

**ENRIQUECIMIENTO, DISPONIBILIDAD Y CONTAMINACIÓN DE METALES TRAZA (Cd, Cu, Pb Y Zn) EN SEDIMENTOS DE LAGUNAS URBANAS DE CONCEPCIÓN-CHILE****Elizabeth González Sepúlveda\***, **María Retamal Cifuentes**, **Valentina Medina Pedreros** y **Ramón Ahumada Bermúdez**

Departamento de Química Ambiental, Facultad de Ciencias, Universidad Católica de la Santísima Concepción, Casilla 297, Concepción, Chile

**José Neira Hinojosa**

Departamento de Análisis Instrumental, Facultad de Farmacia, Universidad de Concepción, Casilla 237, Concepción, Chile

Recebido em 22/4/08; aceito em 13/10/08; publicado na web em 2/2/09

ENRICHMENT, AVAILABILITY AND CONTAMINATION OF TRACE METALS (Cd, Cu, Pb AND Zn) IN SEDIMENTS OF URBAN LAGOONS IN CONCEPCIÓN, CHILE. Trace metals (Cd, Cu, Pb and Zn) enrichment, availability and contamination in superficial sediments of three interconnected urban lagoons localized in Concepción-Chile, were evaluated. According to the results of geochemical fractionation analysis, Cu and Pb are rather associated with oxi-hydroxides, Cd is associated with exchangeable and carbonates fraction, while Zn is mainly associated with organic, oxi-hydroxides and residual fraction. The estimation of the availability percentages indicate that Cu is the most mobile metal and the less mobile is the Cd. An evaluation of the geo-accumulation index and urban industrial pollution allowed to classify the studied zone as moderately to highly contaminated.

Keywords: availability; sediments; metals.

**INTRODUCCION**

Los estudios del enriquecimiento, disponibilidad y distribución de los metales pesados en los sedimentos de ambientes acuáticos son temas de interés relevante por la capacidad del sedimento a concentrar e integrar a los ecosistema los metales disueltos y convertirse en zonas potenciales de riesgo ambiental.<sup>1,2</sup> Los metales como cadmio (Cd), cinc (Zn), cobre (Cu) y plomo (Pb) son elementos recurrentes en los problemas derivados de la contaminación ambiental en las zonas cercanas a asentamientos humanos.<sup>3</sup> La cuantificación de los metales en los sedimentos de dichas zonas, permite establecer los niveles de concentración característica en ese ambiente y revelar situaciones anómalas.

El comportamiento de los metales traza en sistemas naturales es complejo, debido a las distintas interacciones químicas posibles.<sup>4</sup> Para reconocer el grado de contaminación por metales en una determinada zona es necesario establecer el valor natural o de línea base de los sitios. Uno de los ambientes naturales interesantes de estudiar corresponde a sistemas lacustres, ya que estos cuerpos de agua tienen una baja tasa de renovación. La incorporación de los metales pesados a los sistemas lóticos, se deben tanto a los aportes naturales como también por la actividad antrópica del entorno (principalmente por lixiviación de los vertimientos de desechos industriales o domésticos). En las latitudes medias y zonas de alta pluviosidad los cuerpos de agua vecinos a las zonas urbanas recogen una parte importante de los lixiviados propios de la actividad desarrollada en su entorno. El crecimiento de la ciudad incorpora estos cuerpos de agua quedando atrapados por los sectores residenciales y son utilizados como áreas verdes de connotación ambiental.

Los ambientes lénticos del sector urbano en la ciudad de Concepción-Chile son un relicto de los cambios geomorfológicos sucesivos de los últimos 4.000 años producidos por la evolución de la desembocadura del Río Bio-Bio y el Río Andalién.<sup>5</sup> Esto conformó numerosas lagunas urbanas sin conexión superficial de escasa

profundidad y con alta producción primaria. Estos sistemas poseen información de entrada de metales de zonas urbanas con diferentes actividades y el aporte de contaminación difusa en cada una de ellas. Su origen semejante y su condición de unidades separadas hace relevante estudiar la abundancia y enriquecimiento de metales en el sedimento, como una forma de conocer los procesos de contaminación de zonas urbanas.

Las posibles fuentes de contaminantes de estas lagunas urbanas lo constituyen los contaminantes transportados por drenajes de aguas subterráneas, aguas lluvias y en menor grado vía atmósfera. Estas lagunas por sus características pueden constituirse en trampas de metales que se acumulan en el tiempo y sus sedimentos incrementar la toxicidad por la incorporación de contaminantes. La determinación de metales totales permite reconocer alteraciones ambientales, vía enriquecimiento de algunos de ellos en el sedimento. Sin embargo, no entrega información sobre la fracción disponible para los organismos. Esta fracción depende de la forma química que los organismos pueden incorporar metales a las cadenas de alimentos. Las transformaciones y re-movilizaciones del metal desde el sedimento van a depender de las condiciones redox del sistema. La estimación de la removilización (disponibilidad) de las fracciones de metales y el riesgo ecológico hace necesario el estudio de las formas químicas en que se encuentran los metales en los sedimentos.<sup>6,7</sup> El fraccionamiento de las muestras de sedimentos permite reconocer en forma operativa, formas o fases químicas presentes en una matriz ambiental.<sup>8</sup> La extracción química secuencial se aplica extensamente en estudios medioambientales aunque su capacidad de separar metales pesados, presenta imprecisiones, pero es una aproximación geoquímica y ambiental que permite entender el comportamiento químico usado como "proxis" y la disponibilidad de metales en los sedimentos.<sup>8-11</sup>

El objetivo de este trabajo es conocer los contenidos de Cd, Cu, Pb y Zn presentes en sedimentos de tres lagunas urbanas de Concepción, evaluar su enriquecimiento, grado de contaminación y determinar en una de las lagunas la distribución de los contenidos entre las fracciones intercambiables, carbonatos, óxidos e hidróxidos, orgánica y residual, para servir de modelo de lagunas urbana con contaminación difusa.

\*e-mail: eligonza@ucsc.cl

## PARTE EXPERIMENTAL

### Zona de estudio

Las zonas de estudio corresponden a sistemas lacustres ubicados en la llanura, conforman las tierras bajas y reciben la influencia del crecimiento urbano de la ciudad. En todas las lagunas estudiadas no hay entrada de efluentes con aguas residuales, sólo algunos efluentes de aguas lluvias. Los sectores corresponden a zonas urbanas y suburbanas con colectores de alcantarillado y sin industrias medianas o grandes en los alrededores. Las posibles fuentes de contaminación urbana de las aguas corresponderían a aportes de aguas subterráneas ricas en metales pesados, vertimientos urbanos no controlados, partículas de combustión interurbana e incendios de bosques en las cuencas aledañas a la ciudad. Los residuos orgánicos son biodegradables y consumen el oxígeno disuelto del agua e incorporan materia orgánica refractaria a los sedimentos, provocando condiciones de suboxia y/o anoxia. Esta condición cambia las variables físico-químicas de las aguas cercanas al fondo y puede conducir a cambios de reactividad química por cambios de pH y Eh en la matriz sedimento.

Las muestras de sedimento fueron recolectadas con una draga Eckman de 0,1 m<sup>2</sup> en Enero de 2005. En cada laguna se realizaron 4 estaciones de muestreo (E1, E2, E3 y E4 (ver Figura 1S, Material Suplementario)) distribuidas longitudinalmente en las lagunas. Se obtuvo submuestras para los análisis de materia orgánica total, pH, humedad y metales. Las muestras fueron guardadas en bolsas de polietileno y congeladas a -4 °C para su posterior análisis.

La caracterización de los sedimentos se realizó sobre una muestra de 100 g de sedimento húmedo, utilizando un tamizador de laboratorio. Se tamizó la muestra vía húmeda con tamices de 250, 125 y 63 µm, luego se pesó el sedimento retenido para cada fracción y se clasificó texturalmente según la escala de Udden Wentworth.<sup>12</sup>

### Materia orgánica total, pH y % de humedad en el sedimento

La determinación del contenido total de carbón orgánico se realizó a través de la oxidación húmeda de Walkley and Black<sup>13</sup> y modificado por Jackson.<sup>14</sup> El pH en el sedimento se midió mediante un pH-metro Marca Gondo modelo: PP-206 WTech, utilizando Buffer de 4,0 y 8,5 unidades de pH. La humedad de sedimento se determinó gravimétricamente y se expresó como % de humedad.

### Determinación contenido total metales pesados en sedimento

La preparación de la muestra se inició con el secado de la muestra a 60 °C por 24 h hasta peso constante y luego la disgregación a polvo fino mediante un mortero de ágata. La determinación del contenido total de Cd, Cu, Pb y Zn en sedimento, se realizó mediante una digestión ácida a 0,50 g de sedimento seco con mezcla de 5 mL de HNO<sub>3</sub> (concentrado), 10 mL de HF (concentrado) y 7 mL de HClO<sub>4</sub> (concentrado) hasta sequedad. El residuo se disolvió con 10 mL de HCl (concentrado), se trasvasió a matraz de teflón y fue aforado a 25 mL con agua desionizada calidad ultra pura de 18,2 MΩ cm<sup>-1</sup> (sistema Milli Q, Millipore, Bedford MA). Los reactivos utilizados fueron todos de calidad suprapur Merck (Darmstadt, Alemania).

Con el objeto de verificar nula señal analítica para todos los metales estudiados se hizo en triplicado un blanco de digestión de reactivos que fue sometido al mismo procedimiento de las muestras. Bajo estas condiciones, se encontró que para los metales estudiados las señales analíticas de éste blanco se encuentran dentro del límite de detección de la técnica de voltametría de redisolución anódica.

### Fraccionamiento de metales en el sedimento

Para el fraccionamiento de los metales en el sedimento se utilizó 1 g de sedimento y se aplicó el esquema de Tessier,<sup>15</sup> cuantificando contenido de metales en las fracciones de intercambiables (F1), carbonatos (F2), óxidos e hidróxidos (F3), materia orgánica (F4) y residual (F5).

Los contenidos totales y el fraccionamiento de los sedimentos se hicieron en triplicado y fueron analizados por voltametría de redisolución anódica a los potenciales de oxidación de -590, -80, -380 y -990 mV para Cd, Cu, Pb y Zn respectivamente. Se utilizó un analizador polarográfico PAR modelo 150 acoplado a un polarógrafo MDE 150. Como electrodo de trabajo se utilizó un electrodo de gota colgante de mercurio (HMDE); como electrodo de referencia se utilizó un electrodo AgCl(s)/Ag (KCl saturado), y como electrodo auxiliar se usó uno de platino. Todos los valores de potenciales dados se refieren respecto al electrodo de referencia señalado. Se usó 5 mL de agua desionizada más 300 µL de muestra y 20 µL de HCl concentrado como electrolito soporte. Las condiciones operacionales para la voltametría de redisolución anódica fueron: tiempo de deposición de 300 s a un potencial de -1,20 V, tiempo de reposo de 20 s y velocidad de registro de 18,5 mV/s desde -1,10 V hasta los +0,10 V. En la cuantificación de todos los metales se empleó el método de la adición estándar múltiple (dos adiciones de 25 µL de Cd, Cu, Pb y Zn de 1000 µg L<sup>-1</sup>, respectivamente), con la detección mediante la técnica de la voltametría de redisolución anódica a los potenciales específicos de cada metal. Los contenidos de los metales fueron expresados en µg g<sup>-1</sup> de sedimento.

En la Tabla 1 se presentan los límites de detección ( $3*\sigma_{\text{blanco}}/\text{pendiente}$ , para 14 determinaciones sucesivas de un blanco de reactivo) y los límites de cuantificación ( $10*\sigma_{\text{blanco}}/\text{pendiente}$ , también para 14 determinaciones sucesivas de un blanco de reactivo) obtenidos por voltametría de redisolución anódica para Cd, Cu, Pb y Zn. Para estimar la exactitud en la determinación de los metales mencionados, se analizó Cu, Pb y Zn en el material de referencia certificado de sedimentos marinos MESS-2 (*National Research Council* - Canadá) (Tabla 1) el cual permitió demostrar que no hay diferencias estadística significativa entre valor experimental y el valor dado por el material de referencia para Cu ( $p = 0,35$ ), Pb ( $p = 0,34$ ) y Zn ( $p = 0,12$ ). La cuantificación de Cd en el material de referencia certificado (MESS-2) no fue posible realizarlo mediante polarografía por estar bajo el límite de cuantificación. Sobre esto último, a modo de asegurar la exactitud en la determinación de Cd, un estudio de recuperación analítica sobre una muestra de sedimento de la Laguna Lo Galindo permite también asegurar la buena exactitud en la determinación de Cd en sedimentos (para Cd, recuperación analítica entre 96-98%). Para garantizar la exactitud de las determinaciones en la extracción secuencial se compararon los resultados de la suma de las fraccio-

**Tabla 1.** Límites de detección, cuantificación y contenidos de Cd, Cu, Pb y Zn en material de referencia certificado de sedimento marino MESS-2 obtenidos por voltametría de redisolución anódica

Metal	Límite de	Límite de	Exactitud	
	Detección (µg g <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup>	Cuantificación (µg g <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup>	Experimental (µg g <sup>-1</sup> ) <sup>c</sup>	Certificado (µg g <sup>-1</sup> )
Cd	1,24	4,14	< 4,14	0,24 ± 0,01
Cu	0,50	1,68	38,1 ± 1,2	39,3 ± 0,2
Pb	0,70	2,36	21,2 ± 0,2	21,9 ± 1,2
Zn	2,61	8,73	154,6 ± 15,1	172 ± 16

<sup>a</sup> Cálculo basado en  $3*\sigma_{\text{blanco}}/\text{pendiente}$ , N=14. <sup>b</sup> Cálculo basado en  $10*\sigma_{\text{blanco}}/\text{pendiente}$ , N=14. <sup>c</sup> Promedio y desviación estándar de tres determinaciones independientes.

nes con las concentraciones totales (balance de masa), obteniendo mayores diferencias estadística significativa en la determinación de Zn (para E1,  $p=0,0010$ ; para E2,  $p=0,071$ ; para E3,  $p=0,0034$  y para E4,  $p=0,000065$ ). Esto último está en concordancia con un trabajo realizado anteriormente<sup>16</sup> sobre determinación de metales en sedimentos en que el Zn presentó el mayor error en exactitud. Para los otros metales (Cd, Cu y Pb) el grado de concordancias del contenido total y fraccional ha sido considerado como satisfactorio.

### Niveles de contaminación en el sedimento

A partir de los valores de concentración de las fracciones de metales obtenidos del fraccionamiento se obtuvo el porcentaje de labilidad<sup>17</sup> (indicador que entrega información de la disponibilidad de los metales) que corresponde a la cantidad total movilizable con respecto al pseudo total (fracción residual), considerando el total movilizable como  $F1 + F2 + F3 + F4$ .

Con el objeto de evaluar el impacto que presenta el sistema lacustre por la concentración de metales, se determinó los índices de geoacumulación y de contaminación urbano industrial. La cuantificación del índice de geoacumulación definido por Müller<sup>18</sup> como:

$$I_{geo} = \log_2 (C_n / 1,5 B_n)$$

donde:  $C_n$  = concentración del metal en este estudio en  $\mu\text{g g}^{-1}$ ;  $B_n$  = valor geoquímico de *background* en  $\mu\text{g g}^{-1}$  tomado de literatura<sup>4</sup> correspondiente a sedimentos aluviales que provienen de la Cordillera de los Andes.<sup>5</sup> Los valores tomados como referencia,<sup>4</sup> correspondientes a la zona de estudio son:  $0,2 \mu\text{g g}^{-1}$  (Cd),  $20 \mu\text{g g}^{-1}$  (Cu),  $10 \mu\text{g g}^{-1}$  (Pb) y  $30 \mu\text{g g}^{-1}$  (Zn).

Por otra parte, Papakostidis *et al.* en estudio<sup>19</sup> de sedimentos estableció el índice de contaminación urbano industrial (UCI) definido como:

$$UCI = [Cu] + [Pb] + [Zn]$$

El Pb, Cu y Zn son considerados indicadores clásicos de la actividad humana porque provienen de fuentes urbanas industriales, como ha estudiado Amat *et al.*<sup>20</sup>

## RESULTADOS Y DISCUSION

### Variables físicas y químicas del sedimento superficial

Los sedimentos corresponden a sedimentos finos bien seleccionados, el 95% del sedimento tamizado fue menor a  $63 \mu\text{m}$  y fue clasificado como fango - arcilla y un 5% correspondió a arena fina.

Las características químicas de los sedimentos para las tres lagunas son presentadas en Tabla 2. El porcentaje promedio de humedad fluctuó entre 74,2 y 80%. Siendo el 80% para Laguna Tres Pascualas (LTP); 74,2% para Laguna Lo Galindo (LLG) y un 75,6% para Laguna Lo Méndez (LLM). Los valores fueron homogéneos con desviaciones estándar menores a 3 y coeficientes de variación de 4%.

Los promedios de pH obtenidos fueron  $7,41 \pm 0,29$ ;  $7,40 \pm 0,17$  y  $7,96 \pm 0,13$  para los sedimentos de la LLG, LLM y LTP respectivamente. Los valores obtenidos de pH son comunes en estas lagunas y son concordantes con un estudio realizado en sedimentos de la Laguna Grande de San Pedro,<sup>21</sup> ubicada aproximadamente a 5 km de la ciudad de Concepción en donde también se obtuvo valores de pH mayores a 7. Esto puede deberse a que todas ellas son altamente productivas con plantas acuáticas flotantes (extracción de importante biomasa de algas flotantes, como una forma de evitar la eutrofización) y algas bentónicas. La mayor parte de ellas están iniciando un periodo de eutrofización.

De acuerdo a estos valores, los metales estudiados se encontrarían retenidos en el sedimento (precipitados) ya que la mayoría de los metales son solubles a pH ácidos.<sup>22</sup>

El porcentaje de materia orgánica total (MOT) en los sedimentos fluctuó entre 4,9 a 8,2%. Lo que muestra la homogeneidad de los sedimentos en relación a la MOT. Esto puede ser atribuido a la homogeneidad y buena distribución de los procesos a lo largo de las lagunas, que incide en la circulación, redistribución y dinámica de los sedimentos. El sector donde están ubicadas las lagunas es un sector de relleno aluvial de arenas a una altura del nivel medio del mar de sólo 3 m. Los valores obtenidos de materia orgánica se explicarían porque las lagunas están en proceso de eutrofización con alta productividad de plantas acuáticas flotantes y algas en sectores de fondo (lotos). Los sedimentos de la LTP presentaron los mayores valores del contenido de MOT y la LLM los menores valores.

**Tabla 2.** Características físico-químico y contenidos de Cd, Cu, Pb y Zn en sedimentos de las lagunas urbanas en las zonas de estudio. (LPT: Laguna Tres Pascualas; LLG: Laguna Lo Galindo y LLM: Laguna Lo Méndez)

Estación de muestreo	Profundidad (m)	pH	Humedad (%)	MOT <sup>1</sup> (%)	Cd ( $\mu\text{g g}^{-1} \pm \sigma$ ) <sup>2</sup>	Cu ( $\mu\text{g g}^{-1} \pm \sigma$ ) <sup>2</sup>	Pb ( $\mu\text{g g}^{-1} \pm \sigma$ ) <sup>2</sup>	Zn ( $\mu\text{g g}^{-1} \pm \sigma$ ) <sup>2</sup>
E1-LTP	2,7	8,11	73,4	8,01	$0,46 \pm 0,03$	$253,5 \pm 6,1$	$202,8 \pm 5,1$	$352,6 \pm 1,3$
E2-LTP	8,0	8,01	84,7	8,20	$0,48 \pm 0,11$	$262,5 \pm 31,6$	$143,0 \pm 2,2$	$294,0 \pm 1,2$
E3-LTP	8,0	7,94	81,0	6,99	$0,53 \pm 0,02$	$322,6 \pm 2,2$	$181,9 \pm 1,3$	$596,3 \pm 2,1$
E4-LTP	2,5	7,76	80,9	6,30	$0,31 \pm 0,01$	$155,8 \pm 22,2$	$105,2 \pm 8,0$	$291,7 \pm 3,1$
E1-LLG	3,0	7,82	74,4	6,51	$0,20 \pm 0,01$	$214,5 \pm 9,0$	$152,8 \pm 2,1$	$251,4 \pm 6,1$
E2-LLG	3,5	7,55	73,4	7,48	$0,20 \pm 0,06$	$175,7 \pm 9,2$	$98,17 \pm 6,2$	$368,2 \pm 6,4$
E3-LLG	2,0	7,20	77,9	7,68	$0,20 \pm 0,01$	$165,4 \pm 8,3$	$138,1 \pm 3,1$	$290,0 \pm 4,2$
E4-LLG	2,7	7,08	76,6	7,80	$0,21 \pm 0,03$	$274,3 \pm 9,0$	$105,2 \pm 4,3$	$249,4 \pm 4,1$
E1-LLM	3,5	7,35	73,9	5,08	$0,25 \pm 0,01$	$175,5 \pm 1,0$	$110,6 \pm 3,3$	$145,3 \pm 3,7$
E2-LLM	3,0	7,14	73,6	5,34	$0,23 \pm 0,04$	$173,3 \pm 11,6$	$78,8 \pm 2,5$	$146,5 \pm 3,4$
E3-LLM	6,0	7,60	74,8	4,91	$0,20 \pm 0,02$	$139,1 \pm 7,4$	$63,4 \pm 2,2$	$97,6 \pm 2,2$
E4-LLM	6,0	7,49	74,4	5,62	$0,19 \pm 0,01$	$147,2 \pm 8,7$	$64,8 \pm 3,8$	$149,6 \pm 3,3$

<sup>1</sup> Materia orgánica total. <sup>2</sup> Contenido promedio y desviación estándar ( $\sigma$ ) calculado para tres muestras independientes.

### Contenido de metales pesados y enriquecimiento

En Tabla 2 se muestra la distribución de los metales para las tres lagunas. El Zn muestra los contenidos totales más altos comparados con Cd, Cu y Pb en las tres lagunas estudiadas. Se observa que el contenido de los metales estudiados, son mayores en LTP y el menor contenido se encuentra en LLM, esto es consistente con el mayor porcentaje de materia orgánica que presenta la LTP. Lo que sugiere la formación de complejos órgano metálico. El ranking de abundancia de los metales en estudio para LLG y LTP fue  $Zn > Cu > Pb > Cd$ ; en cambio en LLM fue  $Cu > Zn > Pb > Cd$ , condición claramente alterada para los sistemas sedimentarios, con un fuerte enriquecimiento de Cu.

Un criterio muy usado para establecer la contaminación por metales pesados de un sedimento es la comparación de los valores en los sedimentos estudiados con los valores normales (*background*) en sedimentos no contaminados de la zona.<sup>23</sup> Se observa que los valores medios obtenidos (Tabla 2) en este estudio para Cd, Cu, Pb y Zn de los sedimentos de las lagunas urbanas superan a los valores *background*, cuyos valores son:<sup>4</sup>  $0,2 \mu\text{g g}^{-1}$  para Cd,  $20 \mu\text{g g}^{-1}$  para Cu,  $10 \mu\text{g g}^{-1}$  para Pb y  $30 \mu\text{g g}^{-1}$  para Zn.

Se compararon los promedios de contenidos de Cd, Cu, Pb y Zn totales de los sedimentos obtenidos en este estudio con sedimentos de lagos andinos chilenos como valores de referencia<sup>24</sup> y usados como referentes en el contenido de metales debido a que la formación de la mayoría de los cuerpos lagunares de esta región están formados por sedimentos andinos. Los lagos considerados como referentes andinos del contenido de metales están distribuidos a lo largo de Chile ( $20^\circ$  Lat. S;  $36^\circ$  Lat. S y  $44^\circ$  Lat. S) y son Chungará, Laja y Castor.

Se encontró que el promedio de contenidos de Cd en los sedimentos de las tres lagunas estudiadas es aproximadamente 50% mayor que los informados para los tres lagos mencionados y el promedio de contenido de Cu fue 7 veces más alto que los informados en los tres lagos. El promedio de contenido de Pb fue 19 veces mayor que los informados en los tres lagos y el promedio de contenido de Zn fue mayor en 7 veces comparado con los lagos Chungará y Laja y menor en aproximadamente 70% comparado con lago Castor.

Boyer<sup>25</sup> da unos valores tentativos según los cuales para contenidos en sedimentos de  $Cu > 50 \mu\text{g g}^{-1}$ , de  $Pb > 60 \mu\text{g g}^{-1}$  y de  $Zn > 200 \mu\text{g g}^{-1}$ , son indicativos de altos niveles de contaminación. Además Sadiq<sup>26</sup> considera que los contenidos de cadmio en sedimentos superficiales no contaminados no supera el valor de  $1 \mu\text{g g}^{-1}$ . Al comparar estos valores con los contenidos de metales en sedimentos de las lagunas en estudio se encontró que Pb cuyos promedios de contenidos obtenidos son LLG: 123,6; LLM: 79,4; LTP: 158,2  $\mu\text{g g}^{-1}$ , y Cu con promedios de contenidos obtenidos igual a LLG: 207,6; LLM: 158,8; LTP: 249,6  $\mu\text{g g}^{-1}$  superan estos valores para las tres lagunas, indicando que en ellas los sedimentos estarían contaminados con Cu y Pb. En cambio para Zn se obtuvo sedimentos contaminados en LLG con un promedio de 289,8  $\mu\text{g g}^{-1}$  y LTP con un promedio de 383,6  $\mu\text{g g}^{-1}$ , para LLM el contenido obtenido es 134,7  $\mu\text{g g}^{-1}$  lo que indicaría que en esta laguna no hay contaminación con respecto a Zn. No se observó modificaciones con respecto al Cd, en ninguna de las lagunas, y sus promedios de contenidos fluctuaron entre 0,19 a 0,53  $\mu\text{g g}^{-1}$ .

### Fraccionamiento y disponibilidad

De los resultados de fraccionamiento de sedimentos de LLG se deduce que cada elemento muestra un patrón de distribución particular (Figura 2) entre las fracciones no detríticas estudiadas.

El patrón de distribución del Cu es:  $F1 < F2 < F5 < F4 \ll F3$  para las estaciones E1, E3 y E4 en los sedimentos de la LLG. El Cu ligado a los óxidos e hidróxidos de Fe y Mn (F3) es la fracción más

abundante, con valores aproximadamente de 70% del contenido total, como se muestra en Figura 1. Esta fase acumula metales en el sistema acuoso por adsorción y co-precipitación.<sup>27</sup> La segunda fracción de Cu en abundancia es la que está unida a materia orgánica (F4) que presenta valores relativamente bajos, con valores aproximados entre 11-16% del total, lo que concuerda con otros estudios<sup>27</sup> donde se obtuvo un valor de 14,4% de Cu asociado a materia orgánica en sedimentos de la región de Vilanova del Cami, España. Esto puede ser atribuido a la tendencia del Cu a formar iones complejos con la materia orgánica. La estación E2 presenta el siguiente patrón de distribución:  $F1 < F2 < F5 \ll F4 = F3$  donde las fracciones principales con porcentajes similares son la de óxidos e hidróxidos de Fe y Mn (F3) y la de materia orgánica (F4).

El Pb presenta una distribución entre las fracciones similar a la del Cu para las estaciones E1, E3 y E4 en los sedimentos de la

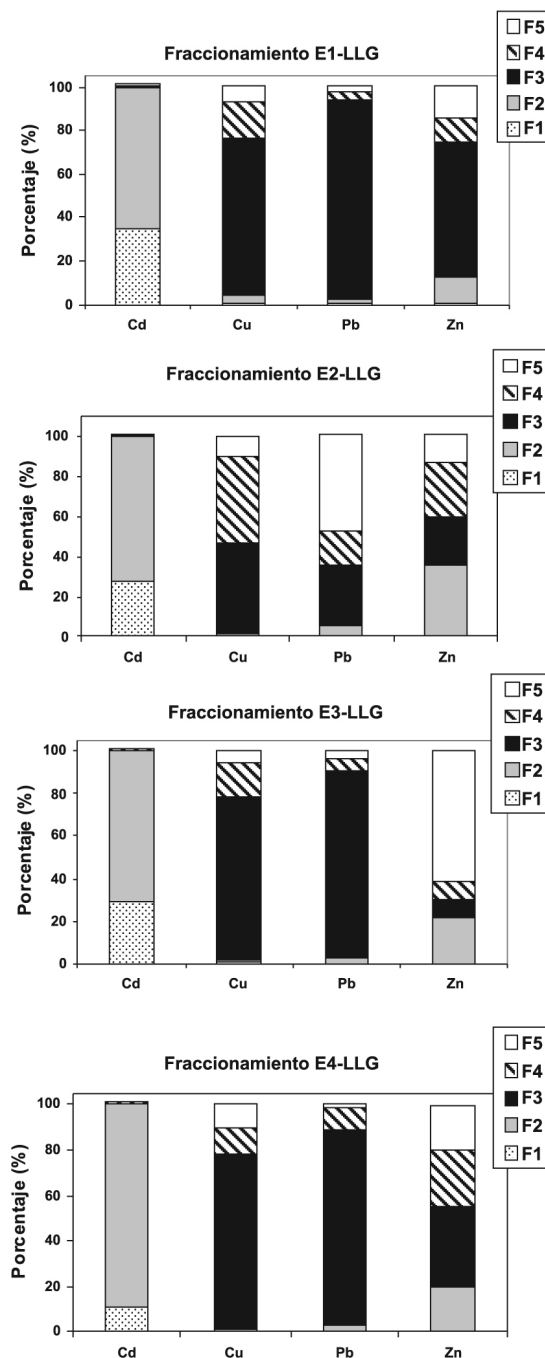


Figura 1. Análisis secuencial de Cd, Cu, Pb y Zn para sedimentos de laguna Lo Galindo



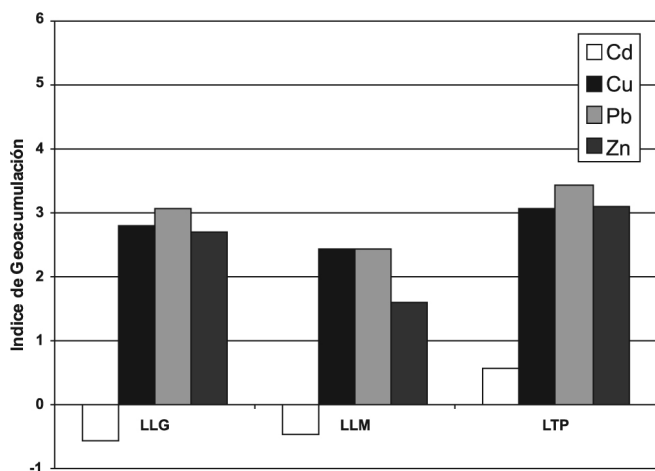


Figura 2. Índice de geoacumulación para Cd, Cu, Pb y Zn de sedimentos de las lagunas Lo Galindo, Lo Méndez y Tres Pascualas

LLG. La mayor parte del Pb en el material no detrítico, se encuentra ligado a los óxidos e hidróxidos de Fe y Mn (F3), con valores entre 90-80% del total. Este hecho probablemente se debe a que el Pb se asocia bajo condiciones anaeróbicas cuando el pH es aproximado a 7 y puede formar complejos con ligandos orgánicos, óxidos y arcillas.<sup>28</sup> También este metal precipita como hidrato de hierro. La fracción de menor porcentaje es la de metal asociado a intercambiables (F1). La estación E2 presenta el siguiente patrón de distribución:  $F1 < F2 \ll F4 < F3 < F5$  donde la fracción más abundante es la residual (F5) con un 47,3% lo que evidencia que el principal origen de Pb es litógeno. Los contenidos de Pb unidos a intercambiables (F1) y carbonatos (F2) son insignificantes. Otros estudios<sup>28-30</sup> también han encontrado el Pb principalmente en las fases residual y de óxidos.

Las estaciones E1, E3 y E4 presentan menor contenido de Pb en la fase residual con valor aproximado al 3% del contenido total, lo que podría evidenciar contaminación antrópica.

El Cd tiene distribución fundamentalmente asociada a la fracción intercambiable (F1) y carbonato (F2) (Figura 1). Esto concuerda con lo reportado por Arribas *et al.*<sup>31</sup> en estudios de sedimentos para valores de  $pH > 8$  el Cd se encuentra principalmente asociado a las fracciones de materia orgánica, óxidos y residual, en cambio en sedimentos con  $pH < 8$  el Cd está principalmente en forma de iones intercambiables y carbonatos.

Estas fracciones desde el punto de vista ambiental son las más inestables a los cambios físico químico del sedimento debido a que el metal está más débilmente ligado a las partículas del sedimento, por tanto tienen una alta movilidad del Cd hacia la columna de agua, esto es debido a que las lagunas son someras con un 80% de profundidades menores a 10 m y las mayores profundidades alcanzan 15 m. Por lo que la turbulencia provocada por vientos de temporal puede llegar a re-suspender el material fino sedimentado no consolidado.

En el caso del Zn, a diferencia de los otros metales estudiados, se aprecia que cada estación tiene un patrón de distribución distinto, de tal forma que el metal se distribuye entre las distintas fracciones de forma particular. Los patrones de distribución para las distintas estaciones de la LLG con respecto al Zn son: E1:  $F1 < F2 = F4 < F5 \ll F3$ ; E2:  $F1 < F5 < F3 < F4 < F2$ ; E3:  $F1 < F3 = F4 < F2 \ll F5$ ; E4:  $F1 < F2 = F5 < F4 < F3$ .

Los resultados obtenidos para cada fracción con respecto al Zn se representan en Figura 1, se puede apreciar que la distribución de Zn es bastante heterogénea; sólo en la estación E3 se encuentra mayoritariamente unido a la fase residual (F5), esta preferencia del Zn por la fase residual concuerda con lo reportado.<sup>32,33</sup> En cambio

en las estaciones E1 y E4 el Zn se encuentra mayoritariamente como óxido. En la estación E2, se observa que el Zn se distribuye en porcentajes similares entre las fracciones de carbonato, materia orgánica y óxido. Se aprecia también que el porcentaje de este metal en la fracción carbonato es mayor que para los otros metales estudiados, éste aumento considerable de presencia de Zn puede ser influenciada por contaminación de origen antrópico.

Las estaciones E2 y E4 presentan los mayores porcentajes de materia orgánica con valores aproximados de 30 y 20% respectivamente. Ahumada *et al.*<sup>33</sup> en estudio de especiación de Zn en sedimentos del fiordo Aysén encontraron contenidos apreciables en la fracción de materia orgánica atribuibles a la formación de complejos órgano metálico.

Según resultados obtenidos el incremento de las formas móviles indicaría presencia de contaminación ya que el Zn muestra ligera biodisponibilidad en ambientes bajo pequeñas variaciones del pH.<sup>34</sup>

Algunos investigadores<sup>34,35</sup> han demostrado que la fracción de materia orgánica es muy importante en la distribución y dispersión de metales en el medio ambiente, en el caso de los sedimentos de Laguna Lo Galindo los metales Cu y Zn mostraron mayor afinidad de asociación a materia orgánica, el Pb presentó menores valores en todas las estaciones. Este bajo grado de asociación de Pb a la materia orgánica podría ser causado por la formación lenta de los complejos orgánicos.<sup>36</sup> En todas las estaciones de la Laguna lo Galindo se tiene que el Cd muestra mayor afinidad por las fracciones lábiles (intercambiables y carbonatos) que corresponden a las fracciones de riesgo ambiental, cabe señalar que los contenidos de Cd encontrados son bajos.

Para Cu y Pb se observa mayor afinidad por la fracción de óxido e hidróxidos (F3) en las estaciones E1, E3 y E4; en cambio la estación E2 para estos dos metales no presenta este comportamiento. En cuanto al Zn, se observa comportamiento distinto en cada estación.

Los promedios de porcentajes de labilidad para Cd, Cu, Pb y Zn en las muestras de sedimento de la Laguna Lo Galindo, indican que el Cu es el elemento más móvil con un valor promedio de 91,3% y el más reducido es el Cd con un valor promedio de 60,8%.

### Índice de geoacumulación y contaminación

Se aplicó el índice de geoacumulación (Igeo) como una forma ampliamente utilizada de evaluación del grado de contaminación por metales pesados en ambientes impactados.<sup>37</sup> Este índice toma valores entre 0 (no contaminado) a 6 (extremadamente contaminado).<sup>18</sup> Basados en la clasificación de los índices de geoacumulación los sedimentos de las lagunas en estudio se consideran como no contaminadas a moderadamente contaminadas con respecto al Cd; altamente contaminadas con respecto a Cu y Pb y moderadamente contaminada a altamente contaminada con Zn. Los valores promedios de índice de geoacumulación para Cd, Cu, Pb y Zn de los sedimentos de las tres lagunas estudiadas se muestran en Figura 2. Los resultados obtenidos para el Igeo indican que los sedimentos de las tres lagunas en estudio presentan un nivel de contaminación importante para Cu, Pb y Zn. El ranking del promedio de Igeo obtenidos para cada metal es: laguna Lo Méndez < laguna Lo Galindo < laguna Tres Pascualas para Cu, Pb y Zn.

El promedio del índice de contaminación urbano industrial por metales de las lagunas urbanas obtenidos fue de 620,79; 327,9; 790,4 y 60  $\mu\text{g g}^{-1}$  para LLG, LLM, LTP y el valor referencia del lugar (línea base), respectivamente. En comparación con al análisis de índices de geoacumulación previamente discutido, los valores de contaminación urbano industrial corrobora nuevamente que el ranking de contaminación urbano industrial es: Laguna las Tres Pascualas > Laguna Lo Galindo > Laguna Lo Méndez.

## CONCLUSIONES

De acuerdo a resultados obtenidos en relación con el contenido de metales traza en lagunas urbanas con contaminación difusa se concluye que el contenido de los metales Cd, Cu, Pb y Zn en las lagunas estudiadas muestran valores que indicarían que comparados a otras matrices como referentes regionales, habría un enriquecimiento no natural. Los índices de geoacumulación obtenidos indican que el lugar de estudio muestra que el enriquecimiento correspondería a contaminación de Cu, Pb y Zn en las lagunas y el índice de contaminación urbana industrial muestra diferencias espaciales e indican que los cuerpos de agua ubicado cerca de la autopista mostrarían valores de contaminación. Con respecto al estado químico en que se encuentran adsorbidos los metales analizados en general se observó que Cu, Pb y Zn se encuentran asociados en su mayor parte a las fracciones reducibles de los sedimentos (óxidos de Fe y Mn y residuales) a diferencia de Cd que se encuentra asociado a las fracciones lábiles. En cambio los contenidos de Cu, Pb y Zn en los sedimentos asociados a las fracciones lábiles son bajos. Esto reafirma la conclusión que gran parte de los metales Cu, Pb y Zn en laguna Lo Galindo es de origen litogénico (se encuentra principalmente en la fase residual).

La información obtenida en este estudio puede ser considerada como modelo de lagunas urbana con contaminación difusa estableciendo niveles de referencia de metales en sedimento.

## MATERIAL SUPLEMENTARIO

Disponible en <http://quimicanova.s bq.org.br>, en forma de archivo PDF, con acceso libre.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el apoyo de la Facultad de Ciencias de la Universidad Católica de la Santísima Concepción a través del proyecto MECESUP N° 9901 y agradecen a los evaluadores por su dedicación y rigurosidad de sus comentarios lo que permitió mejorar el manuscrito.

## REFERENCIAS

- De Gregori, H.; Pinochet, C.; Arancibia, J.; Vidal, B.; *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* **1996**, *57*, 163.
- González, F.; Silva, M.; Schalscha, E.; Alay, F.; *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* **1998**, *60*, 112.
- García, J.; Acuña, J.; Vargas, J.; *Rev. Biol. Trop.* **2004**, *52*, 51.
- Ahumada, R.; Vargas, J.; *Env. Monitoring and Assessment* **2005**, *100*, 11.
- Ilabaca, P.; *Biología Pesquera* **1989**, *18*, 29.
- Rosental, R.; Eagle, G.; Orren, M.; *Estuarine Coastal Shelf Science* **1986**, *22*, 303.
- Usero, J.; Morillo, J.; Ghacia, F.; *Tecnología del Agua* **1997**, *166*, 44.
- Davidson, C.; Thomas, R.; McVey, S.; Perala, R.; Littlejohn, D.; Ure, A.; *Anal. Chim. Acta* **1994**, *291*, 277.
- Förstner, U.; *Int. J. Environ. Anal. Chem.* **1993**, *51*, 5.
- Prusty, B.; Sahu, K.; Godgul, G.; *Chem. Geol.* **1994**, *112*, 275.
- Tessier, A.; Campbell, P.; Brisson, M.; *Anal. Chem.* **1979**, *51*, 844.
- Wentworth, C. K.; *J. Geology* **1922**, *30*, 377.
- Walkley, A.; Black, I.; *Soil Sci.* **1946**, *63*, 251.
- Jackson, M.; *Soil Chemical Analysis*, 1<sup>st</sup> ed., Prentice Hall Pub. Co.: New York, 1958.
- Tessier, A.; Campbell, P. G. C. En *Partitioning of Trace Metals in Sediments*; Kramer, J.; Allen, H. E., eds.; Lewis Publishers: USA, 1988.
- González, E.; Ahumada, R.; Medina, V.; Neira, J.; González, U.; *Quim. Nova* **2004**, *27*, 873.
- Sutherland, R.; Tack, F.; *Sci. Total Environ.* **2000**, *256*, 103.
- Müller, G.; *Geol. J.* **1969**, *2*, 109.
- Papakostides, G.; Zariropoulos, D.; Hopkins, T.; *Mar. Pollut. Bull.* **1975**, *6*, 136.
- Amat, P.; Pierra, A.; Casals, I.; Vázquez, D.; *J. Mexican Chemical Society* **2002**, *46*, 357.
- Cruces, F.; Urrutia, R.; Aranedo, A.; Torres, L.; Cisternas, M.; Vyverman, W.; *Revista Chilena de Historia Natural* **2001**, *74*, 407.
- Klein, L.; Lang, M.; Nash, N.; Kirschner, S.; *J. Water Pollution Control Federation* **1974**, *46*, 2653.
- Cabrera, F.; Cordon, R.; Arambarri, P.; *Limnética* **1987**, *3*, 281.
- Urrutia, R.; Yevenes, M.; Barra, R.; *Bol. Soc. Chil. Quím.* **2002**, *47*, 457.
- Boyer, H. A.; *Trace Elements in the Water, Sediments and Fish of Upper Mississippi River. Twin Cities Metropolitan Area*; Wiener, J. G.; Anderson, R. V.; McConville, D. R., eds.; Butterworth Publishers: Boston, 1984.
- Sadiq, M.; *Toxic Metals in Marine Environments*, Marcel Dekker Inc.: New York, 1992.
- Leoni, L.; Sartori, F.; *Environmental Geology* **1997**, *32*, 83.
- Kabata-Pendias, A.; Pendias, H.; *Trace Elements in Soils and Plants*, 3<sup>rd</sup> ed., CRC Press: Florida, 2000.
- Mc Kenzie, R.; *Geochim. Cosmochim. Acta* **1979**, *43*, 1855.
- Sheppard, M.; Thibault, D.; *Soil Sci. Soc. Am. J.* **1992**, *56*, 415.
- Arribas, A.; Cunnigmmam, C.; Tosdal, R.; *Economic Geology and the Bulletin of the Society* **1995**, *90*, 795.
- Tessier, A.; Rapin, F.; Carignan, R.; *Geochim. Cosmochim. Acta* **1985**, *49*, 183.
- Ahumada, R.; González, E.; Neira, J.; *Investigaciones Marinas* **2004**, *32*, 3.
- Singh, A.; Hasnain, S.; Banerjee, D.; *Environmental Geology* **1999**, *39*, 90.
- Salomons, W.; Förstner, U.; *Metals in the Hydrocycle*, Springer-Verlag: Berlin, Heidelberg, New York, 1984.
- Martincic, D.; Kwokal, K.; Branica, M.; *Sci. Total Environ.* **1996**, *95*, 217.
- Luiz-Silva, W.; Matos, R.; Kristosch, G.; *Quim. Nova* **2002**, *25*, 753.