

Mercury in sediments and pore waters at a contaminated site in the Tagus estuary

Mercurio en sedimentos y aguas intersticiales de un sitio contaminado del estuario del Tajo

João Canário*

Carlos Vale

Miguel Caetano

IPIMAR - Instituto de Investigação das Pescas e do Mar
Departamento de Ambiente Aquático – Lab. Metais Pesados
Av. Brasília, 1449-006 Lisboa, Portugal
*E-mail: jcanario@ipimar.pt

Recibido en noviembre de 2000; aceptado en octubre de 2002

Abstract

Two sediment cores were collected at a contaminated site of the North Channel in the Tagus estuary. Sediments were sliced in 1 to 2-cm vertical sections. Major and minor elements, total organic carbon, total mercury (HNO_3 digest), acid volatile sulphides –AVS– (1M HCl and 3M HCl) and simultaneously extractable iron, manganese and mercury were determined in the solids. Labile and total mercury (after UV irradiation) were measured in pore waters. Total mercury concentrations in the first 25 cm of sediment were around 100 nmol g^{-1} , reflecting mainly anthropogenic discharges. A slightly compacted sediment layer ($< 1 \text{ cm}$ thickness) containing lower Hg concentrations (5 nmol g^{-1}) capped the contaminated sediment. Mercury extracted with 1M HCl was only detected in this layer where AVS are low. In the sediment column, AVS were higher (50 to $197 \text{ } \mu\text{mol g}^{-1}$), labile mercury was detected in pore waters down to 3.5-cm depth, and total dissolved Hg showed a broad maximum at 6 cm of depth (1.1 nM). The co-existence of high AVS and high total dissolved mercury implies the presence of ligands in pore waters with high affinity to mercury, which competes with sulphides and retains the metal in solution.

Key words: mercury, sediment, pore waters, Tagus estuary.

Resumen

Se colectaron dos núcleos de sedimento en un sitio contaminado del Canal del Norte del estuario del Tajo. Los sedimentos fueron cortados en secciones verticales de 1 a 2 cm. Se determinaron elementos mayores y menores, carbón orgánico, mercurio total (digeridos con HNO_3), sulfuros volátiles en ácido –AVS– (HCl 1M y HCl 3M), así como hierro extraíble, manganeso y mercurio en los sólidos. El mercurio lábil y total (después de irradiarlo con UV) fue medido en aguas intersticiales. Las concentraciones totales de mercurio en los primeros 25 cm de profundidad del sedimento fueron de alrededor 100 nmol g^{-1} , reflejando principalmente descargas antropogénicas. Una capa poco compactada de sedimento ($< 1 \text{ cm}$ de grosor) con bajas concentraciones de Hg (5 nmol g^{-1}) cubría el sedimento contaminado. El mercurio extraído con HCl 1M sólo fue detectado en esta capa donde los AVS son bajos. En la columna de sedimento, los AVS fueron más elevados (50 a $197 \text{ } \mu\text{mol g}^{-1}$). El mercurio lábil fue detectado en el agua intersticial hasta los 3.5 cm de profundidad y el Hg disuelto total mostró un amplio máximo a los 6 cm (1.1 nM). La coexistencia de una gran cantidad de AVS y un alto contenido de mercurio disuelto total implica la presencia de ligandos en las aguas intersticiales, con una alta afinidad al mercurio, los cuales compiten con los sulfuros y mantienen el metal en solución.

Palabras clave: mercurio, sedimento, agua intersticial, estuario del Tajo.

Introduction

The influence of diagenetic reactions on the remobilization of mercury in contaminated sediments is very important due to the well-known toxicity of mercury forms (Covelli *et al.*, 1999). A large number of studies have been published on mercury distribution in sediments, water and organisms of contaminated areas (eg., Coquery *et al.*, 1995; Pereira *et al.*, 1998; Bjerregaard *et al.*, 1999). These works showed that mercury is associated with the particulate phase matter, mainly due to its complexation with organic matter (Mantoura *et al.*, 1978) and

Introducción

La influencia de las reacciones diagenéticas en la removili-zación del mercurio en sedimentos contaminados es de gran importancia, dada la conocida toxicidad de las diversas formas de mercurio (Covelli *et al.*, 1999). Se han publicado un gran número de estudios acerca de la distribución del mercurio en los sedimentos, el agua y los organismos de áreas contaminadas (ej. Coquery *et al.*, 1995; Pereira *et al.*, 1998; Bjerregaard *et al.*, 1999). Estos trabajos mostraron que el mercurio se encuentra asociado con la fase de material particulado, debido

association with sulphur compounds (Drobner *et al.*, 1990; Morse and Luther, 1999). In several cases, it was possible to relate the vertical profiles of total mercury with the historical evolution of mercury contamination in the area (Gobeil and Cossa, 1993; Pereira *et al.*, 1998). Only a few studies have addressed the diagenetic behaviour of mercury and its mobility in coastal sediments (Bothner *et al.*, 1980; Gobeil and Cossa, 1993; Gagnon *et al.*, 1997). By determining the distribution and speciation of mercury in both the dissolved and solid phases, these investigations have shown that mercury seems to be bonded to organic matter, a minor fraction being recycled with the Mn and/or Fe-oxides near the redox boundary, and some being adsorbed to or coprecipitated with acid volatile sulphides (AVS).

The North Channel of the Tagus estuary has been a site of industrial discharges for several decades (Ferreira, 1995), resulting in particularly high levels of mercury in surface sediments, suspended matter and water (Figuères *et al.*, 1985). This paper reports the vertical distribution of mercury in sediments and pore waters nearby the anthropogenic source and examines the retention and possible mobility within sediments.

Material and methods

Study site

The study site is located in the North Channel of the Tagus estuary (fig. 1). The channel is 14 km long, approximately 200 m wide, and a maximum water column depth of 2 m. Salinity varies in a broad interval with the tide. Under moderate river flow, salinity may change from 2 PSU at low tide in upstream zones to 32 PSU at high tide in downstream areas (Canário, unpublished data). The low hydrodynamics of the channel favors the deposition of large quantities of suspended particulate matter (Vale, 1990), the mean deposition rate being estimated in 0.8 cm yr^{-1} (Nunes, 1993).

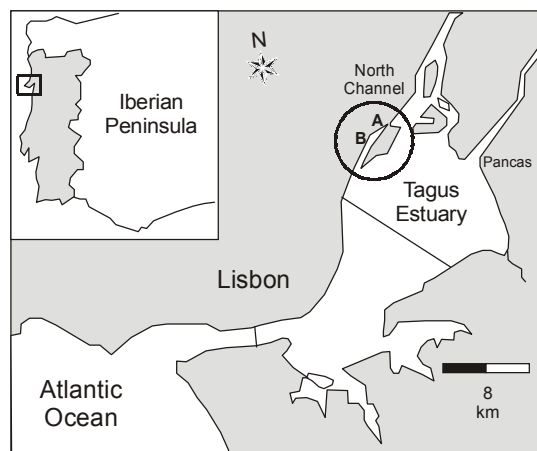


Figure 1. Map of the Tagus estuary with the location of the North Channel and sampling sites (A and B).

Figura 1. Mapa del estuario del Tago con la localización del Canal del Norte y los sitios de muestreo (A y B).

primordialmente a la formación de complejos con la materia orgánica (Mantoura *et al.*, 1978) y su asociación en compuestos de azufre (Drobner *et al.*, 1990; Morse y Luther, 1999). En varios sitios ha sido posible relacionar los perfiles verticales del mercurio total con la evolución histórica de la contaminación por mercurio en el área (Gobeil y Cossa, 1993; Pereira *et al.*, 1998). Sólo pocos estudios se han referido al comportamiento diagenético del mercurio y su movilidad en los sedimentos costeros (Bothner *et al.*, 1980; Gobeil y Cossa, 1993; Gagnon *et al.*, 1997). Al determinar la distribución y especiación del mercurio tanto en las fases disueltas como en la sólida, estas investigaciones han mostrado que el mercurio aparece ligado a la materia orgánica, siendo reciclada una fracción menor con los óxidos de Mn y/o Fe cerca del límite de reducción-oxidación y siendo otra absorbida por o coprecipitada junto con sulfuros volátiles en ácido (AVS).

En el Canal del Norte del estuario del Tago se han vertido desechos industriales desde hace varias décadas (Ferreira, 1995), lo que ha resultado en niveles altos de mercurio, particularmente en los sedimentos superficiales, el material suspendido y el agua (Figuères *et al.*, 1985). Este trabajo reporta la distribución vertical del mercurio en sedimentos y agua intersticial cercanos a la fuente antropogénica, y examina la retención y posible movilidad de éste dentro de los sedimentos.

Material y métodos

Área de estudio

El área de estudio se localiza en el Canal del Norte del estuario del Tago (fig. 1). Éste tiene 14 km de largo, aproximadamente 200 m de ancho y una columna de agua con una profundidad máxima de 2 m. La salinidad varía ampliamente con la marea. Con un moderado flujo del río, la salinidad puede variar desde 2 PSU en la bajamar río arriba, hasta 32 PSU durante la pleamar, río abajo (Canário, no publicado). La baja hidrodinámica del canal favorece la deposición de grandes cantidades de material particulado en suspensión (Vale, 1990), con una tasa de sedimentación media estimada en 0.8 cm año^{-1} (Nunes, 1993).

Muestreo

Se obtuvieron dos núcleos de sedimento en la zona intermareal, cerca de la principal fuente de emisión antropogénica de Hg en el Canal del Norte, en julio de 1999 (núcleo A) y enero de 2000 (núcleo B). Cada núcleo se obtuvo manualmente por medio de un tubo de PVC de 10 cm de diámetro. La temperatura, el potencial redox (E_H) y el pH se midieron a intervalos regulares a lo largo de los núcleos. Los núcleos fueron seccionados rápidamente *in situ* de la siguiente forma: de 0–0.5 cm de grosor en la capa más superficial, cortes de 1 cm hasta los 4 cm de profundidad y el resto se cortó cada 2 cm de profundidad. Las muestras se mantuvieron en tubos a prueba

Sampling

Two sediment cores were collected in the intertidal zone nearby the major anthropogenic emission of Hg at the North Channel in July 1999 (core A) and January 2000 (core B). Each core was sampled by hand with a 10-cm diameter PVC tube. Temperature, redox potential (E_H) and pH were measured at regular intervals along the cores. The cores were rapidly sliced *in situ* in 0–0.5-cm thickness (topmost layer), 1-cm intervals down to a 4-cm depth and, below this, they were sectioned in 2-cm slices. Samples were stored in leak-proof tubes that were completely filled up and sealed in order to avoid oxidation by air. These operations did not exceed 10 minutes per sample, which has showed not to cause significant changes on sulphur speciation in solids (Madureira *et al.*, 1997). Each sample was stored in two different vials, one for determination of water content, total organic carbon (C_{org}), total metal concentrations, AVS and simultaneously extracted Fe, Mn and Hg, and a second portion for pore water analysis. For this purpose, leak-proof tubes were filled up with sediment to avoid air bubbles and centrifuged at 6000 rpm for 10 min (4°C). The supernatant was filtered through 0.45- μ m polycarbonate membranes and acidified to pH < 2 with concentrate HNO_3 . A small quantity of each sediment layer was frozen for AVS analysis, and the remaining was oven-dried at 40°C, disaggregated, homogenised and stored in polyethylene bottles until the analysis.

Measurements *in situ*

Redox potential was measured using a platinum combined redox electrode (Ingold) calibrated with a 220 ± 5 mV solution (vs. Ag/AgCl, 25°C). Measurements were converted to normal hydrogen potential. The pH determinations were done with a glass-combined electrode (Mettler) calibrated with pH 4.00 and pH 7.00 ± 0.02 buffers (20°C). The oxygen penetration depth was measured previously before slicing by polarography using a needle electrode (Diamond Electro-Tech Inc.) as described by Brotas *et al.* (1990).

Water content and total organic carbon

Water content was determined by weight loss at 105°C. Total organic carbon content in dry sediment samples was determined using a Carlo-Erba Mod. 1106 analyser after preparing the sample according to Byers *et al.* (1978).

Elemental analysis of sediments

Total determinations of Al, Si, Ca, Mg, Fe and Mn were done by mineralising the sediment samples with a mixture of acids (HF , HNO_3 , HCl and H_3BO_3) according to the method described by Rantala and Loring (1977). The solutions obtained were then analysed by flame atomic absorption spectroscopy (Perkin Elmer AAnalyst 100) using direct aspiration into an N_2O -acetylene flame (Al, Si, Ca and Mg) or

de fugas que fueron llenados completamente y sellados para evitar su oxidación por el aire. Estas operaciones no excedieron de 10 minutos por muestra, lo que mostró no causar cambios significativos en la especiación de azufre en los sólidos (Madureira *et al.*, 1997). Cada muestra se almacenó en dos viales distintos: uno para la determinación del contenido de agua, el carbono orgánico total (C_{org}), las concentraciones de metales totales, los AVS, así como el Fe, Mn y Hg extraídos simultáneamente; el otro se utilizó para el análisis del agua intersticial. Para este fin se llenaron totalmente con sedimento tubos a prueba de fugas, para evitar burbujas, y se centrifugaron a 6000 rpm durante 10 min (4°C). El sobrenadante fue filtrado a través de membranas de policarbonato de 0.45 mm y acidificado a un pH < 2 con HNO_3 concentrado. Una pequeña porción de cada capa de sedimento fue congelada para el análisis de AVS y el resto se secó en una mufla a 40°C, se desmoronó y almacenó en botellas de polietileno hasta su análisis.

Mediciones *in situ*

El potencial redox fue medido utilizando un electrodo combinado de platino (Ingold) calibrado con una solución de 220 ± 5 mV (vs. Ag/AgCl, 25°C). Las mediciones se convirtieron a potencial de hidrógeno normal. Las determinaciones de pH se realizaron con un electrodo combinado de vidrio (Mettler) calibrado con soluciones amortiguadoras de pH 4.00 y 7.00 ± 0.02 (20°C). La profundidad de la penetración de oxígeno se midió antes de realizar los cortes por polarografía, utilizando un electrodo de aguja (Diamond Electro-Tech Inc.) como lo describen Brotas *et al.* (1990).

Contenido de agua y carbono orgánico total

El contenido de agua fue determinado por la pérdida de peso a 105°C. El contenido de carbono orgánico total en las muestras de sedimento seco se estableció utilizando un analizador Carlo-Erba Mod. 1106, después de preparar la muestra de acuerdo a Byers *et al.* (1978).

Análisis elemental de sedimentos

Las determinaciones totales de Al, Si, Ca, Mg, Fe y Mn fueron hechas mineralizando las muestras de sedimento con una mezcla de ácidos (HF , HNO_3 , HCl y H_3BO_3), de acuerdo al método descrito por Rantala y Loring (1977). Las soluciones obtenidas fueron analizadas después por espectroscopía de absorción atómica a la flama (Perkin Elmer AAnalyst 100) utilizando aspiración directa en una flama de N_2O -acetileno (Al, Si, Ca y Mg) o flama de aire-acetileno (Fe y Mn). Para las determinaciones del mercurio total se digirieron ~100 mg de sedimento durante una noche a temperatura ambiente con 50 cm³ de HNO_3 4M, en matraces Erlenmeyer de vidrio de borosilicato. Las soluciones fueron calentadas en un baño de arena a 60–70°C por dos horas, transferidas a matraces

air-acetylene flame (Fe and Mn). For total mercury determinations ~100 mg of sediment were digested overnight at room temperature with 50 cm³ of 4M HNO₃ in borosilicate glass erlenmeyers. Solutions were heated in a sand bath at 60–70°C for two hours, transferred to 100 cm³ volumetric flasks and the volume completed with 1.5% HNO₃ (Pereira *et al.*, 1998). Mercury was determined by cold vapour atomic absorption spectrometry in a Perkin-Elmer Flow Injection Mercury System FIAS-100 using SnCl₂·2H₂O (1.1%) solution in HCl (3%), as reducing agent. Detection limits for total metal analysis were 0.3 nmol g⁻¹ for Hg, 41 µmol g⁻¹ for Al, 11 µmol g⁻¹ for Si, 25 µmol g⁻¹ for Fe and 0.21 µmol g⁻¹ for Mn. Precision errors were: Hg 1.0%, Al 2.3%, Si 1.6%, Ca 4.7%, Mg 3.6%, Fe 2.3% and Mn 1.0% ($P < 0.05$). International certified standards (MESS-2 and PACS-1 for Hg, and AGV-1, GSP-1, G-2, MESS-1 and BCSS-2 for the other elements) were used to control the accuracy of our procedure. For all metals investigated, obtained and certified values were not statistically different ($P < 0.01$).

Determinations of AVS and associated metals

Approximately 50 mg of wet sediment samples were used for AVS determinations. Sulphides from AVS were released in 1 and 3M HCl, purging the system with nitrogen gas, and trapping the H₂S in 1 M NaOH solution (Henneke *et al.*, 1991; Madureira *et al.*, 1997). Hydrogen sulphide trapped in the basic solution was determined by voltametric methods (Luther *et al.*, 1985) using a Methrom device equipped with a 693 VA processor and a 694 VA stand. The recovery of standard sulphide solution was 97% and detection limit of the method was 0.01 µM. The simultaneously extracted Fe, Mn and Hg released from AVS by acidification of the sediment with two acid solutions (1M and 3M HCl) were analysed as described above. Detection limits for Fe, Mn and Hg extracted with the AVS were 0.14 µmol g⁻¹, 0.36 µmol g⁻¹ and 0.01 nmol g⁻¹, and precision errors were 2.0, 3.0 and 3.2% ($P < 0.05$), respectively.

Determinations of labile and total mercury in pore waters

Labile mercury (easily reduced by a SnCl₂ solution) was measured directly from the filtered solutions by cold vapour atomic fluorescence spectroscopy using a cold vapour generator (PSA, model 10.003) embedded to a fluorescence detector (PSA Merlin 10.023). Total dissolved mercury was measured in the same equipment after UV oxidation with a 1000-W UV lamp following the method described by Mucci *et al.* (1995) and Montgomery *et al.* (1995). Accuracy and precision were determined by preparing different stock solutions of 0.010, 0.025, 0.050, 0.010, 0.015 and 0.025 nM (Hg²⁺) from 1000 ppm Merck stock solution in 2% HNO₃. The different solutions were always prepared and measured between 2 samples. The detection limit and the precision error were 0.01 nM and 4.0%, respectively ($P < 0.05$).

volumétricos de 100 cm³ y el volumen se completó con HNO₃ al 1.5% (Pereira *et al.*, 1998). El mercurio fue determinado por espectrometría de absorción atómica de vapor frío en un sistema de inyección de flujo de mercurio Perkin-Elmer FIAS-100 y utilizando una solución de SnCl₂·2H₂O (1.1%) en HCl (3%) como agente reductor. Los límites de detección para el análisis de metales totales fueron 0.3 nmol g⁻¹ para Hg, 41 µmol g⁻¹ para Al, 11 µmol g⁻¹ para Si, 25 µmol g⁻¹ para Fe y 0.21 µmol g⁻¹ para Mn. Los errores de precisión fueron: Hg 1.0%, Al 2.3%, Si 1.6%, Ca 4.7%, Mg 3.6%, Fe 2.3% y Mn 1.0% ($P < 0.05$). Se utilizaron estándares internacionales (MESS-2 y PACS-1 para Hg, y AGV-1, GSP-1, G-2, MESS-1 y BCSS-2 para los otros elementos) para controlar la precisión del procedimiento. Para todos los metales investigados, ni los valores obtenidos ni los certificados fueron estadísticamente diferentes ($P < 0.01$).

Determinaciones de AVS y metales asociados

Para las determinaciones de AVS se usaron muestras de aproximadamente 50 mg de sedimento húmedo. Los sulfuros provenientes de AVS fueron liberados en HCl 1 y 3 M, purgando el sistema con nitrógeno gaseoso y capturando el H₂S en una solución de NaOH 1 M (Henneke *et al.*, 1991; Madureira *et al.*, 1997). El sulfuro de hidrógeno capturado en la solución básica fue determinado por métodos voltamétricos (Luther *et al.*, 1985) utilizando un aparato Methrom equipado con un procesador 693 VA y una plataforma 694 VA. La recuperación de solución de sulfuro estándar fue del 97% y el límite de detección del método fue de 0.01 µmol. El Fe, el Mn y el Hg extraídos simultáneamente y liberados de los AVS por acidificación del sedimento con dos soluciones ácidas (HCl 1M y 3M) fueron analizados como se describió anteriormente. Los límites de detección para el Fe, el Mn y el Hg extraídos con AVS fueron 0.14 µmol g⁻¹, 0.36 µmol g⁻¹ y 0.01 nmol g⁻¹, mientras que los errores de precisión fueron 2.0, 3.0 y 3.2%, respectivamente.

Determinaciones de mercurio lábil y total en el agua intersticial

El mercurio lábil (reducido fácilmente por una solución de SnCl₂) fue medido directamente en las soluciones filtradas por medio de espectroscopía de fluorescencia atómica en vapor frío utilizando un generador de vapor frío (PSA Merlin 10.023). El mercurio total disuelto fue medido en el mismo equipo después de su oxidación con UV, utilizando una lámpara UV de 1000 W, de acuerdo al método descrito por Mucci *et al.* (1995). La exactitud y la precisión fueron determinadas preparando distintas soluciones stock de 0.010, 0.025, 0.050, 0.010, 0.015 y 0.025 nM (Hg²⁺), a partir de 1000 ppm de una solución stock Merck en HNO₃ al 2%. Las diferentes soluciones siempre fueron preparadas y medidas entre cada 2 muestras. El límite de detección y el error de precisión fueron 0.01 nM y 4.0%, respectivamente ($P < 0.02$).

Glassware, sample containers and reagents

All labware used in this work was of borosilicate glass, polycarbonate or Nalgene brand F.E.P. which had been cleaned by the following procedure: 24h in 20% Extran™ (Milli-Q water) and 48h in 25% HNO₃ (Milli-Q water) followed by several washes with Milli-Q water. The polycarbonate membranes were cleaned in 25% HNO₃ for 3 days and then several washes with Milli-Q water. All the material was dried in a clean room and kept in plastic bags or Petri dishes (polycarbonate membranes) until analysis. Reagents used in this work were Merck suprapur™ grade and, in the case of mercury analysis, mercury-free grade.

Results

Water content, pH, E_H and O₂

Visual inspection of the collected cores indicated that all sediment layers were constituted by fine particles and no buried animals were detected. The first 2–3 cm of cores A and B contained approximately 60% of water, decreasing abruptly with depth to 42% and then remained constant. Values of pH decreased gradually from 8.6 at the sediment-water interface to 7.9 at 20-cm depth and then remained relatively constant. The redox potential (E_H) was –70 mV at the surface, around –170 mV in the first 10 cm, and between –210 and –250 mV at deeper layers. Oxygen levels in overlying water were around 240 mM and its concentrations decreased sharply in the first millimetre of the sediment (121 mM) becoming undetectable below the 2-mm depth.

Major elemental composition of sediments

Total organic carbon ranged from 0.3 to 2.1 mmol g⁻¹ with higher levels in the upper sediment layers (fig. 2). Concentrations of major and minor elements varied in the following ranges: Al from 3.1 to 5.1 mmol g⁻¹, Si from 2.7–4.5 mmol g⁻¹, Ca 2.1–3.7 mmol g⁻¹, Mg 0.45–1.25 mmol g⁻¹, Fe 0.50–0.71 mmol g⁻¹ and Mn 8.0–12 µmol g⁻¹. Aluminium concentrations and Si/Al ratios were characteristic of fine sediments. Concentrations of Ca and Mg in the upper layers were high in comparison with sediments from other areas of the Tagus estuary (Vale, 1990; Vale *et al.*, 1999). The vertical distribution of Fe/Al ratios (fig. 2) showed higher values in the upper 7-cm layer (max. 0.23 on molar basis in core A). Below this depth, Fe/Al ratios decreased to 0.11 and remained relatively constant until the end of the core. A lower variability of the Fe/Al ratio was found in core B. The vertical profile of Mn/Al ratios was similar in both cores, showing higher values (3.2) at the topmost layers, and decreasing to 2.0 in the first 5-cm depth.

Total mercury in sediments

The total mercury concentration in the sediment solids exhibited similar vertical profiles in both cores A and B

Cristalería, contenedores y reactivos

Todo el material de laboratorio utilizado en este trabajo fue de vidrio de borosilicato, polycarbonato o F.E.P. de la marca Nalgene, mismos que fueron limpiados con el siguiente procedimiento: 24 h en Extran™ (agua Milli-Q) y 48 h en HNO₃ al 25% (agua Milli-Q), seguidas de varios enjuagues con agua Milli-Q. Las membranas de polycarbonato se limpiaron en HNO₃ al 25% por tres días, seguidos de varias lavadas con agua Milli-Q. Todo el material se secó en un cuarto limpio y se mantuvo en bolsas de plástico o cajas de Petri (membranas de polycarbonato) hasta su análisis. Los reactivos utilizados en este trabajo fueron grado Merck suprapur™ y, en el análisis de mercurio, grado libre de mercurio.

Resultados

Contenido del agua, pH, E_H y O₂

La inspección visual de los núcleos recolectados indicó que todas las capas de sedimento estaban constituidas por partículas finas, y no se detectaron en ellos animales excavadores. Los primeros 2–3 cm de los núcleos A y B tuvieron aproximadamente un 60% de agua, contenido que disminuyó abruptamente con la profundidad hasta un 42%, a partir de donde se mantuvo constante. Los valores de pH se redujeron gradualmente desde 8.6 en la interfase sedimento-agua, hasta 7.9 a 20 cm de profundidad y, posteriormente, se mantuvieron relativamente constantes. El potencial redox (E_H) fue de –70 mV en la superficie, alrededor de –170 mV en los primeros 10 cm y entre –210 y –250 mV en las capas más profundas. Los niveles de oxígeno en el agua sobre los núcleos fueron de cerca de 240 mM y sus concentraciones disminuyeron drásticamente en el primer milímetro del sedimento (121 mM), no pudiendo éstos ser detectados por debajo de los 2 mm de profundidad.

Composición principal de elementos de los sedimentos

El carbono orgánico total varió de 0.3 a 2.1 mmol g⁻¹, presentando valores más elevados en las capas superiores de los sedimentos (fig. 2). Las concentraciones de elementos mayores y menores tuvieron una variación dentro de los siguientes rangos: Al de 3.1 a 5.1 mmol g⁻¹, Si de 2.7 a 4.5 mmol g⁻¹, Ca de 2.1 a 3.7 mmol g⁻¹, Mg de 0.45 a 1.25 mmol g⁻¹, Fe de 0.50 a 0.71 mmol g⁻¹ y Mn de 8.0 a 12 µmol g⁻¹. Las concentraciones de aluminio y las razones Si/Al fueron las características de sedimentos finos. Las concentraciones de Ca y Mg en las capas superiores fueron altas en comparación con sedimentos de otras áreas del estuario del Tajo (Vale, 1990; Vale *et al.*, 1999). La distribución vertical de las razones Fe/Al (fig. 2) presentó valores altos en la capa de los 7 cm superiores (max. 0.23 en base molar en el núcleo A). Por debajo de esta profundidad, las razones Fe/Al disminuyeron a 0.11 y permanecieron relativamente constantes hasta el final del núcleo. En el núcleo B se encontró una variabilidad menor

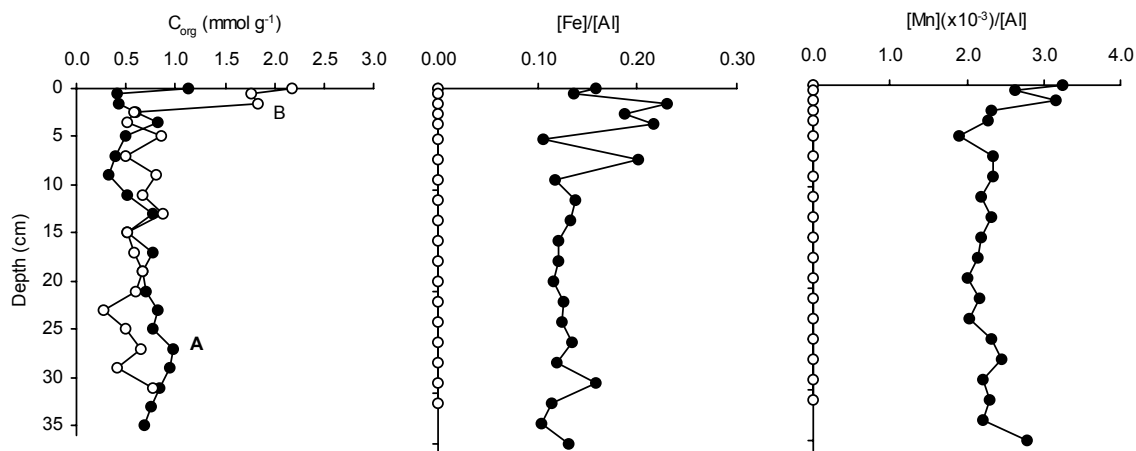


Figure 2. Vertical profiles of C_{org} (mmol g^{-1}) and the Fe/Al and Mn($\times 10^{-3}$)/Al ratios in sediment cores A —●— and B —○—.

Figura 2. Perfiles verticales de C_{org} (mmol g^{-1}) y de las razones Fe/Al y Mn($\times 10^{-3}$)/Al en los núcleos de sedimento A —●— y B —○—.

(fig. 3). Upper layers (with higher water content) had approximately 3 nmol g^{-1} and at 2.5-cm depth mercury concentrations increased abruptly to more than 115 nmol g^{-1} . Then, levels decreased with depth but another enhancement was found around 18 cm in both cores. Below this depth levels decreased gradually, although at 36-cm depth concentrations were still 34.7 nmol g^{-1} (core B) and 10.3 nmol g^{-1} (core A), which are far above the baseline values (0.25 nmol g^{-1}) generally observed in coastal sediments (Pereira *et al.*, 1998). When mercury concentrations are normalized to C_{org} , the sharp variation in the upper sediment layers remains the same (fig. 3), but the second concentration peak of core A was attenuated and, in core B, it was suppressed.

AVS and simultaneously extracted metals

The vertical profile of AVS in core A exhibited low values in the topmost layers, a pronounced increase to $150 \mu\text{mol g}^{-1}$ at 2.5 cm, and then successive maxima and minima (fig. 3). Manganese simultaneously extracted with 1M HCl ranged in a narrow interval ($0.3\text{--}0.5 \mu\text{mol g}^{-1}$) except in the topmost layer where it reached $2.3 \mu\text{mol g}^{-1}$. Iron ranged between 33 and $43 \mu\text{mol g}^{-1}$. Mercury concentrations were uniformly low ($< 0.01 \text{ nmol g}^{-1}$), except for the topmost layer (0–0.5 cm) where extracted mercury reached 0.02 nmol g^{-1} , corresponding to 0.7% of total mercury. The fraction of mercury extracted with the 3 M HCl solution in three selected sediment layers (1–2 cm, 16–18 cm, and 26–28 cm) increased considerably, reaching 2.95 nmol g^{-1} , 18.8 nmol g^{-1} and 5.45 nmol g^{-1} , respectively. These values correspond to 17–27% of the total mercury. Iron and Mn concentrations increased approximately 10 times relatively to 1M HCl extractions. The substantial increases of the three metals analysed are unlikely to be attributable to dissolution of sulphur compounds since AVS values in the two acid extractions did not differ by more than 15%.

de la razón Fe/Al. El perfil vertical de las razones Mn/Al fue similar en ambos núcleos, mostrando valores más altos (3.2) en las capas superiores y disminuyendo a 2.0 en los primeros 5 cm de profundidad.

Mercurio total en los sedimentos

Los perfiles de la concentración de mercurio total en los sedimentos sólidos fueron similares en los núcleos A y B (fig. 3). Las capas superiores (con un mayor contenido de agua) tuvieron aproximadamente 3 nmol g^{-1} , y a los 2.5 cm de profundidad, las concentraciones de mercurio se incrementaron abruptamente a más de 115 nmol g^{-1} . Posteriormente los niveles disminuyeron con la profundidad pero en ambos núcleos se encontró otro aumento alrededor de los 18 cm. Por debajo de esta profundidad los niveles disminuyeron gradualmente, aunque a los 36 cm las concentraciones eran aún de 34.7 nmol g^{-1} (núcleo B) y de 10.3 nmol g^{-1} (núcleo A). Estos valores se encuentran muy por encima de los valores base (0.25 nmol g^{-1}) generalmente observados en los sedimentos costeros (Pereira *et al.*, 1998). Al normalizar las concentraciones de mercurio con respecto a C_{org} , la fuerte variación de las capas superiores del sedimento prevaleció (fig. 3), pero el segundo máximo de concentración se vió atenuado en el núcleo A, mientras que en el núcleo B desapareció.

AVS y metales extraídos simultáneamente

El perfil vertical de AVS en el núcleo A mostró valores bajos en las capas superiores, un incremento pronunciado de $150 \mu\text{mol g}^{-1}$ a los 2.5 cm de profundidad y, posteriormente, máximos y mínimos sucesivos (fig. 3). El manganeso extraído simultáneamente con HCl 1M tuvo una variación muy estrecha ($0.3\text{--}0.5 \mu\text{mol g}^{-1}$), a excepción de la capa más alta, en la que alcanzó $2.3 \mu\text{mol g}^{-1}$. El hierro varió entre 33 y $43 \mu\text{mol g}^{-1}$.

Mercury in pore waters

Vertical profiles of labile mercury and total mercury in pore waters of core A are shown in figure 4. Labile mercury concentrations were less than 5% of the total dissolved mercury and were only detected in the first 3-cm depth, reaching 0.031 nM. Deeper in the sediments, levels were lower than 0.01 nM. The vertical profile of total dissolved mercury showed a broader peak, with concentrations higher than 1.1 nM between 1 and 10 cm. Below this depth, levels were lower than 0.125 nM.

Discussion

The total mercury concentration in the North Channel sediments of the Tagus estuary, 100 nmol g^{-1} , reflect the industrial discharges that have occurred during the last few decades in the area. These results are in line with previous works that report Hg contamination of surface sediments, suspended matter and water (Figuères *et al.*, 1985; Vale *et al.*, 1999; Simas, 1999). Mercury concentrations in the upper 2-cm layers were lower, approximately 5 nmol g^{-1} . These values are comparable to levels observed in suspended particulate matter (Simas, 1999), and lower than concentrations reported for samples collected in 1981 (Figuères *et al.*, 1985), before the reduction of the industrial mercury discharges (Simas, 1998). Consequently, the severely contaminated sediments are, at present, covered with a layer of less contaminated particles. However, this natural capping effect may be repeatedly interrupted by the resuspension of bottom sediments in periods of stronger tidal currents (Vale and Sundby, 1987), as suggests the low compaction of the topmost sediment layers.

The question of great environmental importance is whether diagenetic processes lead to a substantial post-depositional redistribution of the anthropogenic mercury. The vertical profiles of labile and total dissolved mercury indicate that partitioning of mercury between pore waters and sediment solids varied with depth. It is suggested that these changes resulted from the diagenetic remobilization that occurred mainly in the upper sediment layers. Nevertheless, by comparing the total concentrations in solution (order of nM) and solids (hundreds of nmol g^{-1}), one may conclude that dissolved Hg accounts for less than 1% of the bulk sediment Hg content. The low fraction of Hg in pore waters is similar to that reported in other contaminated coastal environments (eg., Gobeil and Cossa, 1993). In addition, there is a lack of covariance between Hg in the dissolved and solid phases. Despite only one core has been analysed for pore waters, the results suggest that pore water Hg concentrations are not simply controlled by an equilibrium exchange between the two phases. The fact that labile mercury decreased between the 2nd and 3rd centimetres while AVS increased may indicate that the most labile forms are removed by the precipitation of amorphous sulphides. It is not surprising that the amount removed was not detected in the simultaneously extracted fraction of mercury ($< 0.03 \text{ nM}$) due

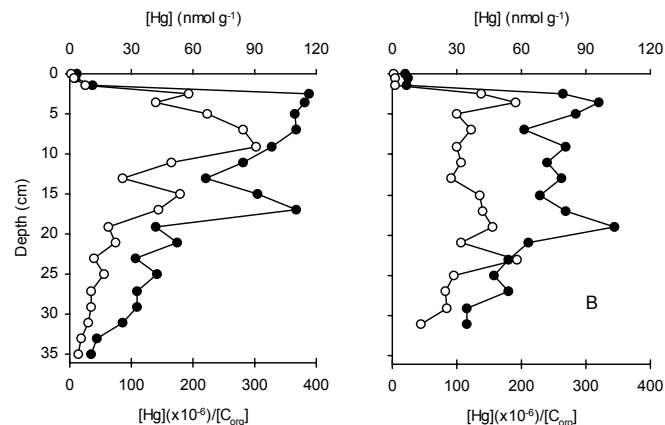


Figure 3. Vertical profiles of total mercury concentrations (nmol g^{-1}) —●— and $\text{Hg} (\times 10^{-6})/\text{C}_{\text{org}}$ ratios —○— in the sediment cores A and B

Figura 3. Perfiles verticales de las concentraciones de mercurio total (nmol g^{-1}) —●— y las relaciones $\text{Hg} (\times 10^{-6})/\text{C}_{\text{org}}$ —○— en los núcleos de sedimento A y B.

Las concentraciones de mercurio fueron uniformemente bajas ($< 0.01 \text{ nmol g}^{-1}$), con excepción de la capa superior (0–0.5 cm) donde el mercurio extraído alcanzó los 0.02 nmol g^{-1} que corresponden al 0.7% del total de mercurio. La fracción de mercurio extraída con la solución de HCl 3M en tres capas de sedimento seleccionadas (1–2 cm; 16–18 cm; 26–28 cm) se incrementó considerablemente, alcanzando 2.95 nmol g^{-1} , 18.8 nmol g^{-1} y 5.45 nmol g^{-1} , respectivamente. Estos valores corresponden a un 17–27% del total de mercurio. Las concentraciones de hierro y Mn se incrementaron aproximadamente en 10 veces con relación a las extracciones con HCl 1M. Los incrementos sustanciales de estos tres metales analizados no son atribuibles a la disolución de compuestos de azufre ya que los valores de AVS en las dos extracciones ácidas no se diferenciaron en más de un 15%.

Mercurio en el agua intersticial

Los perfiles verticales de mercurio lábil y mercurio total en el agua intersticial del núcleo A se presentan en la figura 4. Las concentraciones de mercurio lábil fueron menores al 5% del mercurio total disuelto y solamente fueron detectadas en los primeros 3 centímetros de profundidad, alcanzando hasta 0.031 nM. En las capas más profundas del sedimento, las concentraciones fueron menores a 0.01 nM. El perfil vertical del mercurio disuelto total mostró un máximo más amplio, con concentraciones mayores a 1.1 nM entre 1 y 10 cm de profundidad, mientras que, por debajo de esta última, los valores fueron menores a 0.125 nM.

Discusión

Las concentraciones de mercurio total (100 nmol g^{-1}) en los sedimentos del Canal del Norte del estuario del Tajo, reflejan

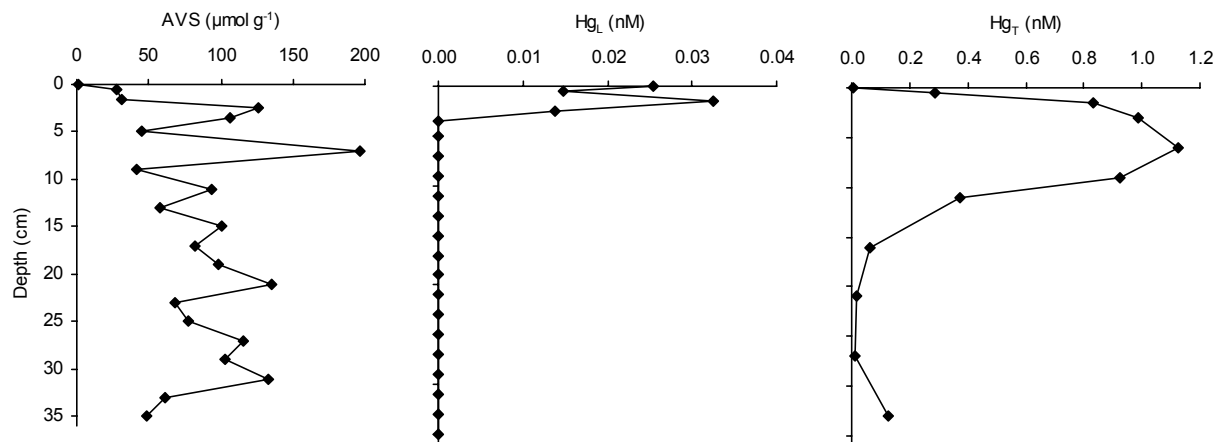


Figure 4. Vertical profiles of AVS ($\mu\text{mol g}^{-1}$), labile and total dissolved mercury (nM) in sediment core A.

Figura 4. Perfiles verticales de AVS ($\mu\text{mol g}^{-1}$) y de mercurio lábil y disuelto total (nM) en el núcleo de sedimento A.

to the low quantity of labile mercury. The co-existence of a broad maximum of total dissolved mercury with high AVS (fig. 3) indicates that these soluble mercury forms were not removed substantially by the precipitation of sulphides. Although further investigation should be done with respect to the ligands responsible for keeping mercury in solution, it may be concluded that those ligands have a strong affinity to mercury in order to compete with the dissolved hydrogen sulphides. Possible candidates are humic substances, due to the large number of functional groups (Mantoura *et al.*, 1978) and polysulphides that form soluble compounds with mercury (Lindberg and Harriss, 1974), and consequently depress the activity coefficient of Hg^{2+} ($\alpha_{\text{Hg}^{2+}}$). The low $\alpha_{\text{Hg}^{2+}}$ might explain the small amount of mercury associated with AVS, accounting for less than 0.3% of the total mercury in the solids. Studies in other contaminated environments report higher contributions of Hg-FeS compounds to the total mercury concentrations (Gagnon *et al.*, 1997). Using a stronger acid solution (3M HCl) about 20% of mercury was removed from the solids. Since sulphides (extracted with 3M HCl) did not varied substantially in relation to the weaker extraction (1M HCl), mercury incorporated as other forms rather than sulphides is removed. In spite of the well documented association between mercury and particulate organic matter (Baldi and Bargagli, 1984; Mason and Lawrence, 1999) no correlation was found in the samples analysed from cores A and B.

In both cores there is a broad increment of Hg around 18 cm (fig. 3). This may be interpreted as an increment in the industrial discharge, a high organic matter content in these layers (Mason and Lawrence, 1999), or diagenetic precipitation. In core B, the normalization of Hg to C_{org} suppresses this peak, indicating that Hg increment is due to the higher organic matter content of these layers. In core A the increment remained after normalization to C_{org} . Furthermore, the decrease of total dissolved mercury in pore waters below 6 cm coincides with the concentration enhancement of total mercury in solids. If these

las descargas industriales que han ocurrido durante las últimas décadas en el área. Estos resultados concuerdan con trabajos previos que han reportado contaminación por Hg en los sedimentos superficiales, el material en suspensión y en el agua (Figueres *et al.*, 1985; Vale *et al.*, 1999; Simas, 1999). Las concentraciones de mercurio en las capas de los 2 primeros centímetros fueron más bajas, aproximadamente 5 nmol g^{-1} . Estos valores son comparables a los niveles observados en material particulado en suspensión (Simas, 1999), y son menores que las concentraciones reportadas para muestras colectadas en 1981 (Figueres *et al.*, 1985), antes de la reducción de las descargas industriales de mercurio (Simas, 1998). En consecuencia, los sedimentos severamente contaminados actualmente están cubiertos por una capa de partículas menos contaminadas. Sin embargo, este efecto natural de cubrimiento puede ser interrumpido de nuevo por la resuspensión de los sedimentos del fondo en periodos de fuertes corrientes de marea (Vale y Sundby, 1987), como lo sugiere la escasa compactación de los sedimentos de las capas superiores.

La cuestión de gran importancia ambiental es saber si los procesos diagenéticos conducen a una redistribución sustancial del mercurio de origen antropogénico después de su sedimentación. Los perfiles verticales de mercurio lábil y mercurio disuelto total indican que la repartición del mercurio entre las aguas intersticiales y los sedimentos sólidos varía con la profundidad. Se sugiere que estos cambios son resultado de una removilización diagenética ocurrida principalmente en las capas superiores del sedimento. Aunque al comparar las concentraciones totales en solución (del orden de nM) y en los sólidos (de cientos de nmol g^{-1}), se puede concluir que el Hg disuelto contribuye con menos del 1% del contenido de Hg en el sedimento en bruto. La mínima fracción de Hg en el agua intersticial es similar a la reportada para otros ambientes costeros contaminados (p.e., Gobeil y Cossa, 1993). Adicionalmente, existe una falta de covarianza entre el Hg de las fases

alterations were attributed to the diagenetic mobilisation due to the steeper concentration gradient of total mercury in pore water, the diffusive flux, J , could be estimated by (Berner, 1980):

$$J = -\phi D_s (dC/dz)$$

where ϕ is the porosity, D_s is the diffusion coefficient, and dC/dz is the concentration gradient. If we assume D_s to be ϕD_o (Ullman and Aller, 1982), where D_o is the molecular diffusion coefficient for mercury in seawater, and taking $D_o = 6.09 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ (Boudreau, 1997), then the downward flux would be $J = 1.38 \text{ pmol dm}^{-2} \text{ d}^{-1}$. Based on the vertical profile of total mercury, the concentration peak at $\sim 18 \text{ cm}$ corresponds to $21 \text{ } \mu\text{mol dm}^{-2}$. Assuming 0.8 cm yr^{-1} for the sedimentation rate in this area (Nunes, 1993) we can conclude that the annual contribution of the diffusive flux is approximately 2%. This negligible quantity suggests that the enhancement of total mercury in the solids is related to an episodic discharge from local industries, which is in agreement with the high $\text{Hg}/\text{C}_{\text{org}}$ ratio. Due to its low mobility in the sediments, mercury profiles seem to document the historical evolution of mercury contamination in the North Channel of the Tagus estuary, as proposed by several authors for many aquatic systems (Klein and Goldberg, 1970; Aston *et al.*, 1973; Breteler *et al.*, 1984; Pereira *et al.*, 1998).

Conclusions

The results of this study indicate that mercury profiles in the sediments probably reflect the temporal changes in the rate at which mercury has been poured to the North Channel of the Tagus estuary. The high total mercury concentrations in the first 25 cm of sediments reflect anthropogenic discharges. Only the low-compacted sediment layer blanketing the contaminated sediments contained lower Hg concentrations. In the sediment column AVS was high, labile mercury in pore water was low, and the total dissolved Hg showed a broad maximum at 6 cm. The co-existence of high AVS and mercury in pore waters indicates the presence of ligands with a great affinity to mercury. The formation of soluble mercury compounds in pore waters seems to limit the adsorption and coprecipitation onto AVS.

Acknowledgements

The authors thank the colleagues Eduarda Pereira, Elsa Ramalhosa and Maria-João Madureira for their help on the analytical work.

References

- Aston, S.R., Bruty, D., Chester, R., and Padgham, R.C. (1973). Mercury in lake sediments: a possible indicator of technological growth. *Nature*, 241: 450–451.

disuelta y sólida. A pesar de que solo un núcleo ha sido analizado para agua intersticial, los resultados sugieren que las concentraciones de Hg en ésta no se encuentran controladas simplemente por un intercambio en equilibrio entre las dos fases. El hecho de que el mercurio lábil disminuyera entre el 2^{do} y 3^{er} centímetro, mientras que los AVS se incrementaban, podría indicar que las formas más lábiles son removidas por la precipitación de sulfuros amorfos. No es de sorprender que la cantidad removida no fuera detectada en la fracción de mercurio extraída simultáneamente ($< 0.03 \text{ nM}$), dada la poca cantidad de mercurio lábil. La coexistencia de un amplio máximo de mercurio disuelto total con gran cantidad de AVS (fig. 3) indica que estas formas solubles de mercurio no fueron sustancialmente removidas por la precipitación de los sulfuros. Aunque las investigaciones subsecuentes deberían enfocarse a los ligandos responsables de mantener el mercurio en solución, puede concluirse que, para poder competir con los sulfuros de hidrógeno disueltos, estos ligandos deben tener una fuerte afinidad por el mercurio. Las sustancias húmicas podrían ser posibles candidatos dado que tienen un gran número de grupos funcionales (Mantoura *et al.*, 1978), al igual que los polisulfuros que forman compuestos solubles con el mercurio (Lindberg y Harris, 1974) y que, en consecuencia, disminuyen el coeficiente de actividad del Hg^{2+} ($\alpha_{\text{Hg}^{2+}}$). La baja $\alpha_{\text{Hg}^{2+}}$ podría explicar la poca cantidad de mercurio asociado con los AVS, la cual representa menos del 0.3% del total de mercurio en los sólidos. Estudios en otros ambientes contaminados reportan contribuciones más altas de compuestos de Hg-FeS a las concentraciones totales de mercurio (Gagnon *et al.*, 1997). Alrededor del 20% del mercurio fue removido de los sólidos utilizando una solución ácida más fuerte (HCl 3M). Dado que los sulfuros extraídos de esta manera no variaron de manera sustancial con respecto a la extracción más débil (HCl 1M), el mercurio incorporado en otras formas es removido en lugar de los sulfuros. A pesar de la bien documentada asociación entre el mercurio y el material orgánico particulado (Baldi y Bargagli, 1984; Mason y Lawrence, 1999), no se encontró ninguna correlación entre las muestras analizadas de los núcleos A y B.

En los núcleos A y B hubo un incremento notable de Hg cerca de los 18 cm de profundidad (fig. 3). Esto puede interpretarse como un incremento en las descargas industriales, un alto contenido de materia orgánica en estas capas (Mason y Lawrence, 1999) o precipitación diagenética. En el núcleo B, la normalización del Hg respecto al C_{org} suprime este máximo, indicando que el incremento de Hg es debido al alto contenido de materia orgánica en estas capas. En el núcleo A, el incremento prevaleció aún después de la normalización al C_{org} . Además, la disminución del mercurio disuelto total en el agua intersticial por debajo de los 6 cm coincide con el aumento en la concentración de mercurio total en los sólidos. Si estas alteraciones fueran atribuidas a la movilización diagenética debido a un pronunciado gradiente de concentración del

- Baldi, F., and Bargagli, R.. (1984). Mercury pollution in marine sediment near a chlor-alkali plant: Distribution and availability of the metal. *Sci. Total Environ.*, 39: 15–26
- Bjerregaard, P., Andersen, B., and Rankin, J.C. (1999). Retention of methyl-mercury and inorganic mercury in rainbow trout *Oncorhynchus mykiss* (W): effect of dietary selenium. *Aquat. Toxicol.*, 45: 171–180.
- Berner, R. (1980). *Early Diagenesis. A Theoretical Approach*. Princeton University Press, USA, 241 pp.
- Bothner, S.S., Jahnke, R.A., Peterson, M.L., and Carpenter, R. (1980). Rate of mercury loss from contaminated estuarine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 44: 273–285.
- Boudreau, B.P. (1997). *Diagenetic Models and their Impletation: Modelling Transport and Reactions in Aquatic Sediments*. Springer-Verlag, New York, 441 pp.
- Breteler, R.J., Bowen, V.T., Schneider, D.L., and Henderson, R. (1984). Sedimentological reconstruction of recent pattern of mercury pollution in the Niagara River. *Environ. Sci. Tech.*, 18: 404–409.
- Brotas, V., Amorim-Ferreira, A., Vale, C., and Catarino, F. (1990). Oxygen profiles in intertidal sediments of Ria Formosa (S. Portugal). *Hydrobiologia*, 207: 123–129.
- Byers, S. C., Mills, E.L., and Stewart, L. (1978). A comparison methods of determining organic carbon in marine sediments, with suggestions for a standard method. *Hydrobiologia*, 58: 43–47.
- Coquery, M., Cossa, D., and Martin, J.M. (1995). The distribution of dissolved and particulate mercury in three Siberian Estuaries and adjacent arctic coastal waters. *Water, Air, Soil Pollut.*, 80: 653–664.
- Covelli, S., Faganeli, J., Horvat, M., and Brambati, A. (1999). Porewater distribution and benthic flux measurements of mercury and methylmercury in the Gulf of Trieste. *Estuar. Coast. Shelf Sci.*, 48: 415–428.
- Drobner, E., Huber, H., Wachterhauser, G., Rose, D., and Steller, K. (1990). Pyrite formation linked with hydrogen sulphide evolution under anaerobic conditions. *Nature*, 546: 742–744.
- Ferreira, J.G. (1995). An object-oriented ecological model for aquatic ecosystem's. *Ecol. Model.*, 79: 21–34.
- Figuères, G., Martin, J.M., Meybeck, M., and Seyler, P. (1985). A comparative study of mercury contamination in the Tagus Estuary (Portugal) and major French Estuaries (Gironde, Loire, Rhône). *Estuar. Coast. Shelf Sci.*, 20: 183–203.
- Gagnon, C., Pelletier, É., and Mucci, A. (1997). Behaviour of anthropogenic mercury in coastal marine sediments. *Mar. Chem.*, 59: 159–176.
- Gobeil, C., and Cossa, D. (1993). Mercury in sediments and sediment pore water in the Laurentian Trough. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.*, 50: 1794–1800.
- Henneke, E., Luther, G.W., and De Lange, G.J. (1991). Determination of inorganic sulphur speciation with polarographic techniques: some preliminary results from recent hypersaline anoxic sediments. *Mar. Geol.*, 100: 115–123.
- Klein, D.H., and Goldberg, E.D. (1970). Mercury in the marine environment. *Environ. Sci. Tech.*, 4: 765–768.
- Lindberg, S., and Harriss, R.C. (1974). Mercury-organic matter associations in estuarine sediments and interstitial water. *Environ. Sci. Technol.*, 8: 459–462.
- Luther, G. W., Giblin, A. E. and Varsolona, R. (1985). Polarographic analysis of sulphur species in marine porewaters. *Limnol. Oceanogr.*, 30: 727–736.

mercurio total en el agua intersticial, el flujo de difusión, J , podría ser estimado por (Vernier, 1980):

$$J = -\phi D_s (dC/dz)$$

donde ϕ es la porosidad, D_s es el coeficiente de difusión y dC/dz es el gradiente de concentración. Si se asume que D_s es ϕD_o (Ullman y Aller, 1982), donde D_o es el coeficiente de difusión molecular para el mercurio en el agua de mar y tomando $D_o = 6.09 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ (Boudreau, 1997), entonces el flujo hacia abajo sería $J = 1.38 \text{ pmol dm}^{-2} \text{ d}^{-1}$. Con base al perfil vertical del mercurio total, el máximo de concentración alrededor de los 18 cm de profundidad de los sedimentos corresponde a $21 \text{ } \mu\text{mol dm}^{-2}$. Asumiendo una tasa de sedimentación de 0.8 cm año^{-1} en esta área (Nunes, 1993), podemos concluir que la contribución anual del flujo de difusión es de aproximadamente 2%. Esta cantidad tan pequeña sugiere que el enriquecimiento de mercurio total en los sólidos se encuentra relacionado con una descarga episódica de las industrias locales, lo que concuerda con la alta tasa de Hg/C_{org} . Debido a su baja movilidad en los sedimentos, los perfiles de mercurio documentan la evolución histórica de la contaminación por mercurio en el Canal del Norte del estuario del Tajo, como lo han propuesto algunos autores para varios sistemas acuáticos (Klein y Goldberg, 1970; Aston *et al.*, 1973; Breteler *et al.*, 1984; Pereira *et al.*, 1998).

Conclusiones

Los resultados de este estudio indican que los perfiles de mercurio en los sedimentos probablemente reflejan los cambios temporales en la tasa a la que el mercurio ha sido vertido en el Canal del Norte del estuario del Tajo. Las altas concentraciones de mercurio total en los primeros 25 cm de profundidad del sedimento reflejan descargas antropogénicas. Sólo la capa de sedimento débilmente compactada que cubre los sedimentos contaminados contienen bajas concentraciones de Hg. En la columna de sedimento, los AVS fueron altos, así como el mercurio lábil en el agua intersticial, mientras que el Hg disuelto total presentó un amplio máximo a los 6 cm de profundidad. La coexistencia de altos AVS y mercurio en el agua intersticial indica la presencia de ligandos con una gran afinidad por el mercurio. La formación de compuestos de mercurio solubles en agua intersticial parece limitar la adsorción y la co-precipitación por los AVS.

Agradecimientos

Los autores agradecen a los colegas Eduarda Pereira, Elsa Ramalhosa y Maria-João Madureira por su ayuda en el trabajo analítico.

Traducido al español por Adrián R. López-González.

- Mantoura, R.F.C., Dickson, A., and Riley, J.P. (1978). The complexation of metals with humic materials in natural waters. *Estuar. Coast. Mar. Sci.*, 6: 387–408.
- Madureira, M.J., Vale, C., and Simões Gonçalves, M.L. (1997). Effect of plants on sulphur geochemistry in the Tagus salt-marshes sediments. *Mar. Chem.*, 58: 27–37.
- Mason, R.P., and Lawrence, A.L., (1999). Concentration, distribution, and bioavailability of mercury and methylmercury in sediments of Baltimore Harbor and Chesapeake Bay, Maryland, USA. *Environ. Toxicol. Chem.*, 18 (11): 2438–2449.
- Montgomery, S., Mucci, A., Lucotte, M., and Pichet, P. (1995). Total dissolved mercury in the water column of several natural and artificial aquatic systems of Northern Quebec. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.*, 52: 2483–2492.
- Morse, J.W., and Luther, G.W. (1999). Chemical influences on trace metal-sulphide interactions in anoxic sediments. *Geochim. Cosmoch. Acta.*, 63: 3373–3378.
- Mucci, A., Lucotte, M., Montgomery, S., Plourde, Y., Pichet, P., and Tra, N. (1995). Mercury remobilization from flooded soils in a hydroelectric reservoir of Northern Quebec. La Grande-2. Results of a soil resuspension experiment. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.*, 52: 2507–2517.
- Nunes, L.M. (1993). Distribuição de Metais Pesados nos Sedimentos da Cala do Norte do Estuário do Tejo. ECOTEJO, Rel. A-8402-01-93-UNL, Ed. DCEA/FCT, 25 pp.
- Pereira, M.E., Duarte, A.C., Millward, G.E., Abreu, S.N., and Vale, C. (1998). An estimation of industrial mercury stored in sediments of a confined area of the lagoon of Aveiro (Portugal). *Water Sci. Technol.*, 36(6–7): 125–130.
- Rantala, R. T. T., and Loring, D. H. (1977). A rapid determination of 10 elements in marine suspended particulate matter by atomic absorption. *Atom. Absorpt. Newslett.*, 16: 51–52.
- Simas, M. T. (1998). Contaminação por Mercúrio em Alguns Níveis Tróficos da Cala do Norte do Estuário do Tejo. MSc. Thesis, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, 121 pp.
- Simas, M.T. (1999). Mercúrio na matéria particulada e nos sedimentos da Cala do Norte do Estuário do Tejo. ECOTEJO, Rel. A-8503-02-99-UNL, Ed. DCEA/FCT, 25 pp.
- Ullman, W.J., and Aller, R.C. (1982). Diffusion coefficients in nearshore marine sediments. *Limnol. Oceanogr.*, 27: 552–556.
- Vale, C., and Sundby, B. (1987). Suspended sediment fluctuations in the tagus on semi-diurnal and fortnightly time scales. *Estuar. Coast. Shelf Sci.*, 25: 495–508.
- Vale, C. (1990). Temporal variations of particulate metals in the Tagus River Estuary. *Sci. Total Environ.*, 97/98: 137–154.
- Vale, C., Quintans, M., Raimundo, J., Santos, I., Brito, P., Fonseca, N., and Santos, J. (1999). Ponte Vasco da Gama – Relatório de Progresso de Monitorização Ambiental da Fase de Exploração – Janeiro 1999, 13 pp.