

COMPOSICIÓN GEOQUÍMICA DE METALES PESADOS EN LOS SEDIMENTOS DEL RÍO ALMENDARES

*D. De La Rosa, S. Olivares, L. Lima, R. Gil, R. Avila, J. Borroto, JL. Santana
Laboratorio de Análisis Ambiental. Instituto Superior de Tecnologías y Ciencias
Aplicadas.
Ave. Salvador Allende esq. Luaces. Quinta de Los Molinos. Plaza, Habana Cuba.
Email: dlarosa@ctn.isctn.edu.cu
Tel: 878 28 11*

RESUMEN

En el presente trabajo se determinan la composición geoquímica de metales en los sedimentos del río Almendares, Ciudad de La Habana, Cuba. Para la determinación de los metales (Pb, Zn, Cr, Cu, Cd y Co) se utilizó el procedimiento de tres pasos de extracción secuencial de MS&T (antigua BCR), además se determinaron los niveles de metales en la fase residual, utilizando para ello la técnica de Espectrometría de Adsorción Atómica (con llama).

Los resultados obtenidos muestran un alto contenido de metales pesados en los sedimentos y un alto grado de antropogenización de los mismos. Los niveles de metales pesados se encuentran en correspondencia con los altos contenidos de materia orgánica presente en la cuenca.

Se evaluaron además elementos macrocomponentes del sedimento estudiado, evidenciándose que existe correspondencia con el tipo de roca que predomina en la zona de estudio.

Palabras Claves: geocomposición, extracción secuencial, metales pesados

INTRODUCCIÓN

Los tenores de metales pesados en los sistemas acuáticos se pueden medir en tres componentes importantes disponibles: agua, sedimento y en la biota, aunque para tener conocimiento más general de las relaciones entre los componentes del sistema se impone un monitoreo de todos los elementos presentes. Debido al papel tan importante que tienen los sedimentos como depósitos de los metales pesados en el medio acuático, así como, que los sedimentos son la fuentes de habitat y alimentación de muchos organismos inferiores de la cadena trófica de hace muy importante el análisis de este componente.

Una de las ventajas que tiene la determinación de la concentración de los metales en los sedimentos, es que los niveles en que se encuentran los mismos son altos, lo que hace más fácil su medición y mucho menos susceptible a la contaminación accidental. Así mismo, los sedimentos ofrecen un grado de integración de los eventos de contaminación en el tiempo, además, en los sedimentos es posible establecer relaciones entre las concentraciones de metales totales y las fuentes de contaminación (Luoma, 1989).

La forma química de los metales pesados en los sedimentos depende de una variedad de mecanismos y procesos, tales como, la quimiosorción, la precipitación, la adsorción, y/o los procesos de intercambio iónico que ocurren en el medio (Boughriet, 1992), pero además se encuentran presentes los mecanismos de bioacumulación y biomagnificación en la biota. Mediante cualquiera de estos mecanismos los metales pasan a los sedimentos estableciéndose un equilibrio entre los diferentes componentes.

El conocimiento de la concentración total de los metales no es suficiente para evaluar la presencia de éstos en el medio acuático, es importante conocer la especie de metal presente para entender los diferentes procesos que ocurren, así como la interacción de éstos con los organismos, el transporte del metal hacia el sedimento y la infiltración del metal hacia las aguas subterráneas (Coston, 1995). Esto conlleva a

tener un mejor conocimiento de las formas en que se encuentran los metales pesados en cada una de las fases del sedimento.

Con el uso de los procedimientos de extracción secuencial pudiéramos obtener información sobre la distribución potencial de los metales en las diferentes fases geoquímicas de los sedimentos.

La toxicidad de los metales y su disponibilidad dependen de su forma química y, por lo tanto, la habilidad para determinar el tipo de asociación con diferentes fases en los sedimentos tiene una gran importancia en la investigación científica, ya que según la fase geoquímica en que se encuentren los metales en los sedimentos, éstos pueden ser más o menos biodisponibles.

Es por ello que el objetivo de este trabajo es determinar los niveles de metales pesados en cada una de las fases geológicas en los sedimentos del río Almendares.

MATERIALES Y METODOS

Área de estudio

Las muestras fueron tomadas en 15 estaciones de muestreo establecidas por Olivares (2003) durante un estudio de contaminantes metálicos en la cuenca Almendares - Vento. En la figura 1 se muestran las estaciones muestreadas a lo largo del río Almendares.

Preparación de las muestras

En el laboratorio las muestras de sedimento, se trasvasaron a cápsulas de porcelana de 3 L de capacidad. El secado de las mismas se realizó en condiciones de evaporación espontánea a temperatura ambiente, este proceso necesitó sesiones de secado durante varios días. Después de secadas las muestras se procedió a la homogeneización de los sedimentos y separación por diferentes tamaños de partículas con ayuda de tamices plásticos (C. E. TYLER) y con la ayuda de una zaranda de movimiento horizontal (MLW, modelo THYS 2). Para el análisis de los metales en los sedimentos se utilizó la fracción de partículas menor de 63 μm , la cual se conservó hasta realizar la medición en frascos de polietileno de 50 g de capacidad.

Condiciones instrumentales

Las muestra se midieron usando el Espectrofotómetro de Absorción Atómica (EAA) KONIK 210VGP con llama aire/acetileno y corrector de fondo con lámpara de deuterio. En la tabla 1 se muestran las condiciones instrumentales en que se realizaron los análisis de los elementos.

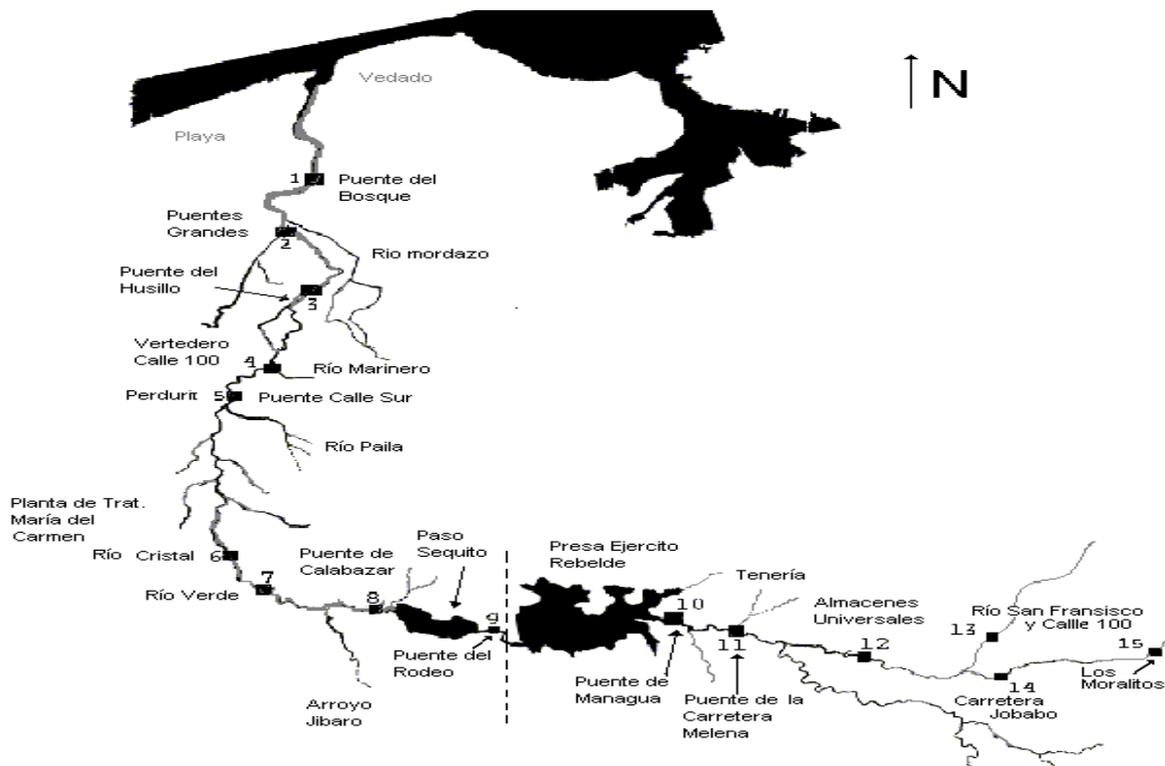


Figura 1. Ubicación geográfica de las estaciones a lo largo de la cuenca

Tabla 1. Condiciones instrumentales experimentales del equipo de EAA

Parámetro	Co	Cd	Cr	Pb	Cu	Zn
Corriente (mA)	3.0	1.5	1.4	2.8	1.1	2.0
Paso de banda espectral (nm)	0.2	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
Corrector de fondo	Si	Si	No	Si	Si	Si
Longitud de onda (nm)	240.7	228.9	357.9	283.3	324.8	213.9
Tipo de llama	Aire/acetileno					

Color predominante en la llama	Azul	Azul	Amarillo	Azul	Azul	Azul
Tiempo de integración (s)	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
Altura del quemador (mm)	6	6	12	6	6	6
Flujo de acetileno (posición del panel de control)	5	5	7.5	5	5	5

RESULTADOS Y DISCUSION

Determinación del contenido de metales pesados en las diferentes fases de extracción en los sedimentos del río Almendares.

Las cantidades de metales en las diferentes fases mineralógicas del sedimento usando el procedimiento de extracción secuencial descrito se muestran en las figuras 2- 7

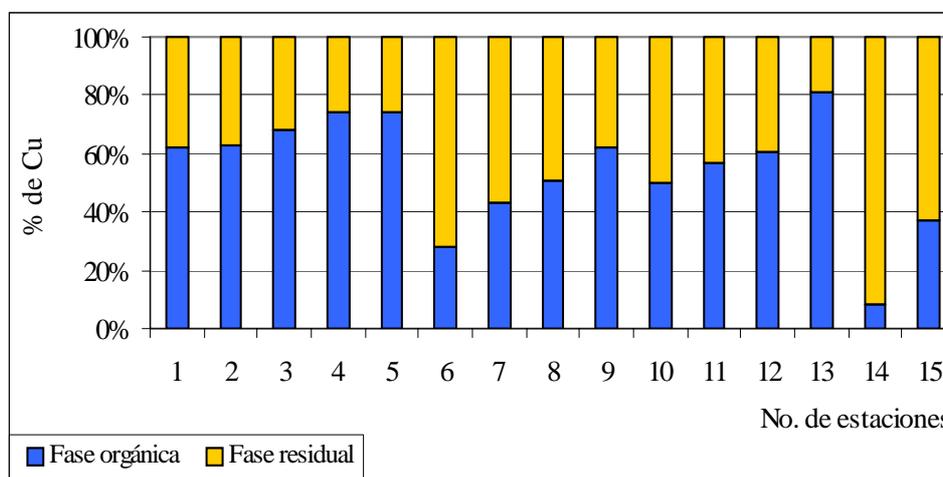


Figura 2. Distribución geoquímica del Cu en los sedimentos

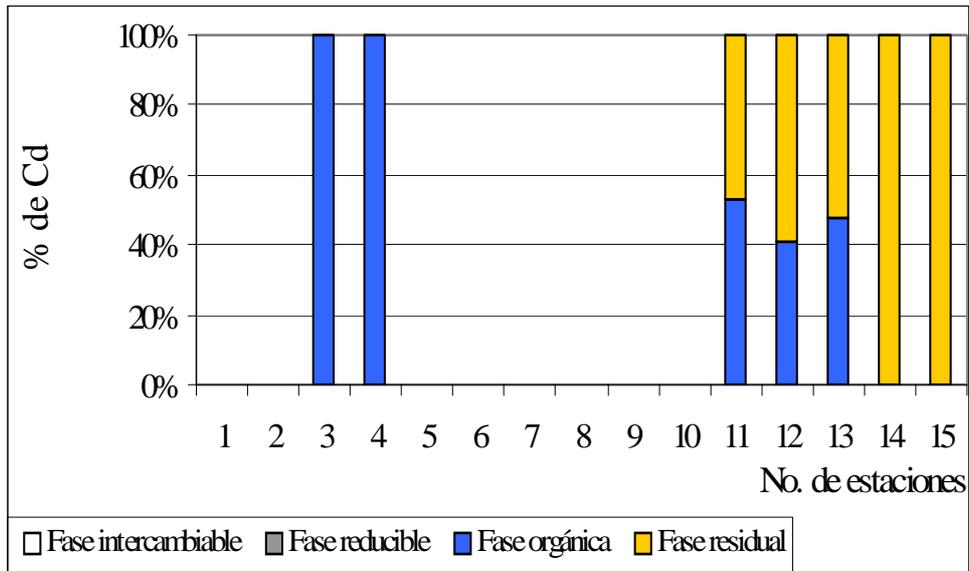


Figura 3. Distribución geoquímica del Cd en los sedimentos

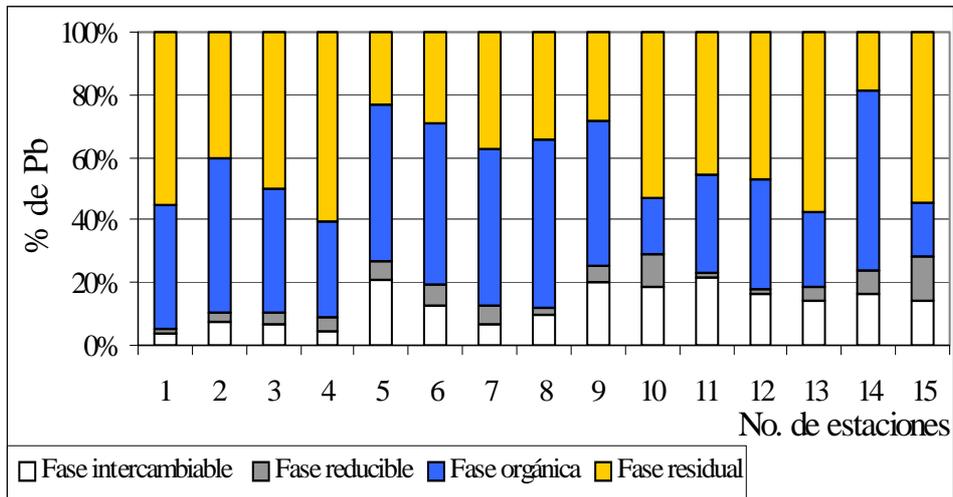


Figura 4. Distribución geoquímica del Pb en los sedimentos

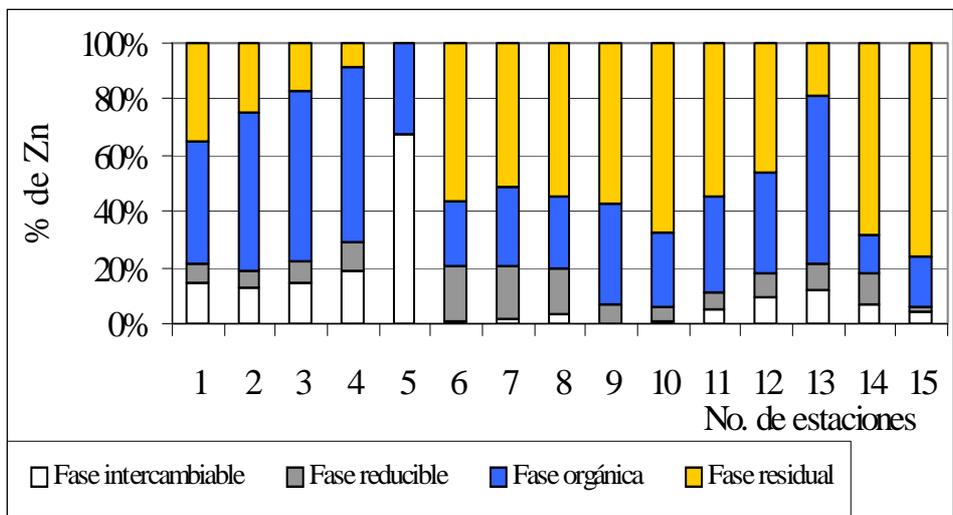


Figura 5. Distribución geoquímica del Zn en los sedimentos

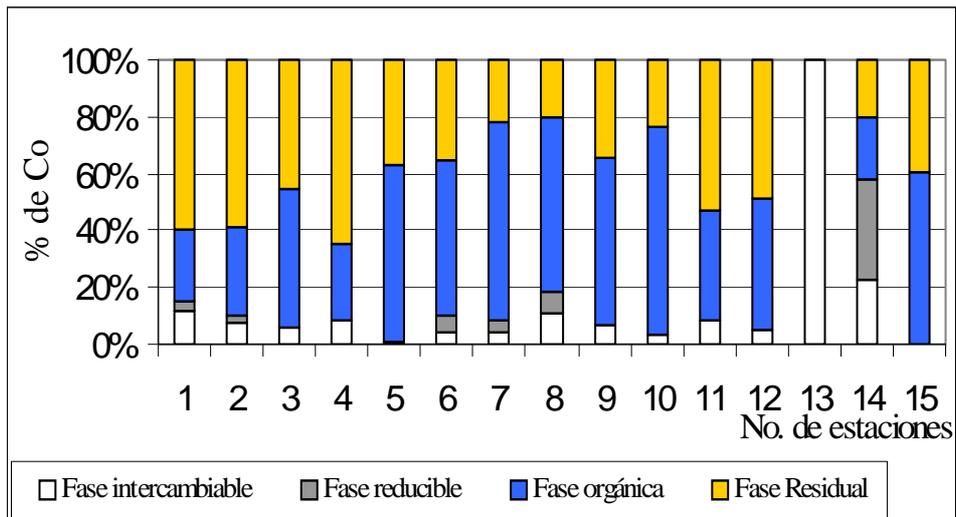


Figura 6. Distribución geoquímica del Co en los sedimentos

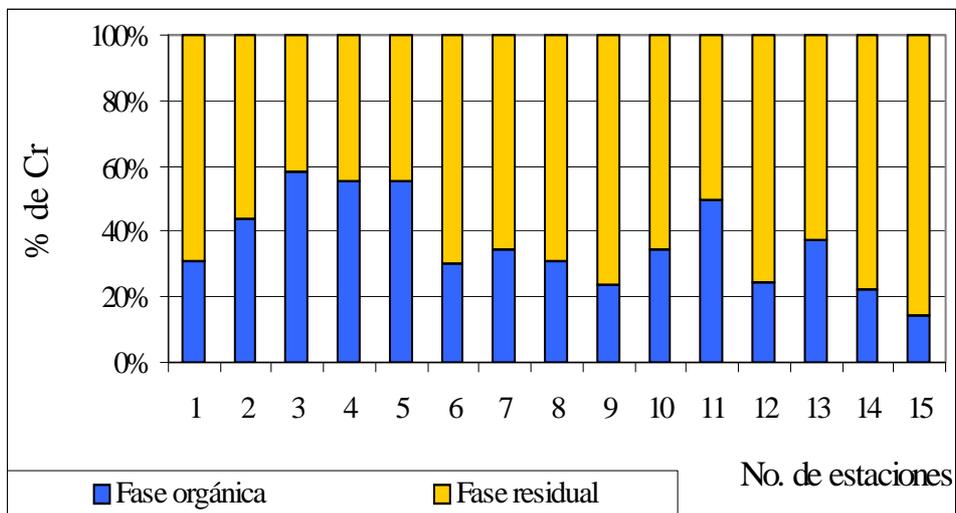


Figura 7. Distribución geoquímica del Cr en los sedimentos

Como se observa para el Cu y el Cr los contenidos principales de metal en el sedimento se encuentran distribuidos en las fases orgánica y residual.

Existen tres posibilidades de interacción del metal con la materia orgánica, la acción de los organismos vivos, la descomposición de plantas y animales y la sorción de sustancias orgánicas de bajo peso molecular en las partículas de arcilla y en los óxidos metálicos. Los microorganismos como bacteria y hongos son marcadamente bioacumuladores de metales, también lo son las plantas superficiales acuáticas y el bento (Stoepler, 1992).

Es conocido que tanto el Cu como el Cr son esenciales para la vida y por lo tanto es lo lógico que estos metales formen parte de la materia orgánica proveniente de la descomposición de plantas y animales en el río.

En el río Almendares existe una notable eutrofización de las aguas debido a la descarga de los residuales domésticos sin tratamiento previo (Borroto, 2000), es lógico encontrar un alto contenido de materia orgánica en los sedimentos y por lo tanto un alto contenido de Cu y Cr en la fracción oxidable de los mismos.

Sin embargo, cuando correlacionamos el contenido de materia orgánica en los sedimentos con el contenido de Cr y Cu en los mismos, se encuentran correlaciones no significativas ($P > 0.05$) para estas variables.

Es necesario recordar aquí, que se define por materia orgánica de un suelo o sedimento, la fracción orgánica que incluye residuos de plantas, animales o microorganismo en todas las etapas de descomposición (Bartels, 1996). La no existencia de correlación entre los contenidos de metales en la fracción oxidable del sedimento y la materia orgánica sugiere que existen otros tipos de interacción de estos metales con los compuestos orgánicos.

Esta interacción puede ser a través de la formación de agentes acomplejantes (oxalatos, citratos, ácidos húmicos, aminoácidos, etc.) que se encuentran en las aguas y que pueden adsorberse en las partículas de arcilla.

Estas sustancias pueden formarse producto de la desintegración de la materia orgánica presente en las aguas, así como la excreción a través de las raíces de las plantas del río.

En el río Almendares se reportan altos contenidos de materia orgánica biodisponible para las aguas en las diferentes estaciones y esta puede ser una fuente de humatos y otros posibles agentes acomplejantes del Cu y Cr (Consejo de la Cuenca, 1999).

Si se analiza la distribución del resto de los metales en las diferentes fases mineralógicas se observa que para todos ellos la fracción orgánica ocupa un lugar importante en la distribución de los metales en los sedimentos del río.

La explicación puede ser la misma que para el Cr y el Cu, pero en estos casos el acomplejamiento con ácidos húmicos y la posterior absorción en la arcilla puede ser la vía de la introducción de estos metales en la fase oxidable.

También altos contenidos de metales pueden estar asociados a la formación de sulfuros de muy bajas constantes de solubilidad, especialmente para el Pb, Zn y Cd. Estos sulfuros de origen inorgánico u orgánico, se forman a través de la descomposición de aminoácidos como la cisteína o metionina, que son abundantes en sedimentos anóxicos como los del río Almendares. Está reportado que bajo la acción de oxidantes como el H_2O_2 , utilizado en el tercer paso, el PbS, CuS, CdS y ZnS pasan cuantitativamente a la solución (Stoeppler, 1992).

En el segundo paso de extracción, correspondiente a la fase reducible, está descrito que el proceso que ocurre es la solubilización de los óxidos e hidróxidos de Fe y Mn y con ellos los metales trazas que coprecipitaron o se adsorbieron en dichos hidróxidos.

Está reportado que en el segundo paso de extracción debe extraerse la mayor cantidad de Pb (Stoeppler, 1992).

Sin embargo, este no es el caso de los sedimentos de la cuenca, donde en la fracción reducible solo se encontró entre el 2 y el 5 %.

Está reportado en la bibliografía que este incremento del pH pudiera también afectar al Cu, sin embargo, el Zn no se ve afectado por la reabsorción (Davidson, 2001). En los sedimentos del río Almendares se encontraron en la fase intercambiable cantidades de Pb (2 –20 %), Zn (hasta el 20 %) y Co (2 –22 %). Para el Cd se encontraron relativamente altas concentraciones en algunas estaciones.

Por último, un relativamente alto porcentaje de todos los metales se encontró en la fase residual. En este paso se produce la disolución de los minerales y está referido a la fracción menos móvil de los metales (Tessier, 1979).

Para el Zn se encontró una distribución variable en los sedimentos, dependiendo del tipo de mineral y el origen del metal en el sedimento (Stoeppler, 1992). En el caso de los sedimentos de la cuenca se encontró alrededor de un 20% para las fracciones intercambiables y reducibles y el mayor por ciento en el residuo.

Es notable la gran variabilidad que muestra la distribución de este metal en las diferentes estaciones, lo que indica también una gran variabilidad en la composición de los sedimentos del río. Por ejemplo, en la estación 5 los contenidos fundamentales del metal se encuentran en la fase intercambiable (70 %). Aquí el impacto de la fábrica de Asbesto Cemento en los sedimentos es grande y por ello el sedimento superficial (< 5 cm) está fuertemente afectado por el residual de esta fábrica.

En estaciones con menos afectación antropogénica como son las estaciones 14 y 15, el Zn se encuentra fundamentalmente en la fase residual.

Aunque se encontraron contenidos de Co en las fracciones intercambiables y reducibles, los mayores contenidos de este metal generalmente se encontraron en la fase orgánica y residual.

La distribución del Cd es difícil de evaluar debido que los contenidos del mismo en la cuenca son muy bajos, y en ocasiones cercanos a los límites de cuantificación del método de empleado en la determinación, por lo que no es posible llegar a una conclusión acerca del comportamiento de este metal en los sedimentos de la cuenca.

En la tabla 2 se observan los contenidos de algunos de los componentes mayoritarios de los sedimentos de la cuenca. Estos elementos se determinaron utilizando los métodos de fluorescencia de rayos X dispersivo de energía y Espectrometría de emisión con plasma acoplado inducido. La materia orgánica se determinó por la pérdida de peso por ignición.

Tabla 2. Características generales de los sedimentos de la cuenca.

Componentes	Valor medio	Sedimentos Arcillosos*	Mínimo	Máximo
Ca (%)	14.40	-	5.4	21.7
Ti (%)	0.3	0.38 - 0.46	0.08	0.51
Fe (%)	3.38	3.3 - 4.7	1.7	4.5
Si (%)	18.95	24.5 - 27.5	6.85	34.05
Al (%)	4.96	7.2 - 10.0	1.77	6.8
Mg (%)	0.88	-	0.42	2.19
Materia orgánica (%)	16.6	-	8.47	24.9
Carbono orgánico (%)	9.63	-	4.91	14.44

*Fuente: (Kabata - Pendias, 1992)

A pesar de que, la mayoría de los valores medios de las concentraciones obtenidas se encuentran entre las reportadas para los sedimentos de origen arcilloso, llama la atención los relativamente altos coeficientes de variación de los elementos mayoritarios en los sedimentos del río. Es necesario aclarar, que para la determinación de las concentraciones de los elementos mayoritarios se utilizó un tamaño de partícula < 63 µm.

Existen estaciones que son muy afectadas por la descarga de las industrias y otras fuentes contaminantes, que se encuentran en las márgenes del río. En la figura 8 puede apreciarse, por ejemplo, una disminución sustancial de los contenidos de Fe, Al y Si, y un incremento del magnesio en la estación 5 con respecto a las demás estaciones, lo que indica una diferencia en la composición del sedimento en esta estación. Esta estación se encuentra muy afectada por los residuales de la fábrica de asbesto - cemento, y es precisamente, la descarga de esta fábrica la que evidentemente esta modificando la composición de los sedimentos en esta estación.

En la tabla 2 se destacan, los altos contenidos de calcio que se encontraron en los sedimentos de todas las estaciones, posiblemente debido al interperismo de la roca madre. Está descrito en la bibliografía que desde el punto de vista geológico, la cuenca se divide en tres zonas: la zona Sur, la zona Central y la zona de la Franja Litoral Norte. En la parte Sur yacen rocas del Neógeno representadas por litologías calcáreas donde existe un alto grado de carsificación, que disminuye en las formaciones geológicas con composición carbonato – terrígenas. Este complejo de

rocas yace monoclinalmente con una estructura de bloques locales plegados (Consejo de Cuencas, 1999).



Figura 8. Variación espacial de la composición de algunos elementos mayoritarios en el río

La zona central está representada por rocas del Paleógeno con una litología predominante terrígena, donde se observa un aumento del escurrimiento superficial y de muy bajas características de acuosidad de las rocas. La zona de la Franja Litoral Norte es una franja estrecha, formada por depósitos de Cuaternario y Neógeno donde predominan las formaciones geológicas carbonatadas y carbonato – terrígenas, representadas por calizas arrecifales para las rocas más jóvenes y calizas orgnógenas, cársicas para las más antiguas; las litologías con matriz arcillosa las representan margas compactas, estratificadas en intercalaciones con calizas.

Los contenidos medios de hierro en los sedimentos están en correlación con los contenidos medios de este metal encontrado en los suelos (Bartler, 1996), lo que sugiere que la fuente fundamental de este metal es la erosión de los suelos adyacentes a la cuenca. Existen evidencias que el 30 % de los suelos de la cuenca tienen características que los clasifican como de alto riesgo erosiva (Consejo de Cuencas, 1999) y que el 70 % corresponde a suelos del tipo Pardo y Ferralítico. En la figura IV.8 se presentan los contenidos de materia orgánica (MO) en las muestras analizadas. Los valores de MO estuvieron entre el 8 y el 24 % del peso

total de la muestra. Los mayores valores obtenidos se encontraron en la estación 8 y la estación 13 con tenores de 24.6 % y 24.9 % respectivamente.

En la estación 8 (Puente de Calabazar) la materia orgánica presente proviene de la descomposición de las plantas acuáticas flotantes presentes en la zona, las cuales se encuentran en abundancia excesiva. En esta estación descargan los residuales de origen doméstico del poblado de Calabazar, los cuales afectan tanto la salud ambiental como la paisajística en la zona de muestreo y son causantes de la eutrofización, de ahí los altos contenidos de materia orgánica presente en los sedimentos.

La estación 13, corresponde al río San Francisco donde los residuales urbanos y domésticos tienen gran importancia desde el punto de vista de composición orgánica y de ahí los altos contenidos de materia orgánica encontrados. El valor más bajo fue reportado para la estación 5 con 8.47 %. La estación 5, corresponde al punto donde confluyen el río Almendares y la salida de la fábrica de tejas de asbesto – cemento "Perdurit", la cual vierte sus residuos de carácter inorgánico y como se señaló anteriormente, son estos residuales los causantes de la modificación del sedimento del río en esta estación (ver figura 9).

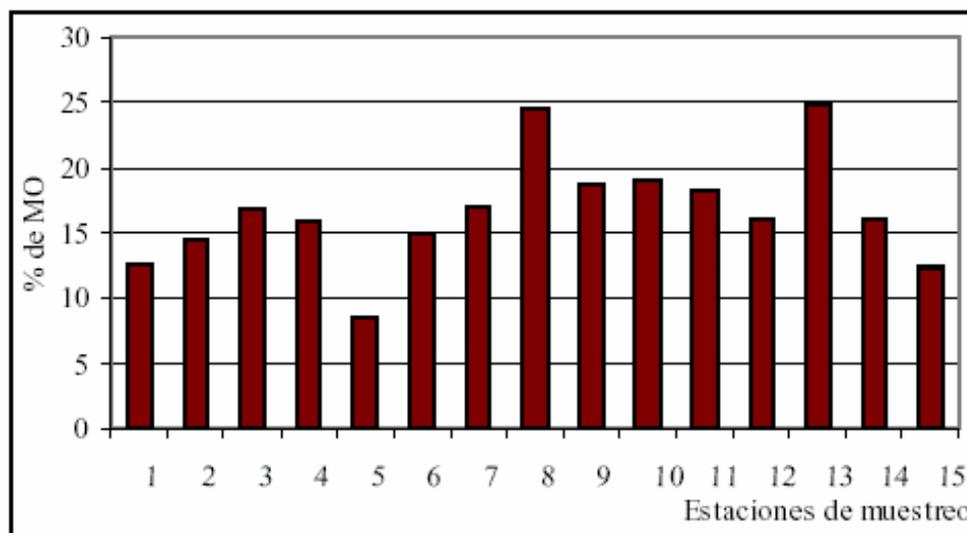


Figura 9. Contenido de materia orgánica (MO) en los sedimentos estudiados

Teniendo en cuenta que, los valores de MO no se encuentran reportados como un parámetro a regular, según las normas de calidad de sedimento internacionales

(ANZECC, 2000 y PTI, 1997), en la tabla 3 se hace un resumen de algunos valores de MO reportados por diferentes autores.

Tabla 3. Contenidos de materia orgánica en sedimentos de río reportados por diferentes autores

Cuerpo de agua	Valor medio	Valor mínimo	Valor máximo	No. de muestras	Referencia
Río Martín Pérez, Cuba	10.71	6.19	16.31	4	Domínguez (2000)
Represa Manly, Australia	3.92	1.1	7.1	29	Elit (2001)
Río Odiel, España	14.5	5.6	25.4	8	Gómez-Ariza (2000)*
Río Besos, España	11.12	2.99	17.03	6	Rubio (1991)*
Río Almendares, Cuba	16.6	8.47	24.9	15	Este autor

* Se calculó el contenido de MO por la ecuación de Van Bemmelen (Déesy, 2002).

Como se observa, los valores de los contenidos de materia orgánica obtenidos en el río Almendares son superiores a los valores reportados en la literatura. Estos resultados pueden ser debidos a la alta carga contaminante (de origen orgánico en general) que recibe el río, lo que unido a los procesos de eutroficación que ocurren en el mismo, influyen en la composición de los sedimentos de la cuenca.

Estas características de los sedimentos del río Almendares, es decir, la alta componente orgánica de los mismos y los altos contenidos de calcio encontrados, repercute necesariamente en la distribución de los metales pesados en las diferentes fases del sedimento, por lo que es necesario tenerlas en cuenta a la hora de estudiar la distribución de los mismos.

Este hecho induce a pensar en una fuerte antropogenización de la cuenca con respecto al contenido de los metales en la misma. Sin embargo, para tener una mejor estimación del origen de los metales en los sedimentos, se utiliza el factor de enriquecimiento (FE), que permite definir si el metal encontrado es de origen natural o antropogénico (figura 9) (Szefer, 1999).

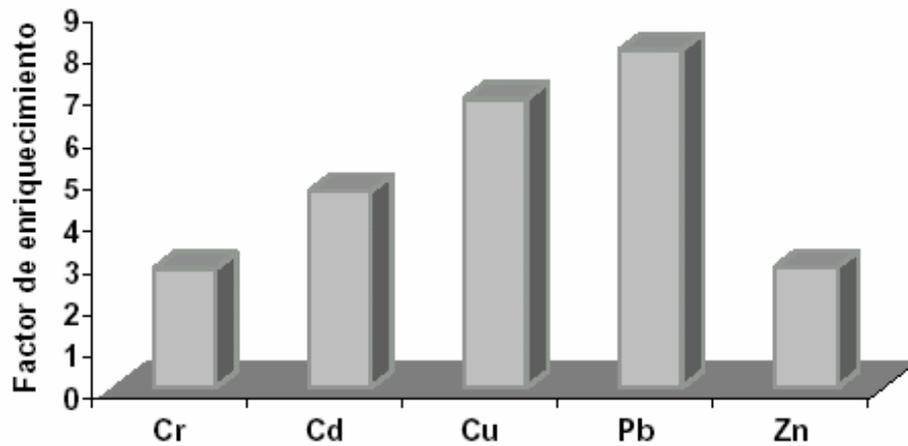


Figura 10. Valores del FE medio para cada metal estudiado en la cuenca

Como se observa, para todos los metales los valores de FE encontrados, fueron superiores a la unidad, lo que indica que los mismos han sido introducidos por el hombre en la cuenca. Por otra parte, los mayores valores de FE calculados fueron para el Pb, que se encuentra en los sedimentos de la cuenca en cantidades de aproximadamente 8 veces superiores al nivel basal. Para el Cu también se encontraron altos niveles del FE.

CONCLUSIONES

Se determinaron los niveles de metales pesados en las diferentes fases mineralógicas de los sedimentos del río Almendares, encontrándose que la mayor parte de los metales se encuentran unidos a la materia orgánica y a la fase residual del sedimento.

Los niveles de metales pesados encontrados en los sedimentos del río Almendares son de origen antropogénico fundamentalmente

BIBLIOGRAFIA

Bartler, JM. (1996). Methods of soil analysis: chemical methods. Part 3.

Borroto, J., Domínguez, J., Pérez, E., Abreu, AM., Santiago, JF., Morales, C., Santos, A. (2000). Modelo de calidad del agua en el río Almendares. Resultado Científico-Técnico. ISCTN.

- Boughriet, A., Quddane, B., Fischer, J.C., Wartel M., Leman, G. (1992). Variability of dissolved Mn and Zn in the Seine estuary and chemical speciation of these metals in suspended matter. *Water Res.* Vol. 26, pp. 1359-1378.
- Coston, J.A., Fuller, C.C., Davis, J.A. (1995). Pb^{2+} and Zn^{2+} absorption by a natural aluminium and iron-bearing surface coating on an aquifer sand. *Geochim Cosmochimica Acta.* pp. 3535-3547.
- Davidson, C.M., Delevoye, G. (2001). Effect of ultrasonic agitation on the release of copper, iron, manganese and zinc from soil and sediment using the BCR three-stage sequential extraction. Vol. 3, pp. 398- 403.
- Domínguez, F.C., Rodríguez, J., Díaz, C., Pomés, R. (2000) Caracterización química y de fases de los sedimentos del río "Martí Pérez". pp. 129-133.
- EURACHEM Guide (1998). The Fitness for Purpose of Analytical Methods. A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics. Developed by a EURACHEM Working Group.
- Ianni, C., Ruggieri, N., Rivaro, P., Frache, R. (2001) Evaluation and comparison of two selective extraction procedures for heavy metal speciation in sediments. *Anal. Sci.* Vol. 17, pp. 1273-1278.
- Consejo de la Cuenca Almendares – Vento. (1999). Informe de la Cuenca. CITMA. La Habana.
- Luoma, S.N. (1989). Can we determine the biological availability of sediment-bound trace elements? *Hydrobiologia.* Vol. 176/177, pp. 379-396.
- Masop, K., Davidson, C.M. (2003). Comparison of original and modified BCR sequential extraction procedures for the fractionation of copper, iron, lead, manganese and zinc in soils and sediments. *Anal. Chim. Acta.* Vol. 478, pp. 111-118.
- Olivares, S., Lima, L., De La Rosa, D. Borroto, J., Martínez, F. (2003) Desarrollo de una metodología que utiliza bioindicadores para la evaluación de los niveles de metales pesados. Caso de estudio: Cuenca Almendares-Vento. Informe Final del Proyecto de investigación. Agencia Nuclear del Ministerio de Ciencias, Tecnología y Medio Ambiente de Cuba.
- Rauret, G., López-Sánchez, J.F., Sahuquillo, A., Rubio, R., Davidson, C., Ure, A., Quevauviller, Ph. (1999). Improvement of the BCR three step sequential extraction

procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials. *J. Environ. Monit.* Vol. 1, pp. 57-61.

Sahuquillo, A., López-Sánchez, JF., Rubio, R., Rauret, G., Thomas, RP., Davidson, CM, Ure, AM. (1999). Use of certified reference material for extractable trace metals to assess sources uncertainty in the BCR three-stage sequential extraction procedure. *Anal. Chim. Acta.* Vol. 382, pp. 317-327.

Stoeppler, M. (1992). *Hazardous metals in environment.* Elsevier Press.

Tessier, A., Campbell, PGC., Bisson, M. (1979). Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.* Vol. 51, pp. 844-851.