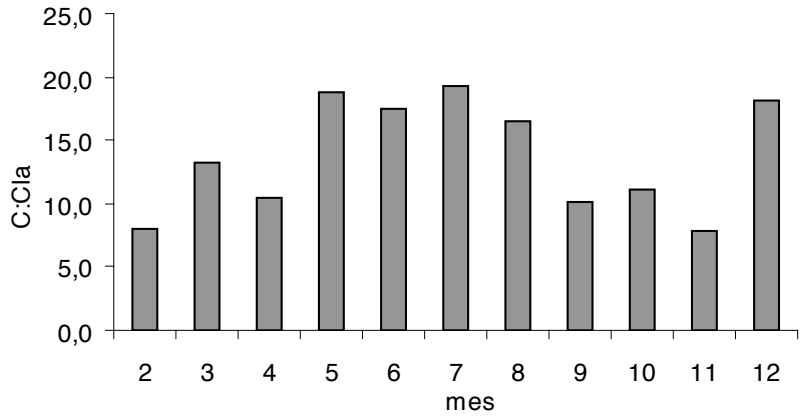


Figura 3. Relación C:Cla calculada a partir de datos existentes (IADO, 2008, 2009, 2010) para la misma estación (promedio de los últimos 3 años anteriores al muestreo).

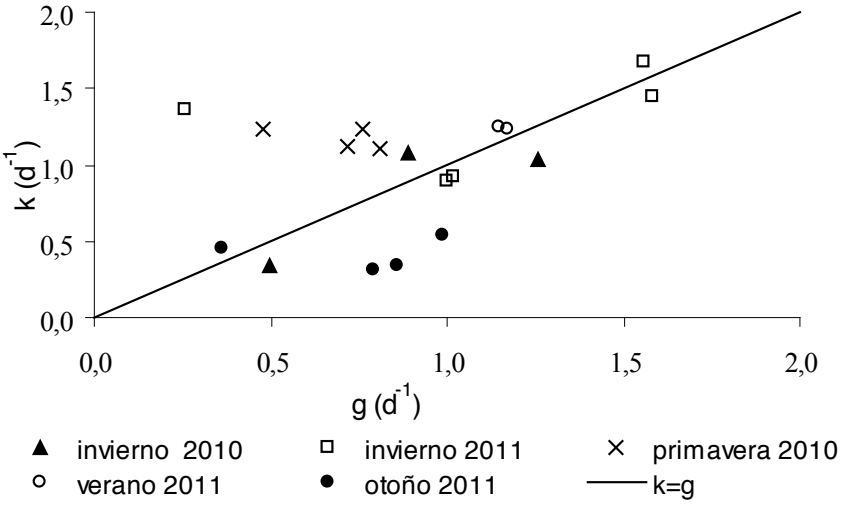


Figura 4a. Tasas de crecimiento (k) y pastoreo (g) agrupadas por estaciones.

La PP estimada para el periodo estudiado se observa en la **Fig. 5**. Presentó un máximo de 1260 mg C.m^{-3}.d^{-1} el 8 de Julio de 2011; valores intermedios con máximos de 200 mg C.m^{-3}.d^{-1} durante primavera-verano; y mínimos (5,5 ± 1,0 mg C.m^{-3}.d^{-1}) en los muestreos de Abril y Mayo (que corresponden al otoño).

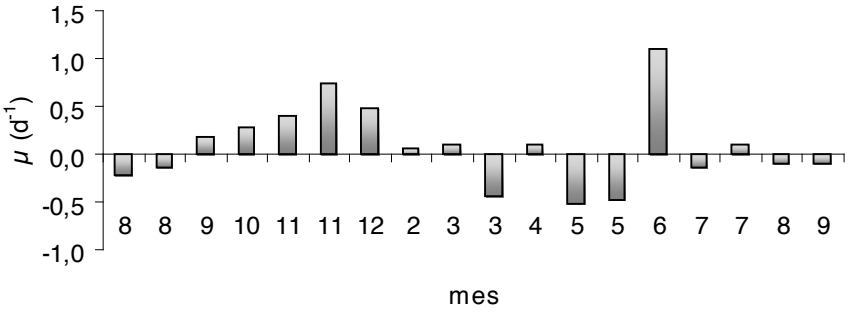


Figura 4b. Tasa de cambio poblacional (μ) calculada como $k_{(in\ situ)}$-$g_{(in\ situ)}$.

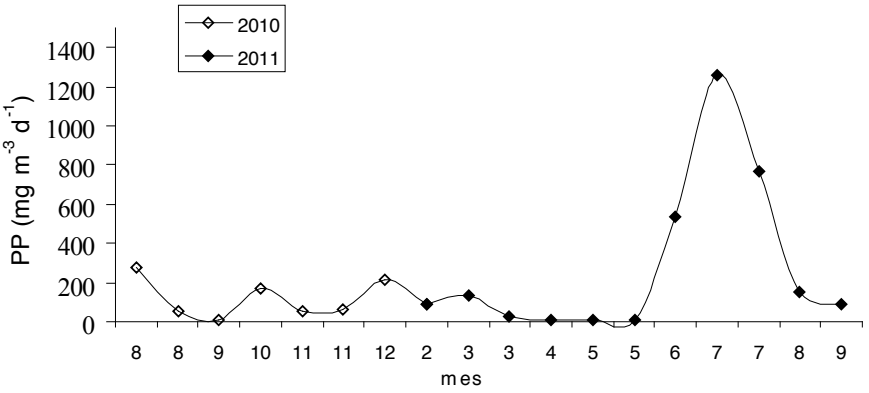


Figura 5. PP (expresada en mg.m^{-3}.d^{-1}) estimada para el periodo de estudio.

DISCUSIÓN

El inicio del florecimiento invernal en la zona de estudio se atribuye a la alta disponibilidad de nutrientes (Popovich *et al.,* 2008, Spetter *et al*., 2013), al aumento de la disponibilidad de radiación y de la relación zona fótica/zona de mezcla (Guinder, 2011), y a la disminución de la presión de pastoreo por las bajas temperaturas (Pettigrosso *et al.*, 1997).

Los nutrientes se mantienen durante gran parte del año en niveles de concentración elevados (en promedio 8,0 ±13,6 μM para nitrato, 1,8 ±1,9 μM para nitrito, 32 ±25,8 μM para amonio, 1,83 ±2,25 μM para

fosfatos disueltos y 87 ±31,5 µM para silicatos), presentando importantes disminuciones en invierno y verano (producto del consumo del fitoplancton; Spetter *et al.,* 2013).

Por otro lado el colapso del florecimiento que se produce en Agosto-Septiembre sería resultado de la limitación de nutrientes y la intensa predación de los copépodos (Spetter *et al*., 2013) particularmente de *Eurytemora americana* que domina el invierno tardío y primavera (Berasategui *et al.,* 2009), alimentándose casi exclusivamente de las diatomeas de la floración (Diodato y Hoffmeyer, 2008).

El valor promedio de 0,46 m obtenido para la profundidad del disco Secchi durante el período estudiado es similar al histórico de 0,5 m registrado en esta estación de muestreo (Gayoso, 1998). La profundidad promedio de la capa fótica más elevada se presentó durante el invierno y fue calculada en 2,5 ±0,2 m, representando el 40 % de la profundidad promedio total.

A pesar de la elevada concentración de material en suspensión característica de la zona que está presente en la columna de agua durante gran parte del año la relación Z_{eu}/Z_m fue, en general, superior al valor crítico de 0,16 propuesto por Alpine y Cloern (1988) para sustentar el crecimiento del fitoplancton, excepto en Marzo y Abril de 2011 que resultó menor a 0,10.

Tanto las concentraciones de Cla como su distribución siguieron el comportamiento típico históricamente registrado (Freije y Marcovecchio, 2004; Freije *et al.*, 2008), identificándose períodos de concentraciones máximas durante el florecimiento invernal, mínimos en otoño y valores intermedios con pequeños pulsos en verano. Sin embargo, el valor máximo 48,7 ±0,20 µg.L^{-1} es mayor al de los últimos años, siendo comparable a los informados para los años 1980 (42,9 µg.L^{-1}) y 2002 (44,0 µg.L^{-1}; **Fig. 6**).

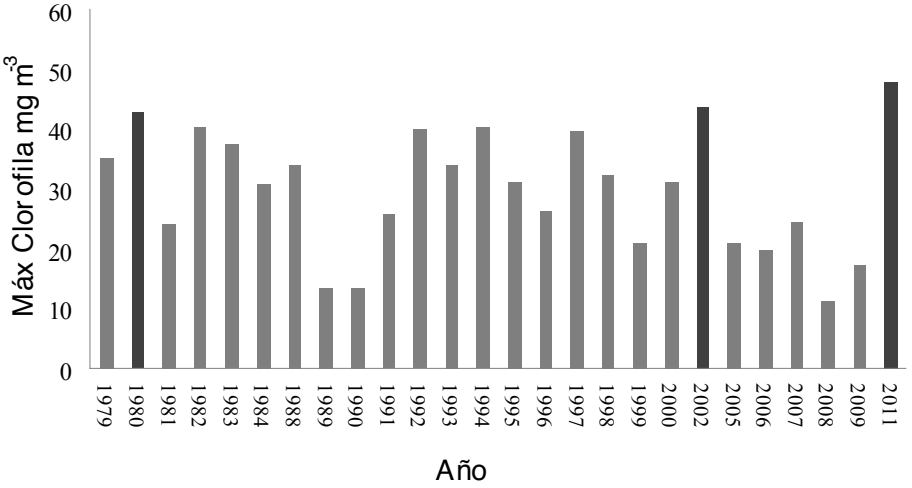


Figura 6. Valores máximos de Clorofila a (en µg.L^{-1}) de la zona interna (Puerto Cuatreros) obtenidos durante la época invernal durante 30 años.

La tasa de pastoreo mínima fue obtenida antes del florecimiento, aportando evidencia a favor de la hipótesis que asocia la disminución de la presión de pastoreo como uno de los principales mecanismos asociados con el aumento de biomasa del florecimiento (Gayoso, 1999).

La presión ejercida por el pastoreo estudiada en diversos ambientes costeros y estuarinos indica que la producción de biomasa del fitoplancton puede ser consumida en porcentajes elevados por el microzooplancton (Calbet y Landry, 2004). Usualmente se registran porcentajes de remoción cercanos al 100 % (Gifford, 1988; García-Pamanes y Lara-Lara, 2001; Noriega Cañar y Palomares García, 2008), con amplios rangos (38-209 %) como en el Golfo de México (Strom y Strom, 1996) o en el Mar de los Sargazos (84-512 %; Lessard y Murrell, 1998) o en el Estuario de Gironde (73-136 %; Sautour *et al.*, 2000). Para el período estudiado en este trabajo se obtuvo un porcentaje de remoción de biomasa fitoplanctónica distribuido en un rango que varía entre 31-205 %. El mayor impacto del zooplancton se produjo durante el otoño (Marzo y Mayo 2011), cuando la biomasa algal es consumida casi en su totalidad a lo largo del mes de Mayo; mientras que el menor impacto fue producido previo al florecimiento invernal.

Los valores de PP para esta estación fueron informados por Freije *et al*. (1980) y Zavatti *et al*. (1983) con máximos valores de 250 mg $C.m^{-3}.h^{-1}$ en Junio de 1978, 247 mg $C.m^{-3}.h^{-1}$ en Julio de 1979, y 278 mg $C.m^{-3}.h^{-1}$ en Agosto de 1980. Estas estimaciones calculadas en mg $C.m^{-3}.h^{-1}$ conducen a una producción de 1200-1400 mg $C.m^{-3}.h^{-1}$, siendo del mismo orden que las obtenidas en el florecimiento del 2011.

Este trabajo representa el primer antecedente respecto de la implementación del método de las diluciones de Moigis y Gocke (2003) para el estuario de Bahía Blanca.

CONCLUSIONES

La distribución de la producción fitoplanctónica *in situ* fue variable durante el ciclo muestreado, observándose un aumento desmesurado de la producción del fitoplancton, seguido de un aumento de la tasa de consumo que marcan el periodo del florecimiento invernal y que mantiene la tendencia histórica. La biomasa fitoplanctónica de la zona interna del estuario fue removida por pastoreo en un 105 % considerando el promedio del ciclo estudiado.

REFERENCIAS

Alpine, A.E. y Cloern, J.E. 1988. Phytoplankton growth rates in a light-limited environment, San Francisco Bay. *Marine Ecology Progress Series*, 44: 167-173.

Arar E.J. y Collins G.B. 1997. Method 445.0: In Vitro Determination of Chlorophyll a and Pheophytin a in Marine and Freshwater Algae by Fluorescence. National Exposure Research Laboratory Office of Research and Development U.S. Environmental Protection Agency. Cincinnati, Ohio 45268.

Berasategui, A.A., Hoffmeyer, M.S., Biancalana, F., Fernandez Severini, M., Menendez, M.C. 2009. Temporal variation in abundance and fecundity of the invading copepod Eurytemora americana in Bahía Blanca Estuary during an unusual year. *Estuary Coast Shelf Sci* 85: 82-88

Böttjer, D. y Morales C.E. 2005. Microzooplankton grazing in a coastal embayment of Concepción, Chile (36°S) during non-upwelling conditions. *Journal of Plankton Research* 27: 383-391.

Calbet A., Landry M.R. 2004. Phytoplankton growth, microzooplankton grazing, and carbon cycling in marine systems. *Limnol. Oceanogr.* 49: 51-57.

Cloern, J.E. 1987. Turbidity as a control on phytoplankton biomass and productivity in estuaries. *Continental Shelf Research* 7: 1367-1381.

Cole, B.E., Cloern, J.E. 1987. An empirical model for estimating phytoplankton productivity in estuaries. *Marine Ecology Progress Series* 36: 299-305.

Diodato, S.L. y Hoffmeyer, M.S., 2008. Contribution of planktonic and detritic fractions to the natural diet of mesozooplankton in Bahía Blanca Estuary. *Hydrobiol.* 614: 83-90.

Falkowski P.G. y Raven J.A. 2007. *Aquatic Photosynthesis.* Ed 2. Princeton University Press, Princeton, NJ. 668pp.

Freije R.H. y Gayoso A.M. 1988. Producción Primaria en el Estuario de Bahía Blanca. *Inf. Cs. Mar UNESCO* 47: 112-114.

Freije R.H y Marcovecchio J. 2004. Oceanografía Química. En: *Ecosistema del Estuario de Bahía Blanca*. Piccolo, Hoffmeyer (Eds.). Ediuns. Bahía Blanca. 320 pp.

Freije, R. H., Spetter, C.V., Marcovecchio, J. E., Popovich, C. A., Botté, S. E., Negrín, V., Arias, A., Delucchi, F. y Asteasuain, R.O. (2008). Water chemistry and nutrients in the Bahía Blanca Estuary. In: *Perspectives on integrated coastal zone management in South America*. Neves, R., Baretta, J. and Mateus, M. (Eds.). IST Press. Scientific Publishers, Lisboa, Portugal, 243-256.

Freije R.H., Zavatti J.R., Gayoso A.M. y Asteasuain R.O. 1980. Producción Primaria, pigmentos y fitoplancton del Estuario de Bahía Blanca. 1) Zona Interior. *Contr. Cient. IADO.* N° 46, 14 pp.

Frost, B.W. 1993. A modelling study of processes regulating plankton standing stock and production in the open subartic Pacific Ocean. *Progress Oceanography* 32: 17-56.

García Pámanes, J. y Lara Lara, J.R. 2001. Pastoreo por el microzooplancton en el Golfo de California. *Ciencias Marinas* 27(1): 73-90.

Gayoso, A.M. 1988. Variación estacional del fitoplancton en la zona más interna del estuario de Bahía Blanca (Argentina). *Gayana, Botánica* 45 (1-4): 241-248.

Gayoso, A.M. 1998. Long-term phytoplankton studies in the Bahia Blanca Estuary, Argentina. ICES *Journal of Marine Science* 55: 655-660.

Gayoso, A.M. 1999. Seasonal succession patterns of phytoplankton in the Bahía Blanca estuary (Argentina). *Botánica Marina* 42: 367-375.

Gifford, D. J. 1988. Impact of grazing by micro-zooplankton in the northwest arm of Halifax Harbour, Nova Scotia. Marine Ecology Progress Series 47: 249-258.

Guinder, V.A., Popovich, C.A., Molinero, J.C. y Perillo, G.M.E. 2010. Long-term changes in phytoplankton phenology and community structure in the Bahía Blanca Estuary, Argentina. *Marine Biology* 157: 2703–2716.

Guinder, V.A, 2011. Dinámica del Fitoplancton en el Estuario de Bahía Blanca y su relación con las variables ambientales en el marco del Cambio Climático Global. Tesis doctoral en Biología. Universidad Nacional del Sur. 2011. 69 pp.

Guinder, V. A, Popovich, C.A. y Perillo, G.M.E. 2012. Phytoplankton and Physicochemical Analysis on the Water System of the Temperate Estuary in South America: Bahía Blanca Estuary, Argentina. *Int. J. Environ. Res.*, 6(2): 547-556.

Heip, C.H.R., N.K. Goosen, P.M.J. Herman, J. Kromkamp, J.J. Middelburg y K. Soetaert. 1995. Production and consumption of biological particles in temperate tidal estuaries. *Oceanography and Marine Biology: an Annual Review* 33: 1-149.

Hoffmeyer, M.S. 2004. Decadal change in zooplankton seasonal succession in the Bahía Blanca Estuary, Argentina, following introduction of two zooplankton species. *J. Plankton Res.* 26: 181-189.

Hoffmeyer, M.S., Berasategui, A.A., Beige, D. y Piccolo, M. C. 2009. Environmental regulation of the estuarine copepods Acartia tonsa and Eurytemora americana during coexistence period. *J Mar Biol Assoc UK* 89 (2): 355-361

Holmes, R.W. 1970. The Secchi disk in turbid coastal waters. *Limnology and Oceanography,* 15:688-694.

Holm-Hansen O., Lorenzen C.J. y Holmes R. 1965. Fluorometric determination of chlorophyll. *J. Du Conseil Int. Pour l'Exploration la Mer,* 30: 3 – 15.

IADO, 2008. Programa de Monitoreo de la Calidad Ambiental de la zona Interior del Estuario de Bahía Blanca. Anexo III: Estudio del fitoplancton, Micro, Meso y Macrozooplancton. Informe Final.

IADO, 2009. Programa de Monitoreo de la Calidad Ambiental de la zona Interior del Estuario de Bahía Blanca. Anexo III: Estudio del fitoplancton, Micro, Meso y Macrozooplancton. Informe Final.

IADO, 2010. Programa de Monitoreo de la Calidad Ambiental de la zona Interior del Estuario de Bahía Blanca. Anexo III: Estudio del fitoplancton, Micro, Meso y Macrozooplancton. Informe Final

Joint J.R. y Pomroy A.J. 1981. Primary Production in a turbid estuary. *Estuarine Coastal and Shelf Science* 13: 303-316.

Landry M.R. y Hasset R.P. 1982. Estimating the grazing impact of marine microzooplankon. *Mar. Biol*. 67: 283-288.

Lessard, E. J. y Murrell. M.C. 1998. Microzooplankton herbivory and phytoplankton growth in the northwestern Sargasso Sea. *Aquatic Microbial Ecology* 16: 173-188.

Marcovecchio, J.E., Botté, S.E., Delucchi, F., Arias, A., Fernández Severino, M., De Marco, S., Tombesi, N., Andrade, S., Ferrer, L., Freije, R.H. 2008. Pollution processes in Bahía Blanca estuarine environment. En: *Perspectives on integrated coastal zone management in South America*. Neves, R., Baretta, J. y Mateus M. (eds.). IST Press. Sci. Publ., Lisboa, Portugal. Pp. 301-314.

Moigis, A.G. y Gocke K. 2003. Primary production of phytoplankton estimated by means of the dilution method in coastal waters. *J. Plankton Res.*25: 1291-1300.

Noriega Cañar A.M. y Palomares García J.R. 2008. Grazing by microzooplankton in Concepción Bay, Gulf of California, Mexico. *Hidrobiológica*. 18: 141-151.

Odate, T. y Imai. K. 2003. Seasonal variation in chlorophyll-specific growth and microzooplankton grazing of phytoplankton in Japanese coastal water. *Journal of Plankton Research* 25 (12): 1497-1505.

Perillo, G. M. E., Piccolo, M. C., Parodi, E. R. y Freije, R.H. (2001). The Bahía Blanca Estuary ecosystem: a review. In: *Coastal Marine Ecosystems of Latin America*. Seelinger, U., Lacerda, L. y Kjerve, B. (Eds). Springer Verlag, Heidelberg, Germany. Pp. 205-217.

Pettigrosso, R.E., Barría de Cao, M.S. y Popovich, C.A. 1997. Planktonic ciliates during a diatom bloom in Bahía Blanca estuary, Argentina. I. Aloricate cliates 1. *Oebalia* 23: 3-19.

Pettigrosso, R.E. y Barría de Cao, M.S., (2004). Ciliados Planctónicos. En: Piccolo M.C. y Hoffmeyer M. (eds). *Ecosistema del estuario de Bahía Blanca*. Instituto Argentino de Oceanografía. Bahía Blanca, Argentina. Pp. 121-131.

Popovich, C.A. 1993. Estudio autoecológico de *Thalassiosira curviseriata* (Bacillariophyceae): II. Velocidad de crecimiento. Jornadas Nacionales de Ciencias del Mar. Libro de resúmenes. Madryn, Chubut, Argentina.

Popovich, C.A. 1997. Autoecología de *Thalassiosira curviseriata* Takano (Bacillariophyceae) y su importancia en el entendimiento de la floración anual de diatomeas en el estuario de Bahía Blanca (Pcia. Bs.As., Argentina). Tesis Doctoral. Universidad del Sur, Bahía Blanca (Argentina). 222 pp.

Popovich, C.A., Spetter, C.V., Marcovecchio, J.E. y Freije, R.H. 2008. Dissolved nutrient availability during winter diatom bloom in a turbid and shallow estuary (Bahía Blanca, Argentina). *J Coast Res* 24: 95-102.

Raven J.A. 2009. Contributions of anoxygenic and oxygenic phototrophy and chemolitotrophy to carbon and oxygen fluxes in aquatic environments. *Aquat. Microb. Ecol.* 56: 177-192.

Sherr, E.B. y Sherr, B.F. 1992. Trophic roles of pelagic protists: phagotrophic flagellates as herbivores. Archives für Hydrobiology 37: 165-172.

Sautour B., Artigas L.F., Delmas D., Herbland A. y Laborde P. 2000. Grazing impact or micro and mesozooplankton during a spring situation in coastal waters off the Gironde estuary. *J. of Plankton Research* 22(3): 531-552.

Spetter, C.V., Popovich, C.A., Arias, A.H., Asteasuain, R.O., Freije, R.H. y Marcovecchio, J.E. 2013. Role of Nutrients in Phytoplankton Development

during a Winter Diatom Bloom in a Eutrophic South American Estuary (Bahía Blanca, Argentina). *Journal of Coastal Research* (en prensa). Doi: <*10.2112/JCOASTRES-D-12-00251.1*>.

Steemann Nielsen, E. 1952. The use of radioactive carbon (C^{14}) for measuring organic production in the sea. *J. Cons. perm. int. Explor. Mer,* 18: 117-140.

Strom, S. L. y Strom. M.W. 1996. Microplankton growth, grazing and community structure in the northern gulf of Mexico. *Mar. Ecol. Progress Series* 130: 229-240.

Zavatti, J., Ballester I Nolla, A., Freije, R.H. y Asteasuain, R. 1983. Aplicación del análisis de componentes principales a dos series de datos relacionados con la producción primaria en Puerto Cuatreros. (Rep. Arg.). y en la costa Española del Mar Mediterráneo. En: *Estudio Oceanográfico de la Plataforma Continental*, Ed. Castellví, Barcelona. Pp. 174-195.

Sección 4

PROCESOS PALEO-GEOQUÍMICOS

INFERENCIAS PALEOEDAFOCLIMÁTICAS EN EL REGISTRO DE SEDIMENTACIÓN LOÉSSICA FINIPLEISTOCÉNICA-HOLOCÉNICA EN EL PIEDEMONTE Y PAMPA DE ALTURA DE LA SIERRA DE SAN LUIS (ARGENTINA)

E. Strasser[1], J. A. Gásquez[1], J. L. Fernández Turiel[2], E. Marchevsky[1], M. Osterrieth[3], J. L. Prado[4] y J. Chiesa y E. Perino[1]

[1] Área de Química Analítica y Depto. de Geología , Univ. Nac. de San Luis, Argentina.

[2] Instituto de Ciencias de la Tierra J. Almera, CSIC, Barcelona, España.

[3] Centro de Geol. de Costas y del Cuaternario. Univ. Nac. de Mar del Plata, Argentina.

[4] Universidad Nacional del Centro de la Pcia.de Buenos Aires. Olavarría. Buenos Aires. Argentina

E-mail: <eperino@unsl.edu.ar>; <marchev@unsl.edu.ar>.

Resumen: La sedimentación loéssica genera un depósito mantiforme por acumulación de diversos materiales transportados en suspensión eólica y que son entrampados por la cobertura vegetal e incorporados al ciclo pedogenético. Con el paso del tiempo y con la influencia directa de factores edafoclimáticos como el balance hídrico y el relieve, se pueden desarrollar diversos perfiles de suelos. En secuencias columnares de sedimentos loéssicos y loessoides de regiones semiáridas el registro de la materia orgánica es insuficiente para discriminar etapas de mayor actividad paleo-pedogenética. Así mismo, presentan una homogeneidad de las características texturales y de color que dificultan las tareas de correlación estratigráfica y discriminación de niveles paleoedáficos. Por ello, se proponen y utilizan metodologías alternativas, como los análisis geobioquímicos y fitolíticos. El área de estudio corresponde a sedimentos loéssicos del piedemonte y pampas de altura de la Sierra de San Luis (Argentina). Se realizó un análisis comparativo de sedimentos loéssicos, paleosuelos y suelos actuales en formación a partir de material particulado eólico desde el punto de vista mineralógico, textural, geoquímico y fitolítico. Ello permite definir niveles paleopedológicos, correlacionar estratigráficamente los perfiles, establecer condiciones edafoclimáticas y sus variaciones a través del tiempo y determinar posibles áreas de aporte. Para la correlación temporal de dichos niveles se cuenta con el apoyo de tres dataciones por C14 convencional. Una de restos de *Megatherium americanum* exhumados a -320 cm en el perfil de piedemonte (11.929±170 años A.P.) y dos de compuestos húmicos (a -115 y -60 cm) en el perfil de pampa de altura (2910±90 y 1270±50 años AP, respectivamente). Se logró la identificación y discriminación de tres niveles paleoedáficos en el perfil representativo del piedemonte y dos en el de pampas de altura de la Sierra de San Luis. El análisis fitolítico de los perfiles evidencia morfotipos correspondientes con los de la vegetación actual de Jarava ichu Ruiz & Pav. var. ichu y *Nassella tenuissima* (Trin.) Barkworth.

Palabras clave: Paleoecología de pastizales, pedoestratigrafía, fitolitos.

Paleo-Edaphoclimatic inferences in the finipleistocenic-Holocenic loessic sedimentation registry in foothill and high Pampa, San Luis Mountain (Argentina)

Abstract: *Loessic sedimentation generates blanket-like deposits by the accumulation of different materials transported in wind suspension, being entrapped by the vegetal cover and incorporated into the pedogenetic cycle. Different soil profiles can be developed with time and the direct influence of edaphoclimactic factors such us hydric balance and relief. In columnar sequences of loessic sediments of semi-arid regions, the record of organic matter is insufficient to discriminate stages of higher paleo-pedogenetic activity. In addition, they present homogeneity in textural characteristics and color which difficults the stratigraphic correlation and the discrimination among paleo-edaphic levels. Therefore, the use of alternative methodologies is proposed such as geobiochemical and phytolith analysis. The studied area corresponds to loessic sediments of the piedmont and high-elevation pampas of the Sierra de San Luis, Argentina. A comparative analysis of the loessic sediments, paleosoils and current soils in formation (from atmospheric particulate matter) is performed from the mineralogical, textural, geochemical and phytolith point of views to define paleo-pedogenetic levels, correlate stratigraphically the profiles, stablish edaphoclimactic conditions and its variations with time, and determine possible source areas. Three C14 datings were used to constrain the age of deposits: one of Megatherium americanum remnants exhumed at -320 cm in the piedmont profile (11.929 ±170 años A.P.), and two of humic compounds at -115 and -60 cm in the high-elevation pampa profile (2910 ±90 y 1270 ±50 años AP, respectively). Three paleo-edaphic levels were identified in the piedmont profile and two in the high-elevation pampa profile of the Sierra de San Luis. The phytolith analysis of the profiles indicates that the morphotypes of the paleo-edaphic levels correspond to those of the actual vegetation of Jarava ichu Ruiz & Pav. var. ichu and Nassella tenuissima (Trin.) Barkworth.*

Key words: Pasture paleoecology, pedostratigraphy, phytoliths.

INTRODUCCIÓN

La sedimentación loéssica genera un depósito mantiforme por acumulación de diversos materiales transportados en suspensión eólica y que son entrampados por la cobertura vegetal e incorporados al ciclo pedogenético. Con el paso del tiempo y con la influencia directa del Factor *Clima* (Balance Hídrico) y el *Relieve* se pueden desarrollar variados tipos de suelos. En regiones áridas y semiáridas los perfiles de sedimentos loéssicos y loessoides presentan un alto grado de homogeneidad en las características de campo, como textura, estructura y color. Esta uniformidad y el escaso registro de materia orgánica dificultan los trabajos de correlación estratigráfica y de discriminación de los

niveles guías para inferir etapas y/o condiciones ambientales de la actividad paleopedogenética. Frente a dicha problemática, resulta de interés el uso de metodologías alternativas de estudio como los análisis geobioquímicos y fitolíticos que contribuyen a la detección de límites, que en su mayoría son transicionales y difusos (Strasser *et al.*, 2006; 2008a).

Por otra parte, el interés del conocimiento sobre el contenido mineral en los sedimentos loéssicos cuaternarios radica, principalmente, en la posibilidad de realizar diversas inferencias como caracterización de minerales autóctonos y alóctonos, intensidad de los procesos de meteorización y condiciones paleoedafoclimáticas, así como las áreas de procedencia. La evaluación mineralógica de limos (50-4 μm) y arenas muy finas (62-50 μm) mediante técnicas de microscopía óptica resulta muy dificultosa y el reconocimiento de los minerales mayoritarios es prácticamente imposible. Por ello, el análisis geoquímico cuantitativo con técnicas analíticas instrumentales adecuadas permite obtener resultados de la mineralogía normativa con peso analítico, apartados de la subjetividad e imposibilidad propia de la microscopía óptica.

En la zona de estudio las investigaciones geoquímicas y fitolíticas realizadas por nuestro grupo de trabajo han marcado un precedente en la temática. Strasser *et al*. (2004) utilizaron elementos que discriminan tipos de suelos y rocas mediante el análisis por redes neuronales de tipo *Kohonen Network*. A partir del uso del análisis multivariado de componentes principales (PCA) y el programa *Unscrumbler* 6.0 (Camiña *et al.*, 2007) se logró una mejor interpretación del desarrollo de los procesos geobioquímicos ocurridos y recomendaron la utilización del análisis (PCA) para estudios de correlaciones paleoedáficas. Mediante la determinación del índice de alteración química (CIA) se logró la delimitación de niveles paleoedáficos y se tuvo una expresión numérica relativa de la variabilidad de la intensidad de los procesos de pedogénesis pasados (Strasser *et al.*, 2010).

En esta contribución se efectúa un análisis comparativo desde el punto de vista mineralógico, textural, geoquímico y fitolítico de sedimentos loéssicos, suelos, paleosuelos y material particulado eólico en perfiles del piedemonte y pampa de altura de la Sierra de San Luis. De este modo se pueden definir niveles paleopedológicos y correlacionar estratigráficamente los perfiles, establecer condiciones edafoclimáticas y sus variaciones a través del tiempo y determinar posibles áreas de aporte. Se cuenta con el apoyo de tres dataciones por ^{14}C convencional para realizar la correlación temporal de dichos niveles. Por lo expuesto, se desprende que es indispensable un enfoque interdisciplinario que abarca la Química Analítica, la Quimiometría, la Geoquímica, la Sedimentología, la Pedología, la Biología y en particular el estudio de fitolitos para alcanzar estos objetivos.

MATERIALES Y MÉTODOS

Las investigaciones se realizan en el registro de la sedimentación loéssica finipleistocénica-holocénica (<14 ka) de la Sierra de San Luis, Argentina. A modo comparativo y de correlación se han seleccionado para el estudio cuatro perfiles representativos de los cuales dos cuentan con antecedentes publicados de hallazgo paleontológico y datación por C14 (Tognelli *et al.*, 1993; Chiesa *et al.*, 1999). Los sitios de muestreo corresponden a los perfiles Arroyo Barranquita y El Volcán en el piedemonte, mientras que los perfiles Pancanta y La Cobrera están en la pampa de altura, ambos en la Sierra de San Luis.

Se denominan como pampas de altura a sectores de la sierra ubicados a más de 1200 m (s.n.m.). Son llanuras ligeramente onduladas, de forma irregular, generalmente de poca extensión, con pendientes que no superan el 1 %, y desprovistas de vegetación arbórea autóctona.

La ubicación de los sitios de muestreo de los perfiles se realizó mediante el uso de Google Earth (2012). En la **Fig. 1** se presenta un croquis altimétrico de ubicación.

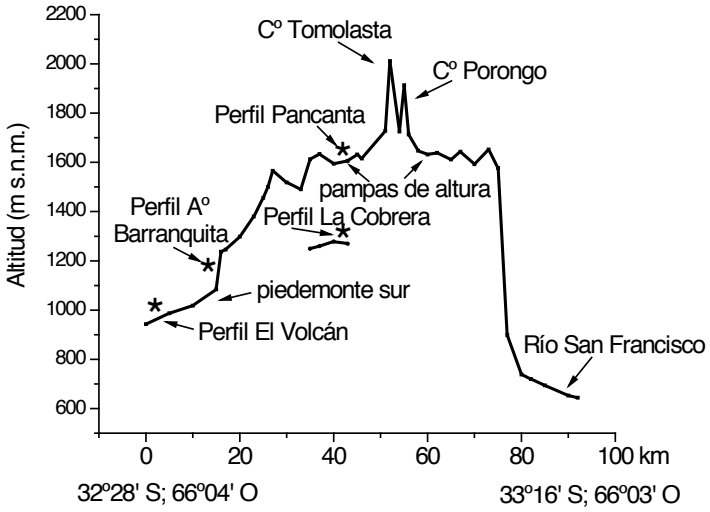


Figura 1. Croquis altimétrico de ubicación (Sierra de San Luis, Argentina).

Sitios de muestreo

Los datos referenciales de los perfiles de suelos y su clasificación taxonómica son transcritos de la Carta de Suelos de la República Argentina, Hoja San Luis (Peña Zubiate *et al.*, 2007).

Perfiles representativos del piedemonte

Perfil Arroyo Barranquita (33° 09' S; 66° 06' O; 1186 m s.n.m.). Este sitio es representativo de la sedimentación loéssica en el piedemonte sur de la Sierra de San Luis. Se realizó el muestreo sistemático de detalle con criterios estratigráficos-pedológicos para el posterior análisis textural, químico y mineralógico. Se lograron 20 muestras desde superficie hasta -500 cm de profundidad. Para la correlación temporal de los niveles investigados se cuenta con el apoyo de una datación por ^{14}C convencional (11.929 ±170 años A.P.; LATYR, 2008) de restos de *Megatherium americanum* y que fueron exhumados a -320 cm.

El análisis fitolítico se efectuó sobre 12 muestras recolectadas en forma sistemática desde superficie hasta -510 cm. El análisis geobioquímico de las relaciones elementales de suelo rizosférico con el sistema radicular vegetal, parte aérea vegetal y fitolitos se realizó sobre ejemplares representantes de los pastizales de altura *Jarava ichu* Ruiz & Pav. var. *ichu* y *Nassella tenuissima* (Trin.) Barkworth. Éstas son hierbas perennes, cespitosas, de 60-90 cm de altura, con ciclo de crecimiento invernal, vía fotosintética C^3 (Rosa *et al.*, 2005). Una vez identificadas con los métodos clásicos de la sistemática los ejemplares recolectados se herborizaron. La nomenclatura actual fue corroborada con la versión *on line* de la Flora del Cono Sur del Instituto de Botánica Darwinion.

El suelo actual del perfil Arroyo Barranquita es clasificado como *Haplustol éntico* (Peña Zubiate *et al.*, 2005; 2007). Posee un desarrollo incipiente del perfil (A-AC-C) coincidente con el régimen de humedad ústico y el de temperatura térmico. El Balance Hídrico anual (1970-1980) se calculó con los datos de la Estación Meteorológica La Florida (33° 06' S; 66° 00' O; 1022 m s.n.m.). Precipitación: 629 mm año^{-1}. Evapotranspiración real: 654 mm año^{-1}. Déficit: 176 mm (en 10 meses). Reserva calculada en el suelo: 19 a 9 mm (en febrero y marzo). El cálculo de la evapotranspiración potencial (ETP) y de reservas en el suelo se realizó según Santanatoglia *et al*. (1983).

Perfil El Volcán (33° 14' S; 66° 10' O; 982 m s.n.m.). De este sitio sólo se tomó una muestra representativa de la capa cinerítica (-870 a -855 cm) que adquiere relevancia por su espesor y extensión lateral. Los suelos actuales y las condiciones climáticas de este perfil son las mismas que para el perfil Arroyo Barranquita.

Perfiles representativos de pampa de altura

Perfil Pancanta (32° 51' S; 66° 07' O; 1616 m s.n.m.). Este sitio es representativo de la sedimentación loéssica en pampa de altura de la Sierra de San Luis. En el mismo se realizó el muestreo sistemático de detalle para el posterior análisis textural, químico, mineralógico y fitolítico. Se lograron 14 muestras desde superficie hasta -400 cm de profundidad tomadas con criterios estratigráficos-pedológicos. En las profundidades de -115 y -60 cm se han datado los compuestos húmicos por ^{14}C en una edad de 2910 ±90 años AP y de 1270 ±50 años AP respectivamente (LATYR, 2010).

Para investigar geobioquímicamente las posibles relaciones elementales entre suelo rizosférico, sistema radicular, partes aéreas y registro fitolítico se recolectaron ejemplares de *N. tenuissima*.

El suelo actual desarrollado sobre material loéssico del perfil Pancanta se clasifica como *Hapludol údico* (Peña Zubiate *et al.*, 2007). El Balance Hídrico anual (1993-2007) se calculó con los datos de la Estación Meteorológica Estancia Rama (32° 52' S; 66° 06' O; 1586 m s.n.m.) y la Estación pluviométrica Las Verbenas (32° 54' S; 66° 06' O; 1583 m s.n.m.). Precipitación: 794 mm; Evapotranspiración real: 677 mm año^{-1}; Déficit: 16 mm (septiembre-octubre); Excedentes: 11 mm (diciembre-mayo); Reservas calculadas en el suelo: 25 a 50 mm (en 10 meses). El cálculo de la evapotranspiración potencial (ETP) y de reservas en el suelo se realizaron según Santanatoglia *et al.*, (1983).

Perfil La Cobrera (32° 59' S; 66° 00' O; 1278 m s.n.m.). De este sitio sólo se tomó una muestra representativa de la capa cinerítica (-865 a -850), por su espesor y extensión lateral. Los suelos actuales y las condiciones climáticas de este perfil son similares a las del perfil Pancanta.

Muestras de polvos eólicos

Se tomaron muestras de eventos eólicos bajo condiciones meteorológicas distintas en el período entre el 6 de septiembre y el 11 de noviembre de 2003 (Viento Zonda, Viento Sur y Viento Norte). El muestreo del material eólico en suspensión se realizó con un equipo que colecta material particulado atmosférico reteniéndolo en un filtro de membrana con tamaño de poro definido de 0,45 µm.

Tipos de análisis

Análisis textural

Se integran resultados mediante el tamizado en seco en las fracciones gruesas (> 50 µm), y densimétrico para las fracciones finas (< 50 µm). Se utiliza la representación gráfica de la distribución del tamaño de partículas mediante curvas de frecuencia acumulada y cálculo de parámetros estadísticos como el diámetro medio (Scasso *et al*., 1997). Se propone como nueva metodología el uso de gráficos de parámetros de rango *vs.* profundidad. Éstos permiten visualizar en forma integral la variación textural de los perfiles, definiendo las clases texturales finas y gruesas con el límite de 4,3 ø equivalente a 50 µm.

Análisis mineralógico

La evaluación cuantitativa (% en peso) de trizas volcánicas se efectúa por a) separación densimétrica del material mineral liviano ($\delta < 2{,}4$ g.cm^{-3}) y su expresión porcentual en peso; y b) reconocimiento y evaluación porcentual

con microscopio petrográfico en la fracción de 125 a 74 µm. Se destaca que dentro de esta fracción se encuentran trizas volcánicas transportadas en suspensión eólica, permitiendo su tamaño el reconocimiento óptico.

Análisis fitolítico

La separación y concentración de los fitolitos del suelo rizosférico, como también de los sedimentos, se realizaron mediante técnicas y metodologías de extracción propuestas por Madella *et al.* (1998), Zucol *et al.* (2002) y Álvarez *et al.* (2008). El muestreo para la investigación fitolítica se efectuó en dos perfiles y se obtuvieron un total de 26 muestras (12 del perfil Arroyo Barranquita y 14 del perfil Pancanta). De la fracción mineral fina se separó una submuestra que corresponde a la fracción de minerales livianos (δ<2,4 g cm-3). En esta fracción se procedió al reconocimiento, clasificación y cuantificación por recuento con microscopio óptico de los distintos morfotipos de fitolitos (Madella *et al.*, 2005). Se destaca que en el material separado si bien se concentran los fitolitos, también lo hacen los biomorfos de sílice (diatomeas y quistes de crisostomatáceas), una cantidad significativa de formas indefinidas de ópalo organogénico y pulvículas volcánicas.

La obtención de fitolitos de las muestras de *J. ichu* y *N. tenuissima* (partes aéreas) se logró mediante la acenización húmeda, que consiste en una oxidación de la materia orgánica con una solución de mezcla concentrada en caliente de ácido nítrico- ácido sulfúrico- ácido perclórico (Chapman *et al.*, 1973). Posterior al lavado y secado se procedió al reconocimiento óptico de los morfotipos para ser comparados con los fitolitos del suelo rizosférico y sedimentos.

Análisis geobioquímico

Para realizar el estudio geoquímico se procesaron 42 muestras (20 del perfil Arroyo Barranquita, 14 del perfil Pancanta, 2 de las capas cineríticas y 6 de material particulado atmosférico actual). Los análisis se realizaron en las fracciones finas (<44 µm) y gruesas (entre 125 y 44 µm). Para eliminar los elementos solubles (productos de meteorización) se aplicaron tratamientos de destrucción de materia orgánica (con peróxido de hidrógeno 20 vol.), eliminando carbonatos con solución de ácido clorhídrico (1:9) y con limpieza de pátinas de óxidos con solución de ácido oxálico (0.2 N).

El análisis químico elemental de los suelos, sedimentos, cenizas volcánicas y de cenizas del material vegetal se realizó mediante espectrometría de fluorescencia de rayos X dispersiva en longitud de onda (FRX-WDS). Se trabajó sobre las fracciones texturales finas (<44 µm) que corresponden a material mineral mayoritariamente alóctono. Las determinaciones se efectuaron sobre 150 mg de muestra sólida pulverizada, soportada en pastillas de ácido bórico para su posterior compactación (Perino *et al.*, 1994; D'Angelo *et al.*, 2002). Se compararon contra curva de calibrado de patrones certificados de referencia internacional e internos. Se determinaron 22 elementos entre

mayoritarios, minoritarios y trazas. La acenización seca del material vegetal se efectuó mediante el secado en estufa a 105 oC, carbonización en mechero y calcinación a 550 °C (Chapman *et al.*, 1973).

El magnesio se analizó mediante espectrometría de emisión óptica con plasma acoplado por inducción (ICP-OES) y el sodio por espectrometría de emisión atómica. La disgregación de las muestras para estas determinaciones se realizó en un sistema abierto con mezcla agua regia-ácido fluorhídrico-ácido perclórico (Merodio *et al.*, 1990).

El análisis de elementos de tierras raras (ETR) se efectuó sobre muestras de fitolitos de las poáceas actuales y de los fitolitos concentrados de niveles paleoedáficos mediante espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS) en el Instituto de Ciencias de la Tierra J. Almera, ICTJA-CSIC, Barcelona, España (Strasser *et al.*, 2008.b). Este análisis se obtuvo sobre la fracción textural fina (<44 µm), mayoritariamente alóctono.

El análisis de ETR sobre las cenizas volcánicas y paleosuelo del nivel fosilífero del perfil Arroyo Barranquita se efectuó mediante ICP-OES en la fracción textural fina (<44 µm) que corresponden a material mineral mayoritariamente alóctono.

A los efectos de comparar los datos de ETR de las cenizas volcánicas, niveles con mayores contenidos de pulvículas volcánicas y de fitolitos extraídos de N. tenuissima se utilizó un diagrama de concentración vs. número atómico, donde la concentración está normalizada al valor de condrito referencial, en escala logarítmica de base 10. Los ETR se normalizan respecto a condritos según Wakita *et al.* (1971). Se considera que las características geoquímicas de dicho material reflejan mejor la procedencia de rocas volcánicas intermedias a ácidas (similar a los materiales en estudio) mediante la típica anomalía negativa del Eu (Strasser *et al.*, 2008b).

Para inferir geoquímicamente la intensidad de los procesos de meteorización pasados, correlacionarlos estratigráficamente y compararlos con las condiciones edafoclimáticas actuales (definidas por el balance hídrico) se recurre al cálculo del índice de alteración química

$$CIA = Al_2O_3 / (Al_2O_3 + CaO + Na_2O + K_2O_3) \times 100$$

propuesto por Nesbitt y Joung (1982), y adoptado por Scasso *et al*. (1997). El cálculo de este índice se realiza en la fracción textural gruesa (125 a 53 µm) que corresponden a material con predominio autóctono, y que mejor refleja las condiciones locales de meteorización.

Para discriminar y clasificar niveles en función del contenido de cenizas volcánicas se propone el uso del programa *GCDkit 2.3* (Janoušek *et al.*, 2006), que clasifica a las rocas volcánicas mediante dos tipos de relaciones diferentes: a) Winchester y Floyd (1977) según la relación $SiO_2/(Zr/TiO_2)$; y b) Le Bas *et al.* (1986) según la relación $(Na_2O + K_2O)/SiO_2$. En esta investigación se adopta la primera relación. Se trabajó sobre de la totalidad de muestras de los cuatro perfiles y en la fracción de finos.

a. Análisis textural

El diámetro medio de los niveles loéssicos y capas cineríticas se determinó en base a las respectivas curvas de frecuencia acumulada. Los resultados integrados del análisis textural de los perfiles representativos (piedemonte y pampa de altura) se reflejan en los gráficos de parámetros de rango vs. profundidad. Éstos exhiben la distribución del tamaño de partícula y la tendencia a definir la fracción gruesa y fina (**Fig. 2**).

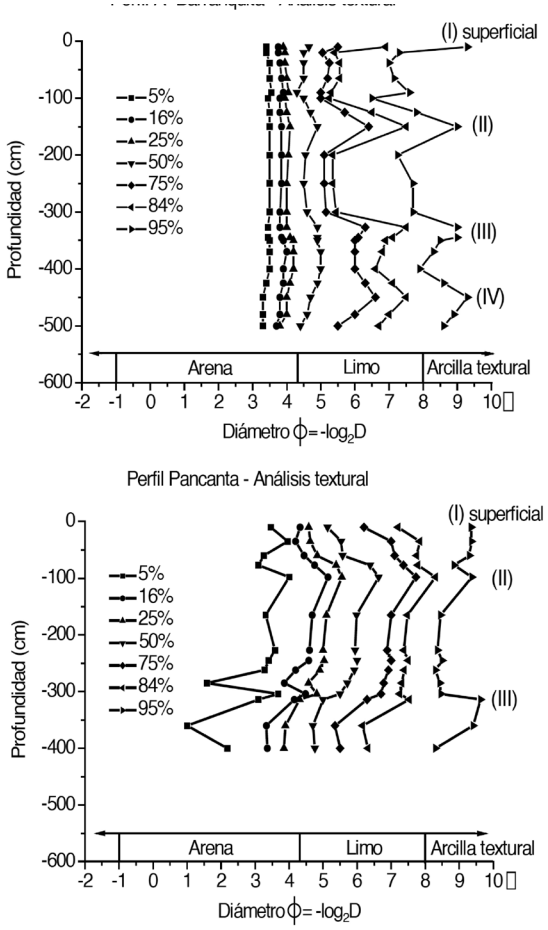


Figura 2. Análisis textural. Parámetros de rango vs. profundidad. Perfiles A°. Barranquita y Pancanta (Sierra de San Luis, Argentina).

En el perfil Arroyo Barranquita se desprende que el 75 % corresponde a tamaños de partículas menores a 50 µm (limo y arcilla textural). El diámetro medio (Mzø) es equivalente a 27 µm. En el perfil Pancanta el 84 % es menor de 50 µm (limo y arcilla textural). El diámetro medio (Mzø) es equivalente a 16 µm. En el perfil El Volcán, de la muestra tomada en la capa cinerítica, el 80 % es menor a 50 µm, mientras que el diámetro medio (Mzø) es equivalente a 22 µm. En el perfil La Cobrera, de la muestra tomada en la capa cinerítica, el 79 % es menor a 50 µm, mientras que el diámetro medio (Mzø) es equivalente a 33 µm.

b. Análisis mineralógico

En el perfil Arroyo Barranquita el reconocimiento y recuento óptico de las trizas volcánicas se realizó sobre un total de 20 muestras en la fracción de 125 a 74 µm. Los resultados indican que desde la superficie a -150 cm poseen contenidos desde 10 a 23 % de triza volcánicas y en progresivo aumento. Desde -150 cm a profundidad tienen contenidos variables de 23 a 28 %. Se destaca el nivel fosilífero (-350 cm) con un valor 26 % (**Fig. 3**).

No se realizó el análisis óptico de las muestras del perfil Pancanta, teniendo en cuenta que el 84 % del material es menor de 50 µm (limo y arcilla textural) y el diámetro medio (Mzø) es equivalente a 16 µm. Estas fracciones no poseen tamaños adecuados para este tipo de estudio por lo que se caracterizaron mediante análisis geoquímicos.

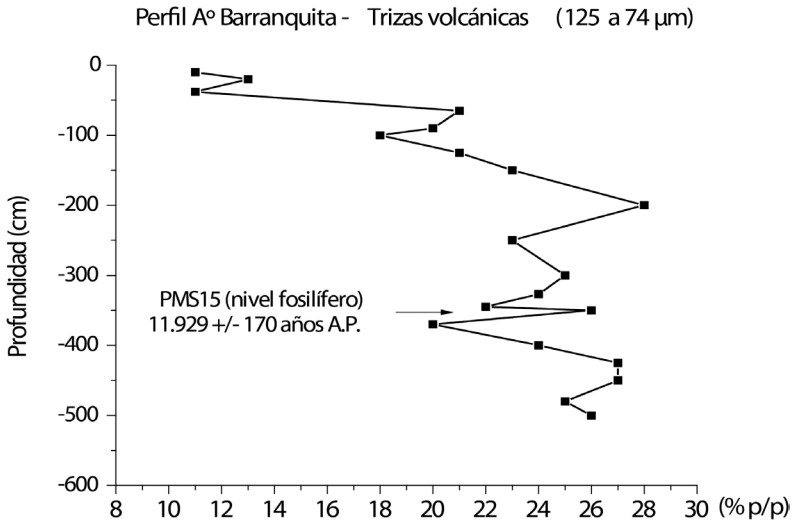


Figura 3. Porcentaje total de trizas volcánicas *vs*. profundidad del perfil Arroyo Barranquita.

c. Análisis fitolítico

Perfil Arroyo Barranquita

Se reconocieron y cuantificaron fitolitos con respecto al porcentaje total de la fracción, determinándose contenidos entre el 1 y 9 %. Se identificaron 17 morfotipos, resultando en general el predominio de células cortas como Rondel, seguidos por Bilobate short cell y, dentro de éstos, existen niveles con abundantes bilobados tipo Stipa de extremos convexos. En la secuencia de todo el perfil, se destacan tres niveles de mayor abundancia de fitolitos, además del nivel superficial (**Fig. 4**). Por niveles se obtuvo:

- Nivel I (0 a -10 cm). Este nivel superficial presenta un 6 % de fitolitos con respecto al total de material concentrado. El 43 % corresponde a Rondel y Bilobate *short cell*.
- Nivel II (-100 a -140 cm). Posee un 7% de fitolitos respecto del total y tiene el 27% de Rondel y Bilobate *short cell*.
- Nivel III (-180 a 210 cm). Tiene el 4 % de fitolitos respecto del total y un 28 % corresponde a Rondel y Bilobate *short cell*.
- Nivel IV (-300 a -350 cm). Es coincidente con el nivel fosilífero datado. Presenta un 9 % de fitolitos con respecto al total. El 42 % corresponde a Rondel y Bilobate *short cell*.

Perfil Pancanta

Los contenidos de fitolitos respecto del total de la fracción presentaron valores entre el 4 y 15 %. Se destacan tres niveles de mayor abundancia de fitolitos, además del nivel superficial (**Fig. 4**). Al igual que en el perfil Arroyo Barranquita (piedemonte) se identifican los mismos morfotipos. En general, y a lo largo de todo el perfil, se destaca la presencia de biomorfos de sílice. Se obtuvo por niveles:

- Nivel I (0 a -10 cm). Este nivel superficial presenta un 15 % de fitolitos con respecto al total y un aumento de biomorfos de sílice. El 38 % corresponde a Rondel y Bilobate short cell.
- Nivel II (-80 a -100). Posee un 9 % de fitolitos con respecto al total. El 50 % corresponde a Rondel y Bilobate short cell.
- Nivel III (-230 a -270). Tiene un 7 % de fitolitos con respecto al total. El 42 % corresponde a Rondel y Bilobate short cell.
- Nivel IV (-280 a -330 cm). Presenta un 7 % de fitolitos respecto del total con los morfotipos descriptos y con mayor abundancia de biomorfos de sílice.

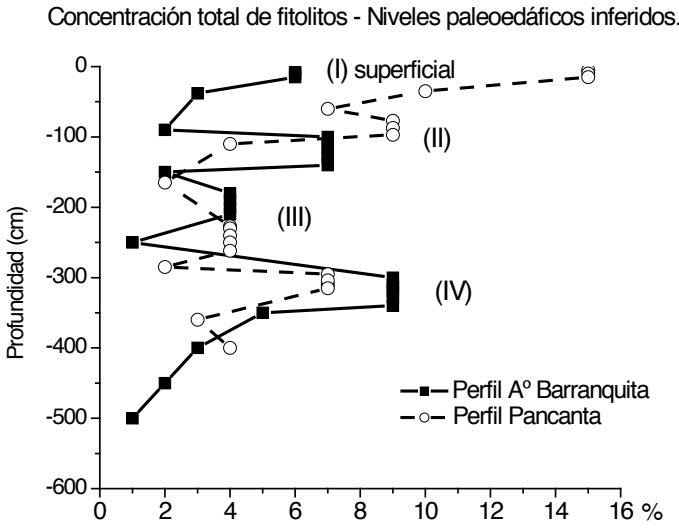


Figura 4. Concentración total de fitolitos *vs*. profundidad. Perfiles Arroyo Barranquita y Pancanta (niveles paleoedáficos inferidos).

d. Análisis geobioquímicos

Los datos analíticos de suelos rizosféricos de cenizas de *N. tenuisima*, *J. ichu* y de sus respectivas relaciones se exhiben en la **Tabla 1**. Se observa que las relaciones planta/suelo resultan mayores para SiO_2, CaO, K_2O, P_2O_5, Ni, Cu, Zn, tanto en la parte aérea como en sus partes radiculares. Coincidentemente Ni, Cu, Zn se concentran en los niveles paleoedáficos inferidos por la abundancia de fitolitos (**Fig. 5**).

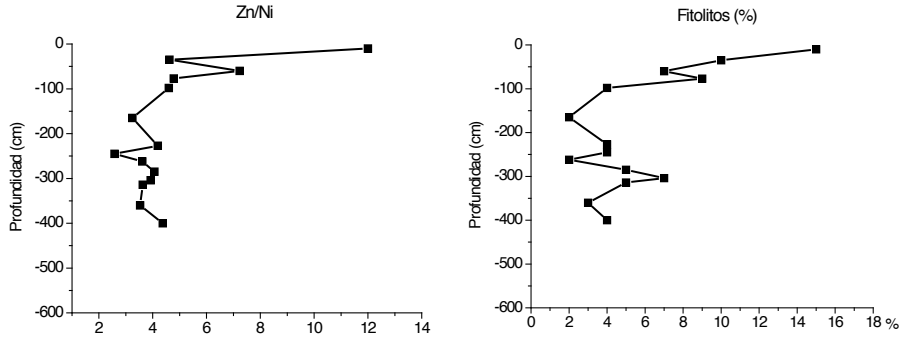


Figura 5. Relación Zn/Ni, y porcentaje de fitolitos *vs*. profundidad en el perfil Pancanta.

Tabla 1. Datos de análisis químico y relaciones respectivas de suelos rizosféricos, cenizas de *Nassella tenuissima* y *Jarava ichu*.

Elemento	SR1	SR2	CZN1	CZN2	CZJ1	CZJ2	CZN1/ SR1	CZN2/ SR1	CZJ1/ SR2	CZJ2/ SR2
SiO_2 (%)	68,1	69,4	79,3	61,2	80,2	71,6	1,16	0,9	1,15	1,03
Al_2O_3 (%)	13,1	13,2	6,2	7,8	1,6	2,5	0,47	0,59	0,12	0,19
Fe_2O_3 (%)	5,36	6,06	0,38	1,17	1,1	3,4	0,07	0,22	0,18	0,56
TiO_2 (%)	0,87	0,98	0,12	0,19	0,1	0,3	0,14	0,22	0,1	0,31
MnO (%)	0,09	0,09	0,03	0,08	0,03	0,11	0,33	0,89	0,33	1,22
CaO (%)	3,1	3,1	4	10,08	4,2	9,3	1,3	3,25	1,35	3
K_2O (%)	2,6	2,6	5,6	11,33	8,4	7,2	2,15	4,36	3,23	2,77
P_2O_5 (%)	0,25	0,26	0,41	0,46	1,05	1,1	1,64	1,84	4,04	4,23
Cs (ppm)	6	7	vest.	7	vest.	vest.	-	-	-	-
Rb (ppm)	76	79	29	58	47	43	0,38	0,76	0,59	0,53
Ba (ppm)	520	543	57	201	113	177	0,11	0,39	0,21	0,32
Sr (ppm)	292	313	135	322	128	117	0,46	1,1	0,41	0,37
Ni (ppm)	14	13	51	147	34	44	3,64	10,5	2,61	3,38
Zn (ppm)	90	88	150	528	126	533	1,66	5,86	1,43	6,05
Cu (ppm)	24	24	73	224	98	176	3,04	9,33	4,08	7,33
Pb (ppm)	27	25	37	81	13	127	1,37	3	0,52	5,08
Cr (ppm)	50	58	18	35	9	18	0,36	0,7	0,15	0,31
Ga (ppm)	15	19	8	8	7	8	0,53	0,53	0,37	0,42
Zr (ppm)	293	368	vest.	vest.	60	104	-	-	0,16	0,28

En la **Tabla 2** se presentan los datos analíticos de los elementos trazas obtenidos por FRX. Corresponden a los perfiles El Volcán, La Cobrera, Arroyo Barranquita, Pancanta y material particulado atmosférico. De ella se desprende que la concentración de estos elementos es similar tanto en los perfiles, como para el material particulado atmosférico.

Los datos analíticos obtenidos por *ICP-MS* de elementos trazas en dos muestras de concentrados fitolíticos de los niveles paleoedáficos seleccionados (Perfiles Arroyo Barranquita y Pancanta) son similares. Lo mismo ocurre entre los concentrados fitolíticos de *N. tenuissima* de los dos sitios muestreados y que se presentan en la **Tabla 3**.

Tabla 2. Datos analíticos de los elementos trazas en los perfiles El Volcán, La Cobrera, Arroyo Barranquita, Pancanta y polvos eólicos.

Elemento	Volcán	PBprom.	PMS15	Cobrera	PPprom	Polvos
Cs (ppm)	8	6	4	8	5	vest.
Rb (ppm)	59	98	104	55	151	87
Ba (ppm)	613	566	607	645	689	297
Sr (ppm)	310	347	348	307	146	352
Ni (ppm)	5	16	15	5	26	13
Zn (ppm)	87	84	85	84	110	357
Cu (ppm)	56	40	52	26	52	126
Pb (ppm)	34	46	51	41	4	60
Cr (ppm)	11	49	45	13	60	39
Ga (ppm)	19	20	19	18	18	11
Zr (ppm)	182	393	386	189	244	236

Tabla 3. Datos analíticos de los elementos trazas en concentrados fitolíticos de los Perfiles Arroyo Barranquita, Pancanta y de *Nassella tenuisima*.

Elemento	Nass B	Nass P	Meg10	Panc4
Cs (ppm)	0,3	0,35	10,03	11,45
Rb (ppm)	8,31	7,66	100,66	112,22
Ba (ppm)	37,79	38,41	557,13	442,61
Sr (ppm)	18,57	14,56	253,42	104,07
Ni (ppm)	9,69	4,63	6,04	10,1
Zn (ppm)	39,54	54,51	63,35	71,64
Cu (ppm)	10,37	11,61	14,8	23,62
Pb (ppm)	5,57	3,53	10,34	11,83
Cr (ppm)	8,52	5,19	16,41	34,88
Ga (ppm)	1,16	1,01	12,97	14,76
Zr (ppm)	9,46	11,71	91,44	72,61

Los resultados de los análisis de ETR obtenidos por *ICP-OES e ICP-MS* sobre fitolitos de *N. tenuissima* y concentrados fitolíticos (fracción liviana) de cuatro niveles paleoedáficos (dos del perfil Arroyo Barranquita y dos del perfil Pancanta) de las capas cineríticas (El Volcán y La Cobrera) y del nivel fosilífero del perfil Arroyo Barranquita se exhiben en la **Tabla 4**.

De ella se desprende que la sumatoria de ETR livianas y pesadas oscilan en el orden de 5 µg g-1 para los fitolitos de las partes aéreas de *N. tenuissima*. Los cuatro niveles paleoedáficos presentan valores de concentración variable entre 46 y 69 µg g-1. Las capas cineríticas dan concentraciones de 74 µg g-1 (El Volcán) y 82 µg g-1 (La Cobrera); el nivel fosilífero da 74 µg g-1.

Tabla 4. Concentración de ETR en fitolitos, capas cineríticas y niveles paleoedáficos.

Elemento	Nass B	Panc4	Panc14	Meg4	PMS15	Meg10	Volcán	Cobrera
La	0,99	14,41	11,51	10,22	29	11,86	23,9	30
Ce	1,99	28,83	21,45	18,89	-	22,1	-	-
Pr	0,21	3,29	2,45	2,08	-	2,44	-	-
Nd	0,75	12,3	8,8	7,29	28	8,43	29	31
Sm	0,15	2,33	1,63	1,31	6	1,5	5,9	6
Eu	0,04	0,52	0,49	0,37	0,52	0,38	0,86	0,72
Gd	0,17	2,32	1,77	1,4	5,2	1,6	7,1	7,7
Tb	0,03	0,33	0,26	0,22	-	0,24	-	-
Dy	0,19	1,84	1,69	1,39	-	1,49	-	-
Ho	0,04	0,32	0,33	0,28	-	0,29	-	-
Er	0,12	1,01	1,09	0,92	3,7	0,94	3,3	3,3
Tm	0,02	0,14	0,16	0,14	-	0,14	-	-
Yb	0,12	0,96	1,09	0,94	1,5	0,96	3,3	2,4
Lu	0,02	0,15	0,17	0,15	0,53	0,15	0,67	0,67
Total(ppm)	4,85	68,75	52,89	45,6	74,45	52,52	74,03	81,79

Con los datos de ETR normalizados a condrito se efectúan las relaciones discriminatorias de procedencia (livianos *vs*. pesados) y sus resultados se presentan en la **Tabla 5**.

Se observa que las capas cineríticas (El Volcán, La Cobrera) y el material loéssico del perfil Arroyo Barranquita poseen un predominio de livianos.

La **Fig. 6** muestra la comparación de los datos de ETR normalizados a condrito de las cenizas volcánicas, niveles con mayores contenidos de pulvículas volcánicas y de fitolitos de *N. tenuissima*. Se observa que los patrones normalizados son muy semejantes, con la típica anomalía negativa de Eu.

Tabla 5. Relaciones de ETR discriminatorias de procedencia (livianos *vs*. pesados).

Muestra	La/Lu	La/Yb	La/Sm	Eu/Sm	AN.de Eu
Nass B	49,5	8,25	6,6	0,27	0,76
Panc4	96,06	15	6	0,22	0,68
Pan14	67,7	10,56	7	0,3	0,87
Meg4	68,13	10,87	7,8	0,28	0,82
Meg10	79,06	12,35	7,9	0,25	0,74
PMS15	54,72	19,3	4,8	0,09	0,27
Volcán	35,67	7,24	4	0,14	0,41
Cobrera	44,78	12,5	5	0,12	0,33

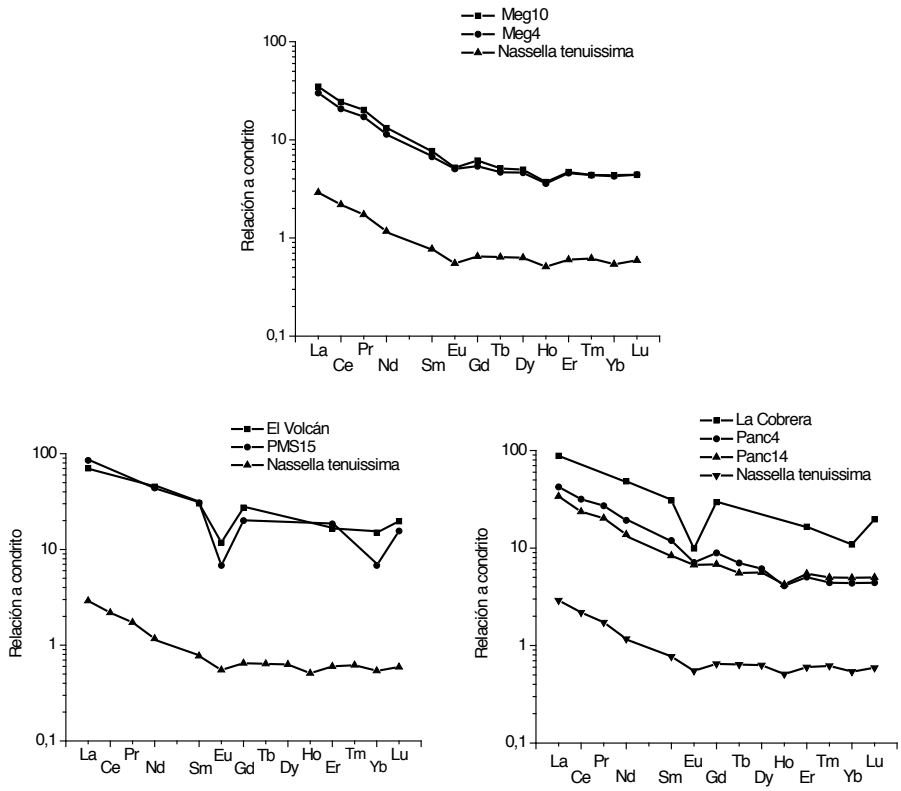


Figura 6. Comparación de patrones de ETR normalizados.

Del cálculo del índice de alteración química (CIA) y de su representación gráfica *vs*. profundidad se obtiene que en el perfil Arroyo Barranquita aparecen tres niveles con valor CIA = 61 %, igual al del nivel superficial actual (**Fig. 7**). En el mismo perfil, se visualizan tres niveles con valores máximos relativos de CIA = 65 a 66 %. En el Perfil Pancanta se detectan dos niveles con valor CIA = 63 %, igual al del nivel superficial actual, y tres niveles con valores máximos relativos de CIA = 65 a 67 %.

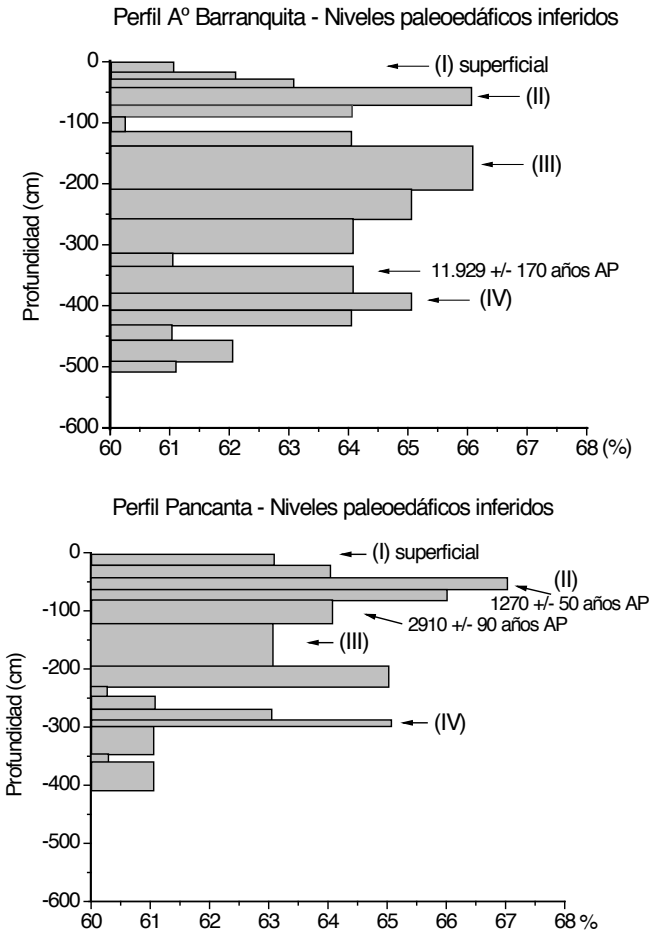


Figura 7. Valores CIA *vs*. profundidad. Perfiles Arroyo Barranquita y Pancanta.

La discriminación de niveles en función del contenido de cenizas volcánicas, obtenidos mediante el programa *GCDkit 2.3* (Janoušek *et al.*, 2006), de acuerdo a la propuesta de Winchester y Floyd (1977), se presentan en la **Fig. 8**.

Se observa que las cenizas volcánicas (La Cobrera, El Volcán) y los niveles de mayor contenido en pulvículas (Arroyo Barranquita y Pancanta) se agrupan en el campo de composición dacítica.

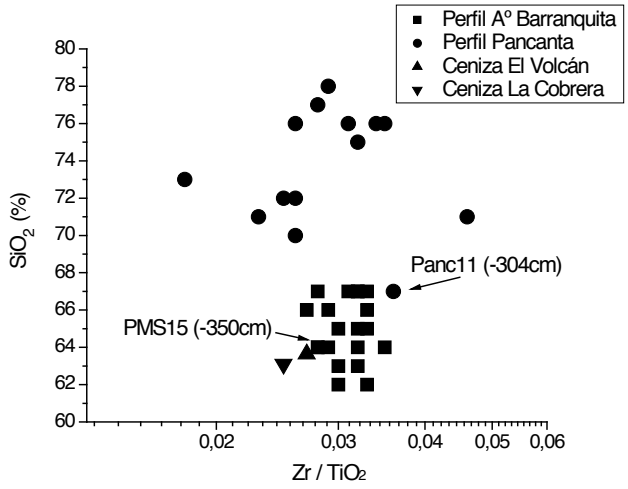


Figura 8. Discriminación de material cinerítico mediante el programa *GCDkit 2.3*.

DISCUSIÓN

Los resultados de los análisis texturales presentados de acuerdo a la nueva propuesta metodológica con el uso integrado de gráficos de parámetros de rango vs. profundidad permiten identificar etapas de sedimentación, erosión y pedogénesis. En el gráfico la contracción simétrica de las curvas a la mediana (ø50) permite interpretar que durante la sedimentación se han dado condiciones de estabilidad y equilibrio de los procesos. Los picos con tendencia a las fracciones gruesas indican etapas de erosión y removilización. Aquellos con tendencias a finos se interpretan como condiciones de mayor intensidad de pedogénesis. Se distinguen en el perfil Arroyo Barranquita tres niveles de estabilidad de los procesos y tres de mayor intensidad de pedogénesis. En el perfil Pancanta dos de estabilidad y dos de máxima intensidad.

La presencia de trizas volcánicas detectadas por microscopía óptica en la fracción de 125 a 74 µm en el perfil Arroyo Barranquita indica que en la secuencia del mismo hubo aporte, reciclado y mezcla del material cinerítico.

El estudio fitolítico permite inferir que en ambos perfiles, además del superficial, existen tres niveles caracterizados por morfotipos similares a la actual cobertura de poáceas. Los niveles de mayor concentración de fitolitos exhiben una coincidencia en profundidad con los texturales de mayor intensidad pedogenética.

Los valores de concentración promedio de los elementos trazas en los perfiles Arroyo Barranquita, Pancanta y en los polvos eólicos son muy similares al de las capas cineríticas de El Volcán, La Cobrera y el nivel fosilífero PMS15. Esto permite inferir que el reciclado del material volcánico en suspensión eólica fue continuo. El incremento de las concentraciones de Zn y Cu en el material particulado atmosférico se asocia a la época del año en que se realizó el muestreo, donde aumenta la suspensión del material orgánico particulado; estos elementos son nutrientes esenciales de las plantas.

El predominio de ETR livianas en las muestras de los cuatro perfiles indican que el aporte cinerítico, transportado en suspensión eólica, es de composición mesosilícica a ácida y se corresponde a las zonas de margen continental activo (cordillera de los Andes). Existe similitud de los patrones normalizados a condritos entre las cenizas volcánicas, niveles con mayores contenidos de pulvículas volcánicas y de fitolitos de *N. tenuissima*, con la típica anomalía negativa de Eu. Se puede aseverar que las cenizas de El Volcán y La Cobrera corresponden al mismo evento volcánico. De igual modo se destaca que los fitolitos de *N. tenuissima*, mantienen la forma dentro de concentraciones menores.

La determinación del CIA se considera como una herramienta útil para determinar el grado de alteración química mediante una expresión numérica relativa en rocas, suelos y sedimento de la corteza terrestre. Este índice permite inferir la intensidad de los procesos de meteorización pasados y compararlos con las condiciones edafoclimáticas actuales, definidas por el balance hídrico en el piedemonte y en pampas de altura de la Sierra de San Luis. Nesbitt y Joung (1982) consideraron que el material lábil de la corteza superior está constituido en un 75 % de feldespatos y vidrio volcánico. Valores entre 45 y 55 % indicarían que no existe potencialmente meteorización química. El valor 100 corresponde al mineral de arcilla caolinita.

En el perfil Arroyo Barranquita aparecen tres niveles con valor CIA = 61 %, igual al del nivel superficial actual. Se infiere que estos niveles paleoedáficos se desarrollaron bajo condiciones de balance hídrico negativo, y con suelos similares a los actuales (*Haplustoles énticos*). Los tres niveles con valores máximos relativos de CIA = 65 a 66 %, indican que los procesos de pedogénesis han sido de mayor intensidad que los actuales, y se pueden definir como paleosuelos.

En el Perfil Pancanta, se detectan dos niveles con valor CIA = 63 %, igual al del nivel superficial actual. Se deduce que se desarrollaron bajo condiciones de balance hídrico positivo y con suelos similares a los actuales (*Hapludoles údicos*). Los tres niveles con valores máximos relativos de CIA = 65 a 67 %

indican que los procesos de pedogénesis han sido de mayor intensidad que los actuales y se pueden definir como paleosuelos.

En base a lo expuesto se pueden realizar correlaciones de los distintos niveles e inferir condiciones edafoclimáticas dominantes durante el desarrollo de los perfiles representativos de piedemonte y pampa de altura. Si bien en ambos el número de niveles determinados por los diferentes análisis es variable se han seleccionado aquellos que presentan mayor intensidad de las propiedades graficadas en función de la profundidad.

A la profundidad de -350 a -300 cm existe en ambos perfiles una coincidencia de niveles texturales de concentración de fitolitos y del CIA con el nivel fosilífero del perfil Arroyo Barranquita. Por ello, estos niveles se correlacionan y se le asignan una edad de 11.929±170 años AP. Las condiciones edafoclimáticas fueron de mayor intensidad de pedogénesis que las actuales.

El Nivel III de concentración fitolítica (-300 a -200 cm) es coincidente en ambos perfiles y se corresponde texturalmente a una etapa de condiciones de estabilidad en equilibrio de los procesos de deposición, erosión y pedogénesis. Refuerza esta inferencia la preservación y ensamblado de algunos fitolitos encontrados. Las condiciones edafoclimáticas fueron semejantes a las actuales en ambos sitios.

Durante el desarrollo de ambos perfiles, entre los -200 y -100 cm, se definen distintos niveles. Se destaca que la intensidad de meteorización química ha sido mayor que en la actualidad en el perfil Arroyo Barranquita, mientras que en el perfil Pancanta se dieron condiciones similares a las de su correspondiente nivel superficial. En la profundidad -115 cm del perfil Pancanta han sido datados los compuestos húmicos por ^{14}C en una edad de 2910 ±90 años AP (LATYR, 2010).

Entre los -100 y -20 cm de profundidad existe coincidencia textural y de CIA en ambos perfiles. En el perfil Pancanta, a la profundidad de -60 cm, han sido datados los compuestos húmicos por ^{14}C en una edad de 1270 ±50 años AP (LATYR, 2010).

De la comparación de los diagramas de discriminación y de los patrones de ETR normalizados a condritos se desprende que las capas de cenizas volcánicas corresponden a un mismo evento de composición dacítica, al igual que los niveles cineríticos inferidos.

En el perfil Pancanta, al haber tenido mayor intensidad los procesos de meteorización las muestras, han quedado enriquecidas en cuarzo y se ven discriminadas en el correspondiente diagrama (**Fig. 8**). La capa de ceniza del perfil La Cobrera y el nivel cinerítico inferido del perfil Pancanta se han preservado de esas condiciones de meteorización, viéndose agrupadas con las muestras del perfil Arroyo Barranquita.

CONCLUSIONES

–Las capas cineríticas El Volcán y La Cobrera son de composición dacítica. La forma de sus respectivos patrones de elementos de tierras raras normalizadas es prácticamente coincidente. Por ello y por su posición estratigráfica, se deduce que ambas pertenecen al mismo evento eruptivo.

–Se infiere la capa cinerítica en el perfil Arroyo Barranquita (-327 a -350 cm) y en el perfil Pancanta (-304 a -308 cm) por la discriminación geoquímica lograda mediante el uso de la relación $SiO_2/(Zr/TiO_2)$.

–La evaluación óptica de trizas volcánicas en el perfil Arroyo Barranquita desde superficie a profundidad oscila entre 0,6 y 1,4 % p/p. La presencia en todos los niveles indica que el aporte, mezcla y removilización del material volcánico transportado en suspensión eólica fue continuo durante la historia deposicional de los mantos loéssicos del piedemonte. Se infiere la misma situación para la pampa de altura.

–El nivel cinerítico inferido en los perfiles Arroyo Barranquita y Pancanta, por su elevado contenido en trizas volcánicas, quimismo y posición estratigráfica es coincidente con el nivel fosilífero del *Megatherium americanum*, lo que permite deducir que son sincrónicos con una edad de 11.929 ±170 años AP. Éstos, a su vez, se correlacionan con las capas de cenizas volcánicas de los perfiles de El Volcán y La Cobrera.

–En ambos perfiles se determinan además del superficial tres niveles caracterizados por morfotipos representativos de la vegetación actual, con predominio de pajonales de *Nassella tenuissima* y *Jarava ichu*.

–Se definen niveles paleopedológicos en función de los valores del índice de alteración química. Se realizan inferencias paleoedafoclimáticas cotejando este valor con el balance hídrico actual del sitio. En el perfil Arroyo Barranquita se determinan tres niveles paleoedáficos similares al superficial actual y dos en el perfil Pancanta. A su vez, en el perfil Arroyo Barranquita se identificaron tres niveles de mayor intensidad de pedogénesis y dos en el perfil Pancanta.

–En el perfil representativo de pampa de altura, se dataron por el método C14 convencional dos niveles paleoedáficos: Panc3 (-60 cm) de 1270 ±50 años AP y Panc5 (-90 cm) de 2910 ±90 años AP.

–En general, las condiciones paleoedafoclimáticas en pampa de altura han sido de mayor intensidad pedogenética, con vegetación de poáceas más tupida que en el piedemonte. En ambos sitios se distinguen niveles cuyas condiciones pedogenéticas han sido similares a las actuales y otros de mayor intensidad. Esto queda evidenciado a partir de los valores mayores en CIA y en el abundante contenido de fitolitos.

–Mediante la nueva propuesta metodológica de integración de análisis texturales, geobioquímico y fitolíticos se logró una mejor aproximación para correlacionar y reconstruir la historia de los procesos paleopedológicos durante la sedimentación loéssica en el piedemonte y en la pampa de altura de la Sierra de San Luis (Argentina).

REFERENCIAS

Álvarez F., Borrelli N., Osterrieth M. 2008. Extracción de silicobiolitos en distintos sedimentos, utilizando dos técnicas básicas. – Extraction of silica biolith in different sediments using two basic techniques. En: M.A. Korstanje y M. del p. Babot, Editoras. *BAR International Series S1870*, Capítulo 3, pp. 31-38

Camiña J., Strasser E., Marchevsky E., Osterrieth M., Chiesa J. y Perino E. 2007. Tratamiento de datos de FRX a través del Análisis Estadístico Multivariado, aplicado a la caracterización geoquímica de paleosuelos de la provincia de San Luis. *II Congreso Iberoamericano y IV Congreso Argentino de Química Analítica. Buenos Aires, Argentina*. Resumen (p216) C-Poster-33.

Chapman H.D. y Pratt P.F. 1973. Métodos de análisis para suelos, plantas y aguas. © 1973 *Editorial Trillas, S.A. México*. (26 capítulos, 195 pp.).

Chiesa J., Strasser E., Tognelli G., Prado J. y Muñoz D. 1999. *Scelidotherium leptocephalum Owen 1840* Holoceno Inferior, Sierra de San Luis. Cronología y ambiente sedimentario. *XIV Congreso Geológico Argentino,* Actas I. Pp. 377-380. Salta.

D'Angelo J., Strasser E., Marchevsky E. and Perino E. 2002. An Improved Method for Obtaining Small Pressed Powder Pellets for the Analysis by XRF. *Chemia Analityczna Warsaw*, Editor *Warsaw University, Faculty of Chemistry Pasteura Warszawa, Poland.* Vol. 47, 913-924.

GCDkit 2.3, 2008. Geochemical Data Toolkit for Windows. Author: Vojtech Janousek, Colin Farrow, Vojtech Erban. Description: A program for recalculation of geochemical data from igneous and metamorphic rocks.

Google Earth, 2012. *US Dept. of State Geographer*. Data SIO, NOAA, U.S. Navy, NGA, GEBCO. MapLink/Tele Atlas.

LATYR, 2008. Laboratorio de Tritio y Radiocarbono, *Centro de Investigaciones Geológicas (CIG)*, Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) Universidad Nacional de La Plata. Muestra: LP 483. Fecha: 26/06/2008.

LATYR, 2010. Laboratorio de Tritio y Radiocarbono, *Centro de Investigaciones Geológicas (CIG)*, Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) Universidad Nacional de La Plata. Muestras: LP – 2271 y LP - 2276.

Madella M., Power-Jones A.H. y Jones M.K. 1998. A Simple Method of Extraction of Opal Phytoliths from Sediments using a Non-Toxic Heavy Liquid. *Journal of Archaeological Science:* 801-803.

Madella M., Alexandre A. y Ball T. 2005. International Code for Phytolih Nomenclatura 1.0. ICPN Working Group: *Annals of Botany* 96: 253-260.

Merodio J.C., Martínez J.M., Merodio C.M. 1990. Método simple de determinación de sílice en rocas silicatadas y carbonáticas. *Revista de la Asociación Argentina de Mineralogía y Sedimentología,* 21 (1/4): 61-65. ISSN 0325-0253.

Middlemost E.A.K. 1994. Variation of the TAS diagram proposed by Midddlemost. (*En GCDkit 2.3*).

Nesbitt H.W., Young, G.M. 1982. Early Proterozoic climates and plate motions inferred from major element chemistry of lutites. *Nature* 299: 715-717.

Perino E., Gásquez J., Martínez L., Marchevsky E. y Olsina R. 1994. Determinación rápida y sencilla de P, K, Ta, Nb, Rb, Sr, Ba, Ga y Cs, en pequeñas cantidades de feldespatos potásicos y muscovitas por FRX. *Avances en Análisis por Técnicas de Rayos X.* Vol. VIII, pp. 107-112.

Perino E., Fernández J., Marchevsky E. Cerutti S., Chiesa J., Panelo H. y Strasser E. 2007. Caracterización geoquímica mediante el análisis por FRX de polvos Atmosféricos en la ciudad de San Luis, en distintos eventos meteorológicos. - Argentina. *II Congreso Iberoamericano y IV Congreso Argentino de Química Analítica.* Buenos Aires, Argentina. Resumen (p. 385).

Peña Zubiate C.A., d' Hiriart A. 2007. Carta de Suelos de la República Argentina – Hoja San Luis – Provincia de San Luis. Escala 1:100000. *Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria INTA, Centro Regional La Pampa, San Luis, Estación Experimental Agropecuaria San Luis.* Gobierno de la Provincia de San Luis, Ministerio del Campo. ISBN 978-987-521-263-3 (148 pp. 3 Cartas 1:100000).

Rosa E.B., Bianco C.A., Mercado S.E., Scapini E.G. 2005. Poáceas de San Luis – Distribución e importancia económica. 1ª ed. *Nueva Editorial Universitaria. Universidad Nacional de San Luis*, 2005. 154 pp., ISBN: 950-665-332-1.

Santanatoglia O.J., Chagas, C.I. y Fernández N.R. 1983 Escurrimiento teórico en un suelo de la Serie Ramayo (Argiudol Vértico). Fase moderadamente erosionada bajo distintos manejos. Ciencia del SueloVol. 1 N°2 1983 p. 37-42. *Revista de la Asociación Argentina de la Ciencia del Suelo.* ISSN 0326-3169.

Scasso R.A., Limarino C.O. 1997. Petrología y Diagénesis de rocas clásticas. 8 capítulos, 258 p.; 28 x 20. ISBN 987-96296-0-4 (*Cap. 4 Petrología de las pelitas y minerales de arcilla. 4.5 Composición química.*) Publicación Especial N° 1 de la *Asociación Argentina de Sedimentología.*

Strasser., De Vito I., Perino E. 2004. Aplicación de redes neuronales al tratamiento de datos obtenidos por FRX en la clasificación geoquímica de suelos. SARX 2004. *IX Seminario Latinoamericano de Análisis por Técnicas de Rayos X.* FRX 33. 25-29 de Octubre. Villa Giardino, Córdoba, Argentina.

Strasser E., Chiesa J., Osterrieth M., Perino E. 2006. Pedostratigraphic sequences of the late Pleistocene and Holocene of the south of Sierra de San Luis, Phytoliths and Paleonvironmental inferences. 6th Internacional Meeting on Phytolith Research. Barcelona, España. *Society for Phytolith Research Bulletin* 1 (1): 7.

Strasser E., Strasser B., Torra R. y Perino E. 2008_a. Investigaciones geobioquímicas y fitolíticas aplicadas a la correlación estratigráfica del Pleistoceno Tardío–Holoceno en la provincia de San Luis, Argentina. Zucol, A.F., Osterrieth, M y M. Brea. (Editores). *Fitolitos. Estado Actual de sus conocimientos en América del Sur.* ISBM 987-544060-4. Mar del Plata: Universidad Nacional de Mar del Plata. 1ª ed. 264 pp.

Strasser E., J. A. Gásquez J. L. Fernández Turiel E. Marchevsky M. Osterrieth y E. Perino. 2008_b. Geochemistry of silicophytoliths extracted fron poaceae, rizospheric soils and Holocene paleosoils – San Luis, Argentina. *7th Internacional Meeting on Phytolith Research – 4th Southamerican Meeting on Phytolith Research* – Mar del Plata, Argentina. Abstracts (p 51-52). Editors: Osterrieth, M., Fernández Honaine, M., Borrelli, N.

Strasser E., Fernández J.E., Marchevsky E., Osterrieth M. y Perino E. 2010. Geoquímica mediante FRX de silicofitolitos extraídos de poáceas, suelos y paleosuelos holocénicos – San Luis – Argentina. *XII Latin American Seminary of Análisis by X-Ray Techniques* – SARX 2010. Puebla, México. XRF-P-10. pág. 125.

Tognelli G., Strasser E., Chiesa J., Almandoz G. y Prado J. 1993. El Pleistoceno Tardío - Holoceno en el arroyo Barranquita, San Luis Argentina. Hallazgo de mamíferos e implicaciones paleoambientales XII Congreso Geológico Argentino y II Congreso de Exploración de Hidrocarburos - Mendoza. Actas, tomo II, pp. 207-212.

Wakita H., Rey P. y Schmitt R. 1971. Abundances of 14 rare-earth elements and 12 other trace elements in Apollo 12 samples: five igneous and one breccia rocks and four soils. Procedings 2nd Lunar Science Conference, 1319-1329. (En: P. Henderson (Editors) *Rare Earthelement Geochemistry*. *Elsevier*, Amsterdam.

Winchester J.A. y Floyd P.A. 1977. Geochemical discrimination of different magma series and their differentiation products using immobile elements. *Chemical Geology*. 20, 325-343. (En GCDkit 2.3).

Zucol A. y Osterrieth M.L. 2002. Técnicas de Preparación de Muestras para la Extracción de Fitolitos. *Ameghiniana* 39: 379-382.

REGISTRO HISTÓRICO DE MERCURIO EN LA CUENCA DEL RÍO SUQUÍA, CÓRDOBA (ARGENTINA)

Y. V. Stupar [1, 2], M. G. García[2], S. Schmidt[3, 4], J. Schäfer[3, 4], F. Huneau[5, 6], P. Le Coustumer[1], E. Piovano[2] y G. Blanc[3, 4]

[1] *Université de Bordeaux, EA 4592 Géoressources & Environnement, ENSEGID, 1 allée F. Daguin, F-33607 Pessac, France. E-mail: <yohanastupar@yahoo.com.ar>*

[2] *Centro de Investigaciones en Ciencias de la Tierra (CICTERRA), CONICET/Universidad Nacional de Córdoba, Av. Vélez Sarsfield 1611, X5016CGA, Córdoba, Argentina. E-mail: <ggarcia@efn.uncor.edu>*

[3] *Université de Bordeaux, EPOC, UMR5805, F-33400 Talence, France*

[4] *CNRS, EPOC, UMR5805, F-33400 Talence, Francia.*

[5] *Université de Corse Pascal Paoli, Laboratoire d'Hydrogéologie, Campus Grimaldi, BP 52, F-20250 Corte, Francia.*

[6] *CNRS, UMR 6134 SPE, BP 52, F-20250 Corte, Francia.*

Resumen: El transporte atmosférico y el intercambio en la interfase aire-agua son mecanismos importantes de movilización en el ciclo global del mercurio. Los sedimentos actúan como trampas eficientes de Hg y, al mismo tiempo, como fuentes secundarias, liberándolo a la solución bajo condiciones ambientales adecuadas. El objetivo de este trabajo es caracterizar las concentraciones de Hg en la cuenca del Río Suquía, usando las concentraciones determinadas en sedimentos actuales del lecho del río y del fondo de las Lagunas de Mar Chiquita y del Plata (Argentina). El registro histórico de este elemento se analizó en un testigo de la Laguna del Plata donde desemboca el río. La determinación de Hg total particulado (HgTp) se realizó mediante espectrometría de absorción atómica, obteniéndose valores que variaron entre 2-131 $\mu g.kg^{-1}$. Se observó además que la concentración de Hg total es aproximadamente 7 veces mayor en la fracción limosa que en la fracción arenosa de los sedimentos. Las mayores concentraciones se encuentran en los ríos de las cabeceras de la cuenca donde se encuentran vetas mineralizadas con sulfuros metálicos, por lo que es de esperar que estos minerales sean transportados aguas abajo durante la meteorización de las rocas y acumulados en el dique San Roque y en los ríos que nacen de él. En el testigo se observa que las mayores concentraciones de Hg total particulado se registraron en los períodos de máximos niveles, lo cual tiene estrecha relación con el modelo de transporte actual. De acuerdo con la dinámica hidrológica actual en períodos más lluviosos el transporte de sedimentos es mayor desde las cabeceras de la cuenca. En estas condiciones el Hg alcanza la laguna probablemente adsorbido en óxidos de Fe y Mn y se libera a la solución como consecuencia de los elevados valores de salinidad del agua. En períodos de mayor aridez el Hg liberado pudo haberse incorporado a los sedimentos coprecipitado con carbonatos o adsorbido, mientras que en

períodos más húmedos la mayor actividad biológica en la laguna favoreció la asociación del Hg con la materia orgánica.

Palabras clave: Contaminación, Laguna del Plata, Registro sedimentario, extracciones selectivas.

Historical mercury record in the Suquía River basin, Córdoba (Argentina)

***Abstract**: Exchange at the air-water interface and atmospheric mobilization are important features in the global mercury cycle. Sediments can represent efficient Hg traps and archives of past contamination and act as secondary sources, releasing Hg again into solution under suitable environmental conditions. The aim of this work is to characterize mercury concentrations determined in present riverbed sediments and Laguna del Plata and Mar Chiquita Lakes bottom sediments (Argentina). The historical record of this element was performed in the Laguna del Plata sediment core, where Suquía river mouths. Total particulate mercury (HgTp) was analyzed by cold vapour atomic absorption spectrometry and the measures threw values between 2-131 µg/kg. It was observed that total Hg concentrations are ~7 times higher in the silty fraction of the sediments than in the sandy one. The higher concentrations are located in the basin headwater rivers where it is possible to find metallic sulphur in mineralised veins, therefore it is expected that these minerasl are carried downstream during rocks weathering and accumulated in the San Roque dam and rivers that start in it. On the sediment core the higher total particulate Hg concentrations are registered in the periods with maximum lake levels, which has a close relationship with the actual transport model. According to the actual hydrological dynamics, in rainy periods, sediment transport from the basin headwaters is higher. Under these conditions, Hg reaches the lake probably adsorbed onto Fe and Mn (hydr)oxides, and released to the solution as a consequence of the high water salinity. In more arid periods, the released Hg could have been incorporated to the sediments as co-precipitated with carbonates or adsorbed, while in more humid periods the higher biological activity in the lake favours Hg association with organic matter.*

Key words: Contamination, Laguna del Plata, Sedimentary record, Selective extractions.

INTRODUCCIÓN

El mercurio es un contaminante natural de origen volcánico (Fitzgerald y Lamborg, 2003) cuyo ciclo puede verse afectado por actividades humanas tales como la combustión de carbón, industrias y actividades mineras. Estas alteraciones son responsables de las acumulaciones observadas en sedimentos del Hemisferio Norte que resultan entre tres a cinco veces mayores que

en tiempos preindustriales (Selin, 2009). El mercurio particulado puede explicar más del 90 % del Hg total en sistemas de agua dulce, estuarios o zonas costeras (Fitzgerald y Mason, 1997; Balcom *et al*., 2004; Schäfer *et al*. 2006) donde aparece asociado a las partículas en suspensión. Por ello los sedimentos de esos sistemas acuáticos constituyen trampas efectivas de Hg, convirtiéndose a lo largo del tiempo en registros óptimos de antiguas contaminaciones (Gagnon *et al*., 1997; Castelle *et al*., 2007).

En países como Canadá, Francia, Suiza y China las mayores concentraciones de Hg se observan a comienzos del siglo XIX debido al crecimiento industrial y poblacional. Los períodos de altas concentraciones suelen coincidir con algunos períodos históricos donde hubo un marcado desarrollo industrial tales como la "era del oro" de 1860, la Segunda Guerra Mundial (1935-1945), el desarrollo de actividades mineras no controladas en Francia (1986) y con algunos accidentes industriales (por ejemplo, Canadá, finales de 1960). Estos acontecimientos fueron responsables de la liberación y acumulación en los sedimentos de grandes concentraciones de este metal.

Desde mediados del siglo XX se han tratado de adoptar medidas tendientes a reducir las cantidades de Hg liberadas al medioambiente, las cuales incluyeron la implementación de tecnologías limpias, la mejora en los sistemas de tratamiento de aguas residuales y, sobre todo, aplicación de leyes ambientales más estrictas. A pesar de todo esto las concentraciones de Hg son aún hoy 2 a 3 veces más elevadas que en tiempos preindustriales en el Hemisferio Norte (Von Gunten *et al*., 1997, Johannessen *et al*., 2005, Castelle *et al*., 2007). China es un caso particular, ya que con la Revolución Cultural (que comenzó en ese país en 1970) las concentraciones de Hg en sedimentos se multiplicaron por 7 hasta alcanzar actualmente concentraciones 16 veces superiores a las registradas durante la época preindustrial (Liu *et al*., 2012).

En el Hemisferio Sur, por el contrario, las concentraciones de Hg están asociadas a la explotación minera del oro. En Colombia, Brasil, Bolivia y Perú se han encontrado altas concentraciones de Hg en sedimentos de ríos, lagos, suelos, peces y cabellos humanos en poblados cercanos a las explotaciones mineras. En Brasil el auge minero se desarrolló entre 1979-1995, pero en la actualidad siguen detectándose altos niveles de Hg. Esto se debe a la removilización de sedimentos y cambios en la utilización del suelo como, por ejemplo, conversión de bosques en pastizales (Olivero *et al*., 2002; Rodrígues Bastos *et al*., 2006).

Estudios llevados a cabo en el Río de la Plata (Argentina) en sedimentos de costas uruguayas muestran que las concentraciones de Hg y otros metales pesados están relacionadas a efluentes municipales, desechos industriales y una refinería de petróleo, entre otros. Los valores más elevados corresponden a sedimentos más cercanos a las costas (Muniz *et al*., 2004).

En Argentina De Marco *et al*. (2006) realizaron un estudio de las concentraciones de Hg total en sedimentos y biota en tres sistemas estuarinos de la

costa bonaerense entre los años 1980-2005. De acuerdo con lo observado por estos investigadores los valores de Hg total disminuyeron significativamente (p <0,001) en los últimos 25 años y esta tendencia se atribuye a la mejora en las prácticas industriales de la región.

En la cuenca del Río Suquía (ubicada en la región Central de Argentina) la calidad del agua del río disminuye desde sus nacientes hasta regiones próximas a su desembocadura en la laguna del Plata (Pesce y Wunderlin, 2000; Wunderlin *et al*., 2001; Monferrán *et al*., 2011; Pasquini *et al*., 2011) como consecuencia de vertidos urbanos e industriales tratados en forma inadecuada.

Asimismo, algunos estudios han incluido el análisis de los sedimentos de fondo tomados en distintos puntos a lo largo de la cuenca y han observado también un incremento en las concentraciones de metales aguas abajo (Gaiero *et al*., 1997; Merlo *et al*., 2011). Los niveles de metales en sedimentos no resultan demasiado elevados cuando se los compara con materiales similares tomados en ciudades del hemisferio Norte donde el nivel de desarrollo industrial es mucho mayor y más prolongado en el tiempo.

En este trabajo se analiza la distribución espacial y temporal (últimos 80 años) de las concentraciones de Hg en sedimentos de la cuenca del Río Suquía, como así también las posibles fuentes de aporte de este elemento. Esta cuenca resulta particularmente interesante debido a que está sujeta a un desarrollo industrial incipiente y es altamente sensible a los cambios climáticos registrados en el Sur de Sudamérica.

MATERIALES Y MÉTODOS

Área de estudio

El río Suquía es uno de los mayores cursos de agua superficial en la provincia de Córdoba. Sus nacientes se encuentran en las Sierras Pampeanas de Córdoba, donde existen mineralizaciones metalíferas variadas (por ej., Mutti *et al*., 2005) y desemboca en la Laguna del Plata (situada en el margen suroeste de la Laguna Mar Chiquita). En su recorrido, el río atraviesa de Oeste a Este la ciudad de Córdoba, la segunda ciudad más poblada de Argentina (con 1,3 millones de habitantes) y que cuenta con numerosas industrias de tipo automotriz, manufacturera, alimenticia, de pinturas, entre otras. El río cruza también la depresión loésica de la Llanura Chacopampeana caracterizada por ser una de las zonas agrícolas más importante del país.

El área de Mar Chiquita está compuesta por la Laguna del Plata, la Laguna Mar Chiquita y los bañados del río Dulce y ha sido declarada sitio Ramsar por las Naciones Unidas (Bucher *et al*., 2006; <*http://ramsar.wetlands.org*>) debido a que hospeda muchas especies amenazadas y algunas emblemáticas, así como también una abundante y diversa fauna de aves playeras. Tres ríos

son los que descargan sus aguas en la laguna: Suquía, Xanaes y Dulce, siendo este último el que produce el mayor aporte.

En los primeros 75 años del siglo XX Mar Chiquita estuvo caracterizada por períodos de niveles bajos, intercalados con estadíos altos, el último de los cuales se produjo entre los años 1999 y 2005 (Leroy *et al*., 2009). A partir de ese momento los niveles comenzaron a ser decrecientes hasta la actualidad. Los niveles bajos y altos están definidos como inferiores o superiores al nivel medio de la laguna (66,5 m.s.n.m.) los cuales son sincrónicos con la disminución o el aumento de las precipitaciones medias regionales (Piovano *et al*., 2002). Como consecuencia de las fluctuaciones en los niveles de la laguna se produjeron variaciones en los niveles de salinidad desde valores máximos de 360 $g.L^{-1}$ registrado en 1911 (Frank, 1915) o 270 $g.L^{-1}$ registrado en 1970 (Martínez, 1991) a un valor mínimo de 35 $g.L^{-1}$ registrado en 1989 (Martínez *et al*., 1994). Incluso en los períodos de extrema sequía la laguna nunca estuvo seca gracias a la recarga proveniente de aguas subterráneas (Piovano *et al*., 2002, 2004 a,b) pero sí tuvo una desconexión de la Laguna del Plata alrededor del año 1970 (Reati *et al*., 1997). Esta desconexión se vio reflejada en una alteración en la tasa de sedimentación de la laguna del Plata debido a que la misma disminuye en períodos de alto nivel, cuando una parte de los sedimentos puede alcanzar el cuerpo de agua principal y aumenta en períodos de bajo nivel cuando los sedimentos aportados por el río Suquía quedan retenidos totalmente en la Laguna del Plata.

El clima en el área de estudio es típicamente continental, semihúmedo a semiárido, donde el 80 % de las precipitaciones se concentran entre Octubre y Marzo (Pasquini *et al*., 2011) coincidiendo con el verano austral. Las máximas descargas del río Suquía se registran también durante este período. La temperatura media anual es de 16 °C con máximas de 40 °C en verano y mínimas de 0 °C en invierno.

Muestreo y preparación de las muestras

Con el fin de analizar la distribución espacial de las concentraciones de Hg en los sedimentos de cauce de los ríos de la cuenca del Río Suquía se seleccionaron un total de 16 estaciones de muestreo, cuya ubicación se muestra en la **Fig. 1**.

Además de muestras de sedimentos, en cada estación se tomaron muestras de agua. En un sector próximo a la desembocadura del río Suquía en la laguna del Plata se extrajo un testigo de 1,2 m de longitud (LP11-1- 30° 51' 43.3'' S, 62° 40' 47.4'' W) con un muestreador manual *Eijkelkamp*.

Las muestras de sedimento de cauce se almacenaron en bolsas plásticas hasta el posterior tratamiento en el laboratorio. Los testigos se conservaron cerrados en cámara fría a 4 °C hasta su traslado al laboratorio *EPOC*

(*Environnements et Paléoenvironnements Océaniques et Continentaux*) de la *Université de Bordeaux 1* (Francia).

Una vez en el laboratorio se abrió el testigo cortándolo longitudinalmente a fin de realizar la descripción sedimentológica correspondiente y tomar las muestras necesarias para los posteriores análisis químicos y mineralógicos. Previo a la toma de muestras se tomaron radiografías utilizando un equipo de rayos X acoplado a un amplificador de energía de alto brillo y una cámara con dispositivos de carga acoplada que permite obtener una imagen *SCOPIX* de alta resolución de 256 niveles de grises.

La toma de muestras para análisis químicos y mineralógicos se realizó con una resolución de 0,5 cm. Las muestras de sedimentos de río fueron de secadas a estufa a 50 °C y tamizadas a fin de separar las fracciones granulométricas correspondientes a partículas menores a 3 mm (fracción arenosa) y 62 µm (fracción limosa) respectivamente.

Tanto las muestras de sedimentos de fondo como las extraídas desde el testigo fueron molidas en mortero de ágata previo a la realización de las determinaciones.

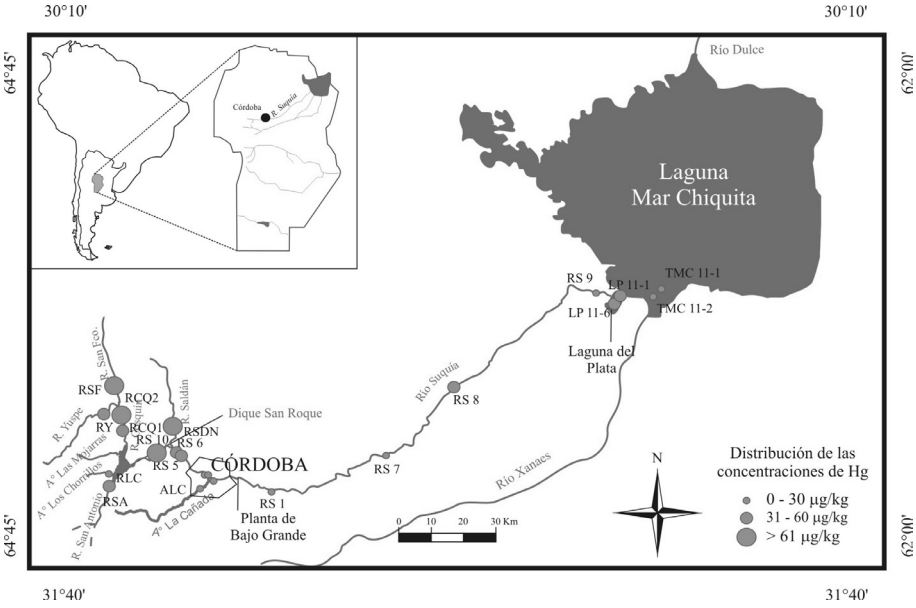


Figura 1. Área de estudio y localización de los puntos de muestreo.
El diámetro de los círculos es proporcional a la concentración de Hg en la fracción limosa de los sedimentos de cauce.

Determinaciones analíticas en testigos y sedimentos de fondo

La concentración total de mercurio (Hg total particulado) fue determinada en alícuotas de 70-100 mg de sedimento seco por espectrometría de absorción con vapor frío (vapor de O_2) previa incineración y amalgamación, utilizando un analizador directo de mercurio (*Direct Mercury Analyzer* – DMA 80, *MILESTONE*). Con este método se analizaron las muestras de sedimentos de lecho del río Suquía y sus tributarios, los sedimentos de fondo de las Lagunas del Plata y Mar Chiquita y los sedimentos del testigo LP. En los sedimentos de fondo las medidas de Hg se realizaron tanto en la fracción arenosa como limosa.

La calidad analítica de los resultados se verificó sistemáticamente con sedimentos de referencia certificados internacionalmente (*LKSD-4*, IAEA 433, 1646a). Las lecturas de los patrones de referencia se realizaron cada cinco muestras y las concentraciones medidas fueron expresadas en $\mu g.kg^{-1}$ de peso seco.

Además del análisis de Hg en el testigo se hicieron determinaciones continuas de fluorescencia de RX, midiéndose las concentraciones de Al, Si, S, Cl, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Sr y Zr. Las determinaciones fueron realizadas con un scanner *Avaatech XRF* sobre una de las mitades del testigo con una resolución de 1 mm. Las medidas se realizaron usando un voltaje de 58 kV y una corriente de 10 mA. Los valores obtenidos mediante este método se normalizaron a la concentración de Al a fin de corregir las variaciones relativas producidas por los componentes litogénicos de los sedimentos (Löwemark *et al*., 2011, Liang *et al*., 2012) y por factores sedimentarios adicionales que influencian las mediciones de XRF (Böning *et al*., 2007, Tjallingii *et al.*, 2007; Weltje y Tjallingi, 2008).

Determinaciones isotópicas

A fin de determinar la edad de los niveles reconocidos en el testigo se midieron las actividades de ^{210}Pb, ^{232}Th, ^{226}Ra y ^{137}Cs usando un detector γ de bajo fondo y alta eficiencia (*CANBERRA*; Schmidt *et al.*, 2009). La calibración del detector γ se realizó utilizando materiales certificados de referencia (*IAEA-RGU-1*; *IAEA-RGTh*; SOIL-6). Las actividades se expresaron en $mBq.g^{-1}$ y los errores están basados en conteos estadísticos de 1 SD. El exceso de ^{210}Pb ($^{210}Pb_{xs}$) se calculó sustrayendo la actividad soportada por su isótopo padre, ^{226}Ra, de la actividad total del ^{210}Pb en el sedimento. Los errores en $^{210}Pb_{xs}$ fueron calculados por propagación de los errores en el par correspondiente (^{210}Pb y ^{226}Ra).

Extracciones selectivas

Las extracciones selectivas se utilizan para determinar la asociación de elementos traza con diferentes fases mineralógicas u orgánicas presentes en suelos y sedimentos (por ej., Tessier *et al*., 1979, Audry *et al*., 2005). A fin

de determinar las fases portadoras de Hg en el testigo estudiado se realizaron extracciones selectivas de tres pasos, tal como se describe en Castelle *et al*., (2007). Los esquemas de extracciones paralelas similares al utilizado en este trabajo evitan limitaciones tales como (i) la transferencia de metales de una fase a la otra (Bemond, 1992); (ii) múltiples riesgos de contaminación de muestras por los sucesivos reactivos usados (Quevauviller, 1998); (iii) posibles cambios en la especiación elemental durante las sucesivas extracciones; y (iv) cambios o pérdidas de especies elementales durante el lavado del residuo (Rosenberg y Ariese, 2001). Además este método no muestra riesgos en la pérdida de muestras por lo que un error producido durante una de las extracciones no compromete a la secuencia entera (Tack *et al*., 1996).

Todas las soluciones utilizadas en los ensayos y determinaciones analíticas se prepararon a partir de reactivos de Grado Analítico y agua *Milli-Q®*. Todo el material de laboratorio en contacto con las muestras fue lavado previamente con HCl 10 % durante 3 días, enjuagado con agua *Milli-Q®* y secado bajo campana con flujo laminar.

El proceso de extracción selectiva comprendió las siguientes etapas:

– *Extracción con ascorbato (Hg asociado a la fracción reducible)*

Este procedimiento permite extraer los elementos traza asociados con óxidos de Mn y la fracción más reactiva de los óxidos de Fe (por ej., óxidos amorfos; Kostka y Luther, 1994; Audry *et al*., 2006). La metodología consiste en suspender 200 mg de sedimento seco en 12,5 mL de solución 0,11M de ascorbato (5:5:2 citrato de sodio/bicarbonato de sodio/mezcla de ácido ascórbico; J.T. Baker). Se agita durante 24 h y luego se separa el residuo sólido mediante centrifugación. El residuo se enjuaga con agua *Milli-Q®*, se seca a 50 °C y se muele en mortero de ágata. El Hg contenido en el residuo (la fracción no extraída por el ascorbato) se analiza utilizando la metodología descrita en el apartado correspondiente. La fracción correspondiente al Hg reducible corresponde a la diferencia entre la concentración de Hg total particulado y el Hg determinado en el residuo.

– *Extracción con H_2O_2 (Hg asociado a la fracción oxidable)*

El lavado de los sedimentos con H_2O_2 permite extraer los metales asociados con la materia orgánica y sulfuros minerales (Tessier *et al*., 1979). El método modificado por Ma y Uren (1995) y Audry *et al*. (2006) consiste en suspender 250 mg de sedimento seco en 8 mL de una solución de H_2O_2 al 30 % cuyo pH se fija en 5 mediante el agregado de HNO_3. La suspensión resultante se calienta a 85 °C durante 5 h. Al cabo de 3 h se agregan 3 mL de H_2O_2 30 % y 5 mL de acetato de amonio 5M mientras continúa calentándose. Cumplidas las 5 h, la suspensión se agita nuevamente durante 30 min y se centrifuga. El resido sólido se lava con agua *Milli-Q®*, se seca y se muele en mortero de ágata. La concentración de Hg se determina en el

residuo utilizando la metodología descrita en el apartado correspondiente. La fracción de Hg asociada a la materia orgánica y sulfuros se calcula restando a la concentración de HgTP la concentración de Hg determinada en el residuo resultante de esta extracción (Sahuquillo *et al*., 2003; Castelle *et al*., 2007).

– Extracción con HCl (Hg asociado a la fracción soluble en ácido)

La fracción soluble en ácido fue diseñada empíricamente para extraer la mayor parte de los metales traza potencialmente biodisponibles (Bryan y Langston, 1992; Langston *et al*., 1999) y comprende a los metales asociados con óxidos de Mn y Fe amorfos y cristalinos, carbonatos y silicatos de Al hidratados (Huerta-Díaz y Morse 1990, 1992). Esta fracción no incluye los productos de la oxidación de monosulfuros como goethita y hematita (Raiswell *et al*., 1994). Para esta extracción se suspenden 200 mg de sedimento seco en 12,5 mL de HCl 1N y se agita durante 24 h. El residuo sólido se separa por centrifugación, se lava con agua *Milli-Q®*, se seca a 50°C y se muele en mortero de ágata. La concentración de Hg se determina en el residuo utilizando la metodología descrita en el apartado correspondiente. La concentración de Hg asociada a la fracción soluble se calcula como la diferencia entre la concentración de HgTP y la concentración de Hg determinada en el residuo resultante de esta extracción (HgHCl; Castelle *et al*., 2007).

RESULTADOS

Distribución espacial y granulométrica del Hg en sedimentos de fondo actuales y el agua

En la fracción limosa de los sedimentos de cauce los valores de Hg total varían entre 18 y 180 µg $Hg.kg^{-1}$ mientras que en la fracción más gruesa, los valores están comprendidos entre 2 y 26 µg $Hg.kg^{-1}$. La muestra de sedimento de fondo de la Laguna del Plata presenta un valor medio de 38 µg $Hg.kg^{-1}$ mientras que en la Laguna Mar Chiquita la concentración de Hg determinada es inferior a 19 µg $Hg.kg^{-1}$.

Analizando la distribución espacial de los contenidos de Hg total en los sedimentos se observa que las mayores concentraciones se encuentran en sedimentos ubicados en las cabeceras de la cuenca. Esta tendencia se mantiene en las dos fracciones granulométricas analizadas (**Fig. 1**) Además, las concentraciones de Hg total en la fracción más fina son unas siete veces mayores que las determinadas en la fracción total. Comparando los sedimentos de fondo de las lagunas del Plata y Mar Chiquita se observa que las concentraciones de Hg en la primera son dos veces mayores que las determinadas en la segunda.

Descripción sedimentológica y geoquímica del testigo

El testigo de la Laguna del Plata (LP) se caracteriza por la alternancia de laminaciones en tonos grises claros y oscuros (**Fig. 2.a** y **b**). Los mayores valores de porosidad (75 % - **Fig. 2.c**) se determinaron cerca de la superficie del testigo, mientras que los más bajos (~40%) fueron registrados en la porción inferior. Los valores de Carbono Orgánico (C_{org}) varían entre 0,5 y 2,8 %. Las mayores concentraciones se encuentran en los primeros 15 cm del testigo y entre los -40 y -60 cm de profundidad. En el resto del testigo los valores permanecen más o menos constantes entre 0,6 y 0,9 %.

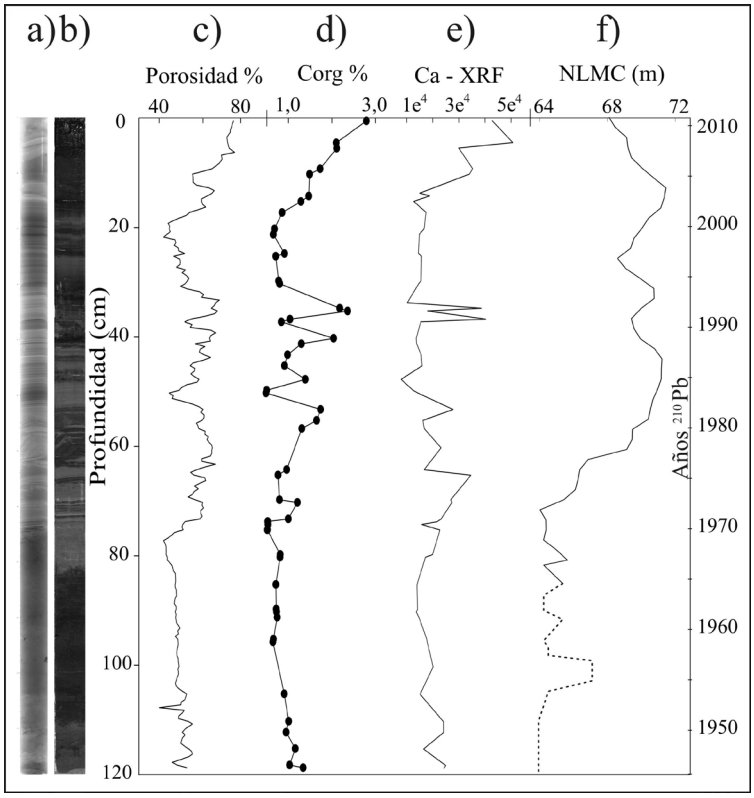


Figura 2. Propiedades del testigo sedimentario LP; a) radiografía SCOPIX, b) fotografía, c) porosidad expresada en porcentaje, d) concentración del Carbono orgánico expresado en porcentaje, e) perfil de Ca obtenido por medio del análisis XRF, las mediciones están dadas en cps (conteos por segundo), f) Variación del nivel de la Laguna Mar Chiquita.

La línea sólida corresponde a valores medidos mientras, que la línea punteada corresponde a valores reconstruidos (Piovano *et al*., 2006).

Las concentraciones de Ti, Fe, S, Zr, K, Si, Sr y Ca normalizadas a Al muestran perfiles similares en todos los casos. El pico más importante de todos estos elementos se observa entre los -47 y -50 cm de profundidad.

Perfil de Hg Particulado Total

Las concentraciones de Hg total particulado (HgT_P) medidas en intervalos de 0,5 cm a lo largo del testigo de la Laguna del Plata varían entre 13 y 131 µg $Hg.kg^{-1}$ (**Fig. 3.a**). Desde la superficie hasta aproximadamente los -74 cm de profundidad; las concentraciones de Hg total son variables, mostrando picos significativos de 73,6, 131,0 y 89,0 µg $Hg.kg^{-1}$ respectivamente. Entre los -4 a 5-75 cm de profundidad los valores de HgT_P son similares a los determinados en la parte superficial del testigo (40-60 µg $Hg.kg^{-1}$), mientras que en la parte más profunda del testigo (entre -75 a -120 cm) se midieron las concentraciones más bajas y constantes (~17 ± 1,6 µg $Hg.kg^{-1}$).

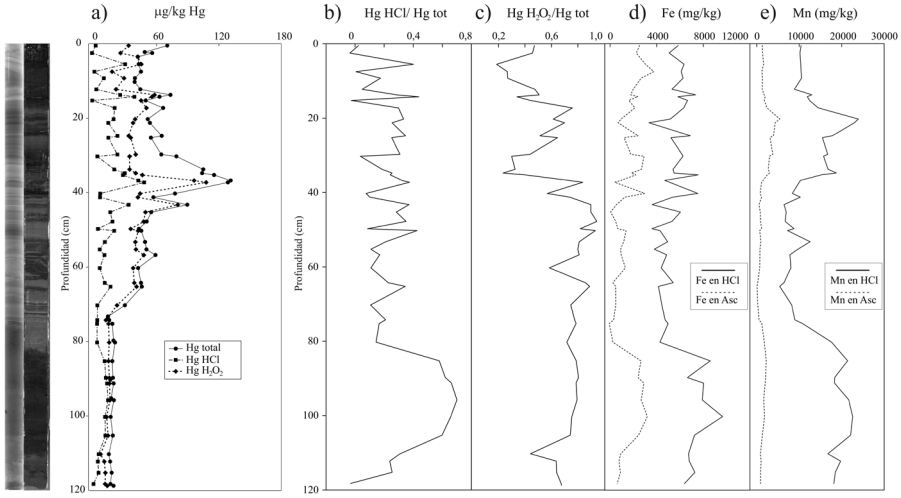


Figura 3. Concentraciones de mercurio en el testigo LP; a) concentraciones de Hg total, Hg asociado a la fracción oxidable (Hg H_2O_2) y Hg asociado a la fracción soluble en ácido (Hg HCl), b) relación entre Hg asociado a la fracción soluble en ácido y Hg total, c) relación entre Hg asociado a la fracción oxidable y Hg total, d) concentraciones de Fe extraídos junto con el Hg_{HCl} (línea sólida) y Hg asc (línea de puntos), e) concentraciones de Mn extraídos junto con el Hg_{HCl} (línea sólida) y Hg asc (línea de puntos).

Dataciones radimétricas del testigo

El ^{210}Pb ($T_{1/2}$ = 22,3 años) es un radionucleido natural que es liberado continuamente a la atmósfera por decaimiento radiactivo (Saari *et al*., 2010) y se combina rápida y fuertemente a la materia orgánica. Este ^{210}Pb es denominado ^{210}Pb en exceso (^{210}Pbxs) para diferenciarlo del isótopo que se origina dentro de las partículas por el decaimiento de su isótopo padre, el ^{226}Ra. A diferencia del ^{210}Pb, el ^{137}Cs ($T_{1/2}$ = 30 años) es un radionucleido artificial: su aparición en el medio ambiente es principalmente el resultado del polvillo radiactivo de los ensayos de armas nucleares realizados en los años sesenta, y al accidente en Chernobyl de 1986 (*UNSECAR*, 2000). En la actualidad, los flujos atmosféricos de ^{137}Cs son casi insignificantes (Quintana, 2011). El ^{232}Th existe de forma natural y debido a que posee una larga vida media se lo considera generalmente asociado a la fracción detrítica (van der Klooster *et al*., 2011). Por lo tanto, los cambios en sus actividades pueden indicar diferentes proporciones o fuentes litológicas.

El uso de ^{210}Pb ha sido ampliamente utilizado para calcular períodos cortos (años a décadas) de tasas de sedimentación en ambientes continentales y oceánicos desde hace cuarenta años (Appleby, 2001). La edad se calcula utilizando el exceso de ^{210}Pb (^{210}Pbxs). Una vez incorporado al sedimento, el ^{210}Pb decae con el tiempo en la columna sedimentaria, según la ecuación (1):

$$^{210}Pb_{xs(z)} = {}^{210}Pb_{xs(0)}e^{-\lambda\ t} \quad (1)$$

En donde $^{210}Pb_{xs(0)}$ y $^{210}Pb_{xs(0)}$ representan el exceso de ^{210}Pb en la interface sedimento-agua o en la base de la capa mezclada a una profundidad z, λ es la constante de decaimiento de ^{210}Pb (0,0311 año^{-1}) y *t* es la edad en años. Se han desarrollado varios modelos para calcular la edad o la tasa de acumulación: CIC: Concentración Inicial Constante; CRS: (*Constant Rate of Supply*) Flujo Constante; CFCS: Flujo Constante-Sedimentación Constante (Sánchez-Cabeza y Ruiz-Fernández, 2012, entre otros). El modelo CIC en el cual los sedimentos tienen una concentración de ^{210}Pb constante sin tener en cuenta las tasas de sedimentación (Appleby, 2001) se descartó rápidamente debido a que la Laguna del Plata ha sufrido conexiones y desconexiones de la Laguna Mar Chiquita alternantes, influenciando la cantidad y la naturaleza del material sedimentado (Piovano *et al*., 2002). Por esto se eligió el modelo CFCS para calcular las tasas de sedimentación y la edad para la Laguna del Plata teniendo en cuenta dos suposiciones: La deposición de ^{210}Pb atmosférico es constante al igual que la tasa de masa acumulada (MAR) que se expresa en g.cm^{-2} a^{-1} y puede ser calculada mediante la ecuación (2)

$$^{210}Pb_{xs(z)} = {}^{210}Pb_{xs(0)}e^{-m_{(z)}\frac{\lambda}{MAR}} \quad (2)$$

Donde m (z) es la masa seca acumulada por de área (g.cm^{-2}) a la profundidad z.

Para compensar el efecto de cambios en la composición del sedimento, las actividades de $^{210}Pb_{xs}$ se normalizaron utilizando las concentraciones de ^{232}Th, medidas simultáneamente para limitar errores. La MAR se calculó de la regresión exponencial de $^{210}Pb^{n}_{xs}$ graficada con respecto a la masa acumulada (**Fig. 4.a**). El promedio de la tasa de masa acumulada es 1 g.cm^{-2} año^{-1}. El tiempo de deposición (en años) se calculó dividiendo la masa seca acumulada por unidad de área por la tasa de la masa acumulada, permitiendo determinar las tasas de sedimentación (**Fig. 4.b**). El año de deposición esperado para cada capa de sedimento se estimó considerando el año de muestreo (2011) y la interfase agua-sedimento como la capa superficial de referencia para establecer la cronología.

Robins y Eddington (1975) mostraron que es necesario confirmar la precisión del modelo basado en ^{210}Pb usando un marcador cronoestratigráfico independiente tal como el de ^{137}Cs. El pico de ^{137}Cs que se observa en el testigo LP corresponde al año 1966 (**Fig. 4.c**), que se correlaciona con el polvillo atmosférico anual de ^{137}Cs registrado en Buenos Aires desde 1960 (Quintana, 2011). En general, el registro de ^{137}Cs se correlaciona con la validación cronológica derivada del ^{210}Pb.

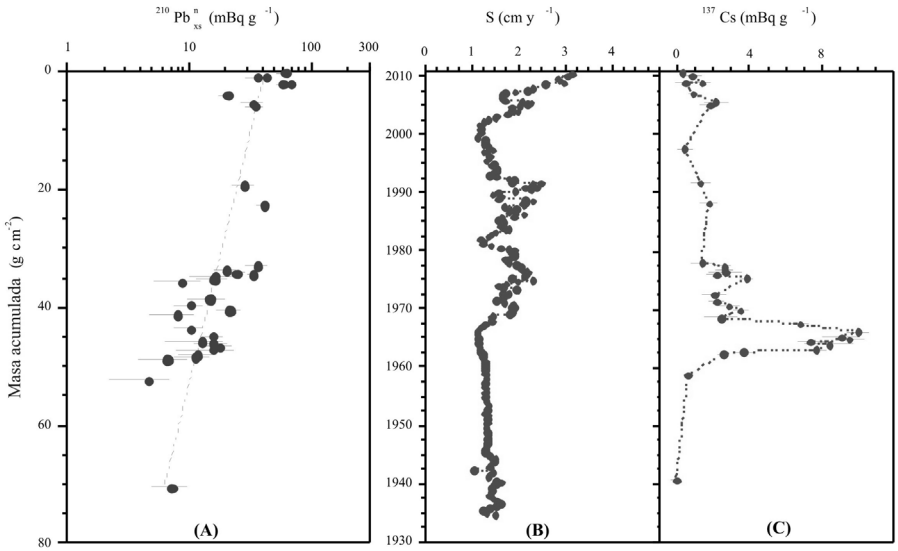


Figura 4. Perfil de datación. A) Tasa de masa acumulada. B) Tiempo de deposición (en años). C) Medición de ^{137}Cs como marcador cronoestratigráfico independiente.

Extracciones selectivas

Los perfiles de Hg asociados a las distintas fracciones analizadas mediante ensayos de extracciones selectivas se muestran en la **Fig. 3.a**. La concentración de Hg asociado a la fracción reductible es despreciable en tanto que las fracciones de Hg soluble en ácido y oxidable explican en gran medida los valores de Hg Total particulado medido en los sedimentos.

Cuando se compara la relación entre las fracciones de Hg soluble y total (Hg_{HCl}/Hg_{tot} – **Fig. 3.b**) pueden observarse a lo largo del testigo dos comportamientos distintos: 1) desde la superficie hasta los -80 cm la fracción soluble explica en promedio del 22 % del Hg PT; 2) a partir de los -80 cm hasta el final del testigo esta fracción explica en promedio 65 % del Hg PT. Este comportamiento sugiere que por debajo de los 80 cm de profundidad la dinámica del Hg estuvo dominada por procesos de adsorción sobre las superficies de óxidos de Fe y Mn y de minerales de las arcillas. Esto explica, además, los altos niveles de Fe y Mn extraídos junto con el Hg_{HCl} y Hg_{asc} en la base del testigo (**Fig. 3.d**). De acuerdo con el perfil hidrológico de la laguna (**Fig. 2.f**) ese momento correspondió a un período de niveles bajos en los cuales el predominio valores de pH más alcalinos del agua favorecieron la adsorción sobre pátinas de (hidr)óxidos de Fe y Mn de los complejos que el Hg (II) suele formar con iones Cl^- y OH^- en las aguas naturales. Numerosos trabajos señalan la mayor afinidad de los complejos de Hg por las superficies de los óxidos de Fe a valores de pH alcalinos (por ej., Reed *et al*., 2000; Tiffreau *et al*., 1995; Schuster, 1991).

La relación Hg_{H2O2}/Hg_{tot} de la **Fig. 3.c** muestra una importante asociación de Hg con la fracción oxidable (materia orgánica + sulfuros) por debajo de los -40 cm, aunque no llega a ser tan importante como la fracción del Hg soluble, sobre todo por debajo de los -80 cm de profundidad. Por el contrario, por encima de este nivel la relación Hg_{H2O2}/Hg_{tot} es significativamente mayor que la relación $Hg_{HCl}/Hg_{tot.}$ Esto sugiere que en la porción más superficial del testigo hay una mayor afinidad del Hg por la materia orgánica. Esta tendencia está además en consonancia con la variación en el nivel de la laguna, dado que las mayores concentraciones del Hg asociado con la materia orgánica y sulfuros secundarios se registran durante el período de niveles más altos de la laguna (a partir de 1970).

El perfil de Hg total muestra bajas concentraciones de este metal desde los -74 cm hasta la base del testigo. Hacia la superficie se observa un crecimiento significativo en las concentraciones que podría estar relacionado al aumento del nivel de la laguna registrado a partir de 1972 y al aumento de las precipitaciones regionales.

DISCUSIÓN

Fuentes y distribución de Hg en sedimentos actuales de la cuenca del Rio Suquía

Los niveles de Hg medidos en sedimentos actuales y pasados acumulados en la cuenca del Río Suquía son unas 200 veces inferiores a los determinados en sedimentos tomados en áreas fuertemente contaminadas de Francia (Castelle *et al.*, 2007, Larrose *et al.,* 2010) o China (Streets *et al*., 2005).

La presencia de concentraciones de Hg total mayores en el sector NO de la cuenca (**Fig. 1**), sugiere que la fuente de este metal en sedimentos actuales estaría fuertemente relacionada con la mineralización de sulfuros que se encuentra en las zonas serranas (Mutti *et al*., 2005). Se infiere además que el aporte antrópico en el resto de la cuenca es despreciable dado que los niveles de Hg se mantienen más o menos constantes hasta la desembocadura del río en la Laguna del Plata.

Registro histórico de Hg en la cuenca del Río Suquía

Las variaciones en los niveles de Hg observadas en el testigo de la Laguna del Plata parecieran responder a cambios los hidrológicos registrados en el sistema en los últimos 80 años más que a eventos de contaminación puntuales. Los sedimentos acumulados en la laguna antes de 1970 presentan concentraciones de Hg marcadamente constantes en consonancia con el predominio de condiciones de mayor aridez en la región y, consecuentemente con niveles bajos de la laguna. Bajo estas condiciones aproximadamente el 79 % del Hg total se encuentra principalmente adsorbido sobre arcillas y pátinas de (hidr)óxidos de Fe y Mn y/o coprecipitado con carbonatos, mientras que el resto se encuentra asociado con la materia orgánica y sulfuros secundarios.

En la parte superior del testigo, que corresponde a sedimentos acumulados después de 1970, las concentraciones de Hg total particulado aumentan en relación con los niveles más antiguos. Esta situación coincide con el inicio de un período más húmedo en la región que se tradujo en un aumento en los niveles de las lagunas estudiadas. En esta porción del testigo el Hg se encuentra principalmente asociado con la materia orgánica de los sedimentos y, en menor medida, como especies adsorbidas en arcillas y pátinas de (hidr)óxidos de Fe y Mn.

En el perfil de Hg total que se muestra en la **Fig. 3.a** se observa un pico de 131 μg $Hg.kg^{-1}$ asociado a sedimentos acumulados aproximadamente entre los años 1985-1992. Estos niveles de Hg no pueden ser totalmente asignados al Hg asociado con la materia orgánica ni con la fracción soluble, lo cual sugiere que existe alguna otra fase portadora de este elemento que no puede determinarse mediante los métodos de extracción selectiva utilizados. Entre las diferentes fuentes de Hg descritas en sistemas naturales se menciona

el aporte desde emisiones volcánicas (por ej., Fitzgerald y Lamborg, 2005; Selin, 2009). Debido a la proximidad del sistema volcánico andino y a su conocida influencia sobre el área de estudio (por ej., Gaiero *et al*., 2007; Osores *et al*., 2011) es posible pensar que los niveles más importantes registrados en el testigo puedan ser consecuencia de aportes por erupciones volcánicas producidas en los últimos 100 años. El registro de estas erupciones indica que la más cercana al momento en que se registró el pico fue la erupción del volcán Hudson. Este volcán (ubicado a los 45° 54S y 72° 58' O) hizo erupción en Agosto de 1991 en dos fases (Wilson *et al*., 2011). Esta explosión fue una de las más grandes del siglo XX produciendo 4,3 km^3 de material. Las cenizas de la primera explosión se movieron principalmente con dirección NNE a NE (Kratzmann *et al*., 2008 y 2010) y podrían haber llegado hasta la Laguna del Plata. Lamentablemente no es posible definir claramente los límites de la pluma debido a su bajo contenido de cenizas (Constantine *et al*., 2000). Si efectivamente la pluma de cenizas alcanzó el área de estudio, entonces el Hg asociado a estas partículas podría haberse depositado en forma de precipitación seca o húmeda, aumentando la señal y explicando parte del gran pico de Hg medido en los sedimentos de la Laguna del Plata que se acumularon a comienzos de los noventa entre los -37,2 y -30,2 cm.

CONCLUSIONES

Los niveles de Hg medidos en sedimentos actuales y pasados acumulados en la cuenca del Río Suquía son bajos en relación con niveles medidos en otras regiones del mundo altamente industrializadas. La distribución espacial de las concentraciones de Hg determinadas en los sedimentos de lecho del Río Suquía y sus tributarios revela que las mayores concentraciones se encuentran en los ríos de las cabeceras. La presencia de vetas mineralizadas con sulfuros metálicos a lo largo de las Sierras de Córdoba ha sido ampliamente documentada por lo que es de esperar que estos minerales sean transportados aguas abajo durante la meteorización de las rocas y acumulados en el dique San Roque y en los ríos que nacen de él. Aguas abajo del dique, las concentraciones del Hg en los sedimentos del lecho permanecen más o menos constantes (alrededor de 27 $\mu g\ Hg.kg^{-1}$), incluso tras atravesar la ciudad de Córdoba, lo cual sugiere que no existe un aporte antrópico significativo de este elemento en todo el resto de la cuenca.

Las importantes variaciones en los niveles de Hg observadas en el testigo extraído de la laguna del Plata parecieran responder a cambios los hidrológicos registrados en el sistema en los últimos 100 años más que a eventos de contaminación puntuales.

Correlacionando los niveles de Hg total particulado con los niveles de la laguna se observa que las mayores concentraciones del metal se registraron en los períodos de máximos niveles, lo cual tiene estrecha relación con el modelo de transporte actual. De acuerdo con la dinámica hidrológica actual,

en períodos más lluviosos, el transporte de sedimentos desde las cabeceras de la cuenca es mayor. En estas condiciones el Hg alcanza la laguna probablemente adsorbido en óxidos de Fe y Mn, y se libera a la solución como consecuencia de los elevados valores de salinidad del agua. En períodos de mayor aridez, el Hg liberado pudo haberse incorporado a los sedimentos coprecipitado con carbonatos o adsorbido, mientras que en períodos más húmedos la mayor actividad biológica en la laguna favoreció la asociación del Hg con la materia orgánica.

Si bien la asociación del Hg con oxo(hidr)óxidos de Fe y Mn y materia orgánica puede explicar en gran medida la distribución de este elemento a lo largo del testigo, existe un pico de 131 µg $Hg.kg^{-1}$ asociado a sedimentos acumulados aproximadamente entre los años 1985-1992 que no puede ser explicado totalmente por estas fases. La erupción del volcán Hudson en esas fechas sugiere que ese pico de Hg podría deberse al aporte de cenizas volcánicas originadas en esa erupción y cuya pluma podría haber alcanzado el área de la laguna.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue parcialmente financiado con fondos otorgados por SECYT-UNC y CONICET. Yohana V. Stupar agradece una beca *Erasmus Mundus* otorgada por la Unión Europea.

REFERENCIAS

Appleby, P.G. 2001. Chronostratigraphic techniques in recent sediments. *W. M. Last & J. P. Smol (eds.)*.Tracking Environmental Change Using Lake Sediments. Volume 1: Basin Analysis, Coring, and Chronological Techniques. Kluwer Academic Publ., Dordrecht, Países Bajos.

Audry S., G. Blanc y J. Schäfer. 2005. The impact of sulphide oxidation on dissolved metal (Cd, Zn, Cu, Cr, Co, Ni, U) inputs into the Lot-Garonne fluvial system (France). *Applied Geochemistry* 20(5): 919-931.

Audry S., G. Blanc y J. Schäfer. 2006. Solid state partitioning of trace metals in suspended particulate matter from a river system affected by smelting waste drainage. *Sci. Total. Environ*. 363: 216–236.

Balcom P., W. Fitzgerald, C. Hammerschmidt, C. Lamborg y L. Graham. L, 2004. Mercury sources and speciation in the waters of New York/New Jersey Harbor Estuary. *Mater. Geoenviron*. 51: 795–798.

Bermond A.P. 1992. Thermodynamics applied to the study of the limits of sequential extraction procedures used for the speciation of trace elements in sediments and soils. *Environmental Technology* 13 (12): 1175-1179.

Böning P., E. Bard y J. Rose. 2007. Toward direct, micron-scale XRF elemental maps and quantitative profiles of wet marine sediments. *Geochem., Geophys., Geosyst*. 8. Doi: 10.1029/2006GC001480.

Bryan G.W. y W.J. Langston. 1992. Bioavailability, accumulation and effects of heavy metals in sediments with special reference to United Kingdom estuaries: a review. *Environ Pollut.*; 76: 89-131.

Bucher E.H., G. Gavier Pizarro, y E.D. Curto. 2006. Cap. 1. Síntesis geográfica. *En: Bañados del Río Dulce y Mar Chiquita (Córdoba, Argentina)* (ed. Bucher E.H), pp. 15-27. Academia Nacional de Ciencias (Córdoba, Argentina).

Castelle S., J. Schäfer, G. Blanc, S. Audry, H. Etcheber y J.P. Lissalde. 2007. 50-year record and solid state speciation of mercury in natural and contaminated reservoir sediment. *Applied Geochemistry,* 22: 1359-1370.

Constantine E.K., G.J.S. Bluth y W.I. Rose. 2000. TOMS and AVHRR Observations of Drifting Volcanic Clouds From the August 1991 Eruptions of Cerro Hudson. Mouginis-Mark, P., Crisp, J.A., Fink, J.H. (Eds.), *Remote Sensing of Active Volcanism.* Geophysical Monograph, Washington, DC. Pp. 45-64.

De Marco S.G., S.E. Botté y J.E. Marcovecchio. 2006. Mercury distribution in abiotic and biological compartments within several systems from Argentina: 1980-2005 period. *Chemosphere,* 65: 213-223.

Fitzgerald W.F. y C.H. Lamborg. 2003. Geochemistry of Mercury in the Environment. In: *Treatise on Geochemistry*, ed. BS Lollar, pp. 107-148. New York: Elsevier.

Fitzgerald W.F. y R.P. Mason. 1997. Biogeochemical cycling of mercury in the marine environment. In: Sigel, H., Sigel, A. (Eds.), *Metal Ions in Biological Systems, Mercury and its Effects on Environment and Biological Systems*, vol. 34. Marcel Dekker Inc., New York. Pp. 3-110.

Frank H. 1915. Contribución al conocimiento de las Salinas Grandes y la Mar Chiquita de la Provincia de Córdoba. *Revista del Centro de Estudiantes de Ingienería*, 3: 91-107.

Gagnon C. É. Pelletier y A. Mucchi. 1997. Behaviour of anthropogenic mercury in coastal marine sediment. *Marine Chemistry,* 59: 159-176.

Gaiero D.M., G. Roman Ross, P.J. Depetris y S. Kempe S. 1997. Spatial and temporal variability of total non-residual heavy metals content in stream sediments from the Suquía river system, Córdoba, Argentina. *Water, air and soil pollution*. 93: 303-319.

Gaiero D.M., F. Brunet, J-L. Probst y P.J. Depetris. 2007. A uniform isotopic and chemical signature of dust exported from Patagonia: Rock sources and occurrence in southern environments. *Chemical Geology,* 238 (1-2): 107-120.

Huerta-Diaz MA y J.W. Morse. 1990. A quantitative method for determination of trace metal concentrations in sedimentary pyrite. *Mar Chem,* 29:119–44.

Huerta-Diaz MA y J.W. Morse. 1992. Pyritization of trace metals in anoxic marine sediments. *Geochim Cosmochim Acta,* 56: 2681–702.

Johannessen S.C., R.W. Macdonald y K.M. Eek. 2005. Historical trends in mercury sedimentation and mixing in the strait of Georgia, Canada. *Environmental Science and Technology,* 39: 4361-4368.

Kostka J.E. y G.W. Luther III. 1994. Partitioning and speciation of solid phase iron in saltmarsh sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta,* 58: 1701-1710.

Kratzmann D.J., S. Carey y J. Naranjo. 2008. Compositional variations and magma mixing in the 1991 eruptions of Hudson Volcano, Chile. *Bulletin Volcanol*., 71 (4):419-439.

Kratzmann D.J., S.N. Carey, J. Fero, R.A. Scasso, y J.A. Naranjo. 2010. Simulations of tephra dispersal from the 1991 explosive eruptions of Hudson volcano, Chile. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 190: 337–352.

Langston W.J., G.R Burt y N.D. Pope. 1999. Bioavailability of metals in sediments of the Dogger Bank (central North Sea): a mesocosm study. *Estuar Coast Shelf Sci.,* 48:519– 40.

Larrose A., A. Coynel, J. Schäfer, G. Blanc, L. Massé y E. Maneux. 2010. Assessing the current state of the Gironde Estuary by mapping priority contaminant distribution and risk potential in surface sediment. *Applied Geochemistry,* 25: 1912–1923.

Leroy S.A.G., S. Warny, H. Lahijani, E.L. Piovano, D. Fanetti y A.R Berger. 2009. The Role of Geosciences in the Mitigation of Natural Disasters: Five Case Studies. T. Beer (ed.), *Geophysical Hazards*, International Year of Planet Earth, DOI 10.1007/978-90-481-3236-2_9, © Springer Science+Business Media B.V.

Liang L, Y. Sun, Z. Yao, Z. Liu y F. Wu. 2012. Evaluation of high-resolution elemental analyses of Chinese loess deposits measured by X-ray fluorescence core scanner. *Catena,* 92: 75–82.

Löwemark L., H.F. Chen, T.N. Yang, M. Kylander, E.F. Yu, Y.W. Hsu, T.Q. Lee, S.R. Song y S. Jarvis. 2011. Normalizing XRF-scanner data: A cautionary note on the interpretation of high-resolution records from organic-rich lakes. *Journal Of Asian Earth Sciences,* 40: 1250–1256.

Lui X., L. Xu, Q. Chen, L. Sun, Y. Wang, H. Yan, Y. Liu, Y. Luo y J. Huang. 2012. Historical change of mercury pollution in remote Yongle archipelago, South China Sea. *Chemosphere,* 87: 549-556.

Ma Y. y N.C Uren. 1995. Application of a new fractionation scheme for heavy metals in soils. *Comm Soil Sci Plant Anal.,* 26:3291–303.

Martínez D.E. 1991. Caracterización geoquímica de las aguas de la Laguna Mar Chiquita, Provincia de Córdoba. UNC-FCEFyN; Tesis Doctoral.

Martínez D.E, M.A. Gómez Peral y J. 1994. Caracterización geoquímica y sedimentológica de los fangos de la laguna Mar Chiquita, Provincia de Córdoba: aplicación del análisis multivariante. *Revista de la Asociación Geológica Argentina*, 49 (1-2): 25-38.

Merlo C., A. Abril, M.V. Amé, G.A. Argüello, H.A. Carreras, M.S. Chiappero, A.C. Hued, E. Wannaz, L.N. Galanti, M.V. Monferrán, C.M. González, V.M. Solís. 2011. Integral assessment of pollution in the Suquía River (Córdoba, Argentina) as a contribution to lotic ecosystem restoration programs. *Science of the Total Environment,* 409: 5034-5045.

Monferrán M.V., L.N. Galanti, R.I. Bonansea, M.V Amé y D.A. Wunderlin. 2011. Integrated survey of water pollution in the Suquía River basin (Córdoba, Argentina). *Journal of Environmental Monitoring*, 13: 398-409.

Muniz P., E. Danulat, B. Yannicelli, J. García-Alonso, G. Medina y M.C. Bícego. 2004. Assesment of contamination by heavy metals and petroleum hydrocarbons in

sediments of Montevideo Harbour (Uruguay). *Environmental International,* 29: 1019-1028.

Mutti D., S. Tourn, O. Caccaglio, C. Herrmann, S. Geuna, A. Di Marco, S. Gonzalez Chiozza. 2005. Evolución metalogenética de las Sierras Pampeanas de Córdoba y sur de Santiago del Estero: Ciclos famatiniano, gondwánico y ándico. *Revista de la Asociación Geol Argentina* 60(3): 467–485.

Olivero J., B. Johnson y E. Arguello. 2002. Human exposure to mercury in San Jorge river basin, Colombia (South America). *The Science of the Total Environment,* 289: 41-47.

Osores M.S., G. Pujol, E. Collini, y A. Folch. 2011. Análisis de la dispersión y depósito de ceniza volcánica mediante el modelo fall3d para la erupción del volcán Hudson en 1991. Trabajo para el Servicio de Hidrografía Naval y el Servicio Meteorológico Nacional.

Pasquini A.I., S.M. Formica y G.A. Sacchi. 2011. Hydrochemistry and nutrients dynamic in the Suquía River urban catchment's, Córdoba, Argentina. *Environ Earth Sci* DOI 10.1007/s12665-011-0978-z.

Pesce S.F. y D.A.Wunderlin. 2000. Use of water quality indices to verify the impact of Córdoba City, Argentina, on Suquía River. *Wat. Res*., 34 (11): 2915±2926.

Piovano EL., D. Ariztegui y S. Damatto Moreira. 2002. Recent environmental changes in Laguna Mar Chiquita (central Argentina): a sedimentary model for a highly variable saline lake. *Sedimentology,* 49: 1371-1384.

Piovano E.L., D. Ariztegui, S.M. Bernasconi y J.A.McKenzie. 2004 a. Stable isotopic record of hydrological changes in subtropical Laguna Mar Chiquita (Argentina) over the last 230 years. *The Holocene,* 14(4): 525-535.

Piovano E.L., F.E. Larizzatti, D.I. Fávaro, S.M.B. Oliveira, S.R. Damatto, B.P. Mazzilli y D. Ariztegui. 2004 b. Geochemical response of a closed-lake basin to 20th century recurring droughts/wet intervals in the subtropical Pampean Plains of South America. *J. Limnol*., 63(1): 21-32.

Piovano, E., R. Villalba y S. Leroy. 2006. Holocene environmental catastrophes in South America: from lowlands to the Andes. *Quaternary International,* 158: 1-3.

Quevauviller P. 1998. Method performance studies for speciation analysis. Cambridge, UK7 Royal Society of Chemistry.

Quintana E. 2011. Environmental impact of the nuclear tests in Argentina. Comprehensive nuclear-test-ban treaty, science and technology, 8-10 June, 2011. Vienna, Austria.

Raiswel R., D.E. Canfield y R.A. Berner. 1994. A comparison of iron extraction methods for the determination of degree of pyritization and the recognition of iron-limited pyrite formation. *Chem Geol.,* 111: 101-10.

Reati G.J., M. Florín, G.J. Fernández Y C. Montes. 1997. The laguna Mar Chiquita (Córdoba, Argentina): a little known, seculary fluctuating, saline lake. *International Journal of Salt Lake Research,* 5: 187-219.

Reed, B., R. Vaughan y L. Jiang. 2000. As(III), As(V), Hg, and Pb Removal by Fe-Oxide Impregnated Activated Carbon. *J. Environ. Eng.*, 126(9): 869-873.

Robbins J.A. y D.N. Edgington. 1975. Determination of recent sedimentation rates in Lake Michigan. *Geochimica et Cosmochimica Acta,* 39: 285-304.

Rodrigues Bastos W., J.P. Oliveira Gomes, R. Calvacante Oliveira, R. Almeida, E.L. Nascimento, J.V.E Bernardi, L. Drude de Lacerda, E.G. da Silveira y W.C. Pfeiffer. 2006. Mercury in the environment and Riverside population in the Madeira River Basin, Amazon, Brazil. *Science of the Total Environment,* 368: 344-351.

Rosenberg E. y F. Ariese. 2001. Quality control in speciation analysis. In: Ebdon L, Pitts L, Cornelis R, Crews H, Donard OFX, Quevauviller Ph, editors. *Trace Element Speciation for Environment, Food and Health*. Cambridge, UK, Chap 7, The Royal Society of Chemistry, pp. 17-50.

Saari H-K., S. Schmidt, P. Castaing, G. Blanc, B. Sautour, O. Masson y J. Kirk Cochran. 2010. The particulate 7Be/210Pbxs and 234Th/210Pbxs activity ratios as tracers for tidal-to-seasonal particle dynamics in the Gironde estuary (France): Implications for the budget of particle-associated contaminants. *Science of the Total Environment,* 408: 4784-4794.

Sahuquillo A., G. Rauret, M. Bianchi, A. Rehnert y H. Muntau. 2003. Mercury determination in solid phases from application of the modified BCR-sequential extraction procedure: a valuable tool for assessing its mobility in sediments. *Anal. Bioanal. Chem*., 375: 578-583.

Sanchez-Cabeza J.A. y A.C. Ruiz-Fernández. 2012. ^{210}Pb sediment radiochronology: An integrated formulation and classification of dating models. *Geochimica et Cosmochimica Acta,* 82: 183-200.

Schäfer J., G. Blanc, S. Audry, D. Cossa y C. Bossy. 2006. Mercury in the Lot-Garonne River system (France): sources, fluxes and anthropogenic component. *Appl. Geochem.,* 21: 515-527.

Schmidt S., H. Howa, A. Mouret, F. Lombard, P. Anschutz y L. Labeyrie. 2009. Particle fluxes and recent sediment accumulation on the Aquitanian margin of Bay of Biscay. *Continental Shelf Research,* 29: 1044-1052.

Schuster E. 1991. The behavior of mercury in the soil with special emphasis on complexation and adsorption processes - A review of the literature. *Water Air & Soil Pollution*, 56 (1): 667-680.

Selin N. 2009. Global Biogeochemical Cycling of Mercury: A Review. *Annual Review of Environment and Resources,* 34: 43-63.

Streets D.G., J. Hao, Y. Wu, J. Jiang, M. Chan, H. Tian y X. Feng. 2005. Anthropogenic mercury emissions in China. *Atmospheric Environment,* 39: 7789-7806.

Tack F.M.G., H.A.H. Vossius y M.G. Verloo. 1996. A Comparison between Sediment Fractions, Obtained from Sequential Extraction and Estimated from Single Extractions. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 63 (1).

Tessier A., P.G.C. Campbell y M. Bisson. 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal Chem*., 51: 844–51.

Tjallingii R, U. Röhl, M. Kölling y T. Bickert. 2007. Influence of the water content on Xray fluorescence core-scanning measurements in soft marine sediments. *Geochem., Geophys. Geosyst*., 8. Doi:10.1029/2006GC001393.

Tiffreau C., Lützenkirchen, J., Behra Ph. 1995. Modeling the Adsorption of Mercury(II) on (Hydr)oxides: I. Amorphous Iron Oxide and α-Quartz. *Journal of Colloid and Interface Science* 172 (1): 82-93.

UNSCEAR. Sources and effects of ionizing radiation. UNSCEAR 2000 report to the General Assembly, with scientific annexes. Sources. New York, United Nations; 2000:1. 654 pp.

Van der Klooster E., F.M. van Egmond y M.P.W. Sonneveld. 2011. Maping soil clay contents in Dutch marine districts using gamma-ray spectrometry. *European Journal of Soil Science*, 62: 743-753.

Von Guten H.R., M. Strum y R.N. Moser. 1997. 200-Year record of metals in Lake sediments and natural backgrounds concentration. *Environmental Science & Technology* 31, 2193-2197.

Weltje G.J. y and R. Tjallingii. 2008. Calibration of XRF core scanners for quantitative geochemical logging of sediment cores: Theory and application. *Earth & Planetary Science Letters,* 274: 423-438.

Wilson, T.M., J.W. Cole, C. Stewart, S.J. Croning y D.M. Johnston. 2011. Ash storms. Impacts of wind-remobilised volcanic ash on rural communities and agriculture following the 1991 Hudson eruption, southern Patagonia, Chile. *Bull. Volcanol.*, 73: 223-239.

Wunderlin D.A., M.P. Díaz, M.V. Amé, S.F. Pesce, A.C. Hued y M.A. Bistoni. 2001. Pattern recognition techniques for the evaluation of spatial and temporal variations in water quality. A case study: Suquía River Basin (Córboba-Argentina). *Water Resources* 12, 2881-2894.

Sección 5

GEOQUÍMICA ANALÍTICA

EFECTO DE LA PRESENCIA DE UN SURFACTANTE CATIÓNICO DE AMPLIO USO EN LA RETENCIÓN DEL HERBICIDA PARAQUAT Y DE Cd(II) POR LA SUPERFICIE DE ARCILLAS

Romina Ilari, Mariana Etcheverry, Cristina Zenobi y Graciela P. Zanini

INQUISUR- Dpto. de Química, UNS, Av. Alem 1253, (8000) Bahía Blanca, Pcia. Bs. As., Argentina. E-mail: <mzenobi@criba.edu.ar>; <gzanini@uns.edu.ar>

Resumen: Plaguicidas, metales pesados y surfactantes cohabitan los mismos medios naturales; su movilidad en el ambiente y, por ende, la posibilidad de contaminar aguas naturales está íntimamente relacionada con procesos de adsorción-desorción sobre la superficie de minerales constituyentes del suelo. Poco se conoce acerca de cómo influye su presencia simultánea frente a una superficie. El objetivo de este trabajo es presentar un estudio de la influencia del surfactante catiónico cloruro de bencildimetildodecilamonio (BAC^+) sobre la adsorción del plaguicida paraquat (PQ^{2+}; dicloruro de 1,1´-dimetil-4,4´-bipiridinio) y de Cd(II) sobre Na-Montmorillonita. Las isotermas de adsorción de BAC^+, PQ^{2+} y mezclas de ambos en Na-Montmorillonita y las medidas de movilidades electroforéticas indican que en el intervalo de concentraciones estudiadas las interacciones en la adsorción del plaguicida PQ^{2+} y del surfactante BAC^+ sobre la arcilla presentan una importante componente electrostática. Se puede concluir también que el plaguicida y el surfactante compiten por los sitios superficiales por un mecanismo de intercambio catiónico. Las isotermas de adsorción de BAC^+, Cd(II) y mezclas de ambos en Na-montmorillonita muestran que el surfactante posee mayor afinidad por la superficie que el ion Cd^{2+}. En este sistema otras interacciones están presentes además de las electrostáticas. Para las mezclas BAC^+/PQ^{2+} y BAC^+/Cd(II) se observó que la presencia del surfactante disminuye la adsorción del plaguicida y de Cd(II) sobre Na-montmorillonita. Esto indica que en medios naturales la presencia de este tipo de surfactantes puede modificar el comportamiento de paraquat y Cd(II) frente a una superficie. Si la superficie posee mayoritariamente carga negativa la presencia de BAC^+ puede favorecer el retorno del plaguicida y del catión Cd^{2+} a la solución del suelo y aumentar así su movilidad.

Palabras clave: Adsorción competitiva, plaguicida, metal pesado, surfactante.

The effect of a cationic surfactant of widespread use on the adsorption of the herbicide paraquat and Cd(II) at the surface of clays

***Abstract**: Pesticides, heavy metals, and surfactants can be found together in the environment. The environmental fate of this kind of pollutants depends on adsorption-desorption processes on different components of the soil solid phase, such as clays and other minerals.*

Reports about the behaviour of different contaminants when they are adsorbed together and compete for the same adsorption sites are scarce. The aim of this chapter is to present a study of the effects of the cationic surfactant benzyldimethyldodecylammonium chloride (BAC^+) on the adsorption behaviour of the herbicide paraquat (PQ^{2+}; 1,1'-dimethyl-4,4'-bipyridinium dichloride) and Cd(II) species on Na-montmorillonite. Adsorption isotherms of BAC^+, PQ^{2+}, mixtures BAC^+/PQ^{2+} and electrophoretic mobility measurements indicate that the interaction of both substances with the montmorillonite surface has an important electrostatic component. It can be concluded that the pesticide and the surfactant compete for the same surface sites by a cation exchange mechanism. Adsorption isotherms of BAC^+, Cd(II) and mixtures BAC^+/ Cd(II) indicate that the surfactant has higher affinity for the montmorillonite surface than Cd(II). In this system other interaction besides electrostatic interaction are involved. In both cases, the presence of surfactant decreases the pesticide and metal ion adsorption on montmorillonite. This implies that in clayed-soils surfactants can be responsible of increasing the environmental mobility of these pollutants.

Key words: competitive adsorption, plaguicide, heavy metals, surfactant.

INTRODUCCIÓN

La presencia de contaminantes en cuerpos de aguas subterráneos y superficiales, como también su acumulación en animales y plantas, es un tema que preocupa desde el punto de vista ecológico, ambiental, *etc*.

Las fuentes de contaminación de aguas subterráneas y cuerpos de agua natural pueden ser de lo más variadas. Dentro de la gran variedad de sustancias que la actividad humana hace ingresar al ambiente se encuentran: a) los plaguicidas, que ingresan mayoritariamente por la actividad agrícola (Bedmar, 2011; Ferraro y Rositano, 2011); b) los surfactantes, provenientes del amplio uso como agentes de limpieza y desinfectantes (Van de Voorde *et al*., 2012), como coadyuvantes en las formulaciones comerciales de los plaguicidas e incluso como disipantes en derrames de petróleo (Salehian *et al.,* 2012); y c) los metales pesados que, en su origen antropogénico, pueden provenir de los efluentes de refinerías de petróleo, de curtiembres o de industrias que manufacturan baterías, papel, fertilizantes, *etc*. (Fu y Wang, 2011).

Contaminantes orgánicos e inorgánicos pueden compartir el mismo sistema ambiental. Así, Feng *et al*. (1998) y Li *et al*. (2010) detectaron la presencia de ciertos surfactantes catiónicos y metales pesados en la cuenca inferior del río Hudson (USA). En Argentina, Merlo *et al*. (2011) determinaron en el río Suquía (Provincia de Córdoba) la presencia de metales pesados como Zn, Pb, Ni, Cd, *etc.*, junto con una gran cantidad de contaminantes orgánicos. Aunque muchos de estos contaminantes no han podido ser identificados, los grupos funcionales detectados pueden pertenecer tanto a pesticidas, como

a surfactantes, compuestos orgánicos volátiles, hidrocarburos aromáticos policíclicos, *etc*. También se ha informado en la literatura la presencia en nuestro país de plaguicidas organofosforados, organoclorados y piretroides en diferentes cuerpos de agua (Marino y Ronco, 2005; Loewy *et al*., 2011, González *et al*., 2012) y se han encontrado metales tales como Cd, Zn y Pb en concentraciones mayores a las permitidas en diferentes suelos de la provincia de Córdoba destinados a la agricultura (Salazar *et al*., 2012).

Queda de manifiesto que las diferentes actividades humanas hacen que en cuerpos de agua, suelos y sedimentos coexistan diferente tipo de sustancias químicas de origen antropogénico, tales como pesticidas, surfactantes y metales pesados. La contribución de estas sustancias al deterioro de las aguas puede deberse a su toxicidad intrínseca o porque pueden favorecer la movilidad de otra especie contaminante en el ambiente.

Un contaminante (tanto orgánico como inorgánico) presente en el ambiente puede encontrarse en varios estados: Disuelto en el agua o unido al material particulado de un suelo o sedimento (ya sea adsorbido sobre la superficie de los minerales); o unido a la materia orgánica. Las arcillas y los óxidos de aluminio, hierro y manganeso juegan un rol extremadamente importante en este sentido (Sparks, 2003). Los equilibrios de adsorción-desorción de los contaminantes sobre la superficie de estos minerales constituyen uno de los procesos básicos que gobierna su movilidad en el ambiente, ya que determinan su retención, su liberación y su migración. Si bien se conoce bastante sobre estos procesos aún no se posee suficiente información acerca de cómo influye la presencia simultánea de surfactantes, plaguicidas y metales pesados en los mecanismos responsables de su movilidad en el ambiente. En particular, los estudios de adsorción de este tipo de contaminantes orgánicos e inorgánicos sobre montmorillonita son de interés ya que esta arcilla es un componente común en suelos y, además, se utiliza en tecnologías de remediación como adsorbente de estas sustancias.

Debido a que las arcillas del tipo de la montmorillonita poseen cargas estructurales negativas las sustancias cargadas positivamente poseen afinidad por la superficie de estos sólidos (Sposito, 1984; Sparks, 2003). Si bien hay información del comportamiento individual de metales pesados (Zhu *et al*., 2011), colorantes (Rytwo *et al*., 2002), plaguicidas (Rytwo *et al*., 2004) y surfactantes (Xu y Boyd, 1995) en la superficie de montmorillonita está muy poco documentada la influencia que puede ejercer sobre la adsorción de cada una de ellas la presencia de otra u otras sustancias (Ikhsan *et al*., 2005; Pateiro-Moure *et al*., 2010; Zhao *et al*., 2012). Un estudio de la adsorción de Zn(II) y varias aminopiridinas sobre montmorillonita demuestra que en condiciones ácidas la adsorción de Zn(II) se encuentra afectada por la presencia de la sustancia orgánica, mientras que a pH alcalinos eso no ocurre (Ikhsan *et al*., 2005). Además, Undabeytía *et al*. (1999) informaron que la adsorción de Cd(II) sobre montmorillonita se modifica por la presencia del plaguicida *Chlordimeform*.

Se conoce también que los surfactantes pueden afectar la adsorción de plaguicidas sobre suelos (Hernández-Soriano *et al*., 2012). Un estudio realizado por Chappell *et al*. (2005) mostró que a bajas concentraciones de un surfactante no iónico se inhibe la adsorción de atrazina sobre una arcilla del tipo de las bentonitas, pero la situación se invierte a altas concentraciones de surfactante. En el caso de los surfactantes catiónicos la mayoría de los estudios relacionados con adsorción están focalizado en su capacidad para sintetizar "organoarcillas" con el objeto de ser utilizadas como materiales adsorbentes (Kovacević *et al.,* 2011), pero no hay demasiada información acerca su influencia sobre los mecanismos de adsorción de plaguicidas y metales pesados en concentraciones similares a las ambientales. Esumi *et al*. (1998) informaron sobre la posible adsorción competitiva de surfactantes catiónicos y el plaguicida paraquat sobre laponita.

El surfactante catiónico bencildimetildodecilamonio (BAC^+) es uno de los componentes mayoritarios de la mezcla conocida como cloruro de benzalconio y se encuentra ampliamente distribuido en el ambiente. Se utiliza en el mundo entero como desinfectante de agua de piscinas, en la limpieza de hogares, hospitales, *etc*. Ferrer y Furlong (2002) postularon que en medios naturales se encuentran asociados predominantemente a los sólidos más que disueltos en agua. Hay información reciente en la literatura donde mencionan la preocupación ambiental relacionada con este surfactante (Clara *et al*., 2007; Martínez-Carballo *et al*., 2007; Sütterlin *et al*., 2008; Kümmerer, 2009; Sarkar *et al*., 2010; Van de Voorde *et al*., 2012). Si bien en Argentina aún no hay disponibles muestreos y análisis que cuantifiquen su presencia en el ambiente, su amplio uso permite suponer que se moviliza fácilmente para alcanzar aguas naturales. En esa movilización podría influir en la interacción de plaguicidas y metales pesados sobre la superficie de sólidos y afectar así su retención.

El objetivo de este capítulo es presentar un estudio sobre la influencia del surfactante catiónico bencildimetildodecilamonio (BAC^+) en la adsorción del plaguicida paraquat (PQ^{2+}) y de Cd(II) sobre la arcilla Na-Montmorillonita en medios acuosos.

MATERIALES Y MÉTODOS

Reactivos

Se utilizaron en el experimento Paraquat (99 %, Supelco), cloruro de bencildimetildocecilamonio (99 %, Aldrich) y $Cd(NO_3)_2.4H_2O$ (≥99 %, Riedel de Häen). El resto de los reactivos utilizados fueron de calidad analítica. La fórmula estructural de PQ^{2+} y BAC^+ se muestran en la **Fig. 1**.

La montmorillonita utilizada fue una Na-Montmorillonita proveniente de un depósito de bentonita del Lago Pellegrini (provincia de Río Negro, Argentina).

Capacidad de intercambio catiónico de la montmorillonita (CEC)

Se determinó por la adsorción del complejo de Cu(II) con tetraetilenpentamina siguiendo el método de Meier y Kahr (1999). El resultado obtenido fue de 0,91 mEq.g^{-1}.

Concentración micelar crítica (CMC) del surfactante

La CMC de BAC^+ se determinó a partir del tamaño de partícula en un equipo *Malvern Zetasizer ZS90*. Los resultados obtenidos fueron 1,25 mM y 3,69 mM en soluciones 0,02 M de $NaNO_3$ y 0,02M de NaCl, respectivamente.

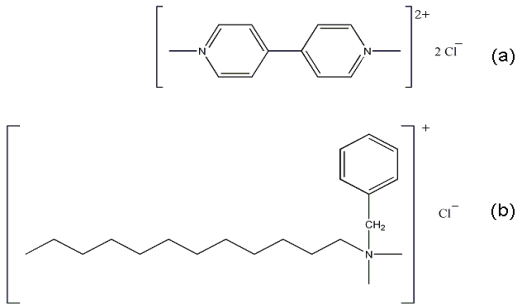


Figura 1. Estructura molecular de BAC^+ y PQ^{2+} (a) PQ^{2+} ; (b) BAC^+.

Sistema Surfactante-Plaguicida

Isotermas de Adsorción

Para todos los experimentos se preparó una suspensión stock de Na-Montmorillonita dispersando 5,00 g en 1 litro de solución de NaCl 0,02M. Se ajustó el pH a 6,0 por la adición de HCl.

Se realizaron isotermas de adsorción de BAC^+ y PQ^{2+} sobre montmorillonita a partir de experimentos tipo "*batch*". Para ello se colocaron en tubos de polipropileno de 50mL: 1,25 mL de suspensión de arcilla y volúmenes adecuados de solución de NaCl 0,02M y de solución de BAC^+ o PQ^{2+} para cubrir un intervalo de concentraciones iniciales de 0,025-0,725 mEq.L^{-1} y 0,050-0,600 mEq.L^{-1} para BAC^+ y PQ^{2+}, respectivamente. El volumen final de cada tubo fue de 20 mL. Los tubos conteniendo BAC^+ se agitaron durante 25 min mientras que los que contenían PQ^{2+} se agitaron durante 10 min. Experimentos preliminares demostraron que estos tiempos fueron suficientes para llegar al equilibrio de adsorción. Tras la agitación se centrifugó a 3000 rpm (1558 g) por 15 min. El herbicida y el surfactante presentes en el sobrenadante se cuantificaron por espectroscopía UV-Vis con un espectrofotómetro UV-Visible *Agilent 8453*. En el caso del herbicida se utilizó su máximo de absorción a 258 nm, mientras que para el surfactante se utilizó un método colorimétrico desarrollado por Few y Ottewill (1956).

Estos experimentos se llevaron a cabo también para mezclas de surfactante y herbicida (BAC^++PQ^{2+}) a diferentes relaciones de concentraciones iniciales en mEq.L^{-1} de cada uno de ellos (BAC^+/PQ^{2+}=0,1; 0,5; 1,0; 2,0 y 3,0). El intervalo de concentraciones iniciales correspondiente a la mezcla de ambos compuestos orgánicos (BAC^++PQ^{2+}) fue 0,075-0,625 mEq.L^{-1}.

Movilidad Electroforética

Se realizaron medidas de movilidad electroforética con el fin de monitorear el efecto de la adsorción de BAC^+ y PQ^{2+} sobre el potencial Zeta (ζ) de la montmorillonita. Las mediciones se realizaron con un *Malvern Zetasizer NanoZS90*. A una suspensión de montmorillonita de 0,1043 g.L^{-1} en NaCl 0,02M se le añadieron pequeños volúmenes sucesivos de solución normalizada de BAC^+ o PQ^{2+} para cubrir un intervalo de concentraciones iniciales de 0,017-0,205 mEq.L^{-1}. El sistema se mantuvo en agitación constante y con burbujeo de N_2. El pH se ajustó a 6,0 por la adición de HCl o NaOH.

Las medidas de movilidad electroforética se llevaron a cabo para la arcilla en ausencia de las especies catiónicas y luego de cada agregado de solución stock de BAC^+ o PQ^{2+}. Para asegurar que el sistema alcance el equilibrio de adsorción el tiempo transcurrido luego de cada adición de solución normalizada fue de 25 min para BAC^+ y de 10 min para PQ^{2+}.

Sistema Surfactante-Cd(II)

Isotermas de Adsorción

Para todos los experimentos se preparó una suspensión normalizada de Na-Montmorillonita dispersando 5,00 g en 1,00 L de solución de $NaNO_3$ 0,02M. Se ajustó el pH a 5,0 por la adición de HNO_3. El pH se ajustó a 5,0 para asegurar que Cd^{2+} sea la única especie de Cd(II) presente.

Se realizaron isotermas de adsorción de BAC^+ y Cd(II) sobre montmorillonita a partir de experimentos tipo "*batch*". Para esto se colocaron en tubos de polipropileno de 50 mL: 1,25 mL de suspensión de arcilla y volúmenes adecuados de solución de $NaNO_3$ 0,02M y de solución stock de BAC^+ o Cd(II) para cubrir un intervalo de concentraciones iniciales de 0,025-0,725 mEq.L^{-1} y 0,025-1,0 mEq.L^{-1} para BAC^+ y Cd(II), respectivamente. El volumen final de cada tubo fue de 20 mL. Los tubos conteniendo BAC^+ fueron agitados durante 25 min mientras que los que contenían Cd(II) se agitaron durante 60 min, los cuales fueron suficientes para llegar al equilibrio de adsorción. Luego de la agitación se centrifugó a 1558 g por 15 min.

El surfactante presente en el sobrenadante se cuantificó como se mencionó anteriormente. Para la determinación de Cd(II) se utilizó espectrofotometría de absorción atómica con un equipo *Perkin Elmer AAnalyst* 200.

En las mismas condiciones se llevaron a cabo isotermas de adsorción de Cd(II) en un intervalo de concentraciones iniciales de 0,025-0,725 mEq.L^{-1} en presencia de diferentes cantidades iniciales constantes de BAC^+: 0,025; 0,075; 0,125; 0,175; 0,225; 0,275 y 0,325 mEq.L^{-1}. Por otro lado también se estudió la adsorción de una mezcla de (BAC^++Cd(II)) en una relación de concentraciones 1:1 cuyo intervalo de concentraciones iniciales fue 0,025-0,750 mEq.L^{-1}.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Efecto de la presencia de BAC^+ en la adsorción de PQ^{+2}

En la **Fig. 2** se muestran las isotermas de adsorción de BAC^+ y PQ^{2+} sobre Na-Montmorillonita, donde Q_{ads} corresponde a la cantidad adsorbida (mEq.g^{-1}).

La máxima cantidad adsorbida para ambas especies es de alrededor de 0,91 mEq.g^{-1} de sólido (valor que corresponde a la CEC de la arcilla) lo que sugiere una importante interacción electrostática entre la montmorillonita negativamente cargada y los adsorbentes catiónicos. Esta máxima adsorción ocurre a bajas concentraciones tanto para el herbicida como para el surfactante (alrededor de 0,02 mEq.L^{-1}), concentración que es mil veces inferior a la concentración de Na^+ presente como ion intercambiable y como electrolito soporte, indicando no sólo que estas especies presentan alta afinidad por la superficie de la arcilla sino que también son mucho más afines que los iones Na^+.

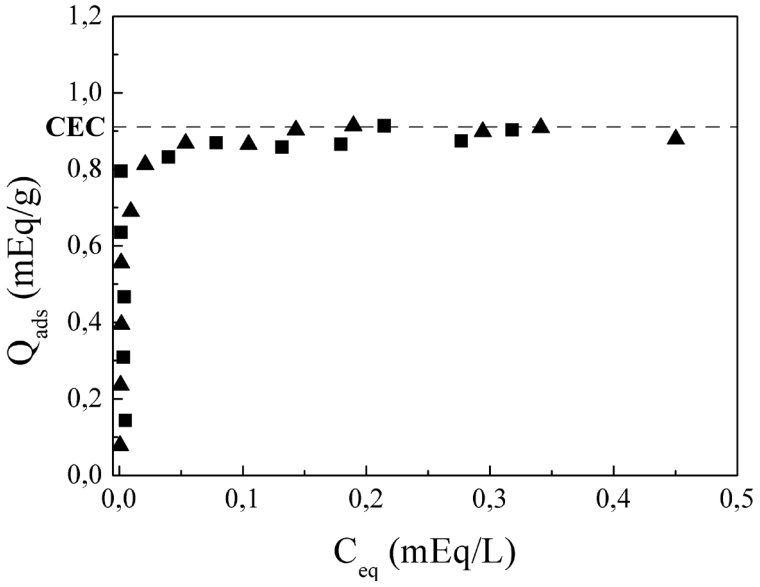


Figura 2. Isoterma de adsorción de BAC^+ y PQ^{2+} sobre Na-Montmorillonita▲ BAC^+-Montmorillonita; ■ PQ^{2+}-Montmorillonita.

La **Fig. 3** muestra la variación del potencial Zeta de la Na-Montmorillonita a diferentes concentraciones iniciales de BAC^+ y PQ^{2+}. ζ varía desde -40 mV en ausencia de las especies hasta 5 mV en presencia del surfactante y hasta -15 mV en presencia del plaguicida. Esta disminución de ζ a medida que aumenta la concentración de BAC^+ y PQ^{2+} confirma que en el intervalo de concentraciones iniciales de trabajo (interacciones de tipo electrostáticas) están presentes en la adsorción de estas especies sobre la montmorillonita.

En el caso del surfactante se observa a altas concentraciones una inversión de ζ. Esto ocurre posiblemente debido a que las moléculas de surfactante tienen capacidad de formar micelas o hemimicelas superficiales por interacción entre sus cadenas carbonadas, dejando así expuestas las cargas positivas e invirtiendo de esta manera la carga de las partículas. Este es un comportamiento típico de este tipo de sustancias en una superficie cargada negativamente (Zadaka *et al.,* 2010).

Se mostró que la afinidad del PQ^{2+} y de BAC^+ por la superficie de la arcilla es alta y que las interacciones más importantes de ambas sustancias con la superficie del sólido son fundamentalmente electrostáticas. El interés es también conocer el comportamiento del herbicida frente a la superficie de la arcilla en presencia del surfactante.

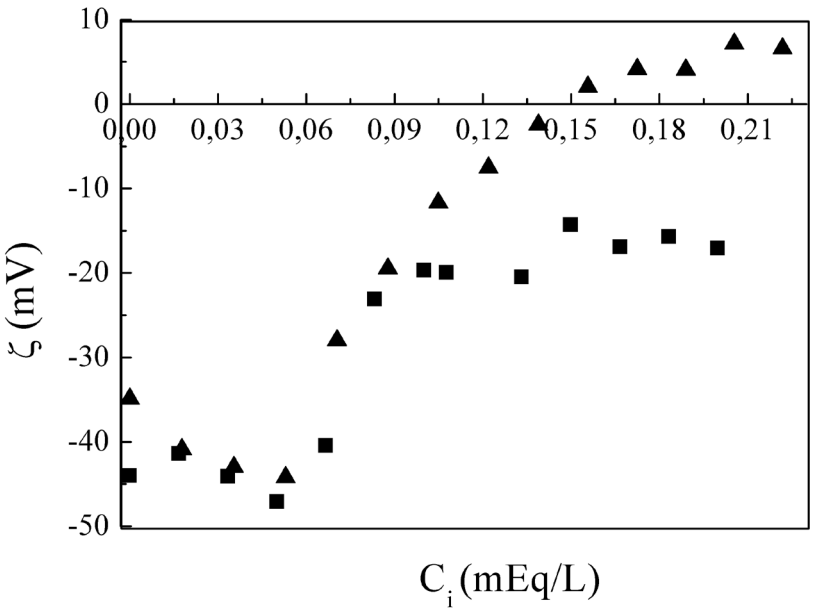


Figura 3. Variación del potencial Zeta (ζ) de Na-Montmorillonita en función de las concentraciones iniciales de BAC^+ y PQ^{2+}▲ BAC^+-Montmorillonita; ■ PQ^{2+}-Montmorillonita.

Así, la **Fig. 4** muestra los resultados de las isotermas de adsorción de PQ^{2+} para diferentes mezclas BAC^{+}+PQ^{2+} a diferentes relaciones de concentraciones iniciales BAC^{+}/PQ^{2+}.

A todas las relaciones BAC^{+}/PQ^{2+} estudiadas la cantidad máxima adsorbida de PQ^{2+} es inferior a 0,91 $mEq.g^{-1}$, lo cual indica que en presencia del surfactante la retención del plaguicida es menor. Además, puede observarse que a medida que la concentración de surfactante aumenta en la mezcla (lo cual se representa en un aumento en la relación BAC^{+}/PQ^{2+}) la cantidad de PQ^{2+} adsorbido disminuye, indicando que PQ^{2+} y BAC^{+} compiten por los mismos sitios de adsorción.

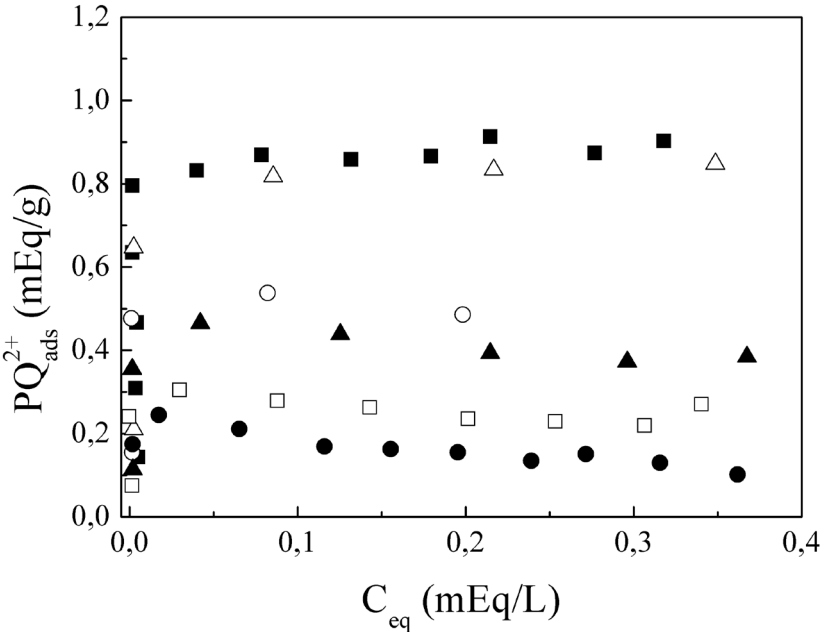


Figura 4. Influencia de la presencia de BAC^{+} en la adsorción de PQ^{2+} sobre Na-Montmorillonita a diferentes relaciones de concentraciones iniciales BAC^{+}/PQ^{2+}■PQ^{2+}; △ BAC^{+}/PQ^{2+}= 0,1; ○ BAC^{+}/PQ^{2+}= 0,5; ▲ BAC^{+}/PQ^{2+}= 1;□ BAC^{+}/PQ^{2+}= 2; ● BAC^{+}/PQ^{2+}= 3.

La **Fig. 5** muestra la isoterma de adsorción tanto de PQ^{+2} como de BAC^{+} para la mezcla (BAC^{+}+PQ^{2+}) en la relación BAC^{+}/PQ^{2+}=1. Se observa que tanto BAC^{+} como PQ^{2+} se adsorben en menor cantidad en la mezcla que de manera individual.

Es importante notar que la suma de las cantidades adsorbidas de ambas especies en la mezcla resulta igual al máximo adsorbido para ambas especies individuales (que es igual a la CEC). Este resultado indica que a las concentraciones estudiadas BAC^+ y PQ^{2+} compiten a través de un mecanismo de intercambio catiónico por los sitios de adsorción de la montmorillonita. Si bien hay escasa información acerca de procesos de intercambio iónico entre especies de este tipo, está bien documentada para cationes tales como K^+, Ca^{2+} y Mg^{2+} (Sparks, 2003; Agbenin *et al.,* 2006). De esta manera se puede proponer el siguiente equilibrio de competencia entre BAC^+ y PQ^{2+} por los sitios de la arcilla:

$$2BAC^+_{(ac)} + PQ^{2+}_{(ads)} \rightleftharpoons PQ^{2+}_{(ads)} + 2BAC^+_{(ac)}$$

donde los subíndices (ac) y (ads) denotan a las especies en solución y adsorbidas, respectivamente.

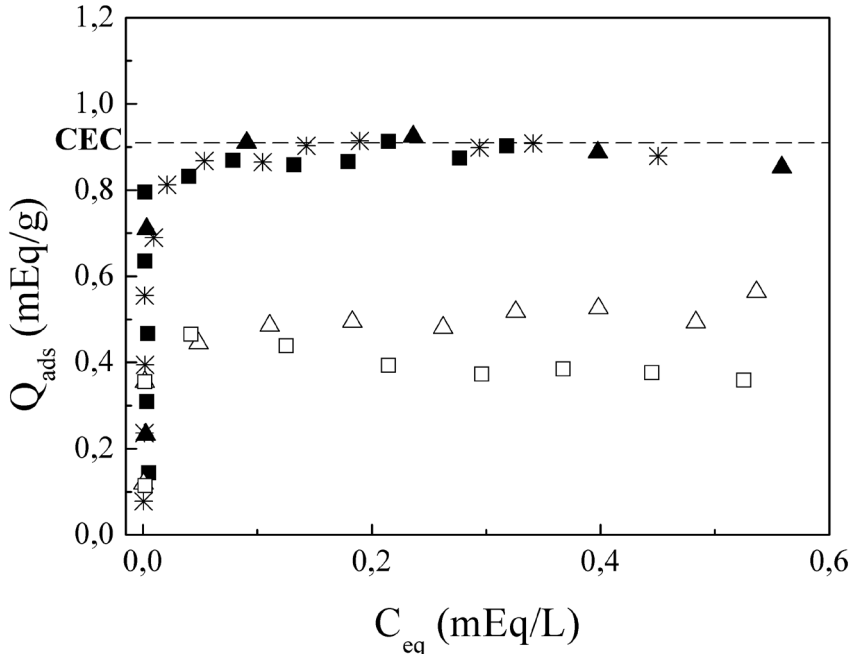


Figura 5. Adsorción de (BAC^++PQ^{2+}) sobre Na-Montmorillonita para la relación de concentraciones iniciales BAC^+/PQ^{2+}=1 ▲ BAC^+-Montmorillonita; ■ PQ^{2+}-Montmorillonita △ BAC^+-Montmorillonita en (BAC^++PQ^{2+}); □ PQ^{2+}-Montmorillonita en (BAC^++PQ^{2+}); ✳: suma de BAC^+-Montmorillonita en (BAC^++PQ^{2+}) y PQ^{2+}-Montmorillonita en (BAC^++PQ^{2+}).

Efecto de la presencia de BAC^+ en la adsorción de Cd(II)

Las **Figura 6** muestra las isotermas de adsorción de Cd(II) y BAC^+ sobre Na-Montmorillonita. Se observa, en ambos casos, un aumento en la cantidad adsorbida a medida que aumenta la concentración. Se observa también que BAC^+ alcanza la CEC (0,91 $mEq.g^{-1}$) a una concentración de 0,05 $mEq.L^{-1}$ mientras que a esa concentración la cantidad adsorbida de Cd(II) es aun muy baja (0,10 $mEq.g^{-1}$). Las concentraciones de cadmio llegan a valores que exceden los encontrados en el ambiente y aun así en todo el intervalo de concentraciones estudiadas la adsorción no alcanza la CEC de la arcilla. Esto demuestra que el surfactante posee una mayor afinidad por la arcilla que el ion cadmio. A concentraciones mayores de 0,05 $mEq.L^{-1}$ la adsorción de BAC^+ supera la CEC. Se observa también que la cantidad máxima adsorbida de BAC^+ es diferente en la **Figura 2** que en la **Figura 6**, esto se debe a que el electrolito es diferente y eso modifica la CMC del surfactante. En $NaNO_3$ el valor de la CMC es prácticamente 3 veces menor que en NaCl lo cual indica que el surfactante tiene mayor capacidad de forman micelas a concentraciones más bajas en $NaNO_3$.

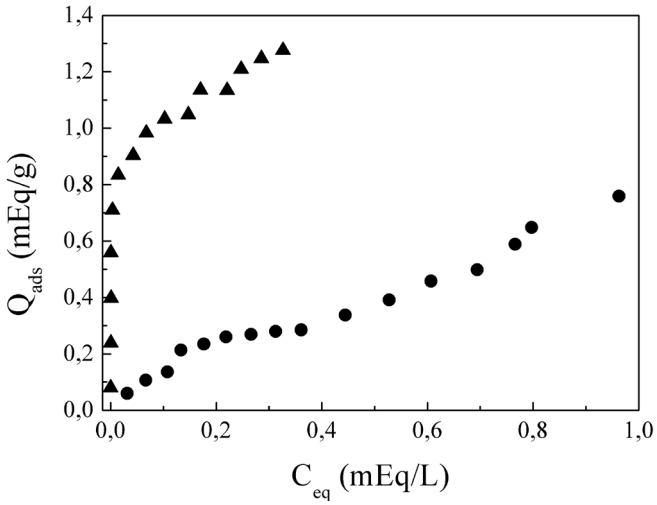


Figura 6. Isotermas de adsorción de BAC^+ y Cd(II) sobre Na-Montmorillonita▲ BAC^+-Montmorillonita; ● Cd(II)-Montmorillonita.

La **Fig. 7** presenta las isotermas de adsorción de Cd(II) con diferentes concentraciones iniciales constantes de BAC^+. A medida que la concentración inicial de BAC^+ aumenta, la adsorción de Cd(II) disminuye gradualmente, lo que evidencia también la competencia entre el ión metálico y el surfactante por los sitios de adsorción. La mayor afinidad del surfactante por la superficie hace que desplace significativamente al ion Cd(II) de los sitios de adsorción.

Comportamientos similares han sido observados por Undabeytía *et al.* (1999) en un estudio de la adsorción competitiva del plaguicida catiónico Chlordimeform y Cd(II) sobre montmorillonita. En este trabajo se concluye que la mayor afinidad del chlordimeform por la montmorillonita se debe a que, a pesar de que el Cd(II) posee carga positiva mayor, el catión se encuentra hidratado y su carga estaría apantallada por las moléculas de agua. Probablemente causas similares a éstas sean las responsables de la mayor afinidad de la superficie por el BAC^+ que por el Cd(II).

La **Fig. 8** muestra las isotermas de adsorción de BAC^+ y Cd(II) en la mezcla (BAC^+ + Cd(II)) para la relación de concentraciones iniciales BAC^+/Cd(II) = 1,0.

La cantidad adsorbida de BAC^+ es prácticamente la misma que en ausencia de Cd(II), mientras que la cantidad adsorbida del catión Cd^{2+} disminuye drásticamente. A diferencia de lo observado en la **Fig. 5** la suma de las cantidades adsorbidas en la mezcla no se corresponde con la CEC de la montmorillonita. En este caso otros mecanismos, además del de intercambio catiónico, deben estar presentes.

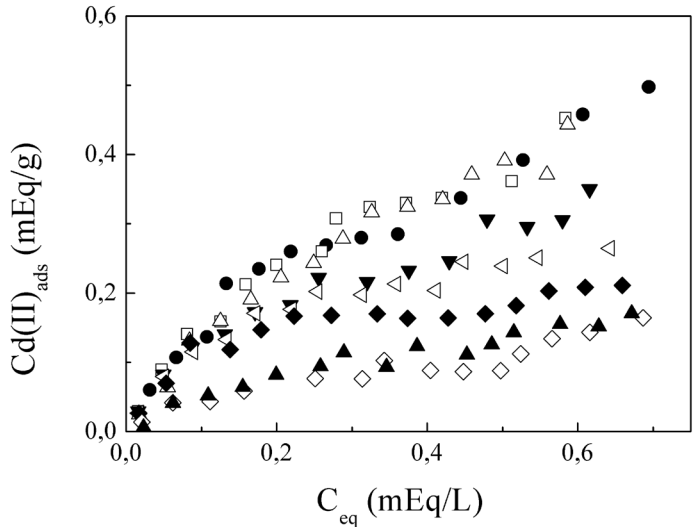


Figura 7. Influencia de la presencia de BAC^+ en la adsorción de Cd(II) sobre Na-Montmorillonita a diferentes concentraciones iniciales de BAC^+ Concentraciones iniciales de BAC^+: ● 0 mEq/L; □ 0,025 mEq/L; △ 0,075 mEq/L; ▼ 0,125 mEq/L; ◁ 0,175 mEq/L; ◆ 0,225 mEq/L; ◇ 0,275 mEq/L; ▲ 0,325 mEq/L.

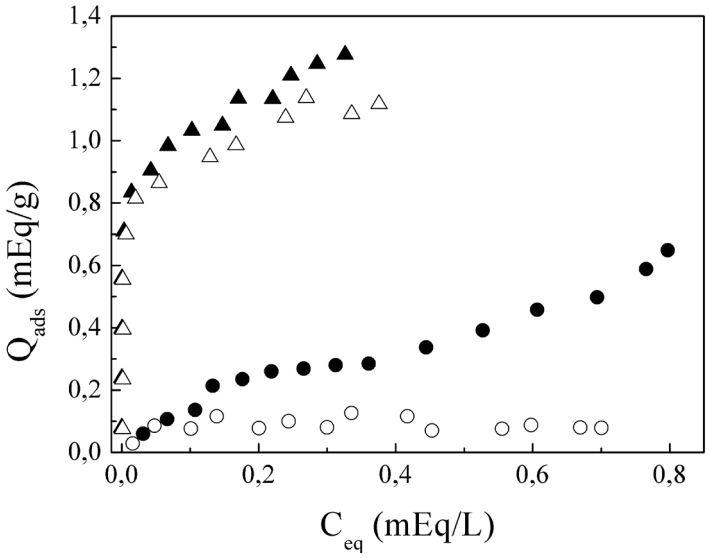


Figura 8. Adsorción de (BAC⁺+Cd(II)) sobre Na-Montmorillonita para la relación de concentraciones iniciales BAC⁺/Cd(II)=1 ▲ BAC⁺-Montmorillonita; ● Cd(II)-Montmorillonita; △: BAC⁺-Montmorillonita en (BAC⁺+Cd(II)); ○ Cd(II)-Montmorillonita en (BAC⁺+Cd(II)).

CONCLUSIONES

Este trabajo demuestra que la presencia de surfactantes en el ambiente puede modificar en gran medida la retención tanto de pesticidas como de iones metálicos en la superficie de minerales constituyentes del suelo.

La presencia de surfactantes catiónicos modifica fundamentalmente la adsorción de iones metálicos y plaguicidas cargados positivamente sobre minerales con carga negativa como las arcillas. Esto se debe a que este tipo de surfactantes posee una alta afinidad por la superficie de las arcillas y compite con las otras especies por los sitios de adsorción. Las interacciones predominantes de estas especies con la superficie de la arcilla son fundamentalmente electrostáticas.

Se puede decir que en un sistema ambiental donde estas especies coexistan el surfactante puede ser capaz de desplazar al plaguicida y a los cationes Cd^{2+}, retornándolos así a la solución del suelo y favoreciendo su migración en el ambiente.

REFERENCIAS

Agbenin J.O. y S. Yakubu. 2006. Potassium–calcium and potassium–magnesium exchange equilibria in an acid savanna soil from northern Nigeria. *Geoderma*, 136: 542–554.

Bedmar F., P.E. Daniel, J.L. Costa y D. Giménez. 2011. Sorption of acetochlor, S-metolachlor, and atrazine in surface and subsurface soil horizons of Argentina. *Environ. Toxicol. Chem.*, 30: 1990-1996.

Chappell M.A., D.A. Laird, M.L. Thompson y V.P. Evangelou. 2005. Cosorption of atrazine and a lauryl polyoxyethylene oxide nonionic surfactant on smectite. *J. Agric. Food Chem.*, 53 (26): 10127-10133.

Clara M., S. Scharf, C. Scheffknecht y O. Gans. 2007. Occurrence of selected surfactants in untreated and treated sewage. *Water Res.*, 41: 4339-4348.

Esumi K., Y. Takeda y Y. Koide. 1998. Competitive adsorption of cationic surfactant and pesticide on laponite. *Colloids Surfaces A.*, 135: 59-62.

Feng H., J.K. Cochran, H. Lwiza, B.J. Brownawell y D.J. Hirschberg. 1998. Distribution of Heavy Metal and PCB Contaminants in the Sediments of an Urban Estuary: The Hudson River. *Mar. Environ. Res.*, 45: 69-88.

Ferraro D.O. y F. Rositano. 2011. Conocimiento e insumos en la agricultura moderna. *Ciencia Hoy*, 21: 17-17.

Ferrer I. y E.T. Furlong. 2002. Accelerated solvent extraction followed by on-line solid-phase extraction coupled to ion trap LC/MS/MS for analysis of benzalkonium chlorides in sediment samples. *Anal. Chem*., 74: 1275-1280.

Few A.V. y R.H. Ottewill. 1956. A spectrophotometric method for the determination of cationic detergents. *J. Coll. Sci.*, 11: 34-38.

Fu F. y K. Wang. 2011. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *J. Environ. Manage*, 92: 407-418.

González M., K. Miglioranza, S.B. Miglioranza, V.M. Shimabukuro y O.M. Quiroz. 2012. Surface and groundwater pollution by organochlorine compounds in a typical soybean system from the south Pampa, Argentina. *Environ Earth Sci.*, 65: 481–491.

Hernández-Soriano M.C., M.D. Mingorance y A. Peña. 2012. Desorption of two organophosphorous pesticides from soil with wastewater and surfactant solutions. *J. Environ. Manage.*, 95: S223-S227.

Ikhsan, J., J.D. Wells, B.B. Johnson y M.J. Angove. 2005. Surface complexation modeling of the sorption of Zn(II) by montmorillonite. *Colloids Surfaces A.*, 252: 33-41.

Ikhsan, J., M.J. Angove, B.B. Johnson y J.D. Wells. 2005. Cosorption of Zn(II) and 2-,3-,or 4-aminopyridine by montmorillonite. *J. Colloid. Interf. Sci.*, 284: 400-407.

Kovacevi, D., J. Lemi, M. Damjanovi, R. Petronijevi, Đ. Janakovi y T. Stani. 2011. Fenitrothion adsorption – desorption on organo – minerals. *Appl. Clay Sci.*, 52: 109-114.

Kümmerer K., A. Eitel, U. Braun, P. Hubner, F. Daschner, G. Mascart, M. Milandri, F. Reinthaler y J. Verhoef. 1997. Analysis of benzalkonium chloride in the effluent

from European hospitals by solid-phase extraction and high-performance liquid chromatography with post-column ion-pairing and fluorescence detection. *J. Chromatogr.*, 774: 281-286.

Kümmerer K. Antibiotics in the aquatic environment –A review –Part II. 2009. *Chemosphere*, 75: 435-441.

Li, X. y B.J. Brownawell. 2010. Quaternary Ammonium Compounds in Urban Estuarine Sediment Environments - A Class of Contaminants in Need of Increased Attention?. *Environ. Sci. Technol.*, 44: 7561-7568

Loewy R.M., L.B. Monza, V.E. Kirs y M.C. Savini. 2011. Pesticide distribution in an agricultural environment in Argentina. *J. Environ. Sci. Health, Part B*, 46: 662-670.

Marino D. y A. Ronco. 2005. Cypermethrin and Chlorpyrifos Concentration Levels in Surface Water Bodies of the Pampa Ondulada, Argentina. *Bull. Environ. Contam. Tox.*, 75: 820-826.

Martínez-Carballo E, C. González-Barreiro, A. Sitka, N. Kreuzinger, S. Scharf y O. Gans. 2007. Determination of selected quaternary ammonium compounds by liquid chromatography with mass spectrometry. Part II. Application to sediment and sludge samples in Austria. *Environ. Pollut.*, 146: 543-547.

Meier L.P. y G. Kahr. 1999. Determination of the cation exchange capacity (cec) of Clay minerals using the complexes of copper(II) ion with Triethylenetetramine and tetraethylenepentamine. *Clay Clay Miner.*, 47: 380-388.

Merlo C., A. Abril, M.V. Amé, G.A. Argüello, H.A. Carreras, M.S. Chiappero, A.C. Hued, L.N. Wannaz, L.N Galanti, M.V. Monferrán, C.M. González y V.M. Solís. 2011. Integral assessment of pollution in the Suquía River (Córdoba, Argentina) as a contribution to lotic ecosystem restoration programs. *Sci. Total Environ.*, 409: 5034-5045.

Pateiro-Moure M., M. Arias-Estévez y J. Simal-Gándara. 2010. Competitive and non-competitive adsorption/desorption of paraquat, diquat and difenzoquat in vineyard-devoted soils. *J. Hazard. Mater.*, 178: 194-201.

Rytwo G., D. Tropp y C. Serban. 2002. Adsorption of diquat, paraquat and methyl green on sepiolite: experimental results and model calculations. *Appl. Clay Sci.*, 20: 273-282.

Rytwo, G., M. Tavasi, S. Afuta y S. Nir. 2004. Adsorption of difenzoquat on montmorillonite: Model calculations and increase in hydrophobicity. *Appl. Clay Sci.,* 24: 149-157.

Salazar M.J., J.H. Rodríguez, G.L. Nieto y M.L. Pignata. 2012. Effects of heavy metal concentrations (Cd, Zn, and Pb) in agricultural soils near different emission sources on quality, accumulation and food safety in soybean [*Glycine max* (L.) Merrill]. *J. Hazard. Mater.*, 233-234: 244-253.

Salehian E., A. Khodadadi y B. Hosseini. 2012. Remediation of diesel contaminated soils using surfactants: coulumn study. *Am. J. Environ. Sci.*, 8: 352-359.

Sarkar, B., M Megharaj, Y. Xi, G.S.R. Krishnamurti y R. Naidu. 2010. Sorption of quaternary ammonium compounds in soil: Implications to the soil microbial activities. *J. Hazard Mater.*, 184: 448-456.

Sparks D.L. 2003. Chapter 2: Inorganic Soil Components. En: *Environmental Soil Chemistry*. Editorial Academic Press, Inc., Londres, 43-72 pp.

Sposito, G. 1984. Chapter 2: Soil minerals. En: *The surface chemistry of soils*. Editorial Oxford University Press, New York. 41-49 pp.

Sütterlin H., R. Alexy, A. Coker y K. Kümmerer. 2008. Mixtures of quaternary ammonium compounds and anionic organic compounds in the aquatic environment: Elimination and biodegradability in the closed bottle test monitored by LC-MS/MS. *Chemosphere*, 72: 479-484.

Undabeytía T., S. Nir, T. Polubesova, G. Rytwo, E. Morillo y C. Maqueda. 1999. Adsorption-Desorption of Chlordimeform on Montmorillonite: Effect of Clay Aggregation and Competitive Adsorption with Cadmium. *Environ. Sci. Technol.*, 33: 864-869.

Van de Voorde A., C. Lorgeoux, M. Gromaire y G. Chebbo. 2012. Analysis of quaternary ammonium compounds in urban stormwater samples. *Environ. Pollut.*, 164: 150-157.

Xu S. y S.A. Boyd. 1995. Cationic surfactant adsorption by swelling and nonswelling layer silicates. *Langmuir*, 11: 2508-2514.

Zadaka D., A. Radian y Y.G. Mishael. 2010. Applying zeta potential measurements to characterize the adsorption on montmorillonite of organic cations as monomers, micelles, or polymers. *J. Colloid. Interf. Sci.*, 352: 171-177.

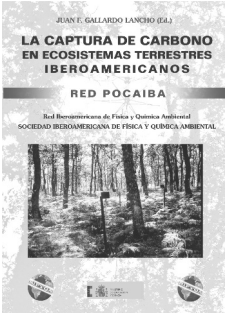
Zhao Y., X. Gu, S. Gao, J. Geng y X. Wang. 2012. Adsorption of tetracycline (TC) onto montmorillonite: Cations and humic acid effects. *Geoderma*, 183-184: 12-18.

Zhu J., V. Cozzolino, M. Pigna, Q. Huang, A. Giandonato Caporale y A. Violante. 2011. Sorption of Cu, Pb and Cr on Na-montmorillonite: Competition and effect of major elements. *Chemosphere*, 84: 484-489.

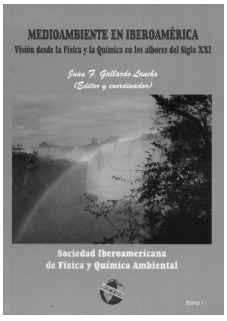
OBRAS EDITADAS Y PUBLICADAS POR LA SIFYQA:

Estas obras pueden adquirirse a través de LIBRERÍA DÍAS DE SANTOS:
<www.diazdesantos.es>

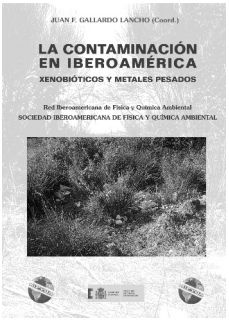
"*Actas de Resúmenes*".
IV Congreso Iberoamericano de Física y Química Ambiental (SiFyQA, Cáceres 2006)
ISBN: 84-611-0875-2.



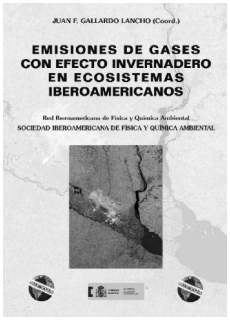
"*Medio ambiente en Iberoamérica*"
(3 vol.; SiFyQA, Badajoz 2006)
ISBN: 978-84-611-0352-2.



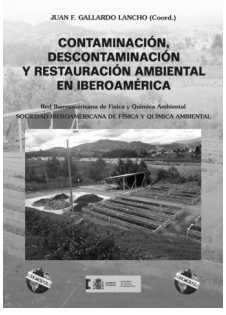
"*La Captura de Carbono en ecosistemas terrestres iberoamericanos*"
(SiFyQA, Salamanca 2007)
ISBN: 978-84-611-9622-7.



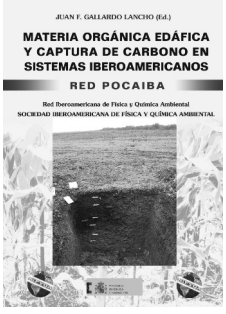
"La contaminación en Iberoamérica: Xenobióticos y Metales pesados"
(SiFyQA, Salamanca 2008)
ISBN: 978-84-612-7719-3.



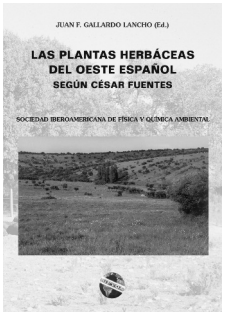
"*Emisiones de gases con efecto invernadero en ecosistemas iberoamericanos*"
(SiFyQA, Salamanca 2009)
ISBN: 978-84-937437-0-3.



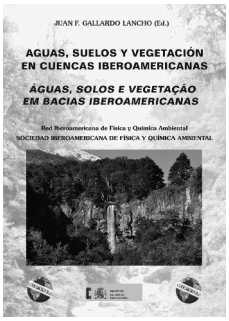
"*Contaminación, descontaminación y restauración ambiental en Iberoamérica"*
(SiFyQA, Salamanca 2010)
ISBN: 978-84-937437-1-0



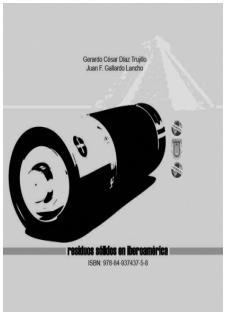
"*Materia orgánica edáfica y captura de carbono en sistemas iberoamericanos*"
(SiFyQA, Salamanca 2011)
ISBN: 978-84-937437-2-7.



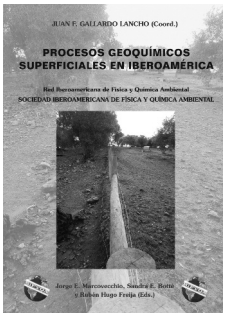
"*Las plantas herbáceas del oeste español. Según César Fuentes"*
(SiFyQA, Salamanca 2011)
ISBN: 978-84-937437-3-4



"*Aguas, suelos y vegetación en cuencas iberoamericanas. Águas, solos e vegetação em bacias iberoamericanas*"
(SiFyQA, Salamanca 2012)
ISBN: 978-84-937437-4-1.



"*Residuos sólidos en iberoamérica"*
(SiFyQA, Salamanca, 2012)
ISBN: 978-84-937437-5-8



"*Procesos geoquímicos superficiales en Iberoamérica*"
(SiFyQA, Salamanca, 2014)
ISBN: 978-84-937437-6-5.