

Formas geoquímicas de metales pesados en sedimentos del Río Matanza y principales afluentes

RENDINA, A.¹, M. BARGIELA¹, L. de CABO², S. ARREGHINI² & A. F. de IORIO¹

¹Departamento de Recursos Naturales y Ambiente, Facultad de Agronomía, Universidad de Buenos Aires. Av. San Martín 4453, 1417 Buenos Aires, Argentina. ² Museo Argentino de Ciencias Naturales "Bernardino Rivadavia", Av. A. Gallardo 470, 1405 Buenos Aires, Argentina.

Abstract: Geochemical forms of heavy metals in sediments from the Matanza River and its main affluents. Sequential fractionation was applied to partition heavy metals in river sediments taken from the Matanza-Riachuelo basin. Although there was observed a considerable variation among the heavy metals in the proportion of various fractions, Pb showed a similar distribution pattern between the four sampling sites. The organic matter/sulfides fractions of this metal strongly dominated over the other fractions. The speciation of Cu showed a relative high percentage of carbonates and organic matter/sulfides fractions. Zinc showed a high proportion of Fe-Mn oxides. Cadmium was only detected in Cañuelas stream sediments and existed in the exchangeable and carbonates fraction showing a high potential mobility of this element.

Key words: Sequential chemical extraction, cadmium, copper, lead, zinc, riverbed sediments.

La mayor parte de los metales pesados presentes en sistemas acuáticos están unidos a partículas del material en suspensión y de los sedimentos del fondo de los cauces. Estas partículas están constituidas naturalmente por arcillas, oxihidróxidos de hierro y manganeso, carbonatos, materia orgánica y material biológico. El tipo de unión de los metales pesados a estos componentes sólidos es un factor decisivo en su potencial movilidad y biodisponibilidad. Así por ejemplo, los metales disueltos o débilmente adsorbidos pueden ser fácilmente disponibles para las plantas y los organismos acuáticos, mientras que los unidos a estructuras cristalinas de minerales primarios y secundarios no son disponibles para la biota (Calmano *et al.*, 1993), sin que medie una meteorización geoquímica previa.

Una gran parte de los metales están unidos a fases que se encuentran entre las extremas antes mencionadas, estas fases son modificadas por procesos diagenéticos que ocurren en la interfase agua-sedimento y a cierta profundidad en el perfil del mismo. Debido a estas modificaciones los metales unidos sobre esas fases reactivas de los sedimentos pueden llegar a disolverse bajo ciertas condiciones de pH y potencial redox.

Uno de los procedimientos utilizados para obtener la especiación de los metales pesados

en suelos y sedimentos, es realizar una serie consecutiva de extracciones con soluciones de agentes químicos apropiados que disuelven selectivamente las fases del material sólido al cual los metales están asociados. Si bien existen muchos procedimientos de extracción química secuencial, el más utilizado es el de Tessier *et al.* (1979). Este procedimiento permite particionar los metales en cinco fracciones: intercambiable, unidos a carbonatos, unidos a óxidos amorfos de Fe y Mn, complejados con la materia orgánica / precipitados como sulfuros, y residual. Los metales asociados a las cuatro primeras fracciones (no residuales) se consideran de origen predominantemente antropogénico y potencialmente móviles (Griffin, 1989), mientras que la residual (metales retenidos en las estructuras cristalinas de minerales silicatados y óxidos cristalizados) es considerada una fase muy estable y corresponde a la parte del metal que difícilmente puede ser movilizadada. La distribución de los metales entre estas fracciones es dependiente del contenido total del metal en el sedimento, del contenido total de otros metales presentes y de las propiedades físicas y químicas de los sedimentos.

A nivel mundial hay muchos trabajos sobre especiación y movilización de metales pesados en sedimentos (por ej.: Garban *et al.*, 1996;

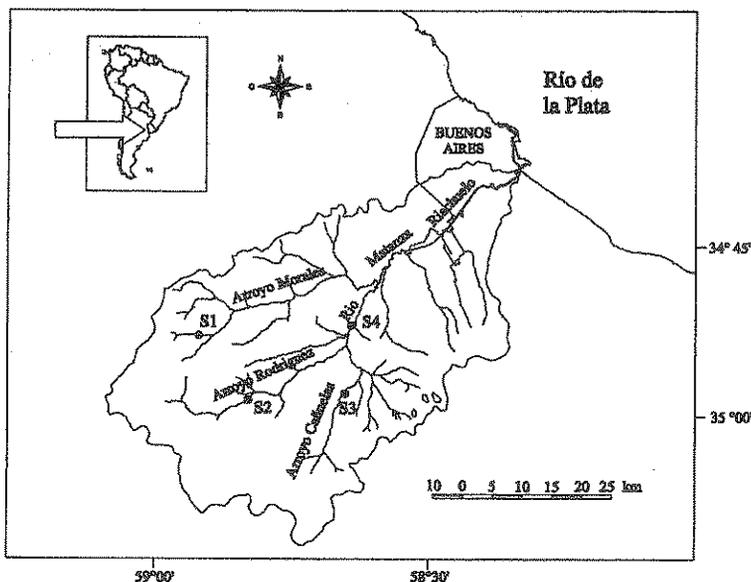


Fig. 1. Area de estudio (● sitios de muestreo)

Fernandes, 1997; Perin *et al.*, 1997), en cambio en nuestro país, hasta el momento hay pocos antecedentes en el tema (Alvarez *et al.*, 1996; Ferrer *et al.*, 1996; Rendina *et al.*, 1997). En particular, en la cuenca del Río Matanza-Riachuelo, se han realizado monitoreos en agua y sedimento que mostraron un gran deterioro en la parte media y baja de la cuenca (PGA, 1997), con altos contenidos totales de metales pesados. Sin embargo, no hay datos concernientes a las formas en que esos metales se encuentran en el sedimento.

El presente trabajo tiene por objetivo determinar el contenido total de Pb, Cd, Zn y Cu en sedimentos superficiales y su distribución entre las principales fases geoquímicas a las que están asociados en cuatro sitios de la cuenca.

MATERIALES Y METODOS

Sitios de muestreo. El área de estudio (Fig. 1) se localizó sobre el curso principal del Río Matanza y tres de sus principales arroyos afluentes: Morales, Rodríguez y Cañuelas.

Los sitios de muestreo ubicados sobre el Ao. Morales (S1) y Ao. Rodríguez (S2) representan zonas de la cuenca alta, en donde el uso de la tierra es principalmente agropecuario, con parcelas de gran tamaño ocupadas en gran parte por pastizales naturales de tipo herbáceo, matorrales y arbustos y algunas actividades intensivas (cría de ganado a corral, aves, cultivo de

especies anuales, entre otras). Los otros dos sitios están ubicados en la cuenca media, siendo esta zona periurbana en vías de expansión y con incremento de la actividad industrial, uno de ellos está ubicado sobre el Ao. Cañuelas (S3) y el otro sobre el curso principal del Río Matanza (S4) aguas abajo de la desembocadura del Ao. Cañuelas y del Ao. Chacón, ambos receptores de efluentes industriales con tratamiento inadecuado o inexistente.

Muestreo y análisis químico. Los sedimentos fueron colectados en abril de 1999, utilizando cilindros de PVC de 50 cm de largo y 4 cm de diámetro. En cada sitio se tomaron diez muestras de sedimentos. Una vez extraídas las muestras, los cilindros se cerraron, se refrigeraron en heladera y se transportaron al laboratorio donde se guardaron a 4°C hasta su análisis.

En este trabajo, se analizaron los primeros 5 cm de los sedimentos. Para asegurar la representatividad de las muestras, los sedimentos de cada sitio se mezclaron homogéneamente, obteniéndose una muestra compuesta de diez muestras de la misma profundidad (0-5 cm). En cada muestra compuesta se determinó el porcentaje de humedad (secando los sedimentos en estufa a 103°C durante 24 hs), pH (relación sólido:agua 1:2 m/v), potencial redox (Eh) (con electrodo de platino), materia orgánica (MO) (estimada por oxidación con $K_2Cr_2O_7$ y H_2SO_4 , Jackson, 1982), carbonatos (determinado por el método de Allison & Moodie, 1965) y sulfuros

Tabla 1. Características físico-químicas de los sedimentos.

Sitio	pH	Eh (mV)	Carbonatos (%)	MO (%)	Humedad (%)	Sulfuros ($\mu\text{mol/g}$)
S1	7,6	- 150	≤ 1	0,86	94,4	1,4
S2	7,3	- 50	≤ 1	1,84	62,0	0,4
S3	8,0	- 180	8	2,21	78,0	11,2
S4	7,9	- 290	≤ 1	6,35	98,9	19,0

(por determinación colorimétrica del H_2S liberado por el método de Allen *et al.*, 1993).

Para realizar el procedimiento secuencial de Tessier, se pesó una masa de sedimento húmedo equivalente a 1g de sedimento seco a 103°C , durante 24 hs, la secuencia del mismo es la siguiente:

Fracción 1: intercambiable (INT), MgCl_2 1 M, pH 7 durante 1h.

Fracción 2: unido a carbonatos (CARB), acetato de sodio 1M, pH 5 durante 5 hs.

Fracción 3: unido a óxidos amorfos de Fe y Mn (OX), 0,04 M clorhidrato de hidroxilamina, 25 % (v/v) en ácido acético a 96°C durante 6 hs.

Fracción 4: unido a materia orgánica y sulfuros (MO/S), H_2O_2 30% y HNO_3 0,02 M a 85°C durante 5 hs.

Fracción 5: residual (RES), digestión con HNO_3 , HClO_4 - HF concentrados.

Para evaluar la efectividad del procedimiento de extracción secuencial se comparó la suma de cada fracción con la cantidad del contenido total de cada metal extractado con HNO_3 - HClO_4 - HF. El error del método de extracción secuencial fue alrededor del 10%, por lo que en este trabajo se consideró como contenido total de los metales a la suma de las cinco fracciones obtenidas en el procedimiento de extracciones consecutivas. Las concentraciones de Pb, Cu, Cd y Zn en todos los extractos fueron medidas por espectrometría de absorción atómica con llama aire/acetileno. Los límites de detección ($\mu\text{g/g}$) para Cu, Pb, Zn y Cd fueron respectivamente, 0,1; 0,08; 0,04; 0,03 en la primera fracción, 0,12; 0,15; 0,04; 0,03 en la segunda fracción, 0,1; 0,4; 0,06; 0,1 en la tercera fracción, 0,1; 0,4; 0,01; 0,08 en la cuarta fracción y 0,1; 0,1; 0,5; 0,1 en la fracción residual. Las soluciones patrones de cada metal fueron preparadas para cada etapa de extracción en la solución del reactivo extractante correspondiente.

Para la especiación de los metales y para la determinación de sulfuros se utilizaron las muestras con su contenido de humedad origi-

nal, minimizando el contacto con el aire, mientras que para la determinación de carbonatos y materia orgánica, las muestras fueron secadas al aire. Los contenidos de carbonatos, materia orgánica, sulfuros y metales están expresados sobre la base del peso seco del sedimento (103°C , durante 24hs), evitando así la influencia de los distintos porcentajes de humedad de los sedimentos estudiados y de los distintos procedimientos de secado en los análisis realizados.

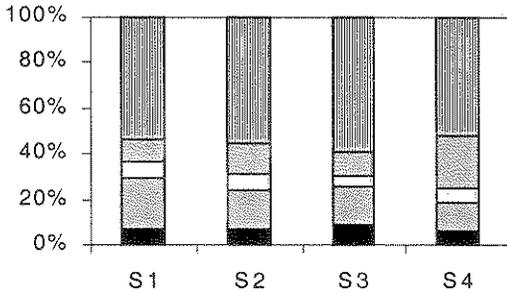
RESULTADOS

En la Tabla 1 se presentan algunas características físico-químicas de los sedimentos. El pH de los mismos osciló entre 7,3 y 8,0 presentando S3 el mayor valor. Los potenciales redox fueron bajos en los cuatro sitios, siendo sus valores característicos de sedimentos anóxicos, con mayores condiciones reductoras en la cuenca media (-290 mV en S4), donde se presentaron los mayores contenidos de sulfuros ($19 \mu\text{mol/g}$). El contenido de materia orgánica es bajo en S1 y S2 (0,86% y 1,8 % respectivamente), medio en S3 (2,2 %) y elevado en S4 (6,4 %). En este último sitio, el uso de la tierra se caracteriza por tener basurales a cielo abierto, hornos de ladrillos y viviendas precarias, además las aguas del río reciben el aporte de actividades cárnicas y otras localizadas aguas arriba del mismo.

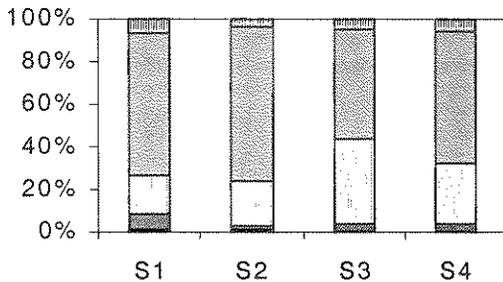
Los contenidos de carbonatos de los sedimentos fueron menores que el límite de detección ($\leq 1\%$), excepto en S3, donde el porcentaje fue alto (8%). El Zn fue el metal más abundante en todos los sitios. El orden de predominancia del contenido total de los metales fue $\text{Zn} > \text{Cu} > \text{Pb} > \text{Cd}$ en S1 y S2, $\text{Zn} > \text{Pb} > \text{Cu} > \text{Cd}$ en S3 y $\text{Zn} > \text{Pb} = \text{Cu} > \text{Cd}$ en S4.

El contenido total de Pb osciló entre 10,6 y $80 \mu\text{g/g}$, el de Cu entre 26,4 y $37,8 \mu\text{g/g}$, el de Cd desde niveles por debajo del límite de detección y $5,3 \mu\text{g/g}$ y el de Zn entre 69,1 y $255 \mu\text{g/g}$ (Tabla 2). Los contenidos totales de Cu, Cd, Pb y Zn se encuentran entre los niveles base de sedimen-

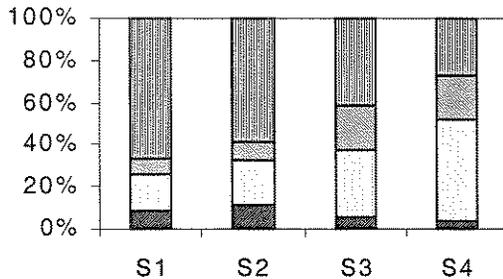
a. Porcentajes de Cu



b. Porcentajes de Pb



c. Porcentajes de Zn



d. Porcentajes de Cd

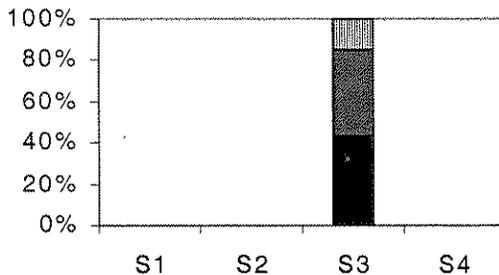


Fig. 2. Porcentajes de metales pesados asociados a cada fracción del sedimento.

tos no poluídos, excepto el contenido de Pb en S3 (80 $\mu\text{g/g}$) y S4 (37,8 $\mu\text{g/g}$), el contenido de Zn en S4 (255 $\mu\text{g/g}$) y el contenido de Cd en S3 (5,4 $\mu\text{g/g}$) que son superiores a los valores base de referencia (20 $\mu\text{gPb/g}$, 95 $\mu\text{gZn/g}$, 0,2 $\mu\text{gCd/g}$ y 31 $\mu\text{gCu/g}$, Salomons & Förstner, 1984).

El Cu (Fig. 2a) está unido principalmente a la fracción residual (52-61% del total) en todos los sitios, siguiendo en orden de importancia la fracción carbonatos en S1, S2 y S3 (22%, 17% y 17% respectivamente), mientras que en S4 adquiere mayor importancia la fracción materia orgánica/sulfuros (24% del total).

El patrón de distribución del Pb (Fig. 2b) es similar para los cuatro sitios, siendo el orden de las fracciones materia orgánica/sulfuros > óxidos de Fe y Mn > residual > carbonatos > intercambiable. La fracción materia orgánica/sulfuros ocupa el 52-73% del total de Pb y la fracción óxidos de Fe y Mn ocupa el 18-41% del total.

La distribución del Zn en las distintas fracciones fue la siguiente (Fig. 2c): residual > óxidos de Fe y Mn > carbonatos > materia orgánica/sulfuros > intercambiable, en los dos sitios de la cuenca alta (S1 y S2), residual > óxidos de Fe y Mn > materia orgánica/sulfuros > carbonatos > intercambiable en S3 y óxidos de Fe y Mn > residual > materia orgánica/sulfuros > carbonatos > intercambiable en S4.

El único sitio con contenidos elevados de Cd fue S3 (Fig. 2d) donde el contenido total excedió el valor límite de referencia, siendo el orden de distribución entre las fracciones el siguiente: intercambiable y carbonatos > residual, resultando no detectables las otras dos fracciones.

Las fracciones móviles (intercambiable, carbonatos, óxidos de Fe y Mn y materia orgánica/sulfuros) retuvieron en promedio el 95% del Pb, el 45% del Cu, el 51% del Zn y el 85% del Cd.

DISCUSION

Si bien los resultados muestran variaciones en el contenido de los metales en cada fracción, cuando se calculan los porcentajes de Cu, Pb y Zn asociados a cada una de las fracciones se observan ciertas tendencias.

Cobre. El Cu se encontró principalmente asociado a la fracción residual (55% en promedio), lo cual indica que gran parte del total de Cu está presente en formas no móviles.

El marcado aumento (más del doble) en el porcentaje de Cu extraído en la fracción materia orgánica/sulfuros del sitio S4 con respecto al resto, determina un nuevo patrón de distribución de este elemento. En S4 la fracción materia orgánica/sulfuros es la principal fase no

Tabla 2. Concentraciones de Pb, Cu, Cd y Zn (en $\mu\text{g/g}$) en las fases geoquímicas de los sedimentos en los cuatro sitios de muestreo obtenidas por el procedimiento de extracción secuencial. (nd = no detectable)

Sitios	S1	S2	S3	S4
Plomo				
INT	0,1	0,1	0,2	0,1
CARB	0,8	0,2	2,5	1,5
OX	1,9	2,5	32,5	10,7
MO/S	7,1	8,5	41,3	23,5
RES	0,7	0,4	3,5	2,0
TOTAL (Sum)	10,6	11,7	80,0	37,8
Cobre				
INT	2,4	2,1	2,4	2,5
CARB	7,7	5,2	4,4	4,7
OX	2,5	2,2	1,2	2,2
MO/S	3,2	3,8	2,9	8,9
RES	18,4	16,7	15,5	19,5
TOTAL (Sum)	34,2	30,0	26,4	37,8
Zinc				
INT	0,1	0,1	0,2	0,5
CARB	6,2	7,8	4,8	9,8
OX	13,4	14,8	29,6	121
MO/S	5,5	5,9	19,2	54,6
RES	50,2	40,5	38,4	69,4
TOTAL (Sum)	75,4	69,1	92,2	255
Cadmio				
INT	nd	nd	2,3	nd
CARB	nd	nd	2,2	nd
OX	nd	nd	nd	nd
MO/S	nd	nd	nd	nd
RES	nd	nd	0,8	nd
TOTAL (Sum)	-	-	5,3	-

residual depositaria de Cu. Este resultado se puede relacionar con las características contrastantes de S4 con respecto a los otros tres sitios. El uso de la tierra en S4 predominantemente urbano e industrial se vincula con el deterioro creciente del cauce, altos contenidos de materia orgánica y muy bajo potencial redox del sedimento, condiciones que determinan también un elevado contenido de sulfuros. La preferencia del Cu por esta fracción se debe a las altas constantes de estabilidad de los complejos que forma con la materia orgánica y a la formación de sulfuros de Cu altamente insolubles. El enriquecimiento del Cu en la fase materia orgánica/sulfuros ha sido reportado por otros autores en

ríos poluidos (Fernandes, 1997; Ho Thi Lam & Kazuhiko Egashira, 1999; Rapin, 1983), en nuestro país, procedimientos similares al de este estudio en sedimentos costeros de Bahía Blanca (Ferrer *et al.*, 1996) y en los sedimentos del río Reconquista (Rendina *et al.*, 1997) indican que la principal fase móvil depositaria de Cu es la materia orgánica/sulfuros. La mayor importancia de la fase carbonatos en la retención de este metal en los sitios S1, S2 y S3 se podría deber a los bajos contenidos de materia orgánica en estos sedimentos con sitios específicos de unión saturados.

Plomo. La distribución del Pb entre las fracciones fue similar en los cuatro sitios, a pesar de sus variaciones en el contenido total. Esto sugiere que los mecanismos por los cuales este metal fue acumulado fueron similares en todos los sedimentos.

La baja proporción de Pb ligado a la fracción residual indica una clara contribución antropogénica de este elemento. En S3 y S4 se observa un incremento del contenido total de Pb con respecto a S1 y S2, excediendo los valores normales de sedimentos no poluidos. Este aumento probablemente se relaciona con la emisión atmosférica de compuestos organoclorados (de fuentes móviles y fijas de la zona urbana), los que pueden incorporarse por vía húmeda o seca a los suelos y sedimentos. La asociación mayoritaria del Pb con la materia orgánica/sulfuros (52-72% del total) y en menor porcentaje con los óxidos de Fe y Mn (18-41% del total) de los sedimentos, podría prevenir la difusión o dispersión de este elemento en el ambiente (Ho Thi Lam & Kazuhiko Egashira, 1999). La alta estabilidad del Pb en estas fases es informada por Calmano *et al.* (1993), quienes encuentran una débil movilización del Pb presente en las fases materia orgánica y óxidos hacia la fase solución, luego de someter sedimentos anóxicos a ciclos alternativos de oxidación y reducción. Fernandes (1997) reportó que tanto en un ambiente fluvial como de laguna la principal fase móvil depositaria de Pb fue la de los óxidos de Fe y Mn y en menor proporción la de materia orgánica/sulfuros. En el río Reconquista (Rendina *et al.*, 1997) una mayor diversificación de fases depositarias de Pb fue reportada a lo largo de todo el sistema fluvial.

Zinc. El fraccionamiento del Zn muestra que en S1 y S2, donde el uso de la tierra es principalmente agropecuario, la mayor proporción de este elemento se encuentra en la fracción residual (67 y 59% respectivamente), de lo cual se infiere su origen predominantemente litogénico.

En S3 y S4, donde hay un incremento de actividades domésticas e industriales, esos porcentajes disminuyen marcadamente (42 y 27% respectivamente) debido al aumento de las fracciones de mayor movilidad. En todos los sitios muestreados la mayor proporción de Zn no residual se encuentra en la fracción óxidos de Fe y Mn (18-47% del Zn total), este resultado es concordante con los de otros autores (Tessier *et al.*, 1979; Tessier *et al.*, 1980; Fernandes, 1997; Ho Thi Lam & Kazuhiko Egashira, 1999). La proporción de Zn en las formas fácilmente extractables (intercambiable y carbonatos) son relativamente bajas (0,1-0,2% y 4-11% respectivamente), lo que sugiere una baja movilidad de este elemento en el sistema agua-sedimento. En S4 el contenido total excede más de tres veces el valor límite de referencia. El 70% del Zn en este sitio se encuentra retenido por fases no residuales, lo cual indicaría que las actividades de la zona incrementaron el contenido de Zn en esa proporción.

Cadmio. El único sitio con contenidos elevados de Cd fue S3, donde el contenido total excedió el valor límite de referencia. Las fracciones intercambiable y carbonatos fueron las principales fases depositarias del metal (43% y 42% respectivamente), el resto se encontró asociado a la fracción residual (15%). Una alta acumulación de Cd en lombriz (*Allolobophora molleri*) se correspondió con altos porcentajes en la fracción intercambiable (53%) de sedimentos del valle aluvial del río Ebro (España), según lo reportado por Ramos *et al.* (1999). En contraste, otros autores (Calmano *et al.*, 1993; Fergusson, 1990) en sedimentos anóxicos encuentran una alta proporción de este elemento ligado a la fracción materia orgánica/sulfuros.

Debido a que el 85% del Cd está retenido en las fracciones intercambiable y carbonatos, consideradas potencialmente biodisponibles, los resultados del fraccionamiento del Cd sugieren que este elemento puede ser fácilmente movilizad y tomado por la biota asociada al sedimento, constituyéndose estos organismos en un importante vector para el movimiento de contaminantes hacia otros compartimientos del sistema.

Los resultados obtenidos muestran un gran enriquecimiento de Pb y Cd en las fracciones no residuales, lo cual indica que la mayor parte de los mismos está relacionada a actividades antropogénicas, en cambio gran parte del contenido total de Zn y Cu en los sedimentos es de origen litogénico, presentando altos porcentajes en la fracción residual.

CONCLUSIONES

La influencia de la creciente actividad antrópica que sufre el curso desde sus nacientes determina un incremento en la concentración de Pb y Zn en los sedimentos del Río Matanza y de Pb y Cd en los sedimentos del Ao. Cañuelas, superando los niveles guía; mientras que las concentraciones de Cu oscilaron dentro de los valores usuales de sistemas fluviales de baja polución. Sin embargo, la concentración total no tiene en cuenta la potencial movilidad y disponibilidad de los metales para la biota en el cuerpo de agua, debido a que no considera las formas de asociación con el sedimento. Los resultados del fraccionamiento de los sedimentos indicaron que en todos los sitios los óxidos de Fe y Mn son la principal fase no residual de retención del Zn. En los sitios ubicados sobre los tributarios del Río Matanza, el Cu se encuentra precipitado o coprecipitado con carbonatos, mientras que en el curso principal del río, la retención está controlada por complejación con compuestos orgánicos y precipitación con sulfuros. El Pb es el único metal cuyo patrón de distribución entre las fracciones es similar en los cuatro sitios, presentando en todos ellos, un alto porcentaje unido a la materia orgánica/sulfuros. En el Ao Cañuelas, el Cd se presenta principalmente en las fracciones más lábiles (intercambiable y carbonatos), indicando que este elemento puede ser fácilmente movilizad y disponible para los organismos que se encuentran en la columna de agua y en contacto con el sedimento.

Los bajos contenidos de Pb y Zn en las formas más lábiles indican una considerable estabilidad de los mismos en el sedimento, pudiendo permanecer en este compartimiento del sistema por períodos prolongados. Sin embargo, si las condiciones del geoambiente de los sedimentos se modifican (ej.: temperatura, pH, Eh, salinidad) pueden ocurrir transformaciones en las formas químicas de los metales, afectando la movilidad y la disponibilidad para la biota acuática.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Universidad de Buenos Aires por el subsidio otorgado al proyecto: "Análisis Integrado de la Cuenca del Río Matanza-Riachuelo. Bases para su Monitoreo y Biorremediación", que permitió la realización de este trabajo.

BIBLIOGRAFIA

- Allen, H. E., Gongmin Fu & Baolin Deng. 1993. Analysis of acid-volatile sulfide (AVS) and simultaneously extracted metals (SEM) for the estimation of potential toxicity in aquatic sediments. *Environmental Toxicology and Chemistry* 12: 1441-1453.
- Allison, L. E. & C. D. Moodie. 1965. Carbonate. En: Black C. A. (ed.) *Methods of soil analysis. Part 2. Chemical and microbiological properties*. pp. 1379-1396. ASA, Madison, WI, USA.
- Alvarez, M. B., M. E. Malla & D. Batistoni. 1996. *Aplicación de extracciones químicas para la evaluación de contaminación metálica en sedimentos superficiales*. XXI Congreso Argentino de Química. Bahía Blanca.
- Calmano, W., J. Hong & U. Förstner. 1993. Binding and Mobilization of Heavy Metals affected by pH and Redox Potential. *Wat. Sci. Tech.* 28(8-9): 223-235.
- Fergusson, J. E. 1990. *The heavy elements. Chemistry, environmental impact and health effects*. Pergamon Press, Oxford, 614 pp.
- Fernandes, H. M. 1997. Heavy metal distribution in sediments and ecological risk assessment: the role of diagenetic processes in reducing metal toxicity in bottom sediments. *Envir. Pollut.* 97(3): 317-325.
- Ferrer, L., J. Marcovecchio & A. Pucci. 1996. *Geochemical distribution of trace metals in surface sediments from Bahia Blanca Estuary, in Argentina*. Environmental Geochemistry in Tropical Countries. 2nd International Symposium. Cartagena, Colombia.
- Garban, B., D. Ollivon, A. M. Carru & A. Chesterikoff. 1996. Origin, retention and release of trace metals from sediments of the river Seine. *Wat. Air Soil Pollut.* 87: 363-381.
- Griffin, T. M., M. C. Rabenhorst & D. S. Fanning. 1989. Iron and trace metals in some tidal marsh soils of the Chesapeake bay. *Soil Sci. Society of America Journal* 53: 1010-1019.
- Ho Thi Lam & Kazuhiko Egashira. 1999. Sequential Fractionation of Copper, Nickel, Lead, and Zinc in Agricultural Soils and River-Sediment in Tuliem and Thanhtri Districts of Hanoi City, Vietnam. *J. Fac. Agr. Kyushu Univ.* 43(3-4): 499-508.
- Jackson, M. L. 1982. *Análisis Químico de Suelos*. Omega, Barcelona, 662 pp.
- Perin, G., R. Fabris, S. Manente, A. Rebello Wagener, C. Hamacher & S. Scotti. 1997. A five-year study on the heavy metal pollution of Guanabara bay sediments (Rio de Janeiro, Brazil) and evaluation of the metal bioavailability by means of geochemical speciation. *Wat. Res.* 31(12): 3017-3028.
- PGA. 1997. *Plan de Gestión Ambiental de la Cuenca Hídrica Matanza-Riachuelo*. Extracto elaborado por la consultora ENGEVIX-COWI-ICONAS, 54 pp.
- Ramos, L., M. J. González & L. M. Hernández. 1999. Sequential extraction of Copper, lead, cadmium, and zinc in sediments from Ebro (Spain): relationship with levels detected in earthworms. *Bull. envir. Contam. Toxicol.* 62: 301-308.
- Rapin, F., G. P. Membrini, U. Förstner & J. L. Gracia. 1983. Heavy metals in marine sediment phases determined by sequential chemical extraction and their interaction with interstitial water. *Environmental Technology Letters* 4: 387-396.
- Rendina, A., A. F. de Iorio, L. de Cabo, S. Arreghini, M. Bargiela, A. García & Z. Premuzic. 1997. *Determinación de metales pesados en sedimentos del Río Reconquista*. Congreso Internacional sobre Aguas. Bs. As. Argentina.
- Salomons, W. & U. Förstner. 1984. *Metals in hydrocycle*. Springer, Berlin Heidelberg New York, 166 pp.
- Tessier, A., P. G. C. Campbell & M. Bisson. 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analyt. Chem.* 51(7): 844-851.
- Tessier, A., P. G. C. Campbell & M. Bisson. 1980. Trace metal speciation in Yamaska and St. Francois rivers (Québec). *Can. J. Earth Sci.* 17: 90-105.

Recibido: 3-III-2000
Aceptado: 5-IV-2001