



## DINÁMICA DE METALES PESADOS EN LA LAGUNA INÉS (BAHÍA DE ÑANDUBAYSAL, RÍO URUGUAY)

Claudio Bilos<sup>1</sup>, Leandro Tatone<sup>1,2</sup>, Carlos Skorupka<sup>1</sup> y Juan C. Colombo<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup> Laboratorio de Química Ambiental y Biogeoquímica (LAQAB); Facultad de Ciencias Naturales y Museo; Universidad Nacional de La Plata; Av. Calchaquí km 23,5; 1888 Florencio Varela; Buenos Aires; Argentina

<sup>2</sup> Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET); Av. Rivadavia 1917; CP C1033AA Ciudad Autónoma de Buenos Aires; Argentina

<sup>3</sup> Comisión de Investigaciones Científicas (CIC); Calle 10 y 526; 1900 La Plata; Buenos Aires; Argentina

**PALABRAS CLAVE:** metales, sedimentos, trampas de sedimento, flujos difusivos, Río Uruguay

### RESUMEN

La distribución de Fe, Mn y Cu en la Laguna Inés muestra una especiación dominada por la fase particulada en la columna de agua, especialmente para Mn y Fe ( $Fe_{dis}$ :  $233\pm 198$ ;  $Fe_{part}$ :  $2607\pm 442$ ;  $Mn_{dis}$ :  $2,6\pm 3,5$ ;  $Mn_{dis}$ :  $34,1\pm 29,6$ ;  $Cu_{dis}$ :  $2,5\pm 0,4$ ;  $Cu_{part}$ :  $3,5\pm 0,9$ ;  $\mu g\ l^{-1}$ ). En el material sedimentable las concentraciones son inferiores a las del MPS reflejando su naturaleza más gruesa ( $46539\pm 22215$ ,  $1347\pm 476$  y  $62,5\pm 12,5$ ;  $\mu g\ g^{-1}$  para Fe, Mn y Cu). Los sedimentos finos (limos+arcillas: 92-97%) presentan una tendencia creciente hacia la superficie para Fe y Cu (Fe: 45899 a 51274; Cu: 58,1 a 66,9  $\mu g\ g^{-1}$ ) y valores homogéneos en profundidad con máximo superficial para el Mn (853 a 1123  $\mu g\ g^{-1}$ ). Las concentraciones en el agua intersticial aumentan linealmente hacia la superficie para Fe (0,65 a 5,2  $mg\ l^{-1}$ ) y Cu (7,2 a 44,3  $\mu g\ l^{-1}$ ;  $R^2_{Fe,Cu} = 0,99$ ); y decrecen para Mn (3,5 a 1,1  $mg\ l^{-1}$ ;  $R^2_{Mn} = 0,97$ ), indicando su evasión con re-precipitación en la capa oxidada superficial. La tasa de sedimentación estimada es de  $47\pm 24\ g\ m^{-2}\ d^{-1}$ , con flujos verticales de: 2,2  $g\ m^{-2}\ d^{-1}$  para el Fe, 63 y 2,9  $mg\ m^{-2}\ d^{-1}$  para Mn y Cu, respectivamente. El retorno mediante flujos difusivos desde los sedimentos (17; 3,6 y 0,15  $mg\ m^{-2}\ d^{-1}$  para Fe, Mn y Cu, respectivamente) representan 0,8-6% del flujo particulado.

### INTRODUCCION

La dinámica de los metales pesados (distribución, flujos y destino final) en los ambientes acuáticos está controlada por la magnitud de los aportes (naturales/antrópicos) y la especiación química determinada por las características físico-químicas del cuerpo de agua, principalmente la carga particulada y disuelta de materia orgánica y las condiciones de óxido-reducción del sistema. El objetivo del presente trabajo es evaluar la dinámica de metales en la columna de agua y los sedimentos subyacentes de la Laguna Inés (Figura 1), ecosistema acuático natural vinculado al Río Uruguay, alejado de grandes centros urbanos y con una superficie aproximada de 800 ha.



Figura 1. Sitio de muestreo en el río Uruguay.

### MATERIALES Y MÉTODOS

#### Muestreo



Los muestreos se realizaron en distintos períodos estacionales (primavera-verano-otoño). Muestras de agua: botellas de vidrio (4,5 l; 0,5 m). Material particulado suspendido (MPS): filtración de las muestras de agua (membranas de acetato de celulosa; 0,45  $\mu\text{m}$  de poro; 4,5 cm de diámetro). Las muestras de agua filtradas se almacenaron acidificadas ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{pH} \approx 2$ ). Partículas sedimentables: trampas de sedimento (1,5 m; 30 días). Sedimentos: draga de acero inoxidable tipo 'Van Veen' (0-5 cm). Agua intersticial: centrifugación de los sedimentos (4000 r.p.m.; 30 min). Se separaron sub-muestras homogeneizadas para la determinación del contenido de agua y metales en partículas sedimentables y sedimentos, y la composición granulométrica de sedimentos.

### Análisis

Las membranas con el MPS se secaron en estufa (24 h; 40°C) y pesaron para determinar la masa del material colectado, digestión con una mezcla de HCl,  $\text{HNO}_3$  y  $\text{H}_2\text{O}_2$  (3:1:1) a 90-105°C. El contenido de agua de sedimentos y material en sedimentación se determinó gravimétricamente previo secado (24 h; 105°C); el análisis granulométrico de los sedimentos se realizó mediante tamizado y método de la pipeta. Sub-muestras (~1 g) de sedimentos y material en sedimentación, secos al aire, molidos y homogeneizados, se digirieron con la técnica descrita para el MPS. Se procesaron blancos analíticos de los reactivos utilizados. Los extractos se analizaron por Espectrometría de Absorción Atómica.

### Estimación de los flujos difusivos

Los flujos difusivos fueron calculados mediante la Ley de Fick:

$$J_s = - \emptyset D_s dC/dx \quad (1)$$

$J_s$ : flujo difusivo de una especie química disuelta ( $\mu\text{g m}^{-2} \text{d}^{-1}$ )

$\emptyset$ : porosidad de los sedimentos

$$\emptyset = V_v / V_T$$

$V_v$ : volumen del sedimento ocupado por agua intersticial (Humedad = 69,3%)

$V_T$ : volumen total del sedimento ( $\rho = 2,65 \text{ g cm}^{-3}$ )

$D_s$ : coeficiente de difusión de las distintas especies químicas ( $\text{m}^2 \text{d}^{-1}$ )

$$D_s = D_0 / \theta^2 \quad (2)$$

$D_0$ : coeficiente de difusión de las especies químicas en soluciones libres ( $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ )

$\theta^2$ : tortuosidad de los sedimentos

Tabla 1. Estimación de los  $D_s$  para los metales analizados.

	$D_0 (20^\circ\text{C})$ $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$	$\theta^2$	$D_s = D_0/\theta^2$ $\text{m}^2 \text{d}^{-1}$
$\text{Mn}^{2+}$	5,88E-10	1,3	3,91E-05
$\text{Fe}^{2+}$	5,91E-10	1,3	3,93E-05
$\text{Cu}^{2+}$	6,13E-10	1,3	4,07E-05

$dC/dx$ : gradiente de concentración de las especies químicas consideradas (agua intersticial - columna de agua;  $\mu\text{g cm}^{-4}$ ).

### RESULTADOS Y DISCUSION

Las concentraciones de los metales pesados en los distintos compartimientos presentan niveles relacionados con su abundancia natural. Los valores más elevados se registraron para el Fe, valores intermedios para el Mn y más bajos para el Cu.

Las concentraciones de metales disueltos en la columna de agua decrecieron desde  $233 \pm 198$ ;  $2,55 \pm 3,5$  y  $2,45 \pm 0,4 \mu\text{g l}^{-1}$  (promedio  $\pm$  DS) para Fe, Mn y Cu, respectivamente.

La concentración de MPS promedió  $26,8 \pm 16 \text{ mg l}^{-1}$ , con concentraciones de metales muy variables, Fe:  $60378\text{-}128779 \mu\text{g g}^{-1}$ , Mn:  $116\text{-}4372 \mu\text{g g}^{-1}$ , Cu:  $71\text{-}183 \mu\text{g g}^{-1}$ .



La especiación en la columna de agua para todos los metales está dominada por la fase particulada, especialmente para Mn y Fe (relación particulado/disuelto: 13 y 11, respectivamente), mientras que el Cu presentó una distribución más balanceada (1,4). Los elevados niveles de  $O_2$  disuelto en el sistema explican esta dinámica, para Fe y Mn ( $Fe^{2+}_{dis} \rightarrow Fe^{3+}_{part}$ ;  $Mn^{2+}_{dis} \rightarrow Mn^{4+}_{part}$ ), controlada por el potencial redox. A diferencia de estos metales, la relación particulado/disuelto para el Cu no depende de las condiciones redox del medio sino que está controlada por la formación de complejos con la materia orgánica disuelta (ácidos húmicos y fúlvicos), que explicaría el reparto observado (3).

La tasa de sedimentación estimada para la zona promedió  $47 \pm 24 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  y el contenido de metales en el material sedimentable osciló entre  $22854\text{-}65723 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$  para Fe,  $518\text{-}2551 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$  para Mn y  $41,9\text{-}101 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$  para Cu. Estas concentraciones son más bajas que las registradas para el MPS reflejando la naturaleza más gruesa del material colectado por las trampas respecto del material en suspensión en el que predominan materiales más finos.

Los sedimentos presentan una composición granulométrica con elevados contenidos de limos y arcillas (92-97%) y de agua (60-70%). Las concentraciones de Fe y Cu en el perfil de 0-5 cm presentan una tendencia creciente hacia la superficie ( $45899\text{-}51274 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$ ;  $58,1\text{-}66,9 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$ , para Fe y Cu, respectivamente, Figura 2). Las concentraciones de Mn son homogéneas por debajo del primer centímetro del perfil (2-5 cm), con un incremento en los niveles registrados en la superficie (0-1 cm) de alrededor del 30% (de 853 a  $1123 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$ ).

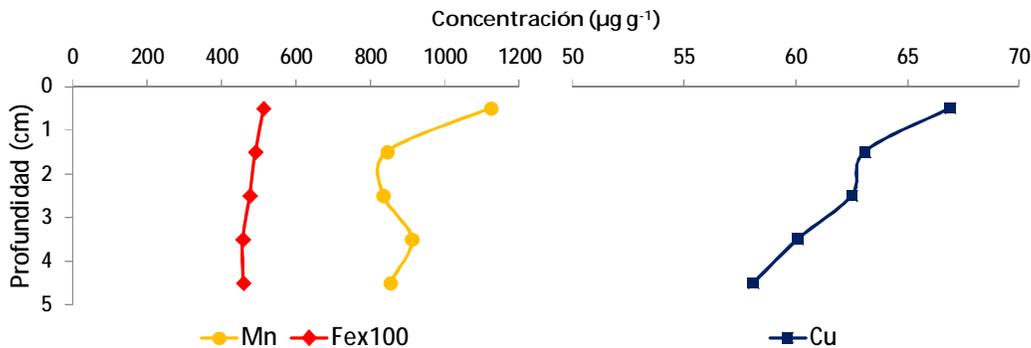


Figura 2. Distribución vertical de la concentración de metales en sedimentos.

Los procesos diagenéticos producen la liberación de metales desde la fase sólida de los sedimentos hacia el agua intersticial. Las concentraciones disueltas de Fe y Cu en este compartimiento exhiben una tendencia creciente muy marcada hacia la superficie, consistente con la observada en la fase sólida (Figura 3). La relación entre las concentraciones de ambos metales y la profundidad es lineal y altamente significativa ( $r^2_{Fe,Cu} = 0,99$ ).

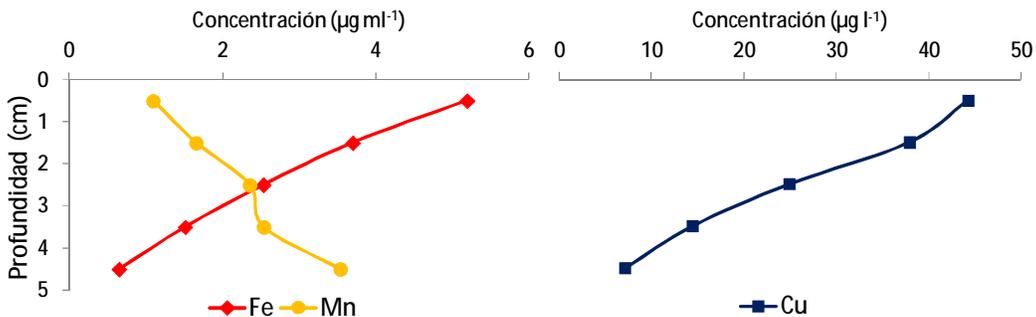


Figura 3. Distribución vertical de la concentración de metales en agua intersticial.



Para el Mn, la relación concentración/profundidad también es lineal y significativa ( $r^2_{Mn}=0,97$ ) pero inversa. Esta tendencia sugiere una re-precipitación del Mn disuelto, evadido en profundidad, por oxidación al alcanzar la zona óxica de los sedimentos. El incremento de Mn particulado en la superficie apoya esta interpretación (Figura 2).

Los flujos verticales de material sedimentable estimados muestran que  $2,19 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  de Fe;  $63,3 \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  de Mn y  $2,94 \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  de Cu, ingresan a los sedimentos desde la columna de agua. Considerando las diferencias en las concentraciones de los metales disueltos entre el agua intersticial y la columna de agua, se observan gradientes que determinan flujos difusivos elevados. El Fe presenta el gradiente de concentración más elevado ( $4,96 \mu\text{g cm}^{-4}$ ); 4,6 veces mayor que el gradiente del Mn ( $1,09 \mu\text{g cm}^{-4}$ ) y dos órdenes de magnitud superior al del Cu ( $0,042 \mu\text{g cm}^{-4}$ ). Los flujos difusivos de metales que retornan desde los sedimentos a la columna de agua reflejan las diferencias de los gradientes:  $17$ ;  $3,6$  y  $0,15 \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  para Fe, Mn y Cu, respectivamente. El balance de materiales evidencia flujos netos hacia los sedimentos de:  $2,17 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  de Fe;  $59,7 \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  de Mn y  $2,79 \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  de Cu (Figura 4). Para toda la Laguna Inés el balance neto estimado de lo que se deposita en los sedimentos es de:  $17,4 \text{ tn d}^{-1}$  de Fe,  $477 \text{ kg d}^{-1}$  de Mn y  $22,3 \text{ kg d}^{-1}$  de Cu.

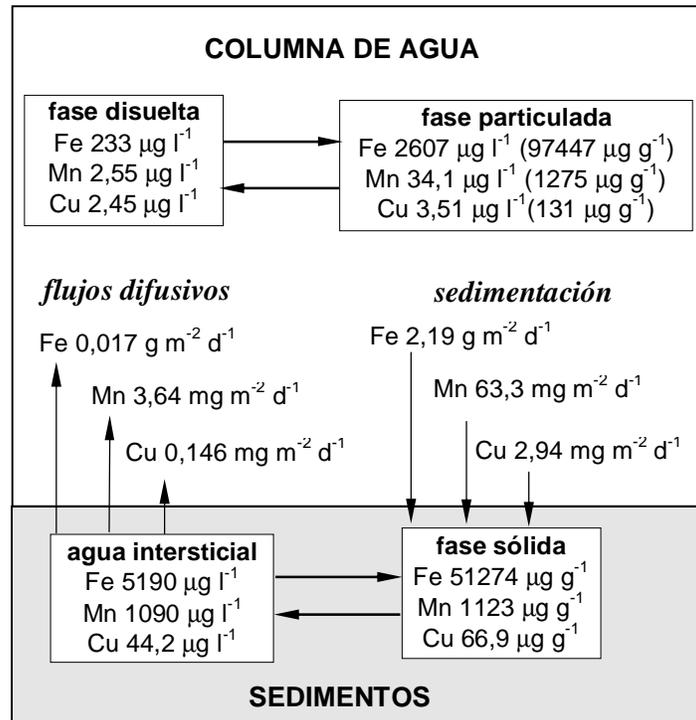


Figura 4. Balance de masas para Fe, Mn y Cu en la Laguna Inés.

## REFERENCIAS

- (1) Berner RA, 1980. *Early Diagenesis: A Theoretical Approach*, Princeton University Press, Princeton, NY, 241 pp. (ISBN 0-691-08258-8).
- (2) Boudreau BP, 1997. *Diagenetic Models and Their Impletation: Modelling Transport and Reactions in Aquatic Sediments*. Springer, Berlin, Heidelberg, NY, 414 pp. (ISBN 3-540-61125-8).
- (3) Kordel W, M Dassnakis, J Lintelmann and S. Padberg, 1997. *The Importance of Natural Organic Material for Environmental Processes in Waters and Soils (Technical Report)*. Pure & Appl. Chem., Vol. 69, No. 7, pp. 1571-1600.