



Editorial de la Universidad
Tecnológica Nacional

Procesos Químicos en Estuarios

Jorge Marcovecchio & Rubén Hugo Freije
[Compiladores]

Universidad Nacional del Sur (UNS)

Laboratorio de Química Ambiental - Depto.de Química - Argentina

Universidad Tecnológica Nacional - Facultad Regional Bahía Blanca
[UTN-FRBB] - Argentina

Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM) - México

Environmental Institute of Scientific Networks [EISN] - Haren/Ems, Alemania

Instituto Argentino de Oceanografía [IADO] - CONICET – UNS

Laboratorio de Oceanografía Química – Argentina

ISBN: 978-987-1896-16-5



2013

Editorial de la Universidad Tecnológica Nacional – edUTecNe

<http://www.edutecne.utn.edu.ar>

edutecne@utn.edu.ar

© [Copyright] La Editorial de la U.T.N. recuerda que las obras publicadas en su sitio web son *de libre acceso para fines académicos y como un medio de difundir el conocimiento generado por autores universitarios*, pero que los mismos y edUTecNe se reservan el derecho de autoría a todos los fines que correspondan.

Listado de autores

Jorge E. Marcovecchio

Área de Oceanografía Química
Instituto Argentino de Oceanografía
(IADO – CONICET/UNS)
CCT-CONICET-BBlanca, Casilla de Correo 804.
8000 Bahía Blanca, Argentina.

Alfonso Vázquez Botello

Lab. de Contaminación Marina
Instituto de Ciencias del Mar y Limnología (ICMyL)
Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM)
Col. Coyoacán, México D.F., México

Gerardo M.E. Perillo

Área de Oceanografía Geológica
Instituto Argentino de Oceanografía
(IADO – CONICET/UNS)
CCT-CONICET-BBlanca, Casilla de Correo 804.
8000 Bahía Blanca, Argentina.

María Julia Piovan

Área de Oceanografía Biológica
Instituto Argentino de Oceanografía
(IADO – CONICET/UNS)
CCT-CONICET-BBlanca, Casilla de Correo 804.
8000 Bahía Blanca, Argentina.

Vanesa L. Negrin

Área de Oceanografía Química
Instituto Argentino de Oceanografía
(IADO – CONICET/UNS)
CCT-CONICET-BBlanca, Casilla de Correo 804.
8000 Bahía Blanca, Argentina.

Sandra E. Botté

Área de Oceanografía Química
Instituto Argentino de Oceanografía
(IADO – CONICET/UNS)
CCT-CONICET-BBlanca, Casilla de Correo 804.
8000 Bahía Blanca, Argentina.

Rubén Hugo Freije

Departamento de Química
Universidad Nacional del Sur (UNS)
Av. Alem 1257
8000 Bahía Blanca, Argentina.

Diana G. Cuadrado

Área de Oceanografía Geológica
Instituto Argentino de Oceanografía
(IADO – CONICET/UNS)
CCT-CONICET-BBlanca, Casilla de Correo 804.
8000 Bahía Blanca, Argentina.

Paula D. Pratolongo

Área de Oceanografía Biológica
Instituto Argentino de Oceanografía
(IADO – CONICET/UNS)
CCT-CONICET-BBlanca, Casilla de Correo 804.
8000 Bahía Blanca, Argentina.

Georgina Zapperi

Área de Oceanografía Biológica
Instituto Argentino de Oceanografía
(IADO – CONICET/UNS)
CCT-CONICET-BBlanca, Casilla de Correo 804.
8000 Bahía Blanca, Argentina.

Gabriela L. González Trilla

LETyE Laboratorio de Ecología, Teledetección y
Ecoinformática
3iA Instituto de Investigación e Ingeniería Ambiental
Universidad Nacional de San Martín
Peatonal Belgrano 3563, piso 1, San Martín,
Pcia. de Buenos Aires, Argentina

Silvia G. De Marco

Departamento de Biología
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales,
Universidad Nacional de Mar del Plata (UNMdP),
Dean Funes 3350, 3º piso,
7600 Mar del Plata, Argentina.

Jerónimo Pan

Departamento de Ciencias Marinas
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales,
Universidad Nacional de Mar del Plata (UNMdP),
Dean Funes 3350, 3º piso,
7600 Mar del Plata, Argentina.

Sergio M. Bazzini

CONICET
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales,
Universidad Nacional de Mar del Plata (UNMdP),
Dean Funes 3350, 3º piso,
7600 Mar del Plata, Argentina.

Ana María Martínez

Departamento de Química
Universidad Nacional del Sur (UNS)
Av. Alem 1257
8000 Bahía Blanca, Argentina.

Cecilia A. Popovich

Departamento de Biología, Bioquímica y Farmacia
Universidad Nacional del Sur (UNS)
San Juan 670
8000 Bahía Blanca, Argentina.

Natalia S. Buzzi

Área de Oceanografía Química
Instituto Argentino de Oceanografía
(IADO – CONICET/UNS)
CCT-CONICET-BBlanca, Casilla de Correo 804.
8000 Bahía Blanca, Argentina.

Pia Simonetti

Área de Oceanografía Química
Instituto Argentino de Oceanografía
(IADO – CONICET/UNS)
CCT-CONICET-BBlanca, Casilla de Correo 804.
8000 Bahía Blanca, Argentina.

Federico Delucchi

Planta Piloto de Ingeniería Química
(PLAPIQUI – CONICET/UNS)
CCT-CONICET-BBlanca, Casilla de Correo 717.
8000 Bahía Blanca, Argentina.

Micaela Vallina

Departamento de Biología
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales,
Universidad Nacional de Mar del Plata (UNMdP),
Dean Funes 3350, 3° piso,
7600 Mar del Plata, Argentina.

Carla V. Spetter

Área de Oceanografía Química
Instituto Argentino de Oceanografía
(IADO – CONICET/UNS)
CCT-CONICET-BBlanca, Casilla de Correo 804.
8000 Bahía Blanca, Argentina.

John Edison Garzón

Departamento de Química
Universidad Nacional del Sur (UNS)
Av. Alem 1257
8000 Bahía Blanca, Argentina.

Valeria A. Guinder

Área de Oceanografía Química
Instituto Argentino de Oceanografía
(IADO – CONICET/UNS)
CCT-CONICET-BBlanca, Casilla de Correo 804.
8000 Bahía Blanca, Argentina.

Carla Mazzón

Área de Oceanografía Biológica
Instituto Argentino de Oceanografía
(IADO – CONICET/UNS)
CCT-CONICET-BBlanca, Casilla de Correo 804.
8000 Bahía Blanca, Argentina.

Melisa D. Fernández Severini

Área de Oceanografía Química
Instituto Argentino de Oceanografía
(IADO – CONICET/UNS)
CCT-CONICET-BBlanca, Casilla de Correo 804.
8000 Bahía Blanca, Argentina.

Andrés H. Arias

Área de Oceanografía Química
Instituto Argentino de Oceanografía
(IADO – CONICET/UNS)
CCT-CONICET-BBlanca, Casilla de Correo 804.
8000 Bahía Blanca, Argentina.

Ana Laura Oliva

Área de Oceanografía Química
Instituto Argentino de Oceanografía
(IADO – CONICET/UNS)
CCT-CONICET-BBlanca, Casilla de Correo 804.
8000 Bahía Blanca, Argentina.

Guadalupe Ponce Vélez

Lab. de Contaminación Marina
Instituto de Ciencias del Mar y Limnología (ICMyL)
Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM)
Col. Coyoacán, México D.F., México

María Cintia Piccolo

Área de Meteorología
Instituto Argentino de Oceanografía
(IADO – CONICET/UNS)
CCT-CONICET-BBlanca, Casilla de Correo 804.
8000 Bahía Blanca, Argentina.

Bernd Markert

Environmental Institute of Scientific Networks,
(EISN-Institute).
Fliederweg 17
D-49733 Haren (Ems).
Lower Saxony, Germany.

Simone Wünschmann

Environmental Institute of Scientific Networks,
(EISN-Institute).
Fliederweg 17
D-49733 Haren (Ems).
Lower Saxony, Germany.

Xóchitl Guzmán García

Lab. de Ecotoxicología – Área Producción Acuicola
Departamento de Hidrobiología
Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Iztapalapa
Col. Vicentina, Iztapalapa, México D.F., México

Susana Villanueva Fragoso

Lab. de Contaminación Marina
Instituto de Ciencias del Mar y Limnología (ICMyL)
Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM)
Col. Coyoacán, México D.F., México

Marcelo T. Pereyra

Departamento de Química
Universidad Nacional del Sur (UNS)
Av. Alem 1257
8000 Bahía Blanca, Argentina.

Matías N. Tartara

Área de Oceanografía Química
Instituto Argentino de Oceanografía
(IADO – CONICET/UNS)
CCT-CONICET-BBlanca, Casilla de Correo 804.
8000 Bahía Blanca, Argentina.

María Ornella Beltrame

Área de Oceanografía Química
Instituto Argentino de Oceanografía
(IADO – CONICET/UNS)
CCT-CONICET-BBlanca, Casilla de Correo 804.
8000 Bahía Blanca, Argentina.

Soledad Diodato

Centro Austral de Investigaciones Científicas y Técnicas
(CADIC – CONICET)
Bernardo Houssay 200
9410 Ushuaia, Tierra del Fuego, Argentina.

María Victoria Panebianco

Museo Argentino de Ciencias Naturales *Bernardino
Rivadavia* (MACN – CONICET)
Av Angel Gallardo 470
C1405DJR Buenos Aires, Argentina

Oscar A. Amín

Ushuaia, Tierra del Fuego, Argentina.

Laura I. Comoglio

Ushuaia, Tierra del Fuego, Argentina.

PRÓLOGO

Este libro que estamos presentando incluye los aporte realizados por distinguidos investigadores especializados en diferentes aspectos de estudios ambientales, particularmente en estuarios y zonas costeras, provenientes de varios países de la región y del mundo (por ej., Argentina, México, Alemania). 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 el tipo de ambientes que aquí se consideran.

Esta obra, básicamente dirigida a estudiantes de grado y posgrado de disciplinas ligadas a las Ciencias Naturales y Ambientales, a jóvenes investigadores que se inician en cualquiera de estas líneas, y al público interesado en conocer algunos aspectos particulares de la temática ambiental, tiene sus orígenes en algunas iniciativas docentes de los editores que comenzaron unos cuantos años atrás. En el 2000 ambos propusimos a las Autoridades del Departamento de Química de la Universidad Nacional del Sur (UNS), de Bahía Blanca, el dictado de un curso de posgrado sobre *Procesos Químicos en Estuarios*, básicamente dirigido a los estudiantes de doctorado en Química y en Biología de dicha Universidad. El curso fue muy exitoso, y nuestra sorpresa fue muy grande cuando en ediciones posteriores se inscribieron estudiantes de otras ciudades y Universidades para tomarlo e incluirlo en sus planes de estudios de posgrado. Este curso se sigue dictando actualmente, y continúa siendo tan exitoso como cuando se inició.

A partir de 2004 uno de los editores del libro (JEM) se incorpora como docente a la Facultad Regional Bahía Blanca de la Universidad Tecnológica Nacional (UTN-FRBB). Desde entonces participa del dictado de la materia *Hidrología y Obras Hidráulicas* (de la carrera de Ingeniería Civil, Depto. de Ingeniería Civil), y tiene a su cargo el seminario sobre *Transporte de contaminantes en Medios Acuáticos* (para estudiantes de la Especialización y de la Maestría en Ingeniería Ambiental), ambos de esa Facultad. En ambos cursos se aplican buena parte de los contenidos del libro, y la interacción de JEM con los estudiantes y otros docentes enriqueció significativamente algunos conceptos que se discuten en la obra.

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 CONICET, de diferentes Universidades y ciudades de nuestro país, de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), y del Environmental Institute of Scientific Networks (EISN – Institute), de Haren/Ems, Alemania) están permanentemente en nuestros corazones.

- A las Autoridades de la UTN / FRBB que apoyaron incondicionalmente este proyecto, y lo propusieron generosamente para que sea publicado a través de la Editorial de la Universidad. Particularmente, el Señor Decano de la Facultad *Dr.Ing. Liberto Ercoli* quien apoyó decididamente la edición de esta obra, así como el Señor Director del Departamento de Ingeniería Civil, *Ing. Eduardo Bambill*, y la Señora Directora de la Especialización y Maestría en Ingeniería Ambiental, *Mg.Ing. Aloma Sartor*, quienes siempre 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!!.
- A todos los integrantes del Lab.de Oceanografía Química del IADO y del Lab.de Química Ambiental del Depto.de Química de la UNS, 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, marzo de 2013.

Jorge E. Marcovecchio

Rubén Hugo Freije

PROCESOS QUÍMICOS EN ESTUARIOS

Jorge Marcovecchio & Rubén Hugo Freije (eds)

1. Introducción general

Jorge Marcovecchio, Rubén H.Freije, Alfonso Vázquez Botello

PRINCIPALES CARACTERÍSTICAS DE LOS ESTUARIOS

2. Geomorfología y características de los sedimentos estuariales

Diana Cuadrado, Gerardo M.E.Perillo

3. Tipos de estuarios y procesos físicos asociados

Gerardo M.E.Perillo

4. Humedales en los estuarios

Paula Pratolongo, María Julia Piovan, Georgina Zapperi, Vanesa Negrin, Gabriela González Trilla, Sandra Botté

5. La Biodiversidad y su valor en los estuarios

Silvia G.De Marco, Jerónimo Pan, Micaela Vallina, Sergio Bazzini

PROCESOS QUÍMICOS PROPIOS DE LOS ESTUARIOS

6. Comportamiento conservativo y no-conservativo de los constituyentes disueltos durante la mezcla estuarial

Jorge Marcovecchio & Carla V. Spetter

7. Ciclo bio-geoquímico de nutrientes inorgánicos en estuarios

Carla V.Spetter, Rubén H.Freije & Jorge Marcovecchio

8. Ciclo de materia orgánica: producción primaria

Rubén H.Freije, Ana M. Martínez, John E.Garzón

a. El rol del fitoplancton en los procesos biogeoquímicos en estuarios

Cecilia Popovich, Valeria Guinder

b. Producción en las marismas

Vanesa Negrin, Gabriela González Trilla, Sandra Botté, Carla Mazzón

PROCESOS DE CONTAMINACIÓN EN ESTUARIOS

9. Estuarios: ¿ambientes adecuados para realizar estudios de contaminación?

Jorge Marcovecchio, Rubén H.Freije, Alfonso Vázquez Botello

10. Ciclo de metales pesados

Sandra Botté, Jorge Marcovecchio, Melisa Fernández Severini, Vanesa L. Negrin, María Victoria Panebianco, Pia Simonetti, Natalia Buzzi, Federico Delucchi.

11. Compuestos orgánicos persistentes

Andrés Arias, Ana L.Oliva, Alfonso Vázquez Botello, Guadalupe Ponce Vélez, Matías N.Tartara

12. Consecuencias del cambio climático sobre estuarios

María Cintia Piccolo

13. Bioindicadores y biomonitores: definiciones, estrategias y aplicaciones

Bernd Markert, Simone Wünschmann, Jorge Marcovecchio, Silvia G.De Marco

13.a. Moluscos bivalvos como bioindicadores de contaminación

Susana Villanueva, Alfonso Vázquez Botello

13.b. Biomarcadores de contaminación

Alfonso Vázquez Botello, Xochitl Guzmán, Susana Villanueva

14. Estudios ecotoxicológicos con especies estuariales

Natalia Buzzi, Soledad Diodato, Melisa Fernández Severini, Oscar Amin, Laura Comoglio, Jorge Marcovecchio

15. Programas de monitoreo en estuarios: estudios a largo plazo

Jorge Marcovecchio, Rubén H.Freije, Sandra Botté, Carla Spetter, Andrés Arias, Melisa Fernández Severini, Natalia Buzzi, Silvia De Marco, Vanesa Negrin, Pia Simonetti, Valeria Guinder, Cecilia Popovich, Marcelo Pereyra

CAPÍTULO 10

CICLO DE METALES PESADOS

Sandra Botté, Jorge Marcovecchio, Melisa Fernández-Severini, Vanesa Negrin, María Victoria Panebianco, Pía Simonetti, Natalia Buzzi, Federico Delucchi.

INTRODUCCIÓN

De los 89 elementos de origen natural solamente 10 (oxígeno, silicio, hierro, aluminio, calcio, potasio, sodio, magnesio, titanio, e hidrógeno) representan más del 99% del peso de la corteza de la Tierra. Los otros 79 (incluyendo los gases inertes) se conocen como “elementos traza” (Navrátil y Minaøík, 2002). Para la clasificación moderna son aquellos cuyo contenido en la Tierra es aproximadamente 0,0001% o menos e incluso suele usarse como sinónimo del término metal pesado (Bashkin, 2002). En Geoquímica los elementos traza presentan una concentración en la corteza terrestre menor al 0,1% en peso (Navrátil y Minaøík, 2002). A pesar de su baja abundancia muchos elementos traza poseen implicancias substanciales a nivel químico y biológico en cualquier ecosistema acuático o terrestre natural; algunos son esenciales y requeridos como micro-nutrientes para la vida de las plantas, los animales o el Hombre (Soto-Jiménez, 2011; Bashkin, 2002); también tienen roles importantes en la economía, la ecología, la agricultura, la medicina, la toxicología, etc. (Navrátil y Minaøík, 2002).

El término “metal pesado” ha recibido muchas definiciones a lo largo del tiempo, basadas en diferentes criterios tales como: densidad (ej.: mayor a 4 g/cm³, otros mayor o igual a 5 g/cm³, etc.), número atómico (ej.: los que tienen número mayor a 20), peso atómico (aquellos metales con un peso atómico alto, ó con una alta masa atómica y que incluye particularmente a los metales de transición que son tóxicos y no pueden ser procesados por los organismos vivos), e incluso algunas propiedades químicas o la toxicidad. Existe una tendencia a asumir que los llamados “metales pesados” (denominándose así al grupo de metales y metaloides) y sus compuestos están asociados con la contaminación y tienen propiedades potencialmente tóxicas o ecotóxicas (Duffus, 2002). De acuerdo a un reporte técnico de la IUPAC (Unión Internacional de Química Pura y Aplicada) la clave para evaluar la toxicidad potencial de los elementos metálicos y sus compuestos es comprender la biodisponibilidad, la cual depende de los parámetros biológicos y de las propiedades fisicoquímicas de tales elementos, de sus iones y sus compuestos (Duffus, 2002). A la vez dependen de la estructura atómica de los elementos metálicos, que la Tabla Periódica describe sistemáticamente, por ello se propone una nueva clasificación basada en dicha tabla la cual debe reflejar lo que se entiende de las bases químicas de la toxicidad y así permitir predecir los efectos tóxicos de los metales en base a un fundamento científico (Duffus, 2002; Appenroth, 2010). En Oceanografía Química los metales pesados quedan incluidos entre los elementos traza dada sus concentraciones muy bajas en el agua natural. Desde el punto de vista biológico son conocidos como “oligoelementos”.

Los metales, componentes naturales de los ambientes (Prego y Cobelo-García, 2003) se encuentran usualmente a bajas concentraciones y por ende no causan efectos deletéreos serios sobre la salud humana (Zhou et al. 2008) ni sobre la biota en general. Incluso a muy bajas concentraciones o disponibilidad para los organismos vivos puede

indicar deficiencia de ciertos elementos traza con consecuencias negativas sobre la estructura y fisiología de los organismos.

Los metales pueden ser agrupados de diferentes maneras. Para nuestros fines prácticos en el presente capítulo se considerará la clasificación de Kennish (1998) y de Soto-Jiménez (2011), considerando las siguientes dos categorías:

-Metales de transición (ej. Cu, Co, Fe, Mn, Zn) incluyen aquellos elementos traza esenciales que se necesitan para realizar las funciones metabólicas vitales en los organismos, siendo requeridos a bajas concentraciones, aunque se convierten en tóxicos a altas concentraciones.

-Metaloides (semimetales) (Ag, As, Cd, Pb, Cr, Hg, Se, Sn) que incluyen los elementos traza no esenciales o no requeridos para las actividades metabólicas, es decir no tienen ninguna función biológica conocida, y que son tóxicos incluso a bajas concentraciones.

En las células vegetales los elementos micronutrientes (Cu, Fe, Co, Mg, Mo, Ni y Zn) cumplen funciones esenciales para la biosíntesis, formación de ácidos nucleicos, sustancias de crecimientos, clorofilas y metabolitos secundarios, carbohidratos y lípidos, como también para la resistencia al estrés (Appenroth, 2010). El Fe forma parte de la hemoglobina, mioglobina, ferritina y citocromo; el Cu se encuentra en pigmentos respiratorios como la hemocianina, en diferentes complejos enzimáticos como reductasas, fosfatasa; el Zn es parte de un gran número de enzimas; el Mn también presente en enzimas y además es requerido en el Fotosistema II (Soto-Jiménez, 2011).

De la misma manera pueden mencionarse metales no esenciales con efectos negativos: el Cd puede sustituir al Ca y al Zn, y también inhibe la respiración, la síntesis de ácidos nucleicos y proteínas; el Pb interfiere con la actividad de las metalotioneínas [proteínas ricas en cisteína, de bajo peso molecular con capacidad de unirse a metales tales como Cd, Cu y Zn (Van Den Broeck et al, 2010, Grennan, 2011)], el Hg inhibe la bomba Na-K-ATPasa y el transporte de aminoácidos, etc. (Soto-Jiménez, 2011).

La acumulación excesiva de metales traza en animales acuáticos puede causar toxicidad a diferentes niveles (Soto-Jiménez, 2011):

(1) alteraciones fisiológicas: En crustáceos, necrosis en hepatopáncreas, pérdida de la estructura regular del tejido branquial y gastrointestinal, atrofia muscular. En peces hipertrofia, hiperplasia, fusión de la segunda lamela branquial, hemorragia, congestión vascular, dislocación, deformidad de los arcos branquiales por exposición a altas concentraciones. En aves cambios estructurales y bioquímicos en el hígado. En grandes mamíferos hiperplasia fibromuscular de pulmón y fibrosis renal.

(2) celular: Respuesta inhibitoria de la bomba de Ca^{2+} provocando un aumento de este ión y activación de las fosfolipasas que hidrolizan a los fosfolípidos y generan estrés oxidativo y disminución de las actividades enzimáticas (ej. de la superóxido dismutasa (SOD)). La presencia de un elemento traza no esencial y de los radicales libres induce al daño y replicación del ADN, a la síntesis de ácidos nucleicos y daños a la cromatina nuclear.

(3) de conducta: Comportamientos anormales el respirar fuera del agua, reducción en la motilidad y nadado errático.

Origen de los metales en el medio acuático

Los metales ingresan al ambiente acuático (ríos, estuarios, mares y océanos) a partir de: Procesos Naturales o geogénicos (incluyendo la erosión y desgaste de rocas, lixiviado o lavado lento de suelos/rocas, sedimentación de unidades geológicas dentro de la cuenca, actividades volcánicas, emisiones hidrotermales del mar profundo, o incendios forestales); y Procesos Antropogénicos (derivados de actividades humanas como desarrollo y crecimiento de centros urbanos, actividades agrícolas-ganaderas, hundimiento de residuos, accidentes de navegación, minería, refinerías-actividades petroleras asociadas, fundición de minerales, galvanoplastia y otras operaciones industriales), que llegan por medio del transporte atmosférico, descargas de ríos, escorrentías difusas, o vertidos directos (Salomon y Förstner, 1984; Franca et al., 2005; Zhou et al., 2008; Du Laing et al., 2009b; Tijani et al., 2009; Viers et al. 2009; Bai et al. 2011).

Las rocas y los suelos son considerados la principal fuente natural de metales en el ambiente, metales están contenidos en la red cristalina mineral (litogénica) y pueden quedar libres por efecto de la meteorización (proceso sinérgico de desgaste mecánico y erosión química naturales). Cuanto menores sean los fragmentos mayor es la superficie disponible para el ataque químico y, cuanto más débiles sean las uniones de los elementos trazas de las rocas es más común que formen minerales (Salomon y Förstner, 1984).

Las actividades humanas son usualmente mayores en aguas estuarinas y costeras como también en las cuencas fluviales, particularmente en aquellas localizadas cerca de asentamientos urbanos y actividades industriales (Kennish, 1998; Prego y Cobelo-García, 2003; França et al., 2005; Reboreda y Caçador, 2007; Du Laing et al., 2009b; Duarte et al., 2010). Se considera a los ríos como el principal vehículo de transporte del material erodado desde los continentes hacia los océanos, que incluye metales pesados y otros constituyentes químicos. Los ríos transportan estos materiales en forma disuelta y como sólidos (suspendidos y como carga del sedimento del lecho). La distribución relativa de los elementos entre las fases soluto y partículas depende de la partición y movilidad de los componentes químicos (metales) durante el desgaste y el transporte (Ip et al., 2007). Los mecanismos de transporte dependerán de la naturaleza y concentración del mineral y de la presencia de ligandos orgánicos en la fase de disolución, y de la naturaleza y la cantidad de partículas minerales presentes (Viers et al., 2009) y cantidad de materia orgánicas presentes (Du Laing et al., 2009a). Los metales traza que están asociados con la materia orgánica son liberados durante el proceso de degradación de la misma (Martinez y Senior, 2001; Duarte et al., 2010).

La geoquímica de los metales pesados en los ecosistemas acuáticos es dominada por las reacciones químicas de solución, complejación, oxidación y reducción, y por los procesos de precipitación y remobilización (Botté et al., 2010). Sus propiedades ecotoxicológicas, especialmente su biodisponibilidad, cambian notablemente de acuerdo con el estado químico respectivo. Cuando los metales alcanzan la región de las mareas y/o del agua salobre quedan sujetos a cambios pronunciados por las condiciones hidrográficas y químicas del sistema. Las planicies de marea estuarinas se forman por la deposición periódica de los sedimentos particulados suspendidos que derivan de la entrada de los ríos durante los eventos de inundación. La acumulación de sólidos suspendidos, el incremento de material orgánico y de grano fino en los sedimentos, y la salinidad creciente, son los factores predominantes que afectan el estado geoquímico de los metales dentro del ambiente estuarino (Du Laing et al, 2009a). En particular la movilidad de los metales en los sedimentos

intermareales depende de: la frecuencia y duración de las inundaciones (Du Laing et al., 2007); el transporte advectivo desde el agua intersticial hacia la columna de agua durante la inundación (Santos-Echeandia et al., 2010), la descomposición de la hojarasca en las marismas (Du Laing et al., 2008a), las variaciones de salinidad (Du Laing et al., 2008b), la reducción de sulfato y de óxidos de Fe/Mn catalizada microbiológicamente, y la oxidación de Fe/Mn y de sulfuros; factores que están relacionados con la frecuencia y duración de las inundaciones y el nivel freático (Du Laing et al., 2009a). La especiación de los metales gobierna las interacciones con la materia particulada en suspensión y los sedimentos, determina la biodisponibilidad y/o toxicidad de los mismos para los organismos acuáticos, además de tener influencia en el ciclo de los metales a través de ambientes acuáticos como los estuarios y en particular, en la interfase agua-sedimentos en ambientes con diferentes potenciales redox (Martinez y Senior, 2001; Ip et al., 2007).

Ciclos Biogeoquímicos

Un ciclo biogeoquímico es una representación de la circulación de un elemento o compuesto químico a través de los diferentes compartimentos ambientales de la Tierra: litosfera (corteza terrestre), hidrosfera, atmósfera y biosfera. La circulación de los elementos es el resultado de diversas interacciones de la materia y la energía, y está propulsada por la radiación solar, las energías mecánica y química, y por la energía térmica terrestre.

Los metales son parte de los ciclos biogeoquímicos naturales y se mueven en la tierra a través del ciclo hidrológico (Salomons y Förstner, 1984). Circulan a través de todos los compartimentos con diferentes tiempos de residencia, pero los correspondientes a suelos y sedimentos varían entre cientos y millones de años, por lo que pueden considerarse como reservorios temporales o semi-permanentes, donde quedan retenidos hasta que vuelven a ser removilizados (Ip et al., 2007). Las diferentes actividades humanas influyen especialmente en los ciclos hidrológicos de los metales traza, ya que introducen elementos potencialmente tóxicos y/o en cantidades excesivamente altas (Salomons y Förstner, 1984; Prego y Cobelo-García, 2003). Los procesos antropogénicos afectan a los ciclos de dos maneras interrelacionadas: alteran la velocidad a la cual los metales son transportados entre diferentes reservorios y alteran la forma original en que son depositados (Benjamin y Honeyman, 1992). Se considera como muy importante la medición de los factores de transferencia de metales (concentración, acumulación, y eventualmente de magnificación) realizados en ecosistemas costeros tan complejos como los estuarios (Soto-Jiménez, 2011), ya que permiten obtener una imagen bastante real de la distribución de los metales y de las posibles alteraciones del ciclo natural de los mismos.

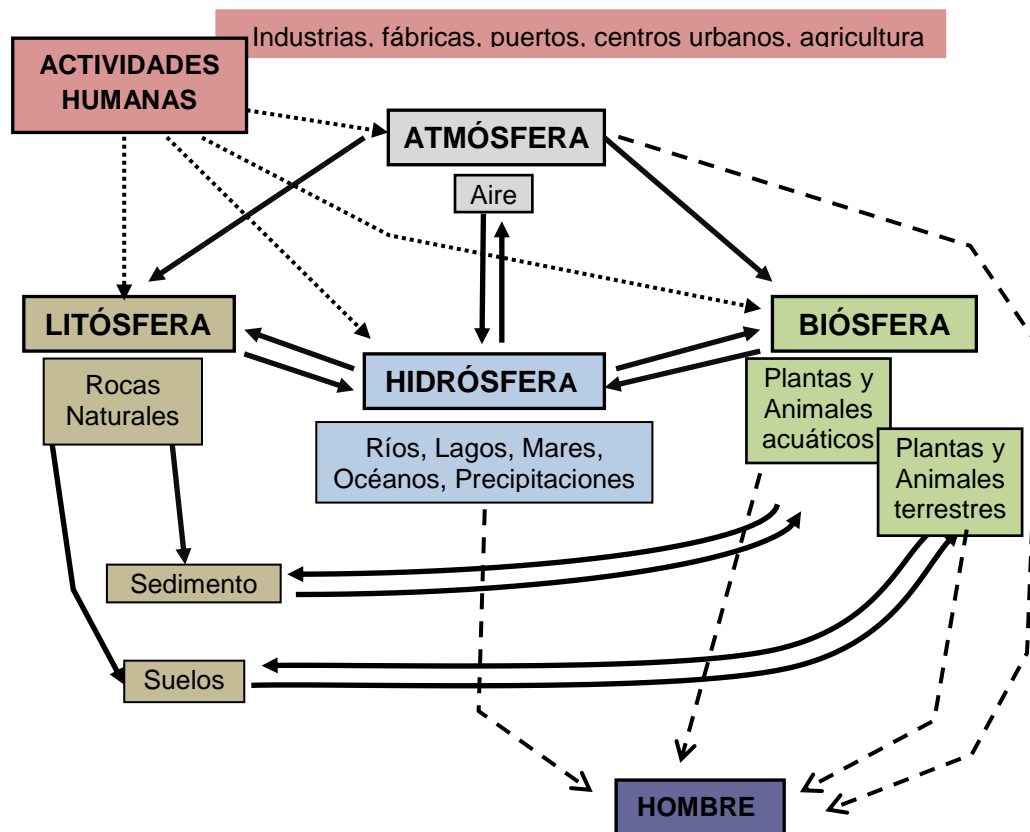


Figura 1: Esquema general del ciclo de un metal. Interrelación entre los compartimientos de la Tierra.

Un esquema general de un ciclo para un metal se presenta en la **Fig.1**. Las fases sólidas y líquidas que intervienen en el movimiento de los metales interactúan entre sí, y reciben a su vez la influencia de la atmósfera (Salomons y Förstner, 1984). Aunque algunos compuestos metálicos pueden estar fuertemente adsorbidos sobre las partículas suspendidas y los sedimentos, también son capaces de ser liberados hacia el medio acuático bajo condiciones adecuadas (Zhou et al. 2008). En los ambientes acuáticos los sedimentos representan el sumidero de múltiples fuentes contaminantes. Sin embargo, el dragado de sedimentos muy contaminados puede generar serios problemas ya sea en la gestión del manejo de residuos como en mantener la calidad del ambiente. Dicho proceso es en la actualidad muy frecuente en los puertos marítimos, donde se hace necesario mantener una profundidad adecuada para la navegación. Por otra parte, los contaminantes pueden no permanecer necesariamente inmovilizados en los sedimentos del dragado, y la remobilización de los metales pesados debido a la bioturbación y resuspensión constituye también un peligro potencial (Sprovieri et al., 2007). Valores bajos (negativos) de potencial redox (Eh) en los sedimentos es indicativo de condiciones anóxicas y de un ambiente altamente reductor, lo cual favorece la liberación de metales a partir de los óxidos de Fe y Mn (Kelderman y Osman, 2007), y por otra parte indica que no hay suficiente oxígeno para degradar la materia orgánica, en particular en los sedimentos asociados a las raíces de las plantas en las marismas (Santos-Echeandia et al., 2010)

Por ende, resulta importante mencionar que los metales en su recorrido desde los continentes hacia los sistemas marinos costeros y en última instancia hacia los océanos están sujetos a un gran número de procesos (variaciones en el pH, potencial redox,

aumento de la salinidad, adsorción/desorción) (Reboreda y Cacador, 2007), que pueden afectar la distribución de los metales entre las fases disueltas y particulada (Turner y Millward, 2002; Ip et al., 2007), entre estas fases con el agua intersticial (Botté et al., 2007; Santos-Echeandia et al., 2010) y con el sedimento (Kelderman y Osman, 2007), y entre todas ellas con la biota asociada (Zhou et al. 2008). Un punto importante es que los ciclos biogeoquímicos de varios metales traza son impulsados por procesos de oxidación-reducción, como por ejemplo los ciclos del Cr, Cu, As y U, donde las reacciones redox afectan directamente su especiación química, su biodisponibilidad, su toxicidad y su movilidad en el medio ambiente. Otros elementos no son influenciados directamente por los procesos de oxidación-reducción pero pueden estar indirectamente acoplados a las transformaciones redox de la materia orgánica natural y de las fases minerales, en particular oxihidróxidos de Fe y Mn, minerales de arcilla de Fe y sulfuros de Fe (Borch et al., 2010). Algunos metales pueden transformarse en compuestos metálicos persistentes con una elevada toxicidad, los cuales pueden ser bioacumulados en los organismos (Fisher y Hook, 2002), magnificados en las cadenas tróficas, y así convertirse en potenciales amenazas para la salud humana (Franca et al., 2005; Zhou et al. 2008). Los metales en el ambiente son estabilizados por asociación con átomos ricos en electrones. La fuerza de los enlaces químicos entre los átomos donadores de electrones más comunes y ambientalmente importantes son el oxígeno, el nitrógeno y el azufre y ellos controlan el ciclo geoquímico de los metales (Benjamín y Honeyman, 1992).

Circulación de metales en ecosistemas estuariales

Los estuarios son ambientes complejos y dinámicos (Ip et al., 2007), considerados únicos entre los sistemas acuáticos, que presentan cambios graduales en variables ambientales como la salinidad y variables biológicas, acoplados a un alto grado de turbidez lo que conduce a la deposición de fango en las zonas intermareales (Elliot y MacLusky, 2002). A la vez son ambientes seleccionados para el desarrollo y crecimiento de numerosas actividades humanas que generan en consecuencia aumento de la población (Prego-Cobelo-García, 2003), aumento de la demanda de alimentos, mayor uso de fertilizantes, incremento de fábricas e industrias, etc., lo que hacen que dichos sistemas se tornen sensibles a la contaminación por metales entre otras sustancias inorgánicas y orgánicas (Botté et al 2007, Marcovecchio et al, 2010).

Los principales responsables del ingreso de metales a los estuarios son la deposición atmosférica, los aportes fluviales (ríos, arroyos) y la descarga directa de efluentes, ya sea como metales disueltos o particulados (materia suspendida); y cuyos efectos iniciales se producen en la zona costera. Los metales traza disueltos pueden ser adsorbidos sobre óxidos metálicos (ej. óxidos de hierro o aluminio) o ser captados por los organismos (ingeridos con la dieta) (Borch et al, 2010). Como metales particulados, pueden depositarse a través de condiciones de anoxia en los sedimentos desde donde pueden ser liberados por disolución reductora, quedando entonces disponibles para la precipitación o el reciclaje (Benjamín y Honeyman 1992, Blasco et al. 2000). Numerosos estudios sobre el comportamiento de estos elementos químicos en estuarios muestran que los procesos, físicos, químicos, biológicos e hidrodinámicos que allí tienen lugar cumplen un papel fundamental y variable en relación con el flujo de metales desde la tierra hacia el mar (Martinez y Senior, 2001), como se puede apreciar en el diagrama de la **Fig. 2**.

Es aún tema de discusión saber con certeza cuán rápido los metales pueden acumularse en los organismos marinos o hasta dónde estas acumulaciones son reversibles. Es importante conocer como se transportan los compuestos químicos sintéticos, como se acumulan los elementos tóxicos en los sedimentos del fondo y como ingresan en las cadenas tróficas pudiendo terminar finalmente en el hombre (Benjamín y Honeyman, 1992).

Los metales, incluyendo aquellos que aparecen a niveles traza son componentes normales del agua de mar y son requeridos por la biota en cantidades muy pequeñas, sin embargo algunos de ellos reciben un particular interés considerando su fuerte toxicidad aún a concentraciones muy bajas (Hg, Pb, Cd) (Botté et al, 2007; Marcovecchio et al., 2007).

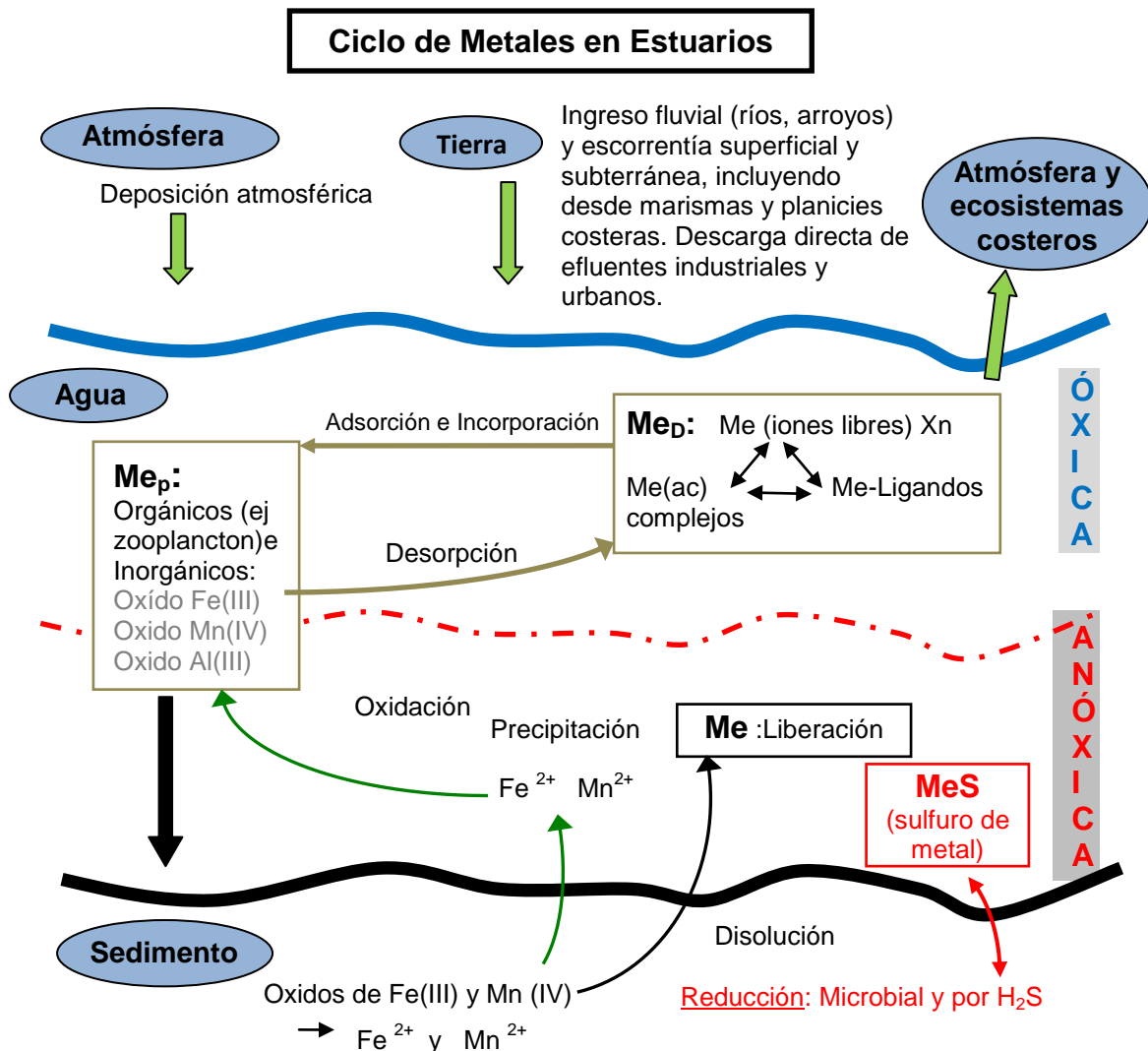


Figura 2: Ciclo de metales entre los diferentes compartimentos de un ambiente estuarino.

Los ciclos biogeoquímicos naturales pueden ser alterados o modificados principalmente por el desarrollo de actividades humanas, ya sea en la franja costera marina como en el área adyacente, con cambios inmediatos o no en las concentraciones normales de los elementos. Sin embargo, no siempre es fácil buscar y encontrar las posibles fuentes de metales ya que suelen ser en general, diversas y no siempre relacionadas o derivadas de las actividades antropogénicas. En ocasiones encontrar niveles anormalmente altos de algunos metales se debe a sus depósitos naturales. Un cambio significativo en las

concentraciones de metales pesados puede llegar a dañar o matar la vida animal y vegetal, con alteraciones en las cadenas tróficas e implicancias adversas en los componentes de los ecosistemas (Salomons, 1995).

En los estuarios las zonas costeras cobran mucha importancia por ser sitios donde se producen grandes acontecimientos geológicos, físicos, químicos y biológicos, porque actúan como lugares de descarga en forma directa e indirecta de lo generado en el medio terrestre, y porque entre otras funciones contribuyen a la calidad del agua mediante la remoción de sustancias tóxicas (Elliot y MacLusky, 2002). El estudio de los metales en sistemas estuariales es amplio y ha sido el eje principal de numerosos trabajos a escala local, regional e internacional. En los estuarios la presión ejercida por el hombre ha producido en el transcurso de las últimas décadas un dramático incremento en el ingreso de metales al ecosistema.

Las marismas son ambientes costeros complejos usualmente localizadas en ambientes estuarinos (Reboreda y Caçador, 2007), y cumplen un rol fundamental en el ciclo de varios elementos (Weis y Weis, 2004). Las marismas en general actúan como zonas de acumulación de metales los que por lo general aparecen asociados a la materia orgánica o como sulfuros de metal insoluble. La retención de metales en las marismas varía de acuerdo al metal específico y las condiciones reductoras del sedimento (Reboreda y Caçador, 2007; Duarte et al., 2009). Sin embargo, la inundación provocada por las mareas sobre el sedimento de las marismas (sedimento muy próximo a las raíces de las plantas) es importante en la exportación de metales hacia la columna de agua, a través del agua intersticial mediante flujo advectivo (Santos-Echeandía et al., 2010). Es decir, los metales unidos a los sedimentos o a compuestos orgánicos resistentes a la degradación pueden ser reintroducidos al agua circundante por disrupción física, disolución química o por actividad biológica.

Un vez que ingresan a las aguas estuariales el peligro de los iones metálicos y en particular de los potencialmente tóxicos, es su combinación o adsorción con/a compuestos orgánicos e inorgánicos presentes en la columna agua, como también en el agua intersticial y en los sedimentos (Waeles et al. 2004, Duarte et al. 2010), y su ingreso a las cadenas alimentarias donde pueden ocurrir procesos de biotransferencia, bioconcentración (o bioacumulación) y biomagnificación (Barwick y Maher, 2003; Zhou et al., 2008).

Metales en el agua: fracciones disuelta y particulada

Los metales pesados en el medio acuático (ej. el agua en un estuario) existen generalmente en dos fases: disuelta (en la columna de agua y en el agua intersticial de zonas intermareales y submareales) y particulada (adsorbida sobre los sedimentos/partículas en suspensión). Por convención estas dos fracciones se obtienen al hacer pasar la muestra de agua a través de un filtro de 0,45 micras de tamaño de poro (**Fig. 3**).

Cuando los metales ingresan a los sistemas acuáticos muestran una alta tendencia a unirse a la materia particulada en suspensión, y luego por el proceso de sedimentación tienden a acumularse en los sedimentos del fondo. Esto conduce a una mejora temporal de la calidad del agua que se encuentra por encima (Kelderman y Osman, 2007). Aunque algunos compuestos metálicos pueden ser fuertemente absorbidos sobre las partículas en

suspensión (Fernández Severini et al., 2009) y sedimentos (Botté et al., 2010), bajo condiciones adecuadas de pH y Eh, son capaces de ser liberados al agua nuevamente lo que conduce a un aumento del metal en el medio acuático (Botté et al., 2007; Zhou et al., 2008).

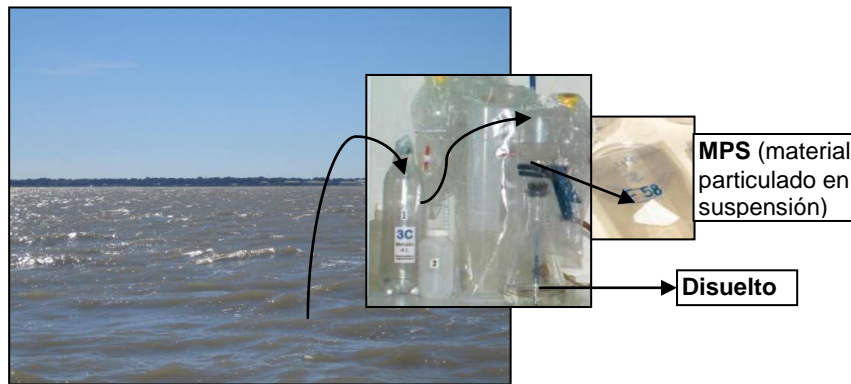


Figura 3: Obtención y filtración del agua para obtener las fracciones disuelta y particulada.

La captación de metales traza por el material particulado es el proceso más importante en la regulación de la concentración y distribución de metales en los ambientes marinos (Fernández Severini et al., 2009). De hecho es ampliamente aceptado que la adsorción y la complejación de metales traza por los materiales naturales orgánicos disueltos y particulados es un factor crítico que influye en la biodisponibilidad y en la toxicidad en los organismos, y regulan así la concentración residual de iones metálicos disueltos en medios acuáticos (González-Dávila, 1995).

Las concentraciones de metales disueltos en el agua de columna son generalmente bajas debido a los procesos biogeoquímicos que regulan su distribución y comportamiento a saber, las mezclas de los cuerpos de agua, la interacción agua-partícula suspendida (a través de la incorporación biológica y los procesos de adsorción/desorción). La fracción disuelta de los metales puede ser transportada entonces por la columna de agua vía procesos de advección y dispersión, mientras que la fracción particulada puede ser transportada en suspensión y/o con los sedimentos, procesos que están gobernados por la dinámica sedimentaria que incluyen la floculación y la sedimentación de las partículas en los sedimentos del fondo (Blasco et al 2000 Gavriil y Angelidis, 2005; Atkinson et al., 2007). Los metales disueltos transportados en ecosistemas acuáticos, debido a su baja solubilidad, se fijan rápidamente sobre el material sólido. La unión del metal con el material en suspensión llevará, en último término, a la incorporación de los elementos traza al sedimento (Rubio et al., 2000). La partición de los metales pesados entre la fase disuelta y la fase particulada adsorbida depende de las características físicas y químicas de las partículas suspendidas como de varias condiciones ambientales, tales como: el pH, la salinidad, los tipos y concentraciones de materia orgánica disuelta (Turner y Millward 2002).

Las partículas suspendidas en la columna de agua comprenden los sedimentos y el seston, pueden permanecer así en forma permanente o pasar en forma temporal o permanente, a formar el sedimento del fondo. El material particulado juega un papel clave en la disponibilidad, el transporte, el reciclaje y el destino de los productos químicos en el ambiente acuático, como consecuencia de la resuspensión, la deposición, la generación de partículas, y sus elevadas reactividades (Fernández Severini et al., 2009). Estas últimas

pueden ser modificadas debido a cambios abruptos en la salinidad, el pH, las condiciones redox y la concentración de la materia orgánica disuelta (Turner y Millward, 2002). En los estuarios, se considera que el material particulado en suspensión (MPS) juega un rol particularmente significativo ya que ha sido identificado como el principal transportador de metales en estos sistemas (Marcovecchio et al., 2010); por otra parte presentan variaciones en su concentración debido a cambios regulares (por ej. por efecto de las mareas) y/o esporádicas (ej. el viento).

El proceso de sedimentación elimina metales de la columna de agua y reduce así su potencial toxicidad a los organismos acuáticos, actuando el sedimento del fondo como trampa y sumidero de contaminantes (Bufflap y Allen, 1995; Marcovecchio y Ferrer, 2005). Luego, las reacciones biológicas y químicas de oxidación/reducción y precipitación/disolución dan como resultado una estratificación de los metales disueltos y particulados. Los metales disueltos y particulados que son arrastrados a los sedimentos o al agua intersticial no permanecen necesariamente inmovilizados allí sino que los procesos físicos (corrientes de marea), la actividad de organismos bentónicos o bioturbación, y los procesos de mineralización en la interfase sedimento-agua (precipitación, adsorción, formación de sulfuros), pueden causar no solo la resuspensión del sedimento estratificado (tóxico-reductor) y la mezcla con el agua de columna oxigenada; sino también favorecer la remobilización y los flujos difusivos de los metales, con la consecuente alteración en la fase disuelta y la posterior incorporación biológica (Ip et al., 2007). Por lo tanto aunque en el sedimento tienden hacia un equilibrio entre la fase sólida y el agua intersticial, las concentraciones de las especies químicas en el agua intersticial y el agua de columna no son necesariamente las mismas (Bufflap y Allen, 1995; Atkinson et al., 2007), observándose en muchos casos concentraciones muy superiores en el agua intersticial respecto al agua de columna (Santos-Echeandía et al., 2010).

El destino o especiación de los metales liberados desde el material particulado es afectado por las condiciones del agua de columna, en particular el pH, la salinidad, la concentración de oxígeno disuelto y la cantidad de sólidos suspendidos (Simpson et al., 2004; Atkinson et al., 2007). Los metales disueltos coexisten como cationes hidratados libres, y como complejos orgánicos e inorgánicos. La materia orgánica atrapa metales y puede formar tanto complejos solubles como flóculos insolubles (Gavriil y Angelidis, 2005). Que los metales sean solubles en las aguas naturales no significa que estarán biodisponibles, de hecho cuando están ligados por la materia orgánica forman un complejo orgánico (Bufflap y Allen, 1995; Waeles et al., 2004). Para analizar la especiación de los metales disueltos puede aplicarse un fraccionamiento de metales a diferentes pH, obteniéndose 5 fracciones de las cuales las correspondientes a las fracciones lábiles (orgánicas e inorgánicas) son las más disponibles (Vicente-Martorell et al., 2009).

En el agua intersticial el contenido de materia orgánica suele ser entre 10-50 veces superior a la correspondiente en el agua de columna, es decir que esta última tiene una menor capacidad de complejación y por lo tanto presentará mayor cantidad de iones metálicos libres biodisponibles (Bufflap y Allen, 1995). Las concentraciones de metales en el agua intersticial de las zonas intermareales desnudas estuarinas pueden presentar grandes variaciones estacionales, por ej disminución de algunos metales durante el verano, debido a un incremento del pH y al mismo tiempo un aumento en la actividad de las bacterias reductoras de azufre dando como resultado una mayor precipitación de sulfuros de metales (Otero y Macías, 2002).

Teniendo en cuenta las propiedades verticales del agua intersticial de los sedimentos (pH, potencial redox, oxígeno disuelto, compuestos de azufre, nutrientes y metales) y las concentraciones de metales en el sedimento sólido, puede mencionarse la secuencia de reacciones que ocurren para la oxidación de la materia orgánica lábil que se encuentra en los sedimentos superficiales. El oxígeno difunde desde la columna de agua hacia la capa superior del sedimento y como su concentración disminuye con la profundidad (Caetano et al., 2007) otros oxidantes son utilizados para degradar la materia orgánica. Debido a que las concentraciones en el agua intersticial exceden en gran medida los niveles en el agua suprayacente se generan flujos difusivos de solutos desde los sedimentos al agua de columna. El agua intersticial de los sedimentos intermareales permeables se renueva cuando la marea inunda el área causando la exportación de solutos (Santos-Echeandía et al., 2010). Los sedimentos de las marismas son importantes para la diagénesis temprana y para los intercambios de solutos en la interfase agua-sedimentos, por ejemplo actúan como fuente de materia orgánica y proporcionan oxígeno a través de las raíces de las plantas. El exceso de oxígeno que es transportado a las raíces de las plantas y no se consume durante la respiración se difunde hacia el sedimento circundante y oxida los componentes reducidos presentes tanto en los sedimentos sólidos como en el agua intersticial. La oxidación de los sulfuros altamente insolubles hace que los metales queden solubles y disponibles para las raíces y que difundan hacia las capas sub-superficiales de los sedimentos (Caetano et al., 2007).

El coeficiente de distribución o coeficiente de partición (K_d) es el medio más comúnmente empleado para describir la partición de sólido-solución en los sistemas acuáticos, el cual establece la relación entre la concentración del metal en la fase particulada (p / p) respecto a la concentración del mismo metal en la fase disuelta (p / v) (Hatjel et al., 2003; Fernández Severini et al., 2009; Vicente-Martorell et al., 2009). Este coeficiente depende de la adsorción competitiva por los cationes presentes en el agua de mar o por los aniones en el caso de especies oxianiónicas, como también por la formación de complejos (cloro-, sulfato-, y carbonatos-) estables y solubles en el agua de mar (Turner y Millward, 2002). La partición de metales entre las fases disueltas y particulada depende de un número de factores que incluyen el pH, la salinidad, temperatura, condiciones redox, carbono orgánico disuelto, y la composición de la materia particulada en suspensión (SPM) (Hatjel et al., 2003). En general se asume que el K_d se reduce de manera característica a medida que aumenta la salinidad en los estuarios de mezcla y ello es indicativo de una desorción, proceso que a su vez queda a su vez supeditado a la especiación del metal que fue adsorbido (o sorbido). El Cd por ejemplo es retenido libremente (sin cohesión) sobre la superficie de las partículas y sufre fácilmente rápidos intercambios y formación de cloro-complejos. Concentraciones relativamente altas de Cadmio en la fracción particulada pueden aparecer debido a las elevadas salinidades (Turner y Millward, 2002). Valores altos de K_d indican una alta afinidad de los metales a estar asociados y ser transportados en la fase sólida (Vicente-Martorell et al., 2009).

Estudios recientes sugieren que los sedimentos permeables, que tienen bajo contenido de materia orgánica debido a la rápida mineralización, son importantes en los ciclos biogeoquímicos de los elementos químicos en las zonas costeras. Así, el aporte de metales disueltos a lo que se denomina estuarios subterráneos, se produce a partir de la advección del agua intersticial a través de tales ambientes sedimentarios (Beck 2010). El ingreso de altas concentraciones de metales a través de la descarga de agua subterránea submarina (en inglés SGD) puede ocurrir naturalmente, pero también puede deberse a las

actividades humanas, y dependerá también de las características geológicas locales (Knee y Paytan, 2011). Por ello, se sugiere que la descarga de aguas subterráneas submarina además de representar un flujo común y masivo de agua hacia las zonas costeras ejerce un gran impacto en los flujos y ciclos de metales traza en dichos ambientes. (Beck 2010).

La recuperación de tierras, el proceso de vertido de materiales de relleno sobre los sedimentos marinos con el fin de crear más tierras costeras para el desarrollo de diferentes actividades humanas, también se ha asociado a elevadas concentraciones de metales en las aguas subterráneas. En el estuario subterráneo, los metales pueden presentarse en diversas formas. Ellos pueden estar disueltos en las aguas subterráneas, suspendidos como coloides, o unidos a las superficies de las partículas. Además, pueden formar miles de compuestos químicos, dependiendo de la química del agua subterránea y del estado redox. Los metales transportados a través del estuario subterráneo, sufren a menudo transformaciones químicas, y la naturaleza de estas transformaciones afecta el impacto eventual de las aguas subterráneas sobre las aguas costeras. El comportamiento de un metal a nivel sub-superficial dependerá la fase en que se encuentra: sólido, disuelto, o coloide. En la fase sólida, los metales son inmóviles y quedan unidos o incorporados al sustrato. En la fase de disolución, los metales son los más móviles, y la fase de coloide es un estado intermedio. Además de la formación de coloides, cuatro procesos químicos principales controlan las concentraciones de metales en las aguas subterráneas: solubilidad controlada por las reacciones redox, la adsorción sobre óxidos de Fe y Mn o materia orgánica, la liberación de los óxidos sometidos a la disolución reductiva, y la desorción de los sedimentos a través de reacciones de intercambio iónico. Las plantas y los microbios pueden también afectar a las concentraciones de metales de las aguas subterráneas (Knee y Paytan, 2011, y autores citados en él).

Interacción metal-sedimento

El principal depósito natural o reservorio para los metales en los ecosistemas estuariales lo constituye el sedimento (Salomons y Förstner, 1984), el cual actúa como un almacén altamente concentrado de metales, con concentraciones varios órdenes de magnitud superior a los de las aguas adyacentes, tanto intersticiales como suprayacentes (Rubio et al., 2000). La acumulación de metales en los sedimentos se determina por los aportes debido a la descarga de aguas residuales industriales y urbanas o la deposición atmosférica, pero también por la capacidad de los sustratos a unir y liberar metales, que se rige por el pH del sedimento, la capacidad de intercambio catiónico, el contenido de materia orgánica, las condiciones redox y el contenido de cloruros. Estas propiedades determinan el tipo y estabilidad del metal, y su sorción o precipitación, y también están relacionadas con la movilidad, biodisponibilidad y toxicidad potencial del metal (Du Laing et al., 2008c). Por ello el estudio de metales en los sedimentos estuariales así como sus características fisicoquímicas (potencial redox, tamaño de grano) constituyen un rasgo significativo ya que los sedimentos son la fuente secundaria (o en ocasiones primaria) de metales para los ambientes acuáticos estuariales (Bufflap y Allen, 1995). El origen de los sedimentos que se depositan en un estuario es variable, pueden ser marinos, provenir de los sistemas terrestres adyacentes y llegar a través cursos de agua dulce, o ser sedimentos orgánicos generados in situ. La sedimentación elimina metales de la columna de agua (Bufflap y Allen, 1995) evitando de esta manera que sean transferidos a la biota y/o que ingresen a las cadenas tróficas marinas.



Figura 4: Extensas planicies de marea con sedimento limo-arcilloso en la zona interior del Estuario de Bahía Blanca. Draga con obtención de muestra de sedimento de fondo.

El impacto de las actividades humanas sobre el medio ambiente puede ser reconstruido mediante el análisis de los sedimentos en las zonas costeras, debido a que el ambiente sedimentario es relativamente estable (Xia et al., 2011); por lo tanto tales sedimentos pueden generar una imagen integrada de la historia de los procesos ambientales, de la contaminación y de sus efectos en el sistema bajo estudio (Langston et al., 2010; Xia et al., 2011). La disponibilidad y toxicidad de un metal en los sedimentos depende de su asociación geoquímica, por lo tanto, es recomendable incluir protocolos de extracciones secuenciales que permitan la determinación del metal biodisponible (Salomons y Förstner, 1984; Ure et al., 1993; Caplat et al., 2005). Las partículas de sedimento fino en suspensión representan el transportador (“carrier”) más importante como también el depósito principal para los elementos y sustancias potencialmente tóxicas (Salomons y Förstner, 1984). Las características de los sedimentos finos explican en gran medida la capacidad de unión de metales, pero otras propiedades físico-químicas, especialmente la salinidad, también son importantes (Dusquene et al., 2006). La concentración y biodisponibilidad de metales encontrados en los sedimentos estuarinos depende de varios factores incluyendo, potencial redox, pH, salinidad, especies disueltas de metales y la composición del sedimento (Duquesne et al., 2006). En algunos estuarios, las concentraciones de metales en las partículas en suspensión no difieren significativamente de aquellas en el sedimento superficial bentónico, y ello sería consistente con la presencia de partículas finas re-suspendibles (Langston et al., 2010). El estudio de las concentraciones de metales asociados a diferentes tipos de sedimento y a diferentes tamaños de grano tiene gran implicancia en la biodisponibilidad de metales para los invertebrados bentónicos, particularmente moluscos que se alimentan de los depósitos de partículas y de partículas en suspensión, quienes a su vez constituyen importantes componentes de la dieta de peces y aves estuarinas (Duquesne et al., 2006; Zhou et al., 2008).

Los sedimentos del fondo (sub-mareales) en los sistemas acuáticos estuariales y los sedimentos intermareales no solo actúan como trampa y sumidero de los elementos potencialmente contaminantes por largos periodos de tiempo (Bufflap y Allen, 1995), sino que a su vez actúan como fuentes permanentes y latentes de re-ingreso de metales al sistema acuático (Botté et al, 2010) por diversos procesos tanto naturales como artificiales. Así, cambios en las condiciones ambientales (corrientes de marea, olas, vientos), actividades de los organismos bentónicos o bioturbación, los procesos de mineralización en la interfase sedimento-agua (precipitación, adsorción, absorción, solubilización, formación de

sulfuros) (Duarte et al., 2010), procesos de oxidación mediada por las raíces de las plantas (Reboreda y Caçador, 2007) y las actividades humanas tales como el dragado y refulado, pueden causar no solo la resuspensión del sedimento estratificado (óxico-reductor) y la mezcla con el agua de columna oxigenada (Bufflap y Allen, 1995) sino que también juegan un papel fundamental en la remobilización de los metales acumulados (Salomons y Förstner, 1984), con la consecuente redistribución de dichos metales en el ecosistema, la alteración en la fase disuelta y la posterior incorporación biológica (Atkinson et al., 2007). Los metales liberados pueden formar complejos con ácidos orgánicos, unirse a la materia orgánica (complejos orgánicos con radicales de sulfuro) o permanecer solubles en su forma iónica en el sedimento, alterando enormemente de esta manera el balance de metales en el ecosistema (Duarte et al., 2009).

Los sedimentos de las zonas costeras en los estuarios cumplen un papel relevante tanto en la retención como en la exportación de iones de metales tóxicos y no tóxicos, e incluye los sedimentos intermareales vegetados (marismas en las zonas templadas de la tierra) y los no vegetados (áreas de planicie o parches entre la vegetación) (Windham et al., 2003; Botté, 2005; Caçador et al., 2009). Los sedimentos intermareales están expuestos a los mismos procesos mencionados en el párrafo anterior, a los que hay que adicionar el efecto debido a la presencia de plantas vasculares, principalmente por el sistema radicular muy desarrollado (Weis y Weis, 2004; Caetano et al., 2007). La actividad de las raíces de las plantas puede alterar las propiedades físicas y químicas del sedimento, influenciado en el fraccionamiento geoquímico de los metales y así en su disponibilidad para las plantas (Caetano et al., 2007; Reboreda y Caçador, 2007) como también para la macro fauna bentónica allí presente (Zhou et al., 2008). Como resultado, las áreas con vegetación de las marismas, en general, concentran más metales en los sedimentos, que las áreas sin vegetación (Otero y Macías, 2002). La mayoría de las plantas de marismas acumulan grandes cantidades de metales en sus órganos aéreos y subterráneos. Cuando los metales entran a las marismas se extienden ampliamente por efecto de las mareas y las inundaciones periódicas, e interactúan con el sedimento y la comunidad biótica (Duarte et al., 2010). Los metales unidos a los sedimentos pueden ingresar a las marismas y planicies costeras desnudas con la pleamar, y pueden ser parcialmente retenidos en estos ambientes, pero luego parte de ellos se perderá otra vez durante la bajamar debido a la resuspensión de los sedimentos y de la materia orgánica, dependiendo particularmente de las condiciones hidrológicas. Las interacciones físicas, químicas y biológicas entre el ambiente costero (marisma y planicie sin vegetación) y el sistema estuarial acuático pueden tener una influencia importante en el transporte y distribución de metales traza (Botté et al., 2010). En general, los metales que están “inmovilizados” en los sedimentos de los estuarios constituyen un peligro potencial para la calidad del agua, dado que pueden ser liberados como resultado de cambios químicos en el ambiente acuático (aumento de la salinidad, disminución del pH, cambios en las condiciones redox y/o de la actividad microbiana), como también debido a cambios físicos (tormentas, dragado, etc.) (Salomons y Förstner, 1984; Ip et al., 2007). El uso de sedimento para el monitoreo de los niveles y la tendencia de la contaminación es considerado como muy importante, ya que los sedimentos presentan un medio que preserva los contaminantes y proporciona un excelente registro histórico reciente de la contaminación costera a partir de la columna sedimentaria, es decir actúa como un banco de información del medio ambiente dada su “capacidad de memoria” (Salomons y Förstner, 1984; Rubio et al., 2000; Herut y Sandler, 2006).

Niveles “background” de metales en sedimentos marinos

Casi todos los elementos presentan niveles “background” (de fondo) naturales en los constituyentes de la corteza terrestre: pizarras, areniscas, rocas ígneas y metamórficas que forman los continentes y el fondo de los océanos (Benjamin y Honeyman, 1992). El nivel de fondo geoquímico se refiere al contenido de elementos traza que presenta un suelo o un sedimento sin la influencia de la actividad humana (Salomons y Förstner, 1984; Rubio et al., 2000; Sierra et al, 2007), y para diferenciar las cargas naturales de las antropogénicas se debe conocer el régimen sedimentológico regional (textura del sedimento, grado de compactación, distribución del tamaño de partículas, composición química-mineralógica) siendo necesario normalizar la concentración obtenida respecto a los valores de fondo (Rubio et al., 2000; Herut y Sandler, 2006). La técnica más recomendada para el establecimiento de los valores de fondo para una zona en concreto, es el análisis de testigos sedimentarios lo suficientemente profundos como para tener registro de sedimentos de edad anterior a la etapa industrial del hombre (Rubio et al., 2000). Sin embargo, algunos consideran mejor hablar de una línea de base geoquímica definida como el contenido de metales en suelos que no están bajo la influencia directa de actividades humanas, es decir la suma del nivel background más una pequeña cantidad debida a la contaminación difusa (Sierra et al, 2007).

No hay un factor único de normalización, para todos los metales en todos los tipos de sedimento costero. Los metales que presentan un considerable impacto ambiental son As, Pb, Hg, Cd, Zn y Cu. También pueden reflejar aporte antropogénico, en relación a la explotación de canteras y actividades industriales los metales Mo, Ni, Cr y Co. Los metales Cd y Hg derivados de actividades humanas tienen una fuerte afinidad por la materia orgánica y las arcillas, mientras que las concentraciones naturales de Ni y Cr pueden estar relacionadas con minerales pesados. Por último, algunos metales pueden tener concentraciones background por debajo o cerca del límite de detección del análisis químico (Herut y Sandler, 2006). La comparación de los resultados obtenidos para un determinado elemento con la concentración promedio del mismo en la corteza terrestre, o con la de la corteza superior, resulta ser de limitado valor para el propósito de detectar concentraciones por encima de un valor background como consecuencia de las actividades humanas (Loring y Rantala, 1992), aunque algunos consideran útil comparar con valores típicos no sólo en la corteza sino también en la piedra arenisca, piedra caliza y pizarra (Duquesne et al., 2006).

Métodos de Normalización para metales en sedimentos marinos

Una evaluación correcta de la contaminación de sedimentos por metales (concentraciones anómalas debido a actividades humanas) requiere el uso de la normalización de datos; es decir, “normalizar” la concentración obtenida respecto a los valores de fondo para una determinada región, ya sea tomando en cuenta los efectos del tamaño de grano (factor físico) o los factores geoquímicos (Duquesne et al., 2006; Herut y Sandler, 2006).

I) Normalización física (efecto tamaño de grano):

Se puede elegir determinar las concentraciones de metales en el sedimento total y en las diferentes fracciones del sedimento separadas mecánicamente (estandarización de tamizado) (Duquesne et al., 2006). El contenido de metales en la fracción total del

sedimento refleja sus orígenes geológicos, así como los aportes antropogénicos tales como los contaminantes procedentes de los procesos industriales, pero no son buenos indicadores de la movilidad o biodisponibilidad (Rao et al., 2008). La corrección por el tamaño de grano, se basa en que existe una marcada disminución en el contenido de metales a medida que el tamaño de las partículas del sedimento se incrementa (Salomons y Förstner, 1984; Rubio et al., 2000), es decir existe una asociación preferencial de los metales por la fracción fina $<63 \mu\text{m}$ del sedimento (limo-arcilla), y ello se debe a que estas partículas presentan un área superficial relativa muy grande, mayor contenido orgánico y de oxihidróxidos, alta capacidad de unión de las partículas de arcilla, etc. (Duquesne et al., 2006). El contenido de metales totales en los sedimentos es por lo tanto, en general, una función de la proporción de sedimento fino, aunque las relaciones precisas entre tamaño de grano y el contenido de metal pueden variar dependiendo del metal, la localización y la estación del año. (Langston et al., 2010). El tamaño de grano se relaciona con el comportamiento de los metales durante la diagénesis (Rubio et al., 2000). Tanto los filosilicatos como la materia orgánica, con una gran afinidad química por los elementos traza, se concentran en las fracciones arcilla ($<2 \mu\text{m}$) y limo fino ($2-20 \mu\text{m}$). La mayoría de los otros minerales, incluyendo los feldespatos y minerales pesados, se encuentran en las fracciones de limo finas y gruesas ($20 - 63 \mu\text{m}$), mientras que la fracción de arena ($63 \mu\text{m} - 2 \text{mm}$) se compone principalmente de carbonato (calcita, aragonita, dolomita) y/o minerales de sílice (cuarzo, ópalo) (Herut y Sandler, 2006)

Los carbonatos y los minerales de sílice contienen naturalmente cantidades insignificantes de metales traza y por lo tanto sirven como diluyentes del contenido de metales en los sedimentos marinos (Rubio et al., 2000). La eliminación de aquellos debería: a) mejorar la capacidad analítica de detección de metales que están en baja concentración y b) permitir la comparación entre muestras en base a una composición homogénea. Por lo tanto, una solución adecuada para la normalización sería la elección de las fracciones $<20 \mu\text{m}$ o $<63 \mu\text{m}$. Varios estudios de sedimentos marinos han preferido analizar la fracción geoquímica $<20 \mu\text{m}$. Una dificultad esencial en el uso de esta fracción es que se excluye la contribución de elementos traza de minerales pesados, y por ende no es adecuada la evaluación de los valores de fondo. Además el tamizado de esta fracción es también técnicamente problemático ya que consume más tiempo y por lo tanto el proceso es más propenso a la contaminación (Herut y Sandler, 2006). Por lo tanto, en estudios ambientales para explicar los efectos de la reducción del tamaño de grano se sugiere usar la fracción limo-arcillosa $< 63 \mu\text{m}$ (Salomons y Förstner, 1984; Caplat et al., 2005; Marcovecchio y Ferrer, 2005; Herut y Sandler, 2006; Botté et al., 2010). Conocer la proporción de esta fracción resulta de sumo interés, no sólo porque permite establecer el aporte que la misma realiza a la fracción total sino también porque los sedimentos con un porcentaje mayor de la fracción fina tienden a retener un contenido más elevado de diversos contaminantes (ej metales) (Salomons y Förstner, 1984).

Según Herut y Sandler (2006) la normalización física presenta algunas desventajas I) la manipulación de la muestra puede aumentar la contaminación; II) secar el sedimento en un horno dificulta desagregar la muestra antes del tamizado en húmedo y III) a veces este método no refleja la variabilidad en la composición mineralógica que presentan algunas fracciones, en particular la fracción arena.

II) Normalización química por un elemento representativo (o elementos):

Este método tiene algunas ventajas respecto al mencionado anteriormente: a) requiere un sólo procedimiento analítico para la determinación de todos los elementos necesarios, los contaminantes y los utilizados para la normalización; b) conlleva una mínima manipulación de la muestra lo que minimiza la contaminación y c) el elemento elegido sirve para normalizar el tamaño de grano y la variabilidad de la composición mineralógica (Herut y Sandler, 2006).

El elemento más utilizado para la normalización de sedimentos marinos es el aluminio (Al) (Salomons y Förstner, 1984; Zhang et al., 2007), ya que representa a los aluminosilicatos, el principal grupo de minerales que se encuentran en las fracciones finas del sedimento. Se supone que el aluminio: I) deriva de los minerales detríticos procedentes desde el continente hacia el mar, II) tiene un aporte antropogénico despreciable; y III) se comporta como elemento conservativo en los ambientes marinos. El Al además de normalizar tamaño de grano y variabilidad mineralógica, presenta una determinación química sencilla, precisa y exacta (Herut y Sandler, 2006; Xia et al., 2011)

El hierro (Fe) también ha sido elegido con éxito como elemento de normalización, según algunos autores por la siguiente razón: el Fe puede predecir mejor los niveles “background” de metales pesados debido a las similitudes en la geoquímica del Fe y de muchos metales pesados, tanto en condiciones óxicas como anóxicas, las que pueden compensar en cierta medida la movilidad diagenética de los metales pesados (Xia et al., 2011). Para otros autores justamente la gran movilidad durante la diagénesis hace que no sea considerado para normalizar, dado que es difícil distinguir entre la concentración antropogénica de la diagenética (Rubio et al., 2000). El Fe puede migrar a la superficie del sedimento donde será re-oxidado y precipitado como los oxihidróxidos de Fe dependiendo de las condiciones redox (Benjamín y Honeyman, 1992). En sedimentos anóxicos también se ha sugerido que la removilización y la precipitación pueden llevar a cambios en la relación de metal contaminante / Fe (Herut y Sandler, 2006 y referencias allí citadas).

Tipos de normalización química

* Mediante la comparación de la muestra estudiada, presuntamente contaminada, con muestras cercanas no contaminadas de textura, composición mineralógica y química similar. Las concentraciones background de estas últimas muestras pueden establecerse a partir de los sedimentos superficiales de otras regiones sin intervención de actividades humanas o muestras profundas obtenidas con testigos verticales (“core”, en ingles) de la misma región. Se calcula el Factor de Enriquecimiento (FE) (Herut y Sandler, 2006; Xia et al., 2011), a través del cual se comparan las posibles concentraciones de contaminantes con los promedios de fondo:

$$\text{FE} = \frac{X (s) / \text{Al } \text{ó} \text{ Fe (s)}}{X (b) / \text{Al } \text{ó} \text{ Fe (b)}}$$

Donde: X es la concentración del elemento potencialmente enriquecido; (s) es la muestra; (b) es el valor background o línea de base.

El valor del FE tomado para estimar la contaminación debe considerar la variabilidad natural y los errores analíticos (especialmente si las concentraciones de fondo se determinaron en otro laboratorio y/o dispositivo analítico) (Herut y Sandler, 2006).

* Mediante el cálculo de la ecuación de regresión lineal de un elemento contaminante en comparación con los valores de elementos normalizados de origen natural. Esto puede ser válido cuando se observa una variación significativa en el tamaño de grano y cuando el elemento elegido para normalizar representa bien esta variación. Además la relación lineal deberá tener un nivel de confianza del 95%, o una elevada significación ($P < 0,001$). Idealmente, la ecuación de regresión debe seguir la forma $y = ax$ (donde x es el elemento de normalización) en lugar de $y = ax + b$ (Loring y Rantala, 1992), aunque la segunda ecuación es también útil (Herut y Sandler, 2006). El FE se puede definir como la relación entre los valores reales y los predichos (y).

* Mediante el cálculo de la línea de regresión entre contaminante y el elemento normalizador a través de un punto de giro ("pivot point"), que es la concentración de ambos elementos en la fracción arena no contaminada y seleccionando una composición de sedimento estándar. Se llama Normalización multi-parámetro, donde la sensibilidad del método de regresión lineal puede ser disminuida por varios factores, la variabilidad en la detección analítica a bajas concentraciones, la removilización diagenética y la unión de metales a la materia orgánica (Herut y Sandler, 2006).

Especiación geoquímica

El uso de la concentración total de metales, como criterio para evaluar los efectos potenciales de contaminación de los sedimentos es claramente insostenible, ya que implica suponer que todas las formas de un metal determinado tienen el mismo impacto en el medio ambiente (Tessier et al., 1979). Las concentraciones totales no proveen información sobre la potencial movilidad o biodisponibilidad ambiental de los elementos (Sierra et al., 2007). Hasta fines de la década del '70 se habían realizado pocos intentos para evaluar la especiación de metales, es decir la partición entre las diversas formas en las cuales ellos pueden existir (Tessier et al., 1979). Existen diferentes procedimientos de extracción, que pueden ser agrupados en:

(a) métodos diseñados para separar los metales residuales de los no residuales, los cuales implican una sola extracción mediante técnicas rápidas y sencillas, que dan un buen contraste entre valores anómalos y niveles de fondo, pero que adolecen de la dificultad de encontrar un reactivo eficaz en la disolución de metales no residuales sin atacar las formas clásticas (Tessier et al., 1979). La evaluación más relevante entre estos métodos es la medición del contenido "pseudototal" de metales mediante el análisis con un ácido fuerte o agua regia (mezcla de ácido nítrico con ácido clorhídrico). El contenido pseudototal da, una estimación del contenido máximo de metales potencialmente solubles o móviles y, en el caso de no estar unidos a silicatos, origina una medida del máximo riesgo potencial que podría ocurrir en el largo plazo o en regímenes ambientales extremos (Rao et al., 2008).

(b) métodos más complejos que usan la extracción secuencial, proceso más lento, que aunque no determina la asociación geoquímica específica (Sierra et al., 2007), proporciona información detallada sobre el origen, modo de ocurrencia, disponibilidad

biológica y físico-química, transporte y cantidades de metales en varios reservorios desde donde pueden ser movilizados por cambios en la química del sedimento (Tessier et al., 1979; Sierra et al., 2007).

La distribución de elementos traza en varias fracciones químicas es importante al evaluar que formas de los metales asociados a los sedimentos son las más fácilmente disponibles (Ip et al., 2007) y las de mayor movilidad (Caplat et al., 2005). Las fracciones de metales pesados “biodisponibles” en los sedimentos son aquellas que representan un alto riesgo para la biota debido a que son formas lábiles o fácilmente intercambiables con la columna de agua (Marcovecchio y Ferrer, 2005) y con el agua intersticial (Botté et al., 2010), y pueden quedar a disposición de los organismos, las plantas, las algas y las bacterias.

A lo largo del tiempo han sido desarrollados un gran número de procedimientos de extracción secuencial, muchos de los cuales son variantes de la propuesta por Tessier et al. (1979) quienes buscaron lograr la partición de metales en formas químicas susceptibles de ser liberadas a la solución bajo diversas condiciones ambientales. Oportunamente dichos autores definieron las siguientes 5 fracciones:

Fracción 1. Intercambiable. La adsorción de los metales ha quedado demostrada a través de estudios sobre sedimentos o sobre sus componentes principales (arcillas, óxidos hidratados de hierro y manganeso, ácidos húmicos). Los procesos de sorción-desorción pueden ser afectados por cambios en la composición iónica del agua (por ejemplo, en aguas estuariales).

Fracción 2. Ligado a carbonatos. Importantes concentraciones de metales traza se pueden asociar con los carbonatos de los sedimentos; además esta fracción es susceptible a los cambios de pH.

Fracción 3. Ligado a los óxidos de hierro y manganeso. Los óxidos de hierro y manganeso existen en forma de nódulos, concreciones, cemento entre las partículas, o simplemente como un revestimiento sobre partículas; estos óxidos son excelentes eliminadores de metales traza y son termodinámicamente inestables bajo condiciones anóxicas (es decir, bajo Eh).

Fracción 4. Ligado a la materia orgánica. Los metales traza se pueden unir a las diversas formas de la materia orgánica: organismos vivos, detritos, recubrimientos de partículas minerales, etc. Las propiedades de complejación y peptización (proceso por el cual un precipitado cristalino al entrar en contacto con un disolvente frío, retorna a su primitiva forma coloidal) de la materia orgánica natural (en particular, ácidos húmicos y fúlvicos) son bien reconocidos, como es el fenómeno de bioacumulación en ciertos organismos vivos. Bajo condiciones oxidantes en las aguas naturales, la materia orgánica puede ser degradada, lo que conduce a una liberación de metales traza solubles.

Fracción 5. Residual. Una vez que las cuatro primeras fracciones se han eliminado, el sólido residual debe contener minerales, principalmente primarios y secundarios, que pueden contener niveles trazas de metales dentro de su estructura cristalina. Es poco probable que estos metales sean liberados a la solución durante un período de tiempo razonable bajo condiciones normales en la naturaleza.

En la **Fig. 5** se presenta un ejemplo gráfico que muestra la distribución de las 5 fracciones en una muestra del Estuario de Bahía Blanca.

En los '90 el Bureau de Referencia de la Comunidad (BCR) trató de armonizar la metodología para las pruebas de lixiviación/extracción en toda la Unión Europea, desarrollando un protocolo consistente en una secuencia de 3 etapas de extracción (Ure et al., 1993) en el que los elementos traza se dividieron en las fracciones: soluble en ácido/extraíbles, reducibles, y oxidable (Caplat et al., 2005; Sierra et al., 2007)

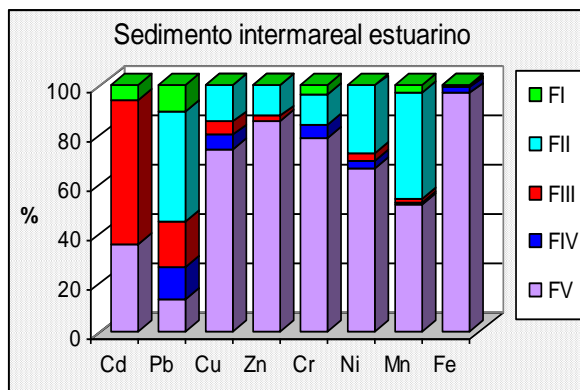


Figura 5: Ejemplo gráfico de distribución geoquímica de metales en sedimentos intermareales estuarinos.

Varios autores (Salomons y Förstner, 1984; Caplat et al., 2005; Marcovecchio y Ferrer, 2005; Ip et al., 2007; Rao et al., 2008; Botté et al., 2010) han señalado que uno de los usos más importantes del método de evaluación de la partición geoquímica es la identificación de la influencia de las actividades humanas sobre la distribución de metales pesados en sistemas naturales. Así, al detectar un decrecimiento importante de la fracción residual de metales o inversamente un incremento de las otras formas geoquímicas estaría indicando una fuerte presión antrópica asociada con procesos de impacto ambiental. Los sedimentos dragados se caracterizan por una alta proporción de materiales reducibles (oxihidróxidos, óxidos) y potenciales redox por debajo de 200 mV. Tales potenciales sugieren el comienzo de los procesos diagenéticos tales como la reducción de sulfato, que pueden ser conducidas hacia el crecimiento de los sulfuros metálicos los cuales se consideran como un sumidero para los metales traza (Caplat et al., 2006).

Las fracciones consideradas potencialmente biodisponibles (metales absorbidos intercambiables + metales en complejos oxidables) son muy importantes ya que incrementos en las magnitudes de estas fracciones en los sedimentos, representan un alto riesgo para las plantas y los animales, debido a que son formas fácilmente intercambiables y pueden ser bioconcentrados o bioacumulados por los organismos (Marcovecchio y Ferrer, 2005; Botté et al., 2010) pasando incluso a los consumidores finales como el hombre. Aunque está bien establecido que los metales pesados pueden afectar la ecología de una región a través de su bioacumulación en los organismos y las cadenas alimentarias, los efectos pueden variar dependiendo de la biodisponibilidad de metal (Duquesne et al., 2006).

Interacciones metal-biota

Biomagnificación, (Bio)transferencia

Conceptualmente la *biomagnificación* se refiere al aumento en la concentración de un metal entre al menos dos niveles en una cadena trófica (Barwick y Maher, 2003), lo que

hace que cada organismo tenga en sus tejidos una concentración mayor que la de su comida. La *transferencia* de un metal sería el pasaje de un metal entre diferentes matrices, desde el sedimento al agua, desde el agua intersticial hacia una planta, etc. En base a esto se define la biotransferencia como el pasaje de metales desde una fuente de alimento hacia los consumidores (Barwick y Maher, 2003).

Cumplen un papel fundamental en el ciclo de metales las comunidades bióticas marinas (Kennish, 1998) presentes tanto en las zonas intermareales como en las submareales; algunos ejemplos de estudios sobre matrices biológicas realizados en ambientes estuariales son: plantas de las marismas (Botté, 2005; Caetano et al., 2007; Caçador et al., 2009; Duarte et al., 2010), invertebrados marinos (Rainbow 2002; Dauvin et al, 2008; Simonetti et al., 2012), los constituyentes del biofilm o matas microbianas (Aguilera et al., 2008; Douglas, 2005), el zooplankton (Fernandez Severini et al, 2009), las aves (La Sala et al., 2011), etc. Algunos autores señalan que la acumulación relativa de metales por diferentes organismos en un determinado ambiente estuarial puede diferir notablemente dependiendo de la fisiología del organismo, su estrategia de alimentación, y el comportamiento fisicoquímico del propio metal (Langston et al., 2010). La acumulación de metales en invertebrados es importante ya que muchos de ellos (ej gusanos poliquetos) son ítem presa de predadores tales como aves y peces, asumiendo así un rol importante en la transferencia de metales unidos al sedimento a lo largo de las cadenas tróficas (Langston et al., 2010; Simonetti et al., 2012).



Figura 6: Diferentes matrices bióticas que intervienen en el ciclo de metales en un estuario.

a) Transferencia trófica de metales

En la actualidad está ampliamente reconocido que la principal ruta de transferencia de metales es la exposición a través de la dieta en las cadenas tróficas (Rainbow, 2002; Wang, 2002; Jara-Marini, 2009). De hecho los estudios de transferencia de metales en las cadenas tróficas marinas están tomando cada vez mayor relevancia a nivel mundial, debido a la progresiva contaminación de los mares y ecosistemas costeros del mundo, a la alteración de los ciclos biogeoquímicos de los elementos (Soto-Jiménez, 2011), a la potencial toxicidad cuando alcanzan en los tejidos de los organismos concentraciones por encima de un nivel crítico (Fisher y Hook, 2002), a los efectos que pueden producir sobre la salud de los organismos acuáticos, las poblaciones, las comunidades y los ecosistemas e

incluso sobre la salud humana. En los análisis de transferencia es importante incluir los estudios correspondientes a bioacumulación y biomagnificación (Gray, 2002).

Por lo expuesto se concluye que una parte importante en el ciclo de los metales en los estuarios es la transferencia en los ecosistemas costeros (intermareales y submareales), tanto entre componentes abióticos como bióticos y también entre ellos. En las redes tróficas marinas, más complejas y largas que las terrestres, la energía fluye desde la base (detritus, fitoplancton, macroalgas, plantas halófitas) hasta los depredadores superiores (peces, aves, humanos) en forma lineal, unidireccional y también entre los eslabones de diferentes cadenas que se encuentran interrelacionadas ecológicamente (Soto-Jiménez, 2011). De la misma manera pueden moverse los metales, y debido al aumento de la complejidad trófica es más difícil la comprensión de los mecanismos de la transferencia de metales y la predicción de sus concentraciones en los organismos acuáticos participantes (Wang, 2002).

La variabilidad de los procesos de transferencia y la bioacumulación de metales traza en los sistemas acuáticos costeros depende de las propiedades fisicoquímicas de los elementos, de su concentración, fraccionamiento geoquímico y especiación química (Salomons y Förstner, 1984); depende de la disponibilidad de alimento, de las variaciones en la temperatura y la salinidad, de las corrientes de marea, de los vientos; como también de los factores biológicos y ecológicos de las especies que conforman una cadena trófica, como son los hábitos alimenticios, hábitat, edad, sexo y estado de salud de los organismos (Soto-Jiménez, 2011). Además, la transferencia y bioacumulación de los metales depende de los mecanismos de detoxificación de los que disponga cada especie que conforma la cadena y hasta del contenido de lípidos en los órganos y tejidos de los individuos (Rainbow, 2002; Wang, 2002; Barwick y Maher, 2003).

Los procesos o factores que regulan el mecanismo de transferencia trófica de los metales son: la incorporación a los organismos, la capacidad de excreción y las rutas de acumulación, y en ocasiones el crecimiento. Como ya se mencionó, la dieta es la principal vía de transferencia de metales a través de las cadenas tróficas (Rainbow, 2002; Wang, 2002; Jakmiska et al., 2011b); así, el ingreso a la biota puede darse a partir de 2 fuentes principales, metales disueltos en el agua o presentes en el alimento y/o presa (Wang y Ke, 2002; Zhang y Wang, 2006).

Existen diferentes formas para llevar a cabo estudios de transferencia y acumulación de metales, como la aplicación de modelos matemáticos (Wang et al., 1996; Reinfelder et al., 1998; Wang, 2002), las técnicas de isótopos estables, y sumándose a ellas una estrategia combinada de estudios de campo y de laboratorio (Soto-Jiménez, 2011). Entre los diferentes modelos existentes, uno de los más aceptados es el modelo cinético de bioacumulación de elementos traza (Reinfelder et al., 1998). Este modelo estima el potencial de transferencia trófica del elemento traza (PTTET) y asume que las fuentes de metales traza para los organismos están presentes en la fracción disuelta del agua y en la dieta. Otros autores lo mencionan como "Factor de Transferencia Trófica" (FTT), es decir la relación de la concentración de un metal en un organismo (predador) respecto a su concentración en la comida que el organismo consume (Jakimska et al., 2011a). La eficiencia de asimilación de un metal depende de la manera en que este se encuentre incorporado en el alimento ingerido (Soto-Jiménez, 2011) y es afectada por una variedad de factores relacionados con el ambiente (Wang, 2002). En el caso de los herbívoros, si el metal se encuentra en las paredes y membranas celulares de las algas, difícilmente será asimilado y, por lo tanto, será excretado mayormente en las heces. Lo mismo sucede para

los carnívoros cuando el metal no es asimilado cuando está incorporado en estructuras óseas, escamas y/o en el exoesqueleto (asociado a quitina), o bien empaquetado en gránulos de carbonato y/o fosfatos (Soto-Jiménez, 2011).

La excreción es un proceso activo o pasivo mediante el cual los organismos acuáticos eliminan parte de los metales. Las especies tienen diferentes mecanismos de excreción que van desde estructuras no especializadas en las algas, en las plantas halófitas hasta sistemas excretores especializados (riñones, el hígado y hasta la piel). Los crustáceos por ejemplo presentan dos sitios importantes de excreción: la glándula antenal, las branquias y el intestino (Reichmuth et al., 2010). Los elementos no esenciales aparentemente tienen una tasa de excreción más elevada que los esenciales. Bajas tasas de excreción en especies longevas resultan en una acumulación de metal por largos periodos haciendo posible el proceso de biomagnificación (Gray, 2002).

En los procesos de transferencia trófica tienen mucha importancia los condicionantes ambientales. Así, en los ecosistemas costeros los cambios estacionales afectan la composición taxonómica de los diferentes niveles tróficos que componen una comunidad, las características fisiológicas de las especies y la cantidad de individuos de una determinada especie (ej.: bloom fitoplanctónico). Por otro lado, los cambios en la fisicoquímica del agua (temperatura, salinidad, oxígeno disuelto, pH, dureza y materia orgánica disuelta) tienen una fuerte influencia en la concentración, especiación y disponibilidad de los metales traza (Soto-Jiménez, 2011).

En la bioacumulación de metales por los organismos toman mucha importancia las metalotioneínas (MT), proteínas de bajo peso molecular ricas en el aminoácido cisteína, y estables al calor. Se sugiere que estas proteínas juegan un papel fundamental en regular la disponibilidad intracelular de metales tales como el Cu, Zn, Hg y Cd. El rol primario de las MT involucra (1) la homeostasis de metales esenciales como el Cu y el Zn, y (2) la detoxificación de cantidades excesivas de metales esenciales y no esenciales (Cd). Las MTs son capaces de transportar Cu y Zn a receptores como las metaloenzimas o factores de transcripción, y regulan las actividades dependientes de metal por medio de interacciones intermoleculares altamente específicas. La unión de las MTs a los metales es una forma de proteger al organismo contra los efectos tóxicos de aquellos metales como unirse a proteínas o enzimas con funciones importantes en los procesos metabólicos o enzimáticos (Jakimska et al., 2011a; Van den Broeck et al., 2010).

Numerosas especies de algas (macro y micro) componentes del fitobentos y del fitoplancton son capaces de acumular cantidades significantes de metales a través de diferentes mecanismos de secuestro y que dependerá de la especie, del ión metálico, las condiciones de la solución, y de si las algas están vivas o no (González-Dávila, 1995). Se sugiere una distribución estacional en la incorporación de metales, con valores máximos durante el otoño/invierno y mínimos durante el verano, aparentemente esto último debido a un efecto dilución como consecuencia del crecimiento (Villares et al., 2002). Las algas son la base en las cadenas tróficas acuáticas (productores primarios), y ello favorece la transferencia de metales hacia los consumidores del siguiente nivel (herbívoros). Las algas bentónicas son consideradas buenas indicadores de contaminación, son sésiles y acumuladoras de metales pero no buenas reguladoras (Botté, 2005). Demuestran una relación lineal entre la cantidad absorbida y la concentración a la cual están expuestas, aunque en general, las concentraciones de metales traza en las algas marinas bentónicas

están muy magnificadas con respecto a sus concentraciones en el agua de mar (González-Dávila, 1995).

El fitoplancton afecta la química de los metales en el agua de mar no solo por las reacciones a nivel de la superficie de las células del alga, sino también por la incorporación intracelular del metal y la producción de materia orgánica extracelular con propiedades complejantes. Esta producción de compuestos orgánicos extracelulares depende del estado fisiológico de las células y de factores ambientales (temperatura, salinidad, concentraciones de nutrientes, intensidad de la luz, pastoreo por el zooplancton), como también de la especiación química de los metales en el medio (González-Dávila, 1995).

b) Función de las marismas en el ciclo de metales

Las marismas de ambientes estuariales son ampliamente conocidas en cuanto al rol que cumplen como sistemas de retención de sustancias tóxicas (acumuladoras de metales), y por ello se las considera como un componente relevante en el ciclo biogeoquímico de varios metales pesados. Las especies de plantas presentes en las marismas estuariales favorecen ampliamente la tasa de retención de metales (Windham et al., 2003; Weis y Weis, 2004) y reducen así directamente el ingreso de metales a las aguas subyacentes (Du laing et al., 2008a). Las plantas incorporan la mayoría de los metales a través de las raíces absorbiéndolos a partir del agua intersticial presente en los sedimentos (Sundby et al., 2003; Botté, 2005), aunque el ingreso de algunos elementos puede ocurrir también a través de los estomas presentes en las hojas. Varias especies de plantas tienen la habilidad de concentrar metales en los tejidos subterráneos a niveles que exceden a aquellos presentes en los sedimentos vecinos (Caetano et al., 2008; Caçador et al., 2009). La incorporación de metales por las plantas es afectada por varias características del sedimento, principalmente el pH y el potencial redox. Los potenciales redox más altos (condiciones más óxicas) y pH más bajos están asociados con una mayor biodisponibilidad de los metales unidos al sedimento. Los sedimentos de las marismas tienden a ser reducidos, y por lo tanto los metales tienden a estar inmovilizados en la forma de sulfuros de metal insoluble (Burke et al., 2000)

La incorporación de metales por las plantas de las marismas está influenciada primariamente por la capacidad que ellas tienen de oxidar el sedimento en la vecindad de sus raíces, oxidando compuestos reducidos presentes en el sedimento y en el agua intersticial (Sundby et al., 2003; 2005). Estas plantas que viven en ambientes anóxicos no requieren de la presencia de oxígeno en el sedimento para poder respirar. En ellas el oxígeno es transportado desde la parte aérea hasta el ápice de las raíces a través de espacios llenos de gas en el tejido (aerénquima) (Sundby et al., 2003). La presencia de oxígeno favorece la oxidación de los sulfuros de metal haciendo que los metales queden solubles y disponibles para ser transportados en el agua intersticial hacia las raíces (Burke et al., 2000). Por otro lado, los sedimentos que contienen concentraciones significativas de hierro soluble, hace que el oxígeno reaccione con él para producir óxidos insolubles de hierro. Los óxidos de hierro tienen una fuerte afinidad para los metales pesados, y la adsorción sobre y la co-precipitación con óxidos de hierro puede inmovilizar estos metales. Por lo tanto, la movilización de metales por oxidación del sulfuro y la inmovilización por óxidos de hierro es de importancia relativa, y es difícil predecir el efecto neto de estos procesos opuestos en la absorción de metales por las plantas (Sundby et al., 2005). Durante el verano las plantas de una marisma aumentan la aireación del suelo, producen una mayor

evapo-transpiración y favorecen la oxidación, incrementando la presencia de sulfatos que generan protones y neutralizan la alcalinidad del agua intersticial (Otero y Macías, 2002).

De manera opuesta, una disminución de oxígeno en el sedimento (condiciones anóxicas) favorece la acción de bacterias sulfurosas y bacterias fijadoras de nitrógeno que conducen a grandes cambios en la química del suelo, cambios que dependen a la vez de la zona dentro de la marisma, el tipo de sedimento, los efectos generados por la presencia de organismos bentónicos y las variaciones estacionales que modifican las condiciones de pH del sedimento y del agua intersticial (Otero y Macías, 2002). Estas condiciones anóxicas favorecen la formación de sulfuros de metal (por ejemplo PbS).



Figura 7: Plantas de marismas en ambientes estuarinos

El ingreso de metales a los tejidos subterráneos varía con la profundidad, exhibiendo una zonación vertical en respuesta a cambios en la concentración y fraccionamiento de los metales en el sedimento (Caetano et al., 2007; 2008). Los metales presentes en el tejido radicular luego pueden ser translocados hacia el tejido vegetal aéreo y acumulados en las hojas y tallos (Burke et al., 2000; Windham et al., 2003).

Muchos de los elementos que la vegetación absorbe y acumula en sus tejidos, son considerados elementos esenciales para su crecimiento, tales como el cobre, manganeso, hierro, cinc y en ciertos casos el níquel, aunque a elevadas concentraciones pueden alterar las condiciones fisiológicas normales. Existen, sin embargo otros como el cadmio, plomo, cromo, mercurio, que también pueden ser incorporados y translocados hacia los tejidos aéreos (Burke et al., 2000), pero que no son reconocidos como micro-nutrientes sino que por el contrario se los considera agentes tóxicos para el desarrollo vegetal (Botté, 2005). Existen casos comprobados en que las plantas de las marismas cumplen un considerable rol en el ciclo de metales en estos ambientes (ej para el Pb) (Sundby et al., 2005; Caetano et al., 2007). La función de sumidero de metales en los tejidos de las plantas de marismas es gobernada por, la tasa de incorporación a la planta entera, las tasas de translocación y retención dentro de cada tipo de tejido individual, y la tasa de descomposición vegetal. Estas tasas pueden variar entre las diferentes especies vegetales y poblaciones (Windham et al., 2003).

Excepto unas pocas plantas que pueden hiper-acumular metales, la mayoría restringe el movimiento de tales iones hacia los tejidos fotosintéticos, lo cual se produce restringiendo el transporte a través de la endodermis de la raíz (estela) y moviendo los iones

presentes en el xilema mediante el almacenamiento en las células de las paredes y las vacuolas, o bien uniéndolos por fitoquelatinas (Windham et al., 2003; Weis y Weis, 2004). El tejido aéreo fotosintético puede promover la liberación de metales ya que tiende a presentar una tasa de descomposición mayor que el tejido no-fotosintético (Windham et al., 2003). Los metales acumulados en los tejidos aéreos pueden ser liberados nuevamente al medio acuático a partir de las glándulas de la sal (hidátodos) en las hojas vivas (Burke et al., 2000; Cacador et al., 2009) o por descomposición de los tejidos aéreos por causa natural o por acción del clima (Windham et al., 2003). La mayoría de las plantas de las marismas retienen cantidades superiores de metales en las raíces que en el tejido aéreo, siguiendo las hojas como segundo órgano acumulador (Windham et al., 2003), sin embargo este modelo de distribución varía según el metal que se esté evaluando, la especie vegetal, la época del año y la ubicación de la marisma (Botté, 2005).

Las plantas de las marismas también se caracterizan por una producción muy alta de biomasa y un importante “*turnover*”, lo que hace que la capa superior de sedimento esté enriquecida por la materia orgánica procedente de las raíces, y por la desintegración y descomposición de las diferentes partes de la planta. Estas plantas pueden así proporcionar un sumidero de metales, pues durante la descomposición los metales pueden unirse a la hojarasca mediante sorción pasiva sobre las superficies orgánicas o a través de la acumulación debida a los colonizadores microbianos presentes en la hojarasca. En algunos estuarios se han encontrado correlaciones positivas entre las concentraciones de metales en los sedimentos y la concentración de materia orgánica en la capa superior de los sedimentos de marisma (Du Laing et al., 2008a).

Los metales almacenados en los tejidos aéreos vivos persisten cuando dichos tejidos mueren y luego pasan a formar parte del detritus. En esta transformación los metales en el detritus probablemente sean capaces de quedar disponibles para los que se alimentan de él (detritívoros). El detritus originado a partir de la descomposición del sustrato vegetal muerto (por acción de bacterias y hongos), es utilizado por los diferentes heterótrofos acuáticos y consumidores del detritus (protozoarios, caracoles, gusanos, cangrejos, almejas, larvas de insectos) quienes de esta manera incorporan los metales presentes en el material muerto, esto puede causar efectos deletéreos en los consumidores, afectando en última instancia a los integrantes de los niveles superiores en la cadena trófica (Windham et al., 2003).

Los microorganismos autótrofos y heterótrofos en el bucle microbiano (varios niveles tróficos de la cadena trófica microbiana) son claves en la transferencia de elementos traza a través de las redes alimentarias marinas, influenciando en los ciclos biogeoquímicos de los ecosistemas acuáticos. El efecto principal de la comunidad microbiana en el ciclo de los elementos en la columna de agua es la aceleración de la mineralización de la materia orgánica (Kehrig et al., 2009). Aún si los microorganismos no mediaran una reacción con el metal directamente, es decir, cambiando su estado de oxidación o formando compuestos organometálicos, ellos aún pueden jugar un rol importante en el ciclo de los metales (Benjamin y Honeyman, 1992).

Se presentan a continuación dos ciclos diferentes y sumamente importantes en los sistemas estuarinos.

CICLO DEL MERCURIO

El mercurio presente en muchos efluentes industriales, puede entrar a los sistemas acuosos y pasar a los sedimentos, donde es convertido por procesos biológicos naturales en la neurotoxina venenosa metilmercurio. A su vez, la baja presión de vapor del mercurio elemental permite su dispersión global (a través del aire), y la síntesis natural de compuestos alquilmercuriales estables favorece la bioacumulación de este elemento. (Wood, 1974). Las bacterias pueden facilitar la movilización del Hg desde los depósitos minerales por oxidación de los sulfuros y así permitir que el mercurio que ha estado secuestrado en el sólido cinabrio (HgS) extremadamente insoluble pase a la forma disuelta (Benjamin y Honeyman, 1992).

Wood (1974) sugirió que la reducción del Hg^{2+} a Hg^0 y la alquilación para formar metil- o dimetilmercurio pueden ser ambos vistos como reacciones de detoxificación, ya que todos los productos son volátiles y pueden perderse desde la fase acuosa. Los organismos también pueden convertir la forma metilada a Hg^0 que es mucho más volátil y menos tóxico. Sin embargo, las formas metiladas y reducidas son más tóxicas para los humanos y otros mamíferos que lo que es el Hg^{2+} . El mercurio es fuertemente acomplejado por la materia orgánica disuelta, especialmente en presencia de grupos tiólicos funcionales y además tiene una alta afinidad por la materia orgánica del sedimento (Turner y Millward, 2002).

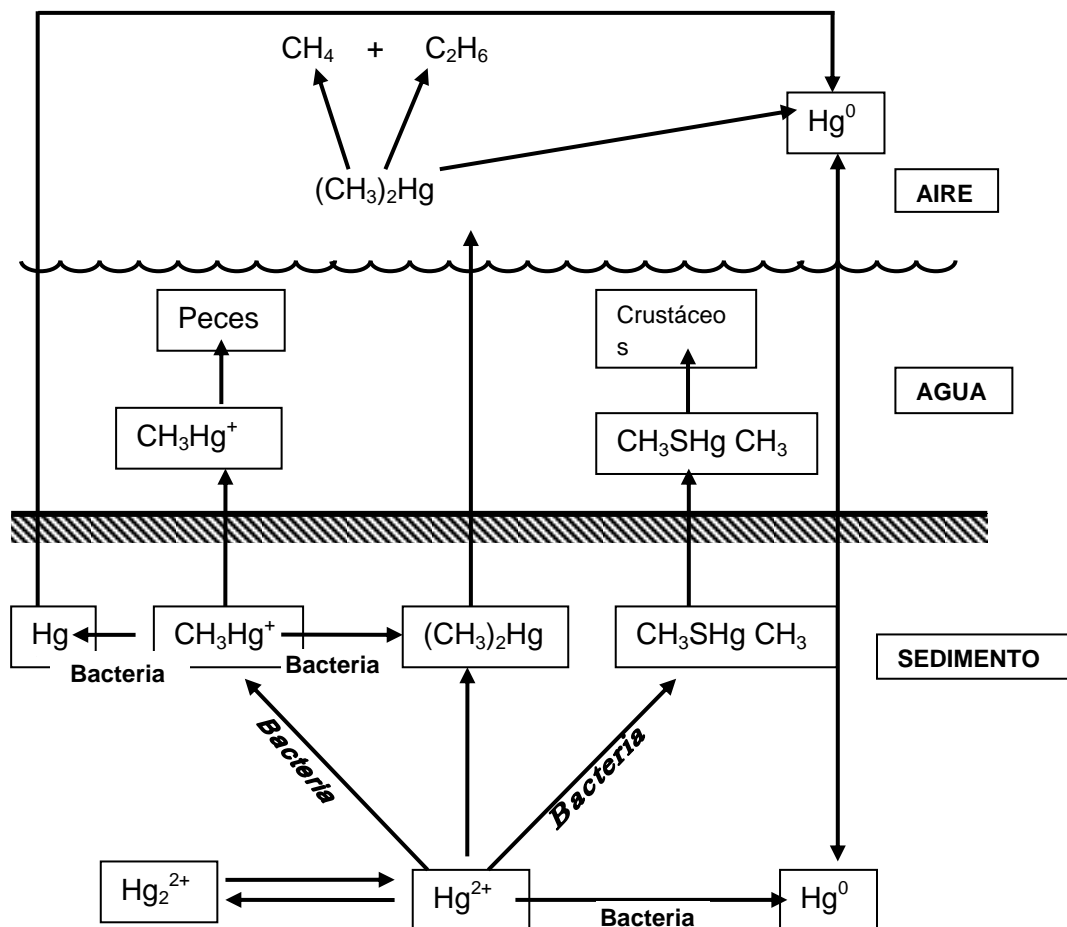


Figura 8: Ciclo del mercurio de metales en los compartimientos de un estuario.

CICLO DEL COBRE

El cobre (Cu) se encuentra en varias proteínas, coordinado con ligandos de N, S u O. Sus propiedades tóxicas han sido explotadas para reducir el crecimiento de organismos no deseables tales como algas y hongos en suelos y cuerpos de agua. La plastocianina (en cloroplastos) contiene cobre, y es muy importante en las reacciones fotosintéticas (Bashkin, 2002). En las rocas de la corteza existe con un valor promedio de 70 ppm. Han sido identificados más de 20 minerales conteniendo Cu con diferentes estado de oxidación (0, +1, y +2). La calcopirita es la más común (CuFeS_2) y otros incluyen sulfuros, hidróxidos y carbonatos. Las formas dominantes del cobre en las partículas del aire son sólidos conteniendo aniones oxidados y aproximadamente el 50% de este Cu es soluble. La solubilidad (que depende fuertemente de los valores de pH, la precipitación ácida o alcalina y la acidificación/alcanilización de las aguas superficiales) puede tener un efecto significativo sobre las formas y el destino de los compuestos de cobre en el agua y en las soluciones del suelo (Bashkin, 2002).

El cobre en solución puede llevar cargas +1 o +2. La forma divalente es la que prevalece y es la más estable en condiciones oxigenadas. El ion cuproso (Cu^+) reacciona fuertemente con la formación de Cl^- . En contraste el ion cúprico (Cu^{2+}) forma complejos fuertes con carbonatos, fosfatos, hidróxidos y amonio y con varias moléculas orgánicas. Por ejemplo el cobre disuelto está asociado primariamente con ácidos húmicos o fúlvicos. Se ha calculado que en el agua de mar el 47 % del cobre total disuelto estaría unido a complejos orgánicos y el resto estaría acomplejado con el carbono inorgánico. Los iones de cobre divalente, son los que se sorben más fuertemente, tanto sobre sólidos orgánicos como inorgánicos, por ej.: son adsorbidos sobre los óxidos y arcillas (Bashkin, 2002). Los diferentes mecanismos de sorción sobre las partículas de sedimento dependerán de las distintas formas en que se presentan los metales, es decir intercambiables, sorbidos específicamente, ocluidos por óxidos e hidróxidos, unidos con la materia orgánica e incluidos en los espacios intercapas (láminas) de los minerales de silicio (Tessier et al., 1979). A partir del estudio de la especiación del cobre, se infiere que es mayor la actividad biológica del Cu^{2+} hidratado que la del quelato y algunas formas complejadas orgánica o inorgánicamente (Bashkin, 2002)

Entrando específicamente al ciclo del cobre puede decirse que el flujo del Cu es dominado por el transporte en los ríos. El cobre que alcanza los océanos por transporte atmosférico es del mismo orden de magnitud que la que alcanza a partir de 3 fuentes estrictamente antropogénicas: descargas directas de residuos y líquidos cloacales en los océanos, descarga de efluentes cloacales e industriales en los ríos, los cuales eventualmente descargan en los mares y el uso de pinturas anti-fouling conteniendo cobre. La elevada concentración de cobre en el agua intersticial en la zona costera puede ser el resultado de varios procesos: la oxidación del Fe(II) en la misma matriz, la formación de oxihidróxidos de hierro amorfo y la disolución del cobre particulado por acción del pH (Teasdale et al., 2003). El transporte por aire ocurre principalmente con partículas y la mayoría de estas (> 90%) es inyectada a la atmósfera como resultado de las actividades antropogénicas (fundiciones, quema de combustible fósil, aplicación de funguicidas). El aporte de Cu antropogénico en su ciclo biogeoquímico global es relativamente pequeño, pero el transporte atmosférico es responsable del largo alcance de su dispersión por aire (Bashkin, 2002)

REFERENCIAS

- Aguilera A., Souza-Egipsy V., San Martín-Úriz P., Amils R. 2008.. Extracellular matrix assembly in extreme acidic eukaryotic biofilms and their possible implications in heavy metal adsorption. *Aq. Toxicol.* 88: 257–266.
- Appenroth K.-J. 2010. Definition of “Heavy Metals” and Their Role in Biological Systems. *En: Soil Heavy Metals*, Sherameti, Varma (eds.), Soil Biology, Vol 19, Springer-Verlag Berlin,, pp 19-29.
- Atkinson C.A., Jolley D.F., Simpson S.L. 2007. Effect of overlying water pH, dissolved oxygen, salinity and sediment disturbances on metal release and sequestration from metal contaminated marine sediments. *Chemosphere* 69:1428–1437.
- Bai J., Xiao R., Cui B., Zhang K., Wang Q., Liu X., Gao H., Huang L. 2011. Assessment of heavy metal pollution in wetland soils from the young and old reclaimed regions in the Pearl River Estuary, South China. *Env. Poll.* 159: 817-824.
- Barwick M., Maher W. 2003. Biotransference and biomagnification of selenium, copper, cadmium, zinc, arsenic and lead in a temperate seagrass ecosystem from Lake Macquarie Estuary, NSW, Australia. *Mar. Env. Res.* 56: 471-502.
- Bashkin V.N. 2002. Biogeochemical cycling of trace elements. *En: Modern biogeochemistry*. Kluwer Academic Publ., The Netherlands, pp 161-197.
- Beck A.J., Cochran J.K., Sañudo-Wilhelmy S.A. 2010. The distribution and speciation of dissolved trace metals in a shallow subterranean estuary. *Mar. Chem.* 121: 145–156.
- Benjamin M.M., Honeyman B.D. 1992. Trace Metals. *En: Global Biogeochemical Cycles*, Butcher, Charlson, Orians, Wolfe (eds.) Academic Press Inc. San Diego, CA, USA. 379 pp.
- Blasco J., Sáenz V., Gómez-Parra A. 2000. Heavy metal fluxes at the sediment|water interface of three coastal ecosystems from south-west of the Iberian Peninsula. *Sci. Tot. Env.* 247: 189-199.
- Borch T., Kretzschmar R., Kappler A., Van Capellen P., Ginder-Vogel M., Voegelin A., Campbell K. 2010. Biogeochemical Redox Processes and their Impact on Contaminant Dynamics. *Env. Sci. & Technol.* 44: 15–23.
- Botté S. 2005. El rol de la vegetación en el ciclo biogeoquímico de metales pesados, en humedales del estuario de Bahía Blanca. *Ph.D. Thesis, UNS, Bahía Blanca, Argentina.* 280 pp
- Botté S., Freije H., Marcovecchio J.E. 2007. Dissolved Heavy Metal (Cd, Pb, Cr, Ni) concentrations in Surface Water and Porewater from Bahía Blanca Estuary Tidal Flats. *Bull Env.Cont.Toxicol.* 79: 415–421.
- Botté S., Freije H., Marcovecchio J.E. 2010 Distribution of Several Heavy Metals in Tidal Flats Sediments within Bahía Blanca Estuary (Argentina). *Wat. Air Soil Poll.* 210: 371–388.
- Bufflap S.E., Allen H.E.. 1995. Sediment pore water collection methods for trace metal analysis: a review. *Water Res.* 29: 165-177.
- Burke D.J., Weis J.S., Weis P. 2000. Release of metals by the leaves of the salt marsh grasses *Spartina alterniflora* and *Phragmites australis*. *Est. Coast. Shelf Sci.* 51: 153–159.
- Caçador I., Caetano M., Duarte B., Vale C. 2009. Stock and losses of trace metals from salt marsh plants. *Mar. Env. Res.* 67: 75–82.
- Caetano M., Fonseca N., Vale R.C. 2007. Mobility of Pb in salt marshes recorded by total content and stable isotopic signature. *Sci. Tot. Env.* 380: 84–92
- Caetano M., Vale C., Cesário R., Fonseca N. 2008. Evidence for preferential depths of metal retention in roots of salt marsh plants. *Sci. Tot. Env.* 390: 466–474.
- Caplat C., Texier H., Barillier D., Lelievre C. 2005. Heavy metals mobility in harbour contaminated sediments: The case of Port-en-Bessin. *Mar. Poll. Bull.* 50: 504-511.
- Dauvin J.-C. 2008. Effects of heavy metal contamination on the macrobenthic fauna in estuaries: The case of the Seine estuary. *Mar. Poll. Bull.* 57: 160–169.
- Douglas S. 2005. Mineralogical footprints of microbial life. *Am. J. of Sci.* 305: 503–525.
- Duarte B., Almeida P.R., Caçador I. 2009. *Spartina maritima* (cordgrass) rhizosediment extracellular enzymatic activity and its role in organic matter decomposition processes and metal speciation. *Mar. Ecol.* 30: 65–73.
- Duarte B., Caetano M., Almeida P.R., Vale C., Caçador I. 2010. Accumulation and biological cycling of heavy metal in four salt marsh species from Tagus estuary (Portugal) *Env.Poll.* 158: 1661–68.
- Duffus J.H. 2002. “Heavy metals” - A meaningless term? *IUPAC. Pure Appl. Chem.* 74: 793–807.
- Du Laing G., Vanthuyne D.R.J., Vandecasteele B., Tack F.M.G., Verloo M.G. 2007. Influence of hydrological regime on pore water metal concentrations in a contaminated sediment-derived soil. *Env. Poll.* 147: 615-625.
- Du Laing G., Bontinck A., Samson R., Vandecasteele B., Vanthuyne D.R.J., Meers E., Lesage E., Tack F.M.G., Verloo M.G. 2008a. Effect of decomposing litter on the mobility and availability of

- metals in the soil of a recently created floodplain. *Geoderma* 147: 34–46.
- Du Laing G., De Vos R., Vandecasteele B., Lesage E., Tack F.M.G., Verloo M.G. 2008b. Effect of salinity on heavy metal mobility and availability in intertidal sediments of the Scheldt estuary. *Est. Coast. Shelf Sci.* 77: 589-602.
- Du Laing G., Meers E., Dewispelaere M., Vandecasteele B., Rinklebec J., Tack F. M.G., Verloo M.G. 2009a. Heavy metal mobility in intertidal sediments of the Scheldt estuary: Field monitoring. *Sci. Tot. Env.* 407: 2919-2930
- Du Laing G., Rinklebe J., Vandecasteele B., Meers E., Tack F.M.G. 2009. Trace metal behaviour in estuarine and riverine floodplain soils and sediments: A review. *Sci. Tot. Env.* 407: 3972-85.
- Duquesne S., Newton L.C., Giusti L., Marriot S.B., Stärk H-J...Bird D.J. 2006. Evidence for declining levels of heavy-metals in the Severn Estuary and Bristol Channel, U.K. and their spatial distribution in sediments. *Env. Poll.* 143: 187-196.
- Elliott M., Mclusky D.S. 2002. The Need for Definitions in Understanding Estuaries. *Est. Coast. Shelf Sci.* 55: 815–827.
- Fernández Severini M.D., Botté S.E., Hoffmeyer M.S., Marcovecchio J.E. 2009. Spatial and temporal distribution of cadmium and copper in water and zooplankton in the Bahía Blanca estuary, Argentina. *Est. Coast. Shelf Sci.* 85: 57-66.
- Fisher N.S, Hook S.E. 2002. Toxicology tests with aquatic animals need to consider the trophic transfer of metals. *Toxicology* 181/182: 531-536.
- França S., Vinagre C., Caçador I., Cabral H.N. 2005. Heavy metal concentrations in sediment, benthic invertebrates and fish in three salt marsh areas subjected to different pollution loads in the Tagus Estuary (Portugal). Baseline. *Mar.Poll. Bull.* 50: 993–1018.
- Gavriil A.M., Angelidis M.O. 2005. Metal and organic carbon distribution in water column of a shallow enclosed Bay at the Aegean Sea Archipelago: Kalloni Bay, Island of Lesbos, Greece. *Est. Coast. Shelf Sci.* 64: 200-210
- González-Dávila M. 1995. The role of phytoplankton cells on the control of heavy metal concentration in seawater. *Mar. Chem.* 48: 215-236.
- Gray J.S. 2002. Biomagnification in marine systems: the perspective of an ecologist. *Mar. Poll. Bull.* 45: 46-52.
- Grennan A.K. 2001. Metallothioneins, a Diverse Protein Family. *Plant Phys.* 155: 1750–51.
- Hatje V., Apte S.C., Hales L.T., Birch J.F. 2003. Dissolved trace metal distributions in Port Jackson estuary (Sydney Harbour), Australia. *Mar. Poll. Bull.* 46: 719–730
- Herut B., Sandler A. 2006. Normalization methods for pollutants in marine sediments: review and recommendations for the Mediterranean. *Israel Oceanogr. Limnol. Res. Report* H18, 23 pp.
- Ip C.C.M., Li X.-D., Zhang G., Wai O.W.H., Li Y.-S. 2007. Trace metal distribution in sediments of the Pearl River Estuary and the surrounding coastal area, South China. *Env. Poll.* 147: 311-323.
- Jakimska A., Konieczka P., Skóra K., Namiesnik J. 2011a. Bioaccumulation of metals in tissues of marine animals, Part I: the role and impact of heavy metals on organism. *Polish J Env. Studies* 20: 1117-25.
- Jakimska A., Konieczka P., Skóra K., Namiesnik J. 2011b. Bioaccumulation of metals in tissues of marine animals, Part II: metals concentration in animal tissues. *Polish J Env. Studies* 20: 1127-46.
- Jara-Marini M.E., Soto-Jiménez M.F., Páez-Osuna F. 2009. Trophic relationships and transference of cadmium, copper, lead and zinc in a subtropical coastal lagoon food web from SE Gulf of California. *Chemosphere* 77: 1366–73.
- Kehrig H.A., Palermo E.F.A., Seixas T.G., Branco C.W.C., Moreira I., Malm O. 2009. Trophic transfer of methylmercury and trace elements by tropical estuarine seston and plankton. *Est. Coast. Shelf Sci.* 85: 36–44.
- Kelderman P., Osman A.A: 2007. Effect of redox potential on heavy metal binding forms in polluted canal sediments in Delft (The Netherlands). *Wat. Res.* 41: 4251 – 61.
- Kennish M.J. 1998. *Pollution impacts on marine biotic communities*, CRC Press (ed.), N.Y., pp 310.
- Knee K.L., Paytan A. 2011. Submarine Groundwater Discharge: A Source of Nutrients, Metals, and Pollutants to the Coastal Ocean. *En:Treatise on Estuarine and Coastal Science*, Wolanski, McLusky (eds.). Waltham: Acad. Press. Vol 4, pp. 205–233
- La Sala L.F., Petracci P.F., Smits J.E., Botté S., Furtness R.W. 2011. Mercury levels and health parameters in the threatened Olog's Gull (*Larus atlanticus*) from Argentina. *Env. Monit. Ass.* 181: 1–11.
- Langston W.J., Pope N.D., Jonas P.J.C., Nikitic C., Field M.D.R., Dowell B., Shillabeer N., Swarbrick R.H., Brown A.R. 2010. Contaminants in fine sediments and their consequences for biota of the Severn Estuary. *Mar. Poll. Bull.* 61: 68–82.
- Loring D.H., Rantala R.T.T. 1992. Manual for the geochemical analyses of marine sediments and

- suspended particulate matter. *Earth-Sc. Rev.* 32: 235-283.
- Marcovecchio J.E., Ferrer L. 2005. Distribution and geochemical partitioning of heavy metals in sediments of the Bahía Blanca Estuary, Argentina. *J. Coast. Res.* 21: 826–834.
- Marcovecchio J.E., Botté S.E., Freije R.H. 2007. Heavy Metals, Major Metals, Trace Elements. *En: Handbook of Water Analysis 2nd Ed.* Nollet (ed.), CRC Press. Boca Raton, Fl. Ch. 11: 275-311.
- Marcovecchio J., Botte S., Fernandez Severini M., Delucchi F. 2010. Geochemical Control of Heavy Metal Concentrations and Distribution within Bahia Blanca Est. (Argentina). *Aq. Geoch.* 16:251–266.
- Martinez G., Señor W. 2001. Especiación de metales pesados (Cd, Zn, Cu y Cr) en el material en suspensión de la pluma del Río Manzanares, Venezuela. *Interciencia* 26: 53-61.
- Navrátil T., Minazók L. 2002. Trace Elements and Contaminants, in Earth's System: History and Natural Variability. *En; Encyclopædia of Life Support Systems.* Cilek, Smith (eds.). UNESCO, EOLSS Publishers, Oxford, UK.
- Otero X.L., Macías F. 2002. Spatial and seasonal variation in heavy metals in interstitial water of salt marsh soils. *Env. Poll.* 120: 183–190.
- Prego R., Cobelo-García A. 2003. Twentieth century overview of heavy metals in the Galician Rias (NW Iberian Peninsula). *Env. Poll.* 121: 425-452.
- Rainbow PS. 2002. Trace metal concentrations in aquatic invertebrates: why and so what? *Env. Poll.* 120: 497-507.
- Rao C.R.M., Sahuquillo A., Lopez Sanchez.J.F. 2008. A Review of the Different Methods Applied in Environmental Geochemistry For Single and Sequential Extraction of Trace Elements in Soils and Related Materials. *Wat. Air Soil Poll.* 189: 291–333.
- Reboreda R., Caçador I. 2007. Halophyte vegetation influences in salt marsh retention capacity for heavy metals. *Env. Poll.* 146: 147-154
- Reichmuth J.M., Weis P., Weis J.S. 2010 Bioaccumulation and depuration of metals in blue crabs (*Callinectes sapidus* Rathbun) from a contaminated and clean estuary. *Env. Poll.* 158: 361–368.
- Reinfelder J.R., Fisher N.S., Luoma S.N., Nichols J.W., Wang W.-X. 1998. Trace element trophic transfer in aquatic organisms: A critique of the kinetic model approach. *Sci. Tot. Env.* 219: 117-135.
- Rubio B., Nombela M.A., Vilas F. 2000. La contaminación por metales pesados en las Rías Baixas gallegas: nuevos valores de fondo para la Ría de Vigo (NO España). *J Iberian Geol.* 26: 121-149.
- Salomons W. 1995. Long-term strategies for handling contaminated sites and large-scale areas. *En: Biogeochemistry of pollutants in soils and sediment.* Salomons, Stigliani (eds.) Springer-Verlag Berlin, pp: 1-30.
- Salomons W., Förstner U. 1984. *Metals in the hydrocycle.* Springer-Verlag, Berlin, 688pp.
- Santos-Echeandía J., Vale C., Caetano M., Pereira P., Prego R. 2010. Effect of tidal flooding on metal distribution in pore waters of marsh sediments and its transport to water column (Tagus estuary, Portugal). *Mar. Env. Res.* 70: 358–367
- Sierra M., Martínez F.J., Aguilar J. 2007. Baselines for trace elements and evaluation of environmental risk in soils of Almería (SE Spain). *Geoderma* 139: 209–219.
- Simonetti P., Botté S.E., Fiori S.M., Marcovecchio J.E. 2012. Heavy-Metal Concentrations in Soft Tissues of the Burrowing Crab *Neohelice granulata* in Bahía Blanca Estuary, Argentina. *Arch. Env. Cont. and Toxicol.* 62: 243–253.
- Soto-Jiménez M.F. 2011. Transferencia de elementos traza en tramas tróficas acuáticas. *Hidrobiológica* 21: 239-248.
- Sprovieri M., Feo M.L., Prevedello L., Salvagio Manta D., Sammartino S., Tamburrino S., Marsella E. 2007. Heavy metals, polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls in surface sediments of the Naples harbour (southern Italy). *Chemosphere* 67 998–1009.
- Sundby B.; Vale C.; Caetano M., Luther G.W. 2003. Redox chemistry in the root zone of a salt marsh sediment in the Tagus Estuary, Portugal. *Aq. Geochem.* 9: 257-271.
- Sundby B., Caetano M., Vale C., Gobeil Ch. Luther G.W., Nuzzio D.B. 2005. Root-Induced Cycling of Lead in Salt Marsh Sediments. *Env. Sci. Technol.* 39: 2080-86.
- Teasdale P.R., Apte S.C., Ford P.W., Batley G.E., Koehenken L. 2003. Geochemical cycling and speciation of copper in waters and sediments of Macquarie Harbour Western Tasmania. *Est. Coast. Shelf Sci.* 57: 475-487.
- Tessier A., Campbell P.G., Bisson C. 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.* 51: 844-851.
- Tijani M.N., Onodera S. 2009. Hydrogeochemical Assessment of Metals Contamination in an Urban Drainage System: A Case Study of Osogbo Township, SW-Nigeria. *J. Wat. Res. Prot.* 3: 164-173.
- Trudel M., Rasmussen J.B. 1997. Modeling the elimination of mercury by fish. *Env. Sci. Tech.* 31: 1716-22.

- Turner A., Millward G.E. 2002. Suspended Particles: Their Role in Estuarine Biogeochemical Cycles. *Est. Coast. Shelf Sci.* 55: 857–883.
- Ure A.M., Quevauviller Ph., Muntau H., Griepink B. 1993. Speciation of heavy metals in soils and sediments. An account of the improvement and harmonization of extraction techniques undertaken under the auspices of the BCR of the Commission of the European Communities. *Int. J. Env. Anal. Chem.* 51: 135-151.
- Van Den Broek H., De Wolf H., Backeljau T., Blust B. 2010. Effect of metal accumulation on metallothionein level and condition of the periwinkle *Littorina littorea* along the Scheldt estuary (the Netherlands). *Env. Poll.* 158: 1791–99
- Viers J., Dupréa B., Gaillardet J. 2009. Chemical composition of suspended sediments in World Rivers: New insights from a new database. *Sci. Tot. Env.* 407:853-868.
- Waeles M, Riso R.D., Maguer J-F., LeCorre P. 2004. Distribution and chemical speciation of dissolved cadmium and copper in the Loire estuary and North Biscay continental shelf. *Est. Coast. Shelf Sci.* 59: 49-57.
- Wang W.X. 2002. Interactions of trace metals and different marine food chains. *Mar.Ecol. Pr. Series* 243: 295-309.
- Wang W.X., Ke C.H. 2002. Dominance of dietary intake of cadmium and zinc by two marine predatory gastropods. *Aq. Toxicol.* 56: 153-165
- Wang W.X., Fisher N.S., Luoma.S.N. 1996. Kinetic determinations of trace element bioaccumulation in the mussel *Mytilus edulis*. *Mar. Ecol. Pr. Series* 140: 91-113.
- Weis, J.S., Weis P. 2004. Metal uptake, transport and release by wetland plants: implications for phytoremediation and restoration. *Env. Internat.* 30, 685– 700.
- Windham L., Weis J.S, Weis P. 2003. Uptake and distribution of metals in two dominant salt marsh macrophytes, *Spartina alterniflora* (cordgrass) and *Phragmites australis* (common reed). *Est. Coast. Shelf Sci.* 56: 63–72.
- Wood, J.M. 1974. Biological cycles for toxic elements in the environment. *Science* 183: 1049-52.
- Xia P., Meng X., Yin P., Cao Z., Wang X.2011. Eighty-year sedimentary record of heavy metal inputs in the intertidal sediments from the Nanliu River estuary, Beibu Gulf of South China Sea. *Env. Poll.* 159: 92-99.
- Zhang L., Wang W.X. 2006. Significance of subcellular metal distribution in prey in influencing the trophic transfer of metals in a marine fish. *Limnol Oceanogr.* 51: 2008-2017.
- Zhang W., Yu L., Lu M., Hutchinson S.M., Feng H. 2007. Magnetic approach to normalizing heavy metal concentrations for particle size effects in intertidal sediments in the Yangtze Estuary, China. *Env. Poll.* 147: 238-244.
- Zhou Q., Zhang J., Fu J., Shi J., Jiang G. 2008. Biomonitoring: An appealing tool for assessment of metal pollution in the aquatic ecosystem. *Analyt. Chim. Acta* 606: 135–150.