



## DISCRIMINANDO EL ORIGEN DEL MERCURIO PRESENTE EN SUELOS FORESTALES DEL ECOTONO DE TIERRA DE FUEGO (ARGENTINA)

### DISTINGUISHING THE ORIGIN OF THE MERCURY PRESENT IN FOREST SOILS OF THE TIERRA DE FUEGO ECOTONE (ARGENTINA)

Gómez-Armesto, Antía<sup>1</sup>; Méndez-López, Melissa<sup>1</sup>; Moretto, Alicia<sup>2,3</sup>; Escobar, Julio<sup>3</sup>; Pontevedra-Pombal, Xabier<sup>4</sup>; García-Rodeja Gayoso, Eduardo<sup>4</sup>; Arias-Estévez Manuel<sup>1</sup>; Nóvoa-Muñoz, Juan Carlos<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Área de Edafología e Química Agrícola. Departamento de Biología Vegetal e Ciencias del Suelo. Facultad de Ciencias. Universidad de Vigo. 32004 Ourense. España, <sup>2</sup>Instituto de Ciencias Polares, Ambiente y Recursos Naturales, Universidad Nacional de Tierra del Fuego, Alem 1036, 9410 Ushuaia, Tierra del Fuego, Argentina, <sup>3</sup>Centro Austral de Investigaciones Científicas (CADIC-CONICET), Houssay 200, 9410 Ushuaia, Tierra del Fuego, Argentina, <sup>4</sup>Departamento de Edafología e Química Agrícola, Facultad de Biología, Universidad de Santiago de Compostela. 15872, Santiago de Compostela, España.

[angomez@uvigo.es](mailto:angomez@uvigo.es)

#### Resumen

Se evalúa cuál es la fuente dominante de Hg en nueve suelos forestales de la zona ecotonal de Tierra del Fuego (Argentina) a partir de su contenido, distribución en profundidad y aplicando el factor de enriquecimiento como herramienta geoquímica. El contenido de Hg en los suelos disminuyó claramente con la profundidad, desde máximos en los horizontes superficiales O y A ( $73$  y  $95 \mu\text{g kg}^{-1}$ , respectivamente) a mínimos en los horizontes C (promedio  $24 \mu\text{g kg}^{-1}$ ). Sólo un suelo con clara tendencia podzólica presentó un pico subsuperficial de Hg en el horizonte Bhs ( $59 \mu\text{g kg}^{-1}$ ). El factor de enriquecimiento de Hg, utilizando Ti como elemento conservativo y los horizontes C como referencia, indica una notable acumulación de Hg en horizontes superficiales (O y A) cuyo origen es predominantemente atmosférico, aunque esta herramienta no permite distinguir cuánto de este Hg procede de fuentes naturales o antrópicas.

**Palabras clave:** mercurio, origen, factor de enriquecimiento, titanio

#### Introducción

El mercurio (Hg), considerado un contaminante global, es emitido a la atmósfera tanto por fuentes naturales como antropogénicas (Schroeder and Munthe, 1998), depositándose posteriormente sobre los medios terrestres mediante deposición seca, húmeda y a través del *litterfall*. En suelos con bajo contenido de Hg en el material de partida ( $<100 \mu\text{g kg}^{-1}$ ), la acumulación de este metal se produce preferentemente en los horizontes superficiales, gracias a su fuerte afinidad por la materia orgánica (Skylberg et al., 2006). Es por ello que los suelos forestales constituyen el principal reservorio de Hg en ecosistemas terrestres, acumulando hasta un 75 % de todo el Hg presente en la biosfera (Mason y Sheu, 2002). No obstante, otros componentes del suelo con fuerte afinidad por el Hg son los oxihidróxidos de Fe y Al (Schwesig y Matzner, 2000), pudiendo modificar el patrón de distribución del Hg con la profundidad del suelo. De hecho, los oxihidróxidos de Fe y Al parecen estar involucrados en la acumulación de Hg en horizontes subsuperficiales, como sucede en los suelos podzólicos (Peña-Rodríguez et al., 2014). La variabilidad en el patrón de distribución vertical del Hg en los suelos dificulta notablemente establecer cuál es la fuente dominante de este metal y, a partir de ello, establecer las acciones pertinentes encaminadas a reducir la potencial toxicidad del Hg. El cálculo de los factores de enriquecimiento es una herramienta geoquímica sencilla para determinar la fuente dominante de un metal, pudiendo discriminar entre fuentes litogénicas y fuentes exogénicas (atmosféricas). Aunque los factores de enriquecimiento presentan ciertas desventajas (Reimann y De Caritat, 2005), se consideran un índice de contaminación ampliamente utilizado en la evaluación de riesgos ambientales (Weissmannová y Pavlovský, 2017).

En base a estos antecedentes, los objetivos de este trabajo son determinar el contenido y distribución en profundidad de Hg en nueve suelos forestales representativos de la zona ecotonal de Tierra del Fuego y discriminar, entre un origen predominantemente atmosférico o litogénico, la fuente principal del Hg presente en esos suelos empleando los factores de enriquecimiento.

## Material y métodos

Para este trabajo se seleccionaron nueve perfiles (total de 58 muestras) de suelos forestales representativos de la zona ecotonal de la Isla Grande de Tierra del Fuego (Argentina), desarrollados a partir de sedimentos glaciares y con una vegetación dominada por *Nothofagus pumilio* y *N. antarctica*.

La determinación de Hg total ( $Hg_T$ ) se llevó a cabo (por duplicado) en muestras de suelo molido utilizando un autoanalizador de Hg (DMA-80 tri-celda). Cada diez muestras de suelo, se analizó el nivel de Hg en materiales de referencia certificados (NCS DC 87101, GBW 07427 y BCR 142r) para evaluar la fiabilidad de los resultados.

El factor de enriquecimiento de Hg (FE-Hg) fue calculado siguiendo la ecuación 1, empleando el Ti como elemento conservativo y los niveles de Ti y Hg en el horizonte C de cada suelo como referencia para la litología local.

$$FE - Hg = \frac{[Hg_T]_{(Hor)}/[Ti]_{(Hor)}}{[Hg_T]_{(HorC)}/[Ti]_{(HorC)}} \quad \text{Ecuación 1}$$

Se realizaron diferentes test estadísticos (ANOVA y correlaciones bivariadas) para evaluar si el tipo de horizonte era un factor de variación en los niveles de Hg y la relación de éste con algunas características generales de los suelos.

## Resultados y discusión

### Características principales de las muestras

Las características principales de los suelos analizados se presentan, como promedio por tipo de horizonte, en la Tabla 1. Se trata de suelos ácidos, con pH en agua ( $pH_w$ ) entre 4,4 y 5,6, elevado contenido en C orgánico en los horizontes O y A y que disminuyen claramente con la profundidad, y una capacidad de intercambio catiónico efectiva ( $CIC_e$ ) alta en los horizontes orgánicos (O) y que, al igual que el C orgánico, disminuye acusadamente con la profundidad.

Tabla 3. Valor medio y desviación estándar de varios parámetros químicos de los suelos utilizados en función del tipo de horizonte. Letras diferentes en la misma columna indican diferencias estadísticamente significativas ( $p < 0,05$ ).

Hor	n	$pH_w$	C -----%-----	N	$CIC_e$ $cmol_c\ kg^{-1}$	$Hg_T$ $\mu g\ kg^{-1}$
O	12	5,1±0,4 <sup>ab</sup>	38,2±8,7 <sup>a</sup>	1,0±0,2 <sup>a</sup>	60,1±11,7 <sup>a</sup>	72,7±35,5
A	11	5,6±0,6 <sup>a</sup>	12,2±8,1 <sup>b</sup>	0,6±0,3 <sup>b</sup>	35,4±15,1 <sup>b</sup>	95,2±43,0
E	3	4,4±0,2 <sup>b</sup>	3,4±1,5 <sup>bc</sup>	0,2±0,0 <sup>c</sup>	14,0±1,4 <sup>c</sup>	33,8±13,9
Bh	2	4,4±0,0 <sup>b</sup>	2,8±0,3 <sup>bc</sup>	0,1±0,1 <sup>c</sup>	13,9±2,1 <sup>c</sup>	56,3±4,4
Bw	13	5,2±0,6 <sup>ab</sup>	2,1±1,0 <sup>bc</sup>	0,2±0,1 <sup>c</sup>	11,7±5,7 <sup>c</sup>	38,3±13,9
B/C	9	5,0±0,5 <sup>ab</sup>	1,2±0,5 <sup>c</sup>	0,1±0,0 <sup>c</sup>	9,8±2,7 <sup>c</sup>	26,6±4,9
C	8	5,0±0,3 <sup>ab</sup>	1,0±0,6 <sup>c</sup>	0,1±0,1 <sup>c</sup>	8,3±3,4 <sup>c</sup>	23,5±6,8

### Contenido y distribución en profundidad de $Hg_T$

Los niveles de  $Hg_T$  mostraron una progresiva disminución con la profundidad del suelo (Tabla 1), a excepción de los horizontes Bh. Así, los valores máximos de  $Hg_T$  se encuentran en los horizontes superficiales O y A (72,7 y 95,2  $\mu g\ kg^{-1}$ , respectivamente) y en los horizontes subsuperficiales Bh (56,3  $\mu g\ kg^{-1}$ ), siendo menores en los horizontes E (33,8  $\mu g\ kg^{-1}$ ), B (26,6  $\mu g\ kg^{-1}$ ) y C (23,5  $\mu g\ kg^{-1}$ ).

El patrón de distribución de  $Hg_T$  en profundidad para cada uno de los suelos analizados se muestra en la Figura 1. Los valores máximos de concentración se encuentran en los horizontes A y en los horizontes O más humificados (Oa), a partir de donde los niveles de Hg disminuyen con la profundidad siguiendo el patrón que muestra la materia orgánica del suelo. De hecho, se ha observado una correlación muy positiva de Hg con el contenido total de C orgánico ( $r=0,478$ ;  $p=0,000$ ) y con N ( $r=0,757$ ;  $p=0,000$ ). Únicamente en el perfil EU-5p (curva verde, Figura 1c), que presenta una morfología claramente podzólica, se observa un claro incremento de Hg a nivel subsuperficial coincidiendo con el horizonte iluvial de este suelo (Bh). Este hecho sugiere que el Hg podría estar

migrando desde horizontes más superficiales, pudiendo ser retenido a estas profundidades asociándose a oxihidróxidos de Fe y Al y a complejos metal (Al, Fe)-humus.

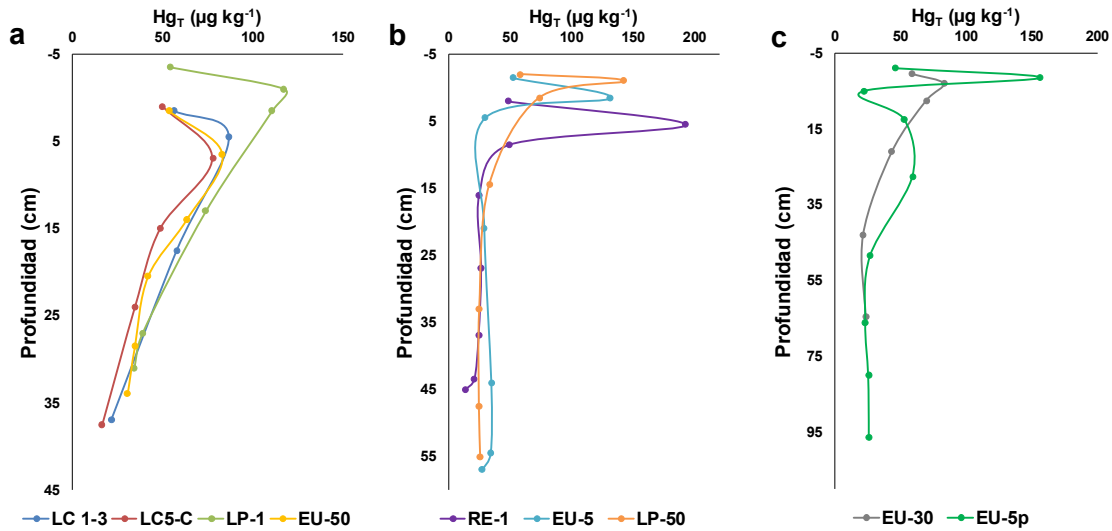


Figura 6. Distribución en profundidad de  $Hg_T$  en los nueve suelos analizados.

### Factores de enriquecimiento (FE-Hg)

Los factores de enriquecimiento de Hg para los perfiles estudiados se muestran en la Figura 2. En los horizontes O y A se encuentran los valores de FE-Hg más elevados, superando claramente el valor de 1 y alcanzando máximos de 10 (horizonte O del suelo EU-5) y 15 (horizonte A del suelo RE-1). Estos elevados valores de FE-Hg en los horizontes más superficiales son indicativos de que el Hg acumulado en ellos tiene un origen predominantemente atmosférico, hecho consistente con los bajos valores de Hg ( $<26 \mu g kg^{-1}$ ) que presentan las diferentes litologías que componen el material de partida de los suelos analizados. No obstante, el factor de enriquecimiento no permite distinguir si buena parte del Hg acumulado en los horizontes O o A procede de fuentes antrópicas o naturales. Los valores del FE-Hg disminuyen claramente con la profundidad hacia valores próximos a 1, indicando que en los horizontes minerales subsuperficiales (E, Bw, B/C y C) el Hg procede mayoritariamente de fuentes litológicas.

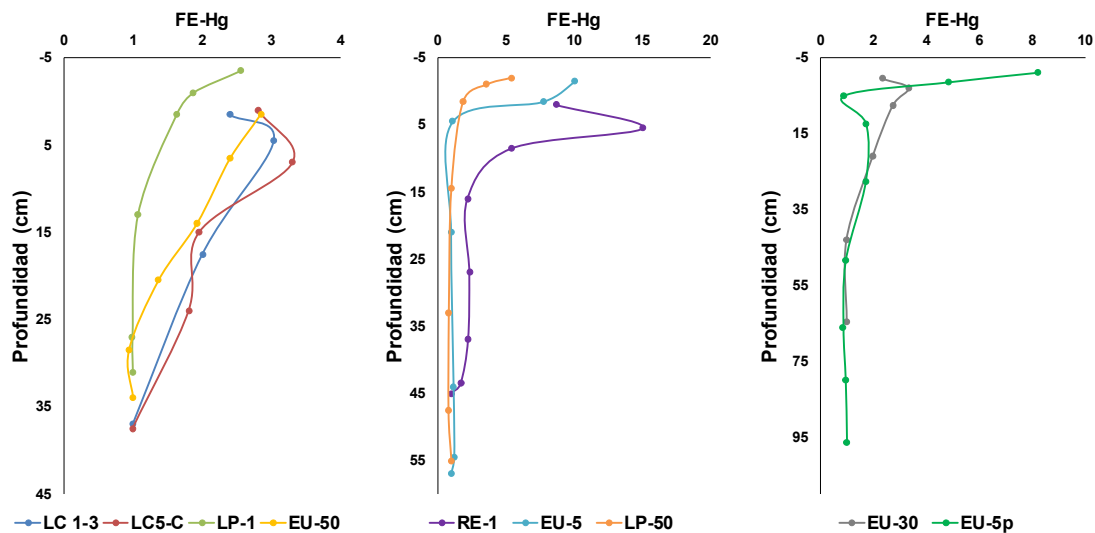


Figura 7. Distribución en profundidad de los factores de enriquecimiento de Hg (FE-Hg) en los suelos estudiados.



## Conclusiones

La aplicación de los factores de enriquecimiento se presenta como una herramienta sencilla y útil para, en primera instancia, evaluar la fuente dominante del Hg en una serie de suelos forestales de la zona ecotonal de Tierra del Fuego. Los resultados de su aplicación revelan diferencias de las fuentes dominantes de Hg en función de la profundidad, predominando la fuente atmosférica en los horizontes más superficiales (donde el Hg parece quedar acumulado en asociación con la materia orgánica), mientras que la litología es la que aporta Hg preferentemente a los horizontes minerales subsuperficiales.

## Agradecimientos

Este trabajo ha sido apoyado por las ayudas de la Xunta de Galicia al Grupo de Referencia Competitiva BV1 de la Universidad de Vigo (ED431C2017/62) y al Clúster de Investigación y Transferencia Agroalimentaria del Campus Agua (CITACA, ED431E2018/07). Antía Gómez-Armesto agradece la beca predoctoral de la Xunta de Galicia (ED481A-2016/220). Melissa Méndez-López agradece la beca predoctoral FPU del Ministerio de Educación y Formación Profesional (FPU17/05484).

## Bibliografía

- Mason, R.P. y Sheu, G.**, 2002. Role of the ocean in the global mercury cycle. *Global biogeochemical cycles*. 16(4): 40-1.
- Peña-Rodríguez, S., Pontevedra-Pombal, X., García-Rodeja Gayoso, E., Moretto, A., Mansilla, A., Cutillas-Barreiro, L., Arias-Estévez, M. y Nóvoa-Muñoz, J.C.**, 2014. Mercury distribution in a toposequence of sub-antarctic forest soils of Tierra del Fuego (Argentina) as consequence of the prevailing soil processes. *Geoderma*. 232-234: 130-140.
- Reimann, C. y De Caritat, P.**, 2005. Distinguishing between natural and anthropogenic sources of element in the environment: regional geochemical surveys versus enrichment factors. *Science of the Total Environment*. 337: 91-107.
- Schroeder, W.H. y Munthe, J.**, 1998. Atmospheric mercury - an overview. *Atmospheric environment*. 32(5): 809-822.
- Schwesig, D. y Matzner, E.**, 2000. Pools and fluxes of mercury and methylmercury in two forested catchments in Germany. *Science of the Total Environment*. 260(1-3): 213-223.
- Skylberg, U., Bloom, P.R., Qian, J., Lin, C., Bleam, W.F.**, 2006. Complexation of mercury (II) in soil organic matter: EXAFS evidence for linear two-coordination with reduced sulfur groups. *Environmental Science and Technology*. 40(13): 4174-4180.
- Weissmannová, H.D., y Pavlovský, J.**, 2017. Indices of soil contamination by heavy metals – methodology of calculation for pollution assessment (minireview). *Environmental Monitoring Assessment*. 189(12): 616.