

## **CONTENIDO Y DISTRIBUCION DE METALES EN SUELOS ACUICOS DE LA PLANICIE COSTERA BONAERENSE.**

**María Camilión, Martín Hurtado, Mario da Silva, Laura Boff y Omar Martínez**

Instituto de Geomorfología y Suelos, Facultad de Ciencias Naturales y Museo, Universidad Nacional de La Plata, 3 - 584 (1900) La Plata e-mail: [mcamili@hotmail.com](mailto:mcamili@hotmail.com)

### **INTRODUCCION**

En el marco del estudio cartográfico de suelos del Gran La Plata se estudiaron los elementos metálicos potencialmente tóxicos (Cd, Pb, Cu, Zn, Cr) muy relacionados con las actividades urbanas. Un conocimiento cuantitativo de la distribución de estos metales pesados entre la fase sólida y el agua de poro es de gran interés a los fines de conocer su biodisponibilidad y toxicidad para la biota. Una aproximación simple para conocer la distribución de metales en suelos puede hacerse utilizando los coeficientes de partición sólido/líquido ( $K_p$ ) definida como  $K_p = [\text{metal}] (\text{mmol.kg}^{-1})$  de la fase sólida /  $[\text{metal}] (\text{mmol.L}^{-1})$  de la fase acuosa, asumiéndose que las concentraciones químicas entre estos compartimientos ambientales están en equilibrio (Janssen et al., 1997). El  $K_p$  no es constante, sino que es afectado por las propiedades de los elementos y las características de las dos fases del suelo, siendo importantes todas las fases de sorción reactivas (minerales de arcilla, materia orgánica, oxihidróxidos), de la matriz, así como la naturaleza de los ligandos presentes en la fase acuosa, pH, C.I.C. etc. De ahí la importancia de su determinación experimental para distintos tipos y/o matrices de suelos.

Con la presente contribución se pretende aportar información sobre algunos factores que influyen la concentración metálica y su particionamiento en los suelos dominantes de la Planicie Costera (Fidalgo y Martínez, 1983) donde han evolucionado suelos de carácter intrazonal o azonal. Son suelos sometidos constantemente a excesos hídricos por lo que la mayoría de los suelos son intrazonales con régimen de humedad "ácuico" y "perácuico", variaciones de Eh-pH, concentración de sales, etc., condiciones estas que inciden en la distribución y movilidad de los elementos químicos. El interés en su estudio ha estado motivado por tratarse de una región ambientalmente muy vulnerable que funciona como sumidero natural de los cursos de agua superficiales, que posee una reserva natural, está conectada con un estuario comprometido ecológicamente y actúa además como área de recreación de una región densamente poblada.

### **MATERIALES Y METODOS**

La Planicie Costera de la margen derecha del Río de la Plata, en las proximidades del partido de La Plata, posee un ancho máximo de 9 km, de relieve plano con área deprimidas y cursos de agua pocos denificados a veces anárquicos, con una sucesión de geofomas originadas durante el ciclo transgresivo-regresivo del Holoceno. Abarca prácticamente la totalidad de los partidos de Berisso y Ensenada, y se separa de la denominada Planicie Interior (Fidalgo y Martínez, op cit.) por un escalón ubicado aproximadamente en la cota de 5 m snm. Se estudiaron suelos del orden Vertisol (Epiacuertes típicos, hálicos y Natracuertes) y del orden Entisol (Fluvisoles e Hidracuertes) pertenecientes a dos de las geofomas de mayor extensión areal reconocidas por Martínez et al. (2001).

En el muestreo de los horizontes se evitó el contacto de la masa del suelo con instrumentos metálicos. Se determinó pH en pasta (Peech, 1965), contenido de materia

orgánica según Walkey y Black (Page, 1982). El análisis granulométrico fue por tamizado y sedimentación, con remoción previa de cementantes (Gee y Bauder, 1986). Para el contenido de Cd, Pb, Cu, Zn y Cr de la fase sólida se procedió al ataque ácido de las muestras según EPA SW 846 (1986), previa molienda a malla 170  $\mu\text{m}$  en mortero de ágata. La medición de los metales se realizó por espectrofotometría de absorción atómica por aspiración directa en llama en equipo Varian, Spectra AAA. Los contenidos metálicos del agua de poro se midieron en los extractos de saturación obtenidos mediante vacío en pasta saturada. Se calcularon los coeficientes de partición sólido/líquido ( $K_p$ ) en base a los datos obtenidos.

El análisis estadístico comprendió media y desvío standard de los componentes arcilla, materia orgánica, pH de los distintos taxones, diagramas de distribución y tendencias de los metales y análisis de regresión entre los metales y componentes de la matriz.

## RESULTADOS Y DISCUSION

### Características pedológicas y geológicas

La Planicie Costera está conformada litológicamente por sedimentos de diferentes orígenes (continental, marino y fluvial), que presentan variaciones composicionales y texturales. Martínez et al. (op. cit.) identificaron en la misma tres unidades geomorfológicas mayores: Llanura de fango interior, Llanura aluvional y Playa. La Llanura de fango interior es una zona de relieve plano cóncavo de aproximadamente 6 km de ancho, donde los cursos de agua provenientes de la llanura interior, no logran labrar su cauce y dispersan sus aguas en los bañados, grandes depresiones plano cóncavas. Se puede hablar de tres materiales superpuestos de diferente origen, los que conforman los perfiles de suelos: en la parte superficial un material sumamente arcilloso, posiblemente de origen marino-continental con rasgos vérticos marcados (cutanes de tensión, y grietas desde superficie); un material fino subyacente de origen marino de alrededor de 1 m de espesor con estructura laminar y restos de conchilla (Fm. Las Escobas, Mb. Canal 18, Fidalgo y Martínez, op.cit.) y por debajo, aproximadamente a los 2 m de profundidad, aparece material loésico franco limoso masivo de color pardo y abundantes concreciones calcáreas, perteneciente a la Fm. Ensenada.

Los suelos tienen deficiencias en el drenaje por anegamiento superficial y niveles freáticos cercanos a la superficie, presentando abundantes rasgos hidromórficos (moteados, concreciones de hierro y manganeso y colores gley), y sobre ellos se desarrolla una vegetación hidrófila. Dentro de la misma unidad se diferenció el área de Bañados donde los suelos permanecen anegados en forma casi permanente, salvo periodos de sequía extrema. El exceso de humedad, impide la mineralización adecuada de los restos vegetales, siendo común encontrar en superficie un horizonte orgánico delgado. Los Epiacuertes típicos o hálicos de secuencia (O)- A- (E)- Bt -BCgss- Cg, son los más ricos en arcillas y materia orgánica, tanto respecto a los Natracuertes como a los taxones desarrollados en la Llanura aluvional (Tabla 1).

La Llanura aluvional es una forma de acumulación reciente, situada en cota menor a 2,5 m snm, que está constantemente afectada por mareas y sudestadas del Río de la Plata. En la misma está asentada la Selva Marginal, área de reserva natural de excepcional riqueza en biodiversidad. El sistema de drenaje está integrado por algunos cursos bien definidos que actúan como canales de marea. El sedimento que la conforma es generalmente de textura gruesa, producto de los continuos desbordes del "Río de la Plata". Se desarrollan Fluvacuertes típicos con bajo grado de edafización y alternancia de materiales granulométricamente contrastantes, de secuencia (Oi-A-Cg1-2Cg2-3Cg3) con reacción ácida desde superficie (Tabla 1). Los Hidracuertes son suelos de escaso desarrollo (A Cg) afectados por serias deficiencias de drenaje externo e interno. Evolucionan en condiciones de hidromorfismo

acentuado, manifestado por rasgos hidromórficos tales como matices verdosos, azulados o cercanos al neutro, moteados de Fe y concreciones de Fe- Mn.

### Contenidos metálicos de la fase sólida de los suelos

La variabilidad de los parámetros que controlan la retención metálica en los suelos estudiados se muestra en la Tabla 1. En la Llanura de fango interior el metal más abundante es el Zn, seguido en orden decreciente por el Cu y el Cr, participando el Pb y el Cd en menor proporción (Tabla 1). Las diferencias cuantitativas entre los dos taxones de esta unidad no son significativas. Las variaciones de pH no aparentan generar diferencias sustanciales, como corroboran las bajas correlaciones obtenidas entre pH- contenido metálico (Tabla 2). En la Llanura aluvional el Cd en la mayoría de los casos está incrementado en cinco o seis veces, el Pb se duplica o triplica, mientras que el Zn se duplica. Los valores de Cr son mayores, siendo este metal el que alcanza los valores absolutos más altos en algunos Hidracuertes. Es llamativo que los perfiles que poseen mayor proporción de las fases

Tabla 1. Valores de pH, % arcilla, materia orgánica y concentración de Cd Pb, Cu, Zn y Cr de la fase sólida de los suelos analizados.

| Llanura de fango interior  |    |       |        |        |                 |
|----------------------------|----|-------|--------|--------|-----------------|
| Epiacuertes                |    |       |        |        |                 |
| Propiedad                  | n  | media | mínimo | máximo | desvío standard |
| pH                         | 20 | 6.9   | 5.1    | 8.7    | 1.1             |
| arcilla (%)                | 19 | 67.2  | 33.6   | 86.9   | 16.5            |
| M.O. (g.kg <sup>-1</sup> ) | 20 | 71.1  | 1.6    | 748    | 162.6           |
| Cd mg.kg <sup>-1</sup>     | 9  | 0.4   | 0.2    | 0.5    | 0.1             |
| Pb mg.kg <sup>-1</sup>     | 17 | 20.4  | 6.5    | 31.3   | 6.9             |
| Cu mg.kg <sup>-1</sup>     | 20 | 32.5  | 21.3   | 59.0   | 8.9             |
| Zn mg.kg <sup>-1</sup>     | 21 | 99.27 | 67.5   | 160.0  | 29.1            |
| Cr mg.kg <sup>-1</sup>     | 13 | 29.9  | 13.8   | 54.6   | 13.3            |
| Natracuertes               |    |       |        |        |                 |
| pH                         | 9  | 8.6   | 6.1    | 10     | 1.4             |
| arcilla (%)                | 9  | 52    | 21.9   | 82.1   | 20.9            |
| M.O. (g.kg <sup>-1</sup> ) | 5  | 26.0  | 7      | 66     | 23.6            |
| Cd mg.kg <sup>-1</sup>     | 5  | 0.2   | 0.2    | 0.4    | 0.1             |
| Pb mg.kg <sup>-1</sup>     | 9  | 18.9  | 8.8    | 31.3   | 6.7             |
| Cu mg.kg <sup>-1</sup>     | 9  | 35.1  | 18.8   | 67.0   | 13.7            |
| Zn mg.kg <sup>-1</sup>     | 9  | 101.9 | 68.8   | 124.0  | 17.9            |
| r mg.kg <sup>-1</sup>      | 5  | 31.0  | 11.3   | 51.3   | 15.9            |
| Llanura aluvional          |    |       |        |        |                 |
| Fluvacuertes               |    |       |        |        |                 |
| pH                         | 9  | 5.4   | 4.5    | 6.3    | 0.8             |
| arcilla (%)                | 9  | 38.7  | 7.4    | 70.1   | 24.8            |
| M.O. (g.kg <sup>-1</sup> ) | 8  | 48.6  | 8.9    | 95.5   | 32.7            |
| Cd mg.kg <sup>-1</sup>     | 4  | 0.6   | 0.2    | 2.0    | 0.9             |
| Pb mg.kg <sup>-1</sup>     | 9  | 31.5  | 5.0    | 64.0   | 19.8            |
| Cu mg.kg <sup>-1</sup>     | 9  | 35.9  | 5.0    | 98.0   | 20.0            |
| Zn mg.kg <sup>-1</sup>     | 9  | 124.9 | 35.0   | 213.0  | 54.5            |
| Cr mg.kg <sup>-1</sup>     | 4  | 52.0  | 6.3    | 108.0  | 42.1            |
| Hidracuertes               |    |       |        |        |                 |
| pH                         | 7  | 7.1   | 6      | 8.2    | 0.8             |
| arcilla (%)                | 8  | 29.6  | 0.3    | 77.8   | 31.0            |
| M.O. (g.kg <sup>-1</sup> ) | 6  | 30.0  | 1.0    | 62.2   | 24.7            |

|                        |   |       |      |       |       |
|------------------------|---|-------|------|-------|-------|
| Cd mg.kg <sup>-1</sup> | 2 | 2.5   | 2.0  | 3.0   | 0.7   |
| Pb mg.kg <sup>-1</sup> | 4 | 81.5  | 56.0 | 134.0 | 36.2  |
| Cu mg.kg <sup>-1</sup> | 9 | 45.4  | 5.0  | 155.0 | 45.7  |
| Zn mg.kg <sup>-1</sup> | 9 | 121.1 | 19.0 | 283.0 | 102.1 |
| Cr mg.kg <sup>-1</sup> | 7 | 90.9  | 10.0 | 354.0 | 137.1 |

reactivas de sorción, como arcillas y materia orgánica, no sean los portantes de mayor tenor metálico. Una parte significativa de cationes debe estar siendo retenida mediante los oxihidróxidos en estos suelos. En un trabajo anterior (Camilión et al., 2001) trabajando con datos normalizados por granulometría, se encontró que los contenidos muy altos de metales se correspondían con suelos ubicados a cotas menores a 1,5 m snm por la polución de las aguas del estuario que periódicamente los inundan durante las sudestadas (vientos frecuentes en la región).

Al analizarse la variación intrapedón en profundidad, existe incremento metálico en los sectores iluviales, especialmente en el caso del cinc. También se pudo observar decrecimiento del contenido de metal en los horizontes gleizados, aún cuando la matriz fuese tanto o más arcillosa que en los otros horizontes, indicando flujo metálico hacia la fase acuosa.

Al relacionarse los componentes de la matriz del suelo con los metales para cada unidad cartográfica, en la Llanura de fango interior sólo la relación arcilla- Zn fue significativa, mientras que en la Llanura aluvional lo fue para todos los metales con excepción del Cd. Con respecto a la materia orgánica el Cu y el Zn de los suelos aluvionales mostraron correlaciones significativas (Tabla 2).

Tabla 2. Coeficientes de correlación (r) del pH, arcilla y materia orgánica respecto a los contenidos de Cd, Pb, Cu, Zn y Cr (mg.kg<sup>-1</sup>) de la fase sólida.

| Llanura de fango interior (Fi) | Parámetros | Cd    | Pb    | Cu    | Zn    | Cr    |
|--------------------------------|------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Llanura de fango interior (Fi) | pH         | -0.01 | -0.23 | 0.31  | -0.11 | -0.11 |
|                                | arcilla    | 0.50  | 0.31  | 0.24  | 0.60* | -0.27 |
|                                | M.O.       | -0.28 | -0.08 | 0.07  | -0.17 | 0.08  |
| Llanura aluvional (A)          | pH         | -0.58 | 0.58  | -0.07 | -0.30 | -0.58 |
|                                | arcilla    | 0.50  | 0.67* | 0.67* | 0.86* | 0.77* |
|                                | M.O.       | 0.09  | 0.47  | 0.74* | 0.69* | 0.42  |

(\*)significativo a p 0.05

Los diagramas de dispersión de los componentes significativos (arcilla vs Pb, Cu, Zn y Cr) se pueden observar en la Fig.1. Los datos tienden a agruparse, y solo se apartan de la tendencia general algunas muestras de Hidracuentes de la llanura aluvional.

### Contenidos metálicos en el agua de poro de los suelos

En los extractos de saturación de la pasta saturada, los metales medidos muestran el siguiente orden de abundancia: Cr > Cu ~ Zn > Pb > Cd (Tabla 3). Están de cuatro a siete ordenes de magnitud inferiores a los de la fase sólida. Cr y Pb casi no varían, mientras que incrementos o decrecimientos importantes se registraron en Zn, Cu y Cd. Si bien el número de datos es limitado, se determinó el Kp, consignándose su valor medio en la Tabla 4 expresado como ln Kp. Estos coeficientes son superiores a los señalados por Sheppard et al. (1992), a excepción del plomo, que es inferior. Esta mayor afinidad de los metales con la fase sólida podría deberse a las características de los suelos o responder a la limitación de la técnica utilizada en la extracción de la fase acuosa

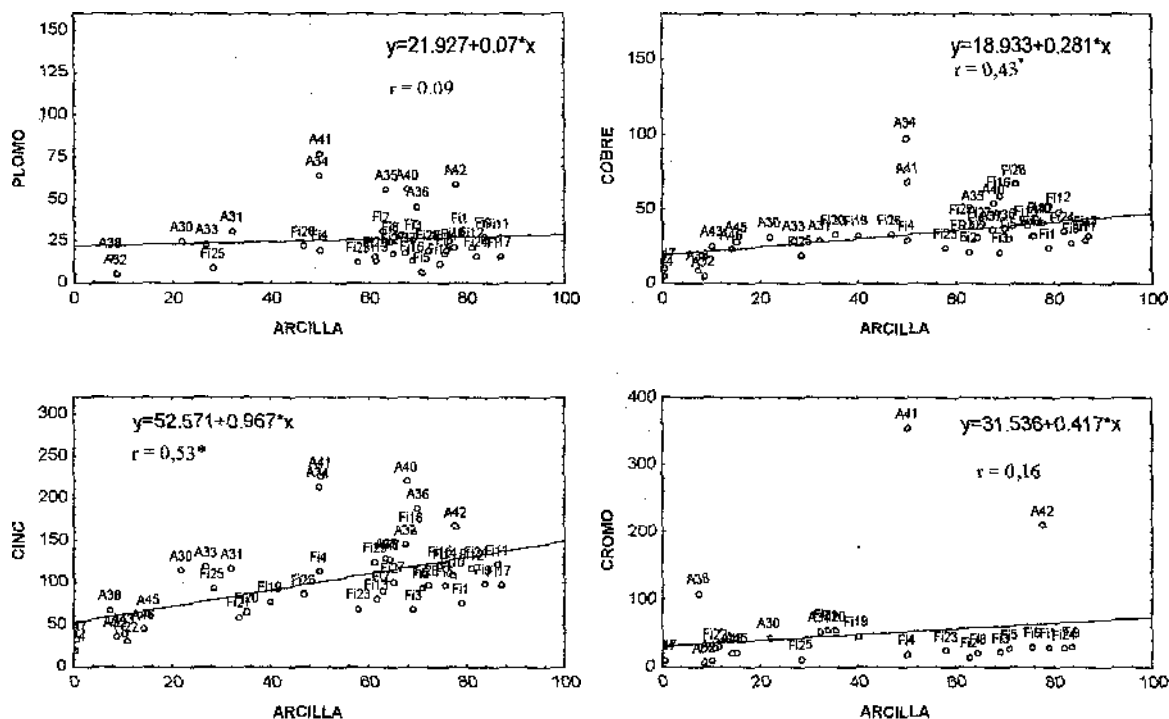
Tabla 3. Concentraciones de Cd, Pb, Cu, Zn y Cr en mmol/litro del agua de poro de algunos horizontes de Epiacuertes y Fluvacuertes.

| Muestra | Cd                   | Pb                   | Cu                   | Zn                   | Cr                     |
|---------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|------------------------|
| Fi2     | $7.3 \times 10^{-5}$ | $3.9 \times 10^{-4}$ | $6.4 \times 10^{-1}$ | $6.1 \times 10^{-4}$ | $< 1.1 \times 10^{-3}$ |
| Fi3     | $6.4 \times 10^{-5}$ | $3.5 \times 10^{-4}$ | $5.7 \times 10^{-4}$ | $5.5 \times 10^{-5}$ | $< 1.1 \times 10^{-3}$ |
| Fi4     | $4 \times 10^{-5}$   | $4.8 \times 10^{-4}$ | $1.6 \times 10^{-3}$ | $3.9 \times 10^{-4}$ | $2.9 \times 10^{-3}$   |
| Fi5     | $2.9 \times 10^{-3}$ | $4.8 \times 10^{-4}$ | $7.8 \times 10^{-1}$ | $1.5 \times 10^{-4}$ | $2.9 \times 10^{-3}$   |
| Fi6     | $4.0 \times 10^{-5}$ | $4.8 \times 10^{-4}$ | $7.8 \times 10^{-4}$ | $1.5 \times 10^{-4}$ | $2.9 \times 10^{-3}$   |
| A30     | $4.0 \times 10^{-5}$ | $4.8 \times 10^{-4}$ | $7.8 \times 10^{-1}$ | $7.5 \times 10^{-4}$ | $2.9 \times 10^{-3}$   |
| A31     | $9.0 \times 10^{-5}$ | $4.8 \times 10^{-4}$ | $7.8 \times 10^{-4}$ | $3.0 \times 10^{-3}$ | $2.9 \times 10^{-3}$   |

Tabla 4. Valores medios del Coeficiente de partición sólido/ líquido expresado como logaritmo natural (ln Kp) de este estudio y según otros autores.

|                       | Cd          | Pb   | Cu   | Zn          | Cr          |
|-----------------------|-------------|------|------|-------------|-------------|
| Epiacuertes           | 5.2         | 7.1  | 9.7  | 12.3        | 9.4         |
| Fluvacuertes          | 4.6         | 7.8  | 9.9  | 11.2        | 9.7         |
| medidos por otros (1) | 3.7         | 9.7  | 3.6  | 7.2         | 3.4         |
| valor teórico (2)     | $>3$ y $<6$ | $>8$ | $<3$ | $>6$ y $<8$ | $>3$ y $<6$ |

(1) y (2) consignados por Sheppard et al. (1992)



\* significativo al nivel ( $\alpha = 0,05$ )

Fig. 1: Relación entre metales traza en mg/Kg y porcentaje de arcilla de la base de datos

## CONCLUSIONES

Los contenidos de Cd, Pb, Cu, Zn y Cr son superiores a los registrados en los suelos zonales de la región, situados en la llanura interior (Camilión et al., 1996). Existen cambios en la proporción metálica en relación a las geoformas y materiales parentales involucrados. De los tres parámetros rectores de la retención metálica es la arcilla -tanto por su contenido como por su tipo- quien ejerce el rol preponderante. La materia orgánica manifiesta su influencia cuando alcanza tenores altos. Los oxihidroxidos de Fe y Mn parecen ser agentes

de retención metálica importantes en la llanura aluvional, que es la geoforma que los contiene en abundancia. El pH estadísticamente no se relaciona aparentemente con el contenido de metales en la zona de estudio.

## BIBLIOGRAFIA

- CAVALOTTO JL. (1995). Evolución geomorfológica de la llanura costera ubicada en el margen sur del Río de la Plata. Tesis Doctoral. Facultad de Ciencias Naturales y Museo. Universidad Nacional de La Plata. La Plata.
- CAMILION M.; HURTADO M.; ROCA A; da SILVA M (1996). Niveles de CU, Pb y Zn en Molisoles, Alfisoles y Vertisoles platenses, Pcia. de Buenos Aires, Argentina. XIII Congreso Latinoamericano de la ciencia del suelo, published in CD-ROM, Aguas de Lindoia.
- CAMILION M.; HURTADO M.; da SILVA M.; BOFF L. (2001). Suelos de humedales afectados por contaminación hídrica. XV Congreso Latinoamericano y V Cubano de la Ciencia del Suelo, published in CD-ROM, Varadero.
- FIDALGO F; MARTINEZ O. (1983). Algunas características geomorfológicas dentro del partido de La Plata (Provincia de Buenos Aires). *Revista de la Asociación Geológica Argentina*, XXXVIII (2): 263-279.
- GEE W.; BAUDER J.(1986). Particle size analysis. In: Methods of soil analysis. Part 1. Physical and Mineralogical methods; 383-399. 2<sup>nd</sup> edition. *Klute*.
- JANSSEN R.; W. PEIJNENBURG; L POSTHUMA AND M. VAN DEN HOOP(1997). Equilibrium partitioning of heavy metals in dutch field soils. I. Relationship between metal partition coefficients and soil characteristics. *Environmental Toxicology and chemistry*, 16, 12: 2470- 2478.
- MARTINEZ O; HURTADO M; CABRAL M; GIMENEZ J. Y da SILVA M, 2001. Geología, geomorfología y suelos de la planicie costera en los partidos de Ensenada y Berisso (Provincia de Buenos Aires). Actas III Reunión Nacional de Geología Ambiental y Ordenación del Territorio y I Reunión de Geología Ambiental y Ordenación del Territorio del Area del Mercosur, Mar del Plata, Argentina.
- Nelson D. W. and Sommers L. E.(1982). Total carbon, organic carbon, and organic matter. In: Methods of soil analysis. Part 2-Chemical and microbiological properties. 539-579. Page A; Miller R. y Keeney D , Agronomy Nro.9, Part 2 SSSA, Wisconsin 1982.
- US EPA 1986. Method 3050 Acid digestion of sediments, sludges and soils. SW 846. Chapter 3: Metallic analytes, vol. 1, section A, part I. Test methods for evaluating solid waste. United States Environmental Protection Agency, Washington D.C.
- PEECH M. (1965). Hydrogen ion activity, In :Methods of soil analysis Part 2, 914-925; Black, C.
- SHEPPARD, S. C. et al.(1992). The development and remediation guidelines for contaminated soils a review of the science. *Canadian J. Soil Sci.* 72: 359-394.