

GEOQUÍMICA DE SEDIMENTOS DE AGUA DULCE: ANÁLISIS MULTIVARIADO E ÍNDICES GEOQUÍMICOS

M. Abrameto^{1,2}, *T. Gibelli*^{1,2}, *B. Aldalur*^{1,4}, *M.I. Gil*^{2,3}

1 Universidad Nacional de Río Negro, Don Bosco y Leloir (8500) Viedma R.N., Argentina.

2 Universidad Nacional del Comahue, Ayacucho y Esandi (8500) Viedma R N., Argentina.

3 Departamento Provincial de Aguas, San Martín 249 (8500) Viedma, R. N., Argentina.

4 Universidad Nacional Del Sur, Departamento de Ingeniería, Avenida Alem 1253 (8000) Bahía Blanca, Bs.As., Argentina.

e-mail: mabrameto@unrn.edu.ar ; baldalur@hotmail.com; mgil@dpa.gov.ar

RESUMEN

Sedimentos de canales de drenaje de los valles Alto, Medio y de Conesa, de la Cuenca del Río Negro, Argentina fueron analizados para determinar biodisponibilidad, de los metales Cd, Pb, Ni, Cu and Zn, a fin de evaluar su movilidad y grado de contaminación del ecosistema. Las concentraciones de los metales fueron extraídas por el procedimiento de Community Bureau of Reference (BCR) de la Comisión de las comunidades Europeas y analizadas por Espectrometría de Absorción Atómica de llama. La variabilidad espaciotemporal se investigó por análisis de componentes principales de dos dimensiones (ACP). Mientras que para la evaluación del grado de contaminación se calcularon índices geoquímicos, empleando como referencias niveles de fondo del río Neuquén. Ocho meses después de iniciado el período de riego, el ACP arrojó una primera componente asociada a Cu y Zn (47% de la varianza), la segunda componente formada por Cd contrapuesto a Ni (28%) y una tercera componente asociada a Pb. Las medias de los contenidos totales para el período analizado presentaron diferencias que fueron: no significativas para Cu y Zn, significativas para Cd y Ni, con efecto de dilución, significativas para Pb que mostró un notable incremento ($p < 0.05$). Cd y Cu lábil, podrían explicarse por liberación de los metales enlazados a sulfuros y materia orgánica, mientras que el aporte de Pb por emisiones desde el transporte automotor. Los índices geoquímicos calculados clasifican al sistema de **no contaminado a ligeramente contaminado** (≥ 1), la existencia de niveles de fondo local, permitió calcular factores de enriquecimiento para

la última década (FE) que revelan a estos sedimentos como sitios de deposición y re-movilización al ambiente, para Cu, Pb y Cd (**FE 2 a 3**)

Palabras clave: metales pesados, análisis CP, drenajes.

GEOCHEMICAL OF SEDIMENTS OF FRESH WATER: MULTIVARIATED ANALYSIS AND GEOCHEMICAL INDEXES

ABSTRACT

Sediments from drainage channels of upper, middle and Conesa valleys of Negro River basin, Argentina, were studied to determine the bioavailability of the metals Cd, Pb, Ni, Cu and Zn, in order to evaluate their mobility and the grade of pollution of the ecosystem. Dry weight of sediment concentrations of heavy metals were extracted by Community Bureau of Reference (BCR) of the Europe Community Commission procedure and analyzed by flame atomic absorption. The time space variability was investigated by principal components analysis (PCA) of two dimensions. For the evaluation of the degree of pollution geochemical indexes were calculated, using as reference the bed sediment levels of the Neuquén River. Eight months after starting the irrigation period, the ACP supplied the first one component associated with Cu and Zn (45-47 % of the variance), the second component formed by Cd opposed to Ni (28 %) and the 3rd component associated with Pb. Average total elemental contents showed differences that were not significant for Cu and Zn significant for Cd and Ni (which show a dilution effect), and a significant increase in the case of Pb ($p < 0.05$). Cd and Cu showed a labile adsorption that can be explained by the release of binding metals to sulfides and organic matter oxidation, and provide emissions from transport, in the case of Pb. The existence of local background levels allowed the calculation of enrichment factors at the last ten years (EF) and geochemical indexes allowing classifying the system as **non-polluted to slightly polluted** and showed that these sediments act as a deposition sites and recycling to environment for Cu, Pb and Cd (**EF 2 to 3**).

Key words: heavy metals, PC analysis, drainages

INTRODUCCIÓN

El total de emisiones de metales pesados al medio hidrosférico se estima en 10^9 kg.año⁻¹, donde la principal fuente de emisión la constituye el vertido de aguas residuales domésticas (Domench y Peral, 2006). En su mayor parte, son transportados de un lugar a otro, a través del aire, como gases o especies adsorbidas ó como especies absorbidas en las partículas materiales suspendidas en las fuentes de agua (Baird, 2009; Gaiero *et al.*, 2000), y como resultado de la deposición en el ambiente suelo-agua aparecen las transformaciones bioquímicas.

El comportamiento de metales en aguas naturales es una función de la composición del sedimento depositado ó suspendido y la química del agua. Durante su transporte, están sujetos a una variedad de procesos físicos y químicos como disolución, sorción-desorción, precipitación, fenómenos redox y de complejación. El interés en el análisis de especiación ha incrementado considerablemente en años recientes, especialmente en relación a valoración del resultado de prácticas de remediación de sedimentos contaminados (Kelderman y Osman, 2007), influencia de instalación de procesos metalúrgicos, de la combinación de utilización de procesos de extracción secuencial en la determinación de la fracción potencialmente móvil (Czaplicka y Buzek, 2010).

En los canales de drenaje, el dragado y movimiento de los sedimentos es una medida corriente de remediación. Este tipo de saneamiento podría producir cambios en las formas de enlaces y variabilidad del contenido total-no residual (Gaiero *et al.*, 1997). La partición de un metal particular entre los diferentes componentes es entre: fase intercambiable o disponible para ciclos bio geoquímicos en el ecosistema, fase ligada a oxi-(hidróxidos) Fe-Mn, a materia orgánica y sulfuros, residual o metales de origen litogénico. El conocimiento del enlace de un metal particular con las distintas fases es el principal interés para ensayar las conexiones con los elementos bióticos del ambiente.

En las últimas décadas se han desarrollado diferentes índices de valoración de metales en ambientes y pueden ser agrupados en tres clases: i)

Índices de contaminación: éstos comparan la contaminación con una estación limpia ó poluta medida en el área de estudio; ii) índices de enriquecimiento del background: los cuales comparan los resultados para los contaminantes con diferentes línea de base o niveles background disponibles en la literatura, que pueden ser usados para cualquier área de estudio; y, iii) índices de riesgo ecológico: los cuales comparan los resultados para los contaminantes con valores guía de calidad de sedimentos ó Valores –SQG (Caeiro *et al.*, 2005). Estas directrices evalúan el grado al que un químico asociado a un sedimento puede afectar adversamente a los organismos acuáticos (CCME, 2011; Wenning e Ingersoll, 2002).

Este trabajo investiga acerca de las distintas formas de enlace de Cu, Zn, Cd, Ni sobre sedimentos de drenajes representativos de zona urbana y agrícola de los Valles Alto, Medio y de Conesa del río Negro, y sus variaciones espacio temporales bajo algunos factores ambientales, considerando que eventualmente se depositarán ó serán integrados al ambiente fluvial por medio de procesos geomórficos naturales.

MATERIALES Y MÉTODOS

Área de estudio. La cuenca del río Negro está ubicada al norte de la Patagonia representa el 4% de la superficie total de la superficie continental Argentina, donde el río fluye aproximadamente 869 km desde su nacimiento hasta su desembocadura en el Océano Atlántico (**Figura 1**). Su régimen actual está amortiguado por la presencia de embalses y represas hidroeléctricas que lo regulan. Presenta tres tramos principales: El Superior, desde Confluencia de los ríos Limay y Neuquén donde nace hasta Chelforó; El Medio, desde allí hasta General Conesa. El Inferior que llega hasta su desembocadura en el Océano Atlántico. Sus aguas han sido caracterizadas como ligeramente alcalinas (Abrameto, 2004) bajo contenido en carbono orgánico disuelto ($1,2 \text{ mg.L}^{-1}$) y material particulado en suspensión (16 mg.L^{-1}) (Gaiero *et al.*, 2000). Recibe el aporte de una importante red de canales de riego y drenaje, utilizados

principalmente en fruticultura y toda la industria derivada, que transportan aguas salinizadas, introduciendo al río materia orgánica, nutrientes y contaminantes, desde los centros urbanos e industriales densamente poblados, ubicados en los Valles Alto y Medio.

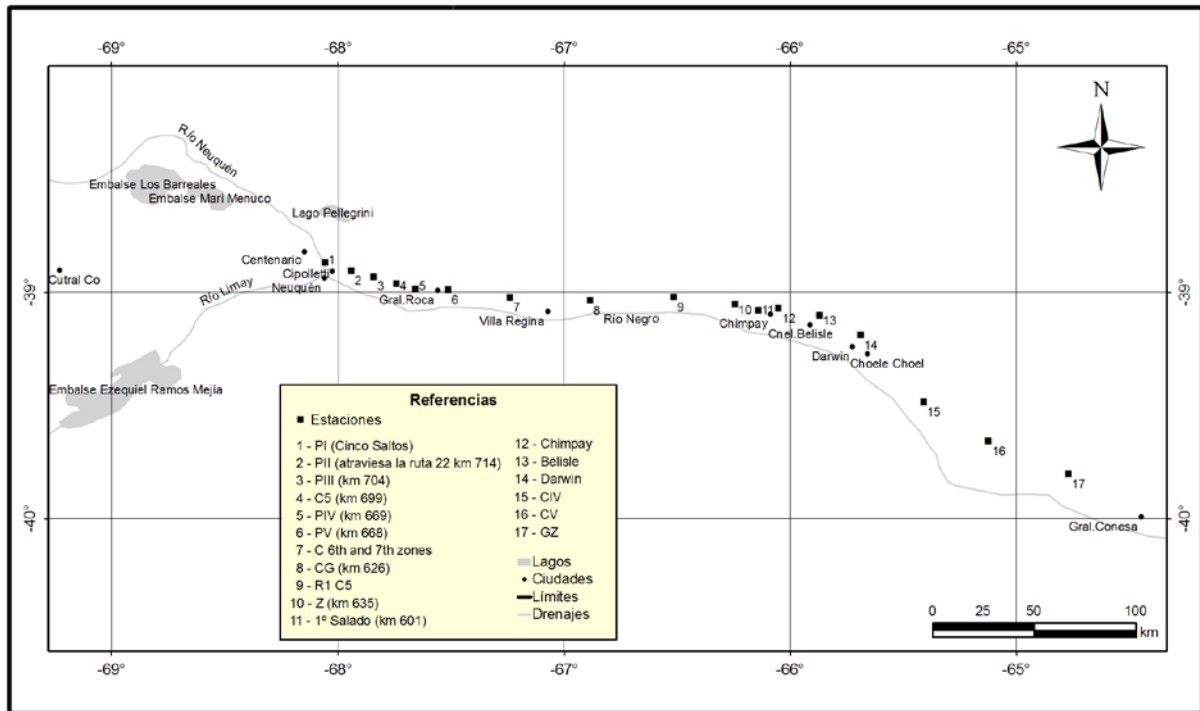


Figura 1.
 Cuenca del río Negro, y estaciones de muestreo en los distintos valles.

Recolección y propiedades de los Sedimentos. Durante los meses de agosto de 2007 y abril del 2008 se recogieron muestras de sedimentos en diecisiete estaciones del sistema de drenaje del tramo superior, medio y del valle de Conesa, del río Negro (**Figura 1**). En el lugar se tomó pH de agua superficial (pH) con equipo multi paramétrico HACH HQ40d.

De cada sitio ó estación se tomaron manualmente, con espátula de plástico, 10 submuestras que se integraron, en una única muestra. Fueron transportadas al laboratorio en recipientes plásticos de polipropileno, conservadas a 4°C y dentro de las 48 hs, se secaron en estufa (100±5°C) y se almacenaron hasta su análisis. Posteriormente fueron cuidadosamente tamizadas a través de tamices de diferentes mallas para determinar su distribución de tamaño de grano (Andrade *et al.*, 2001). La determinación de

materia orgánica (MO) se llevó a cabo por método de Walkley-Black y la de carbonato cálcico por método potenciométrico (Soils Analysis, 1999).

Análisis de metales pesados.

El fraccionamiento geoquímico se llevó a cabo por el método de BCR (Larner *et al.*, 2006).

Para el análisis de Cu, Zn, Cd, Pb y Ni fue utilizado un Espectrómetro de Absorción Atómica Perkin Elmer Modelo 2380. Reactivos para SAA, Merck^R fueron empleados para blancos y curvas de calibración. Mientras que la calidad Analítica fue chequeada contra material de referencia (Pond Sediment, R.M. #2), provisto por el Instituto Nacional de Estudios Ambientales (NIES), Tsukuba, Japón. Los resultados de las recuperaciones se muestran en la **Tabla 1**.

Tabla 1.
Resultados del análisis del material de referencia

Metal	Recuperación %
Cd	91.4-99.3
Cu	93.1-99.5
Zn	96.5-102
Pb	94.7-98.8

Análisis estadístico.

Las variaciones temporales tanto en las concentraciones totales de los metales investigados como en las de la fracción intercambiable, se analizaron por análisis de la varianza y test de Bonferroni. Mientras que por análisis de correlación de Pearson se analizó la forma en la que se presentan enlazados los metales a las distintas fases de sedimentos (Rosas Rodríguez, 2001).

El Análisis de Componentes Principales, ACP, fue utilizado para reducción de datos (obtenidos desde 17 estaciones de muestreo durante dos períodos, separados entre sí por una etapa productiva) y estimación de la estructura de la correlación entre las variables (Wold *et al.*, 1987). Permite obtener una descripción de las posibles diferencias mientras que los grupos fueron analizados por Encadenamiento completo (complete linkage). Este método también es conocido con el nombre de vecino más lejano (*farthest neighbor*), estima la distancia entre conglomerados correspondientes a la del par de objetos más distantes (Sorensen, 1948). Se utilizó para obtener un conocimiento sobre la estructura de las observaciones, dado que se desconocía a priori. Los análisis estadísticos fueron realizados con el software InfoStat, 2009.

Índices calculados.

Para establecer cuantitativamente cuanto se alejan los niveles de los metales investigados del nivel de fondo local, se calcularon índices de contaminación según Chester (2003), quien establece que un factor de enriquecimiento $FE > 1$ indica que un metal en particular ha recibido un aporte o input de un contaminante que se diferencia de la fuente natural. Nuevo Índice de geoacumulación (Ruiz, 2001):

$$NI_{geo} = \log_2 C_n / 1,5 \times B_n$$

donde:

I_{geo} es el índice de enriquecimiento del background;

B_n : la concentración del metal en sedimentos no contaminados de acuerdo a una lista de background regional para diferentes tamaños de grano (arena media, arena fina ó limo y arcilla);

C_n : la concentración del metal.

Este índice establece cinco clases:

No contaminado $NI_{geo} < 1$

Muy ligeramente contaminado $1 < NI_{geo} < 2$

Ligeramente contaminado $2 < NI_{geo} < 3$

Moderadamente contaminado $3 < NI_{geo} < 4$

Alta a muy altamente contaminado $NI_{geo} > 4$

RESULTADOS

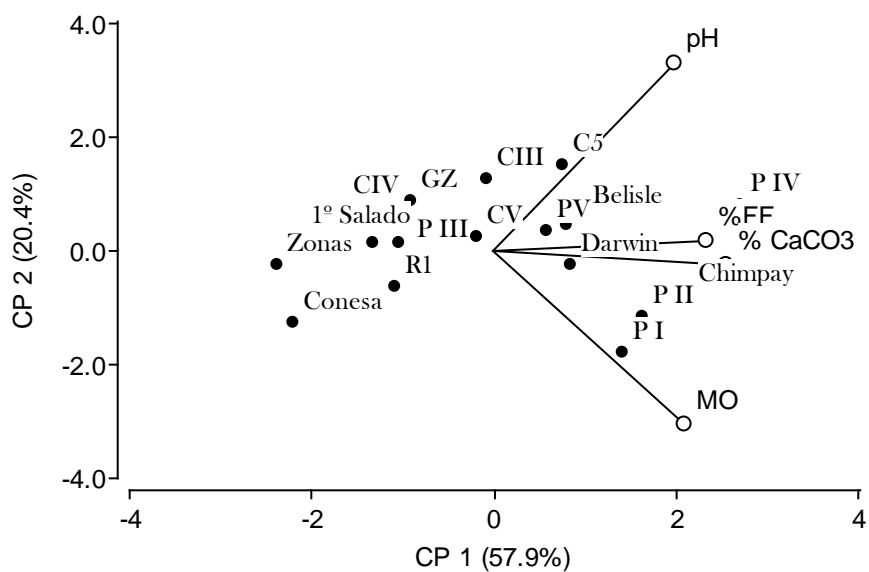
Características generales de los sedimentos.

De la representación de las variables en el plano de las 2 primeras Componentes Principales, CP, se desprende que las características con mayor varianza estarían representadas en la CP1 formada por la composición en partículas finas y calcáreas, con un 57,9% de la varianza (**Figura 2**). Limo y arcillas <25%, con un fuerte componente en arenas >75% y baja a moderada abundancia relativa del material calcáreo, 3-10% producido por procesos abióticos de precipitación-disolución o a causa de la productividad biológica. El 20.4% de la varianza de la CP2, estaría explicada por el contenido de materia orgánica (<10%) y el pH de las aguas, asociado al calcáreo de los sedimentos con los que están en contacto y de correlación negativa con la Materia Orgánica como era de esperar (**Tabla 2**). El 22% restante estaría representado probablemente por el contenido de Sulfuros o Nitrógeno parámetros no medidos en este estudio.

Tabla 2.
Parámetros de calidad de los sedimentos

Sitio	pH _{agua}	Tamaño de Grano (%)		OM (%)	CaCO ₃ (%)
		2-0.1 mm	<0.1 mm		
CIII	8.0	90	10	3.9	3.7
CV	8.0	85	14	5.5	3.2
CIV	7.0	97	2	3.5	2.3
PI	7.5	76	23	13.4	5.0

PV	7.8	82	17	4.6	5.5
PII	7.8	87	13	13.8	5.6
GZ	7.8	97	11	1.7	3.1
R1	7.6	83	3	8.2	3.1
PIV	8.3	85	15	8.9	9.2
1º salado	7.6	85	3	2.7	4.2
Conesa	7.0	95	5	2.3	3.9
C5	7.8	76	24	1.0	4.7
PIII	7.6	92	8	4.7	2.6
Chimpay	7.8	83	17	11.0	8.5
Darwin	7.6	80	19	8.5	4.4
Belisle	7.8	80	20	4.0	5.8
Zonas	7.3	93	7	0.8	6.0



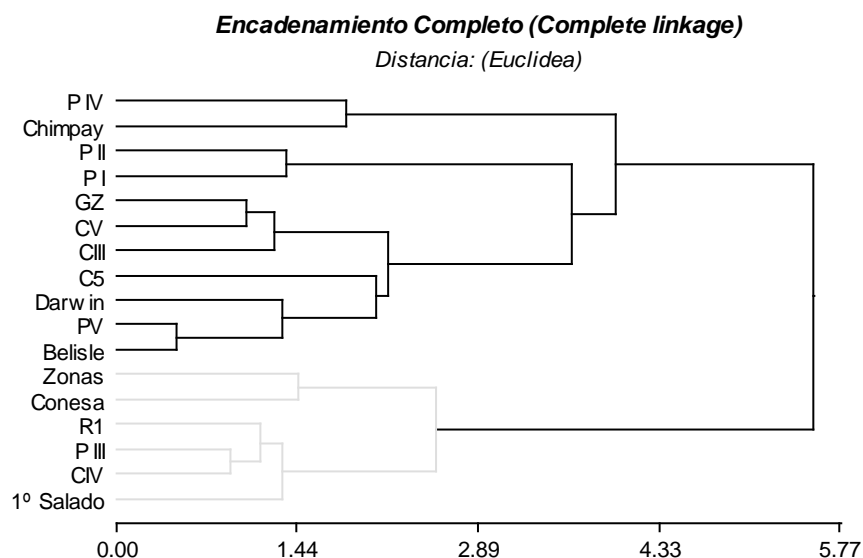


Figura 2.
Análisis de Componentes Principales en dos dimensiones (ACP), biplots de datos para características de los sedimentos afectados por pH, Fracción Fina, calcáreo, y Materia Orgánica en el espacio (n=17)

Según estas características, encontramos los siguientes grupos:

- Primer grupo: formado por las estaciones PI, PII que presentan las estaciones de máximo contenido de materia orgánica.
- Segundo grupo integrado por PIV y Chimpay con mayores niveles de fino y calcáreo
- Tercer grupo formado por los sitios cuyas aguas presentaron pH de mayor alcalinidad con respecto a la media, que fueron C5, GZ, CIII, CV, Belisle, Darwin.
- Cuarto grupo, PIII, Zonas, Conesa, R1, CIV y 1° Salado, estaría formado por los sitios cuya composición sedimentaria en partículas finas y calcáreo resultó menor a la media (**Figura 2**).

Variabilidad espacial y temporal de la composición de los sedimentos

Se realizó un análisis de componentes principales para indagar en las relaciones entre los metales (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn) y la concentración de ellos

para los diez sitios en los que se obtuvieron datos para las dos períodos analizados. En el análisis de CP de agosto de 2007 puede observarse que las dos primeras componentes explican un 75% de la varianza total. La primera componente está definida fundamentalmente por Zn, acompañada de Pb y Cu y explica un 45% de la varianza. La segunda componente explica un 30% de la varianza y está compuesta fundamentalmente por Ni (en oposición a Cu y Cd) (**Figura 3**). El agrupamiento completo (con distancia Euclídea) para determinar grupos de sitios con similar composición de metales mostró tres grupos:

- El primero formado por un único sitio, PII, que se separa del resto mostrando para el período previo al riego, los niveles más elevados de Zn y Cu.
- Un segundo grupo integrado por los sitios PI y CIII, que constituirían los de mayor composición en Ni.
- El tercer grupo integrado por los sitios: PIV, C5, PIII, PV, Ch., Z y 1° S. Este grupo mostró los mayores niveles de Cd en sus sedimentos mientras que para el Pb, son menores a la media del sistema analizado.

En el período posterior a la etapa productiva (2008, **Figura 3**), se observan algunas diferencias en las relaciones entre las variables y también en los grupos de sitios. La primera componente, explica el 47% de la varianza, que continúa asociada a Cu y Zn; elementos de factores de carga más elevados, mientras que la segunda componente explica el 28% de la varianza y continúa Cd en contraposición a Ni, mientras que el Pb aparece en una tercera componente.

Luego del período productivo, el análisis del agrupamiento completo, muestra evidencias de grupos que habrían recibido un aporte metálico proveniente de las actividades industriales ó urbanas en la zona.

- El sitio PI, el más alejado de las restantes estaciones o sitios, pues tendría mayor concentración de Cu y Zn que la media.
- Un segundo grupo formado por PII, C5, PV, Z, 1° S, con mayores niveles de Pb que la media y los menores niveles de Ni

- Finalmente el grupo, integrado por PIII, CIII, PIV y Chimpay, que reflejan las mayores concentraciones de Ni.

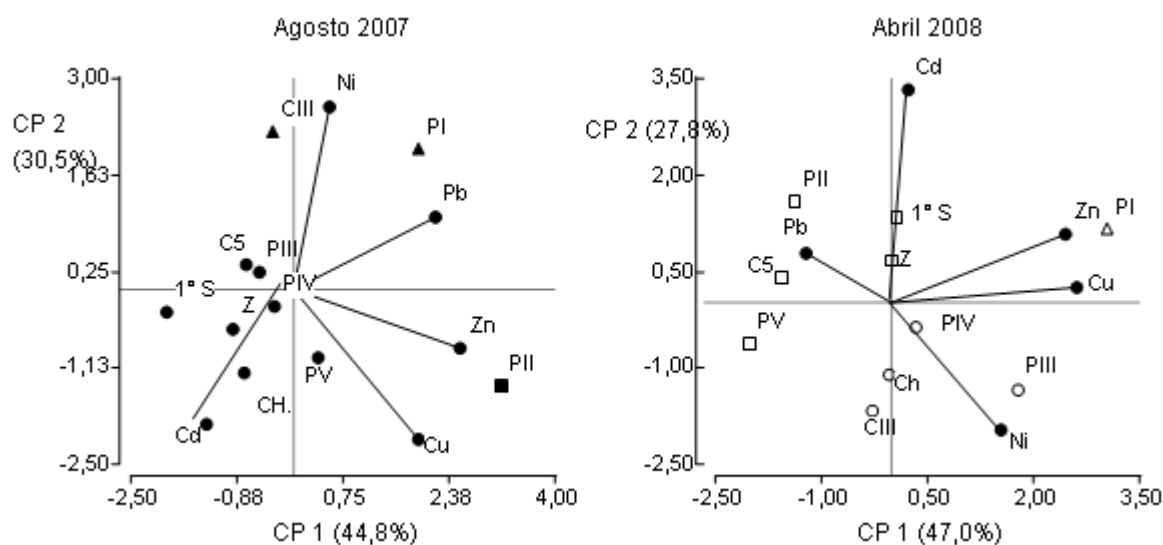


Figura 3.

Análisis de Componentes Principales en dos dimensiones (ACP), biplots de datos para contenido total de metales en sedimentos de canales de drenajes según la distribución espacial afectados por la descarga, previo al período de riego (Agosto 2007) y posterior a dicho período (Abril 2008) (n=10)

Análisis geoquímico

Cu, Pb, Cd débilmente enlazados a los sedimentos ó lábiles, mostraron incrementos que se observaron al comparar el final del período productivo, con riego 2008, con el inicial, sin riego 2007 (**Tablas 3 y 4**).

Tabla 3.

Concentraciones medias de metales totales en sedimentos de fondo (mg.kg⁻¹)
Test de Bonferroni: distintas letras indican diferencias significativas (p < 0,05) n = 10

Año	Cu	Cd	Pb	Zn	Ni
2007	23.9 ^a	4.6 ^b	8.5 ^a	44.3 ^a	15.7 ^b
2008	21.9 ^a	1.7 ^a	22.2 ^b	50.1 ^a	5.05 ^a

Tabla 4.

Concentraciones medias de metales intercambiables en sedimentos de fondo (mg.kg⁻¹)
 Test de Bonferroni: distintas letras indican diferencias significativas (p < 0,05) n = 10

Año	Cu	Cd	Pb	Zn	Ni
2007	0.12 ^a	0.38 ^a	0.10 ^a	5.61 ^a	3.55 ^b
2008	1.55 ^b	0.74 ^a	7.68 ^b	3.93 ^a	0.0
<i>LSD</i>	0.576	0.462	1.876	8.413	2.520

El análisis de correlación (**Tabla 5**) mostró que los elementos Cu-Zn estuvieron distribuidos sobre todas las fracciones, principalmente enlazados a (hidr)óxidos Fe+Mn, a la fracción orgánica y sulfuros. Pb mostró similar forma de enlace a la fracción reducible de los sedimentos, mientras que en la fracción lábil correlacionó negativamente con Cu.

No hubo evidencias de adsorción de Ni sobre la fracción reducible. Estuvo principalmente enlazado a la fase residual. En el período 2008 Ni-Pb enlazados a la fase orgánica y residual correlacionaron significativamente.

Tabla 5.

Matriz de correlación entre concentraciones de metales enlazados a las distintas fracciones de los sedimentos entre ambos períodos. n = 17

En negrita : p < 0,05 F1 ; p < 0,01 F2, F3 y F4

2007/2008	F1					F2				
	Cd	Pb	Cu	Zn	Ni	Cd	Pb	Cu	Zn	Ni
Cd	-	0,03	0,12	0,33	0,00	-	0,03	0,02	0,17	0,00
Pb	0,23	-	0,00	0,15	0,00	0,37	-	0,26	0,32	0,00
Cu	0,50	0,11	-	0,65	0,00	0,17	0,16	-	0,73	0,00
Zn	0,12	0,10	0,49	-	0,00	0,38	0,76	0,44	-	0,00
Ni	-0,09	-0,13	0,21	0,60	-	0,27	0,05	0,38	0,09	-

2007/2008	F3					F4				
Cd	-	0,37	0,11	0,09	0,00	-	0,03	0,30	0,21	0,38
Pb	-0,30	-	0,13	0,28	0,59	0,43	-	0,20	0,36	0,50
Cu	0,47	0,23	-	0,84	0,45	0,29	0,02	-	0,86	0,70
Zn	0,27	0,06	0,75	-	0,45	0,24	0,21	0,87	-	0,73
Ni	0,26	0,16	0,25	0,05	-	0,12	0,17	0,06	0,05	-

Finalmente, en la **Tabla 6** se presentan los factores enriquecimiento e índices geoquímicos calculados con los datos obtenidos.

Tabla 6

Factores de Enriquecimiento (FE) e Índices Geoquímicos (Igeo) calculados desde concentración de metal total media, (Mm), obtenidas en este estudio.

RN: concentración de metales pesados de sedimentos superficiales recolectados en el río Neuquén, media y desvío estándar mg kg⁻¹, PS (Abrameto, 2004).

2008	Cu	Zn	Pb	Cd	Ni
Mm	21,9	50,1	22,2	1,7	5,05
R.N.±SD	12,3 ± 0,7	47,4 ±10,5	9,7±0,1	0,6±0,0	9,4±1,0
FE= Mm/Mf+2s	2	1	2	3	0
Igeo=log2(Mm/1.5(Mf))	0	-1	1	1	-1

DISCUSIÓN

Los cambios en los contenidos de las fases son procesos poco estudiados. Cu, Pb, Cd ligados a carbonatos mostraron incrementos, cuyas diferencias medias fueron significativas para Cu y Pb ($p < 0.05$).

El análisis de correlación mostró características informadas por otros autores en sedimentos de agua dulce de otros sistemas. Cd-Cu intercambiables

($p < 0,05$), Cu-Zn estuvieron distribuidos sobre todas las fracciones ($p < 0,01$). Pb mostró similar forma de enlace a la fracción reducible de los sedimentos ($p < 0,01$) (Hudson Edwards, 2003). El Ni se mantuvo principalmente enlazado a la fase residual o litogénica (Cu y Zn $p < 0,01$) asociado presumiblemente a silicatos (Rosas Rodríguez, 2001). En el período 2008 Ni-Pb enlazados a la fase orgánica y residual correlacionaron significativamente.

El análisis de componentes principales arrojó resultados similares a los observados en el río Llobregat en España (Rosas Rodríguez, 2001). La primera componente estuvo integrada por los elementos de mayor carga Cu y Zn, la segunda asociada a Ni y Cd aunque sus vectores toman direcciones opuestas indicando distintas fuentes, y una tercer componente formada por Pb desplazándose en otra dirección respecto a las dos primeras componentes. Con respecto al aporte estaría presumiblemente originado en la combustión de gasolinas provenientes del transporte automotor relacionado al incremento de la actividad agroindustrial de la zona, tal como lo han reportado otros autores para otros ambientes (Álvarez Iglesias *et al.*, 2000) ó sumado a actividades metalúrgicas que son de las más significativas fuentes de emisión de Pb al ambiente (Czaplicka y Buzek, 2010).

Con respecto al año anterior, Cd y Ni presentan un efecto de dilución; disminución significativa de las concentraciones medidas durante el 2008, que podría explicarse por algunos factores físicos como mezcla de los sedimentos con sedimentos no contaminados derivados de afluentes ubicadas aguas arriba de las presumibles fuentes puntuales de contaminación, o de los procesos mecánicos de manejo de los sedimentos por las instituciones involucradas en su regulación (Hudson Edwards, 2003) o erosión de los bancos (Gaiero *et al.*, 1997).

La valoración del estado del sistema con respecto a niveles de fondo local provenientes de sedimentos del río Neuquén (Abrameto *et al.*, 2000) indica ligero enriquecimiento en Cu, Pb y Cd con FE : 1-3 (**Tabla 6**). Estos son comparables a los informados en otros ambientes de nuestro país, aguas abajo en la ciudad de Córdoba y Laguna Mar Chiquita (Gaiero *et al.*, 1997), y otros de América del Sur como en Bahía de Guanabara, Brasil (Melo Fariás y Sánchez,

2000). El Igeo clasifica al sistema como No contaminado a ligeramente contaminado. FE cercanos a 1 (Zn, Ni) en un período dado indican que la concentración del metal es enteramente natural, es decir que no fue enriquecido, aunque una segunda explicación es que hubo procesos de dilución que podrían haber ocultado la señal antrópica.

CONCLUSIONES

Los sedimentos del sistema de drenaje del río Negro se caracterizaron por ser arenosos y de moderado contenido en calcáreo. El ensayo de fraccionamiento en sedimentos del sistema de drenaje, dado el corto período de tiempo transcurrido entre ambos análisis, estaría indicando que la fuente de las concentraciones de Cu y Cd intercambiables podrían ser los mismos sedimentos, es decir provenir de la fase reducible de los mismos. Mientras que el input para el Pb sería estacional. Los factores de enriquecimiento superiores a 1 señalan que los sedimentos en la última década han sido enriquecidos con metales pesados donde las posibles fuentes serían las deposiciones atmosféricas (Pb), usos de la tierra (Cu) y descargas puntuales provenientes de la industria química, de papel ó hidrocarburífera que se desarrolla en la región (Cd).

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Departamento Provincial de Aguas de la Provincia de río Negro y a La Universidad Nacional del Comahue por el soporte financiero del trabajo.

REFERENCIAS

- Abrameto, M.; M.I. Gil; Freije, H; Marcovecchio, J. (2000) Fe, Mn, Ni and Cd Geochemical Partitioning in Sediments from the Negro River, Argentina. *International Conference on Heavy metals in the Environment*, Ann Arbor, Michigan, US. Rivers and Estuaries, Session III-29 (Nº: 1391).
Available from: www.cprm.gov.br/pgagem/Manuscripts/abrametom (Accesed: 06/10/2010)
- Abrameto, M. (2004) Distribución, especiación y biodisponibilidad de metales pesados en compartimientos abióticos y biológicos del Río Negro. Departamento de Química Universidad Nacional del Sur, Bahía Blanca, Argentina, *Tesis doctoral*, pp:1-116.
- Álvarez-Iglesias, P., Rubio, B., and Vilas F. (2000). Plomo en sedimentos y organismos de la ensenada de San Simón. *Thalassas, An International Journal of Marine Sciences*, 16:81-94.
- Andrade, S. Poblet, A. Scagliola, M. Vodopivec, C. Curtosi, a. Pucci A. & Marcovecchio, J. (2001) Distribution of Heavy metals in surface sediments from an Antarctic marine ecosystem. *Environmental Monitoring and Assessment* 66:147-158.
- Baird, C. (2009) Química Ambiental Editorial Reverté. 2^{da} Edición. Barcelona, España.621
- CCME. (2011) Canadian Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life, Canadian Environmental Quality Guidelines. Environment Canada.
From: <http://st-ts.ccme.ca/?chems=all&chapters=3> (Accesed: 03/04/2011).
- Caeiro S., Costa, M.H., Ramos T. B. Fernandes F., Silveira N., Coimbra A., Medeiros G. and Painho M.(2005) Assesing heavy metal contamination in Sado Estuary sediment: an index analysis approach. *Ecological indicators* 5:151-169.
- Chester, R, 2003, Marine Geochemistry: London, Unwin Hyman
- Czaplicka,M. and Buzeck, L. (2011) Lead Speciation in the Dusts Emitted from Non Ferrous Metallurgy Processes. *Water Air Soil Pollution*; 218(1-4): 157–163. Accesed:21/12/12. doi: [10.1007/s11270-010-0631-6](https://doi.org/10.1007/s11270-010-0631-6)
- Domenech, X. and Peral, J. Química Ambiental de Sistemas terrestres. Reverté. Edición 2006.
- Gaiero, D.; Roman Ross, G.; Depetris, P.J.; Kempe, S. (1997) Spatial and Temporal Variability of total non residual heavy metals content in stream sediments from the Suquia River system, Córdoba, Argentina. *Water, Air and Soil Pollution* 93:303-319.
- Gaiero, D.; Probst, J.; Depetris, P.; Lelyter, L.; Kempe, S. (2000) Riverine transfer of heavy metals from Patagonia to the southwestern Atlantic Ocean. *Regional Environmental Change*. 3:51-64
- Hudson Edwards, K. A. (2003) Sources, mineralogy, chemistry and fate of heavy metal-bearing particles in mining-affected river systems. *Mineralogical Magazine*, 67(2):205-217.
- InfoStat (2009) Grupo InfoStat, FCA, Universidad Nacional de Córdoba, Argentina [WWW] Available from: <http://www.infostat.com.ar/> (Accesed: 17/06/2010).
- Kelderman, P. and Osman, A.A. (2007) Effect of redox potential on heavy metal binding forms in polluted canal sediments in Delft (The Netherlands). *Water Research* 41:4251-4261.
- Larner, B.; Seen, A.J.; Townsend, A.T. (2006) Comparative study of optimized BCR sequential extraction scheme and acid leaching of elements in the certified reference material NIST 2711 *Analytica chimica Acta* 556:444-449.
- Melo Faria, M. and Sánchez Braz, A. (2000) Geochemistry and mineralogy of recent sediments of Guanabara Bay (NE sector) and its major rivers. Rio de Janeiro, Brazil. *Anais. Acad. Bras. Ciências*.73(1)
Available from: www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0001-37652001000100010 (Accesed: 06 /10/2010)
- Miller, J.N. & Miller J.C. (2008) Capítulo 8: análisis Multivariante. Estadística y Quimiometría para Química Analítica. 4ta Edición Pearsons. Prentice Hall. Pp: 1-278.
- Rosas Rodriguez, H. (2001) Tesis doctoral: "Estudio de la contaminación por metales pesados en la cuenca del Llobregat". Univ. Politécnica de Cataluña.
Available from: www.tesisenxarxa.net/TDX-0712101-075103/index (Accesed: 06/10/2010)
- Ruiz, F. (2001) Trace metals in estuarine sediments from the south-western Spanish Coast. *Marine Pollution Bulletin*. 42, 482-490.

- Soils Analysis handbook of reference methods, Soil and plants Analysis (1999) Council Inc. CRC Press Washington DCWalpole, R. E. and Myers, R.H. (1992). *Probability and Statistics*, 4th ed. México: McGraw Hill Interamericana de México.
- Sorensen, T. (1948) A Method of Establishing Groups of Equal Amplitude in Plant Sociology based on Similarity of Species Content and its Application to analyses of Vegetation on Danish Commons. *Biologiske Skrifter*, 5: 1-34.
- Wold, S., Esbensen K., Geladi P. (1987) Principal component analysis. *Chemometrics and Intelligent Laboratory System* 2:37-52
- Wenning, R.J. and Ingersoll, C.G (Eds), (2002) Executive summary of the SETAC Pellston Workshop on the Use of Sediment Quality Guideline and Related Tools for the Assessment of contaminated Sediments. Society of environmental Toxicology and Chemistry (SETAC), Pensacola,FL,USA.
Available from: www.setac.org/sites/default/files/SQGSummary (Accesed 03/04/2011)