

Identificación de fases portadoras y flujos de mercurio en el registro sedimentario de la Laguna del Plata, región central de Argentina

Yohana Vanesa Stupar^{1,*}, María Gabriela García², Jörg Schäfer^{3,4}, Sabine Schmidt^{3,4}, Eduardo Piovano², Gérard Blanc^{3,4}, Frédéric Huneau^{5,6} y Phillipe Le Coustumer¹

¹ Université de Bordeaux, EA 4592 Géoressources & Environnement, École Nationale Supérieure en Environnement, Géoressources et Ingénierie du Développement Durable (ENSEGID), 1 allée F. Daguin, F-33607 Pessac, France.

² Centro de Investigaciones en Ciencias de la Tierra (CICTERRA), Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) y Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales (FCEFN), Universidad Nacional de Córdoba, Av. Vélez Sarsfield 1611, X5016CGA, Córdoba, Argentina.

³ Université de Bordeaux, Environnements et Paléoenvironnements Océaniques et Continentaux (EPOC), UMR 5805, F-33400 Talence, France.

⁴ Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS), Environnements et Paléoenvironnements Océaniques et Continentaux, (EPOC) UMR 5805, F-33400 Talence, France.

⁵ Université de Corse Pascal Paoli, Laboratoire d'Hydrogéologie, Campus Grimaldi, BP 52, F-20250 Corte, France.

⁶ Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS), UMR 6134 SPE, BP 52, F-20250 Corte, France.

* yohanastupar@yahoo.com.ar

RESUMEN

En este trabajo se analiza la variación en las concentraciones de mercurio, las fases portadoras del mismo y los flujos de este elemento producidos en la Laguna del Plata, en la región central de Argentina, en los últimos 80 años, aproximadamente. Para ello se realizaron análisis químicos, mineralógicos, sedimentológicos y dataciones radiométricas en un núcleo de sedimento de 120 cm de profundidad extraído de la Laguna del Plata y de sedimentos de lecho tomados a lo largo de toda la cuenca del río Suquia que desemboca en la mencionada laguna. La determinación de mercurio total particulado (Hg_T) se realizó mediante espectrometría de absorción atómica con vapor frío, previa incineración y amalgamación, utilizando un analizador directo de mercurio. Los resultados obtenidos sugieren que las variaciones en los niveles de Hg responden principalmente a cambios hidrológicos registrados en el sistema en los últimos 80 años, más o menos. En el período seco que afectó la región antes de 1968, la principal fuente de Hg fueron los sedimentos transportados desde las cabeceras de la cuenca del río Suquia; esto generó concentraciones de Hg más o menos constantes en la base del núcleo de sedimento, que son además similares a las medidas en los sedimentos del resto de la cuenca. En estos sedimentos, el Hg se encuentra principalmente adsorbido a la piritita y en menor medida asociado con la materia orgánica particulada. El aumento en las precipitaciones de la región a partir de 1968 y hasta 2003 coincide con un aumento en las concentraciones de Hg_T , probablemente asociado con un mayor arrastre de sedimentos desde las cabeceras de la cuenca y un mayor aporte de Hg atmosférico desde las precipitaciones. En ese período la mayor parte del Hg determinado pareciera ser de tipo geogénico y habría llegado a la laguna adsorbido sobre piritita y óxidos de Fe y Mn presentes en los sedimentos de lecho. Una vez en la laguna, se habría producido una removilización y transporte a partir de diversos procesos biogeoquímicos, que

determinaron su asociación preferente con la materia orgánica en los sedimentos acumulados en ese período. El pico de concentración de Hg registrado en sedimentos acumulados entre 1990 y 1995 se atribuye al aporte de las cenizas volcánicas que alcanzaron la región luego de la erupción del volcán Láscar en 1993. Finalmente, en los sedimentos más modernos (acumulados desde 2003) el incremento continuo de las concentraciones de Hg se atribuye a las mencionadas fuentes geogénicas y al aumento de los flujos globales de Hg atmosférico.

Palabras clave: mercurio geogénico, cenizas volcánicas, cambio climático, extracciones selectivas, Laguna del Plata, Argentina.

ABSTRACT

In this work the variations in the concentrations of mercury, the carrying phases and fluxes in the last ~80 years are analyzed for the sedimentary record of the Laguna del Plata. Chemical, mineralogical and sedimentological analysis were performed, as well as radiometric dating, of a 120 cm sediment core extracted from Laguna del Plata and sediments collected from the riverbed along the Suquia river basin that discharges into the mentioned lake. Total mercury (Hg_T) was determined by cold vapour atomic absorption spectrometry after incineration and amalgamation, using a direct mercury analyzer. The results suggest that variations in Hg levels respond mainly to hydrological changes registered in the system in the last ~80 years. During the dry period that affected the region before 1968, the main Hg sources were the sediments transported from the upper Suquia river watershed. Constant Hg concentrations measured at the base of the sedimentary core are similar to those measured in the sediments of the basin, which supports the hypothesis of a contribution from terrigenous Hg . The main Hg -bearing phase determined in these sediments is pyrite and, to a lesser extent, particulate organic matter.

The rise in the regional precipitation from 1972 to 2003 coincides with an increase in Hg_T concentrations, probably associated to an increased sediment transport from the upper part of the basin and to higher atmospheric Hg input from precipitation. In that period, Hg probably reached the lake adsorbed into pyrite and Fe and Mn-(hydr) oxides present in the riverbed sediments. Once in the lake, subsequent remobilization and transport through various biogeochemical processes would have occurred, which explains its association with organic matter in sediments accumulated in that period. The peak of Hg concentrations registered in sediments accumulated between 1990 and 1995 is attributed to the contribution from volcanic ash that reached the region after the eruption of the Lascar volcano in 1993. Finally, in the most recent sediments (accumulated since 2003) the steady increase in Hg concentrations is attributed to the mentioned geogenic sources, but also to the increase of global atmospheric Hg fluxes.

Key words: geogenic mercury, volcanic ash, climate change, selective extractions, Laguna del Plata, Argentina.

INTRODUCCIÓN

Desde su incorporación a la superficie terrestre a partir de erupciones volcánicas, el Hg geogénico es removilizado a través del transporte atmosférico y el intercambio en la interfase aire-agua (Fitzgerald y Lamborg, 2003). Dado que la formación de especies solubles en agua es limitada, el Hg suele quedar atrapado en los sedimentos. El mercurio particulado constituye más del 90 % del mercurio total en sistemas de agua dulce, estuarios o zonas costeras (Fitzgerald y Mason, 1997; Balcom *et al.*, 2004; Schäfer *et al.*, 2006), donde aparece asociado a las partículas en suspensión. Es por ello que los sedimentos en esos sistemas acuáticos constituyen trampas efectivas de mercurio, convirtiéndose a lo largo del tiempo en registros óptimos de antiguas acumulaciones (Gagnon *et al.*, 1997; Castelle *et al.*, 2007). Asimismo se ha determinado que en la mayoría de los casos, el Hg queda retenido en los sedimentos asociado con fases más o menos reactivas que permiten su posterior removilización y transporte a partir de varios procesos biogeoquímicos, como puede ser la degradación de la materia orgánica y la oxidación de sulfuros o reducción de sulfatos (Tseng *et al.*, 2001; Laurier *et al.*, 2003; Audry *et al.*, 2005; Gutiérrez-Ruiz *et al.*, 2007). Además, la formación de metilmercurio a partir de procesos microbiológicos que suele ocurrir en los ciclos de sedimentación y resuspensión (Tseng *et al.*, 2001), incrementa la biodisponibilidad del Hg, contribuyendo a su acumulación en la fauna presente en los cuerpos de agua afectados (Durrieu *et al.*, 2005).

Si bien los procesos de combustión de carbón son considerados como las mayores fuentes de Hg en el ambiente (EPA, 1997) junto con un gran número de actividades industriales y mineras, existe una importante proporción, dentro del balance global de Hg, que es aportada a través de erupciones volcánicas (Fitzgerald y Lamborg, 2003). Las fuentes de origen antrópico son las principales responsables de las acumulaciones observadas en sedimentos del Hemisferio Norte que resultan entre tres a cinco veces mayores que en tiempos preindustriales (Selin, 2009).

En Sudamérica se han informado altas concentraciones de Hg en suelos y en sedimentos fluviales y lacustres de regiones cercanas a explotaciones mineras de oro, particularmente en Brasil (Olivero *et al.*, 2002; Rodrigues-Bastos *et al.*, 2006), Venezuela, Bolivia y Perú (Cooke *et al.*, 2009; Cooke *et al.*, 2011; Santos-Francés *et al.*, 2011). En el extremo más austral del continente sudamericano, existen sólo unos cuantos estudios que determinan las concentraciones de Hg en sedimentos. Alguno de ellos atribuyen la presencia de Hg en sedimentos

fluviales y costeros a un origen antrópico (Muñiz *et al.*, 2004; De Marco *et al.*, 2006), mientras que en regiones más prístinas de la Patagonia, la presencia de Hg en el registro sedimentario de lagos cordilleranos se atribuye al aporte por erupciones volcánicas, erosión de suelos y grandes incendios. Además, a partir del año ~1900 AD se observa un incremento gradual de las concentraciones que se ha atribuido al aumento global de los flujos de Hg atmosférico (Ribeiro-Guevara *et al.*, 2010; Hermanns y Biester, 2013).

Aún cuando los ecosistemas acuáticos están globalmente expuestos al Hg a través de contribuciones atmosféricas crecientes, existen pocos estudios que se centren en la identificación de fuentes, la determinación de flujos y el análisis del registro histórico de este elemento en cuerpos de agua prístinos del Hemisferio Sur (Downs *et al.*, 1998; Lamborg *et al.*, 2002; Biester *et al.*, 2007; Ribeiro-Guevara *et al.*, 2010; Hermanns y Biester, 2013). Este trabajo es una contribución en este sentido, dado que se analiza la distribución espacial y temporal (últimos ~80 años) de las concentraciones de Hg en sedimentos de la cuenca del río Suquía (región central de Argentina), desde sus cabeceras hasta su desembocadura en la Laguna del Plata. A través de análisis mineralógicos y ensayos de extracción secuencial, se definen también las posibles fuentes de aporte de este elemento. Esta cuenca resulta particularmente interesante debido a que está sujeta a un desarrollo industrial y urbano creciente desde mediados del siglo XX y es además altamente sensible a los cambios climáticos registrados en el sur de Sudamérica.

MATERIALES Y MÉTODOS

Área de estudio

El río Suquía es uno de los mayores cursos de agua superficial en la provincia de Córdoba, Argentina. Sus nacientes se encuentran en las Sierras Pampeanas de Córdoba, donde existen mineralizaciones metalíferas variadas (Mutti *et al.*, 2005), y desemboca en la Laguna del Plata, pequeño cuerpo de agua asociado a la Laguna de Mar Chiquita en su margen suroeste (Figura 1). En su recorrido, el río atraviesa de oeste a este la ciudad de Córdoba, la segunda ciudad más poblada de Argentina, con 1.3 millones de habitantes, y que cuenta con numerosas industrias de tipo automotriz, manufacturera, alimenticia, de pinturas, entre otras (Ministerio de Economía y Finanzas Públicas, <http://www.mecon.gov.ar>). El río cruza también la depresión loésica de la Llanura Chacopampeana, caracterizada por ser una de las zonas agrícolas más importante del país.

El área de Mar Chiquita está compuesta por la Laguna del Plata, la Laguna Mar Chiquita y los bañados del río Dulce y ha sido declarada sitio Ramsar por las Naciones Unidas (Bucher *et al.*, 2006; <http://ramsar.wetlands.org>) debido a que hospeda muchas especies amenazadas y algunas emblemáticas, así como también una abundante y diversa fauna de aves playeras. Las reconstrucciones paleoclimáticas de la zona se realizaron a partir de estudios llevados a cabo en la Laguna de Mar Chiquita, principal reservorio de agua del sistema (Piovano *et al.*, 2009). En los primeros 75 años del siglo XX, Mar Chiquita estuvo caracterizada por períodos de niveles bajos, intercalados con estadios altos, el último de los cuales se produjo entre los años 1999 y 2005 (Leroy *et al.*, 2010). Los niveles bajos y altos están definidos como inferiores o superiores al nivel medio de la laguna (66.5 msnm), los cuales son sincrónicos con la disminución o el aumento de las precipitaciones medias regionales (Piovano *et al.*, 2002). A partir de 2005 los niveles comenzaron a ser decrecientes hasta la actualidad. Como consecuencia de las fluctuaciones en los niveles de la laguna, se produjeron variaciones en los niveles de salinidad desde valores máximos de 360 g·l⁻¹ registrado en 1911 (Frank, 1915) o 270 g·l⁻¹ registrado en 1970 (Martínez, 1991) a un valor mínimo de 35 g·l⁻¹ registrado en 1989

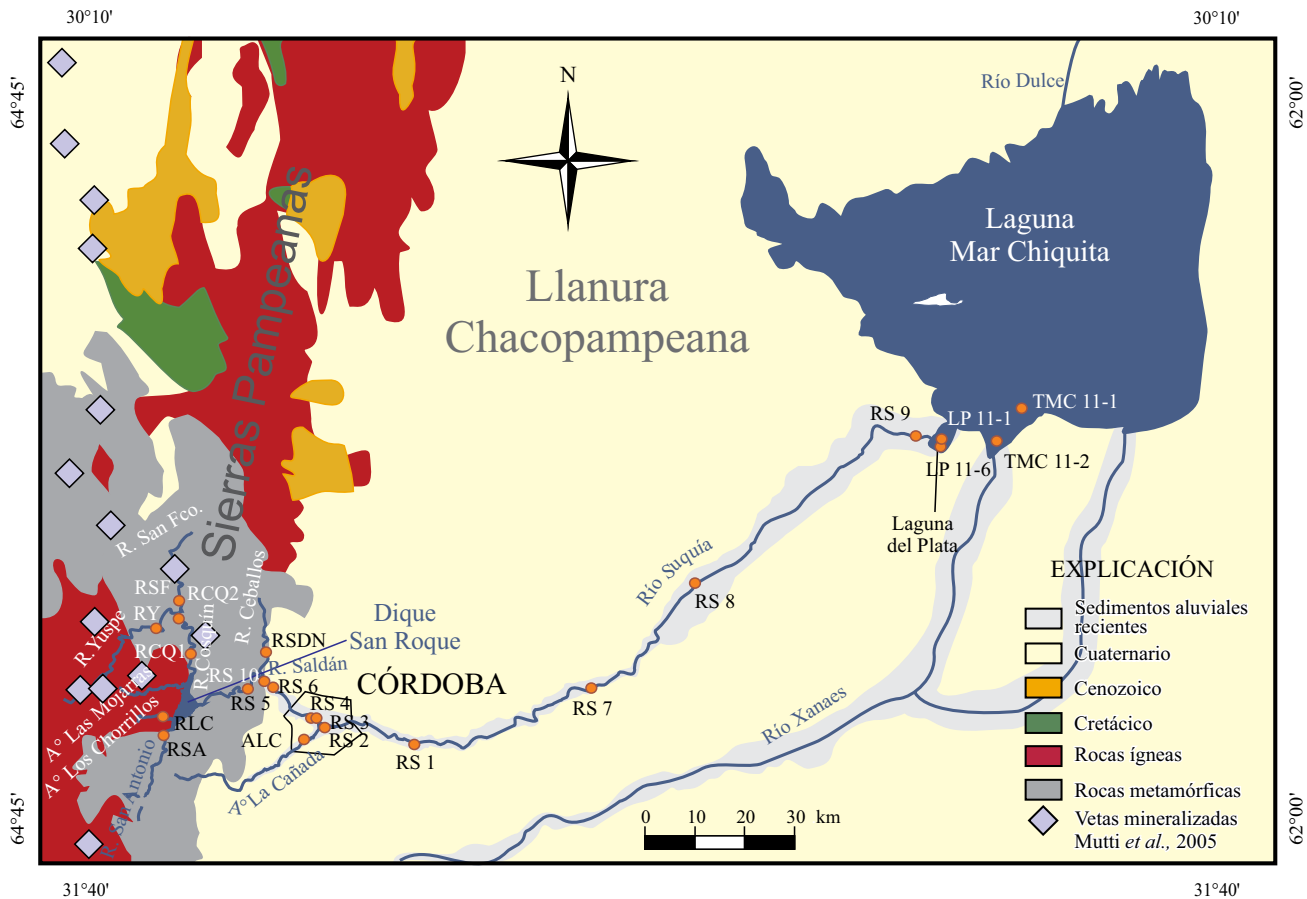


Figura 1. Características litológicas del área de estudio y localización de los puntos de muestreo.

(Martínez *et al.*, 1994). Incluso en los períodos de extrema sequía la laguna nunca estuvo seca gracias a la recarga proveniente de aguas subterráneas (Piovano *et al.*, 2002, 2004a, 2004b).

El clima actual en el área de estudio es típicamente continental, semihúmedo a semiárido donde el 80% de las precipitaciones se concentran entre octubre y marzo coincidiendo con el verano austral. Las máximas descargas del río Suquia se registran también durante este período. La temperatura media anual es de 16 °C con máximas de 40 °C en verano y mínimas de 0 °C en invierno (<http://climexp.knmi.nl>).

En cuanto a la calidad del agua del río Suquia, diversos estudios han demostrado que existe un gradiente creciente de contaminación desde sus nacientes hasta regiones cercanas a la localidad de Corazón de María, ubicada aguas abajo de la ciudad de Córdoba y de la planta de tratamiento de líquidos cloacales (Pesce y Wunderlin, 2000; Wunderlin *et al.*, 2001; Monferrán *et al.*, 2011; Merlo *et al.*, 2011). La contaminación del agua está dada principalmente por la presencia de elevadas concentraciones de materia orgánica disuelta (Merlo *et al.*, 2011) y una marcada disminución en el contenido de oxígeno disuelto. Asimismo, algunos estudios han incluido el análisis de los sedimentos de fondo tomados en distintos puntos a lo largo de la cuenca, y han observado también un incremento en las concentraciones de metales pesados aguas abajo (Gaiero *et al.*, 1997; Merlo *et al.*, 2011). Sin embargo, estas concentraciones no resultan demasiado elevadas cuando se las compara con los valores determinados en sedimentos fluviales de ciudades del Hemisferio Norte, donde el nivel de desarrollo industrial es mucho mayor y más prolongado en el tiempo.

Muestreo y preparación de las muestras

Con el fin de analizar la distribución espacial de las concentraciones de Hg en los sedimentos de cauce de la cuenca del río Suquia, se seleccionaron un total de 16 estaciones de muestreo, cuya ubicación se muestra en la Figura 1. Además, en las lagunas del Plata y de Mar Chiquita se recolectaron sedimentos de fondo y en la primera de ellas se extrajo un núcleo de sedimento de 120 cm de longitud (LP11-1: 30°51'43.3"S, 62°40'47.4"W) desde un sector próximo a la desembocadura del río Suquia. El núcleo de sedimento fue extraído con un muestreador manual Eijkelpamp.

Las muestras de sedimento de cauce se almacenaron en bolsas plásticas hasta el posterior tratamiento en el laboratorio. El núcleo de sedimento se conservó cerrado en cámara fría a 4 °C hasta su traslado al laboratorio EPOC (Environnements et Paléoenvironnements Océaniques et Continentaux) de la Université de Bordeaux 1, Francia.

Una vez en el laboratorio, se abrió el núcleo de sedimento cortándolo longitudinalmente a fin de realizar la descripción sedimentológica correspondiente y tomar las muestras necesarias para los posteriores análisis químicos y mineralógicos. Previo a la toma de muestras, se tomaron radiografías utilizando un equipo de rayos X acoplado a un amplificador de energía de alto brillo y una cámara con dispositivos de carga acoplada que permite obtener una imagen SCOPIX de alta resolución de 256 niveles de grises. La toma de muestras para análisis químicos y mineralógicos se realizó con una resolución de 0.5 cm. Tanto las muestras del núcleo de sedimento como las muestras de sedimentos de río fueron secadas a estufa a 50 °C. Las muestras de río fueron tamizadas a fin de separar las fracciones granulométricas

correspondientes a partículas menores a 3 mm (fracción arenosa) y 62 µm (fracción limosa) respectivamente.

Todas las muestras de sedimentos de fondo fueron molidas en mortero de ágata previo a la realización de las determinaciones.

Determinaciones analíticas y mineralógicas en el núcleo de sedimento y sedimentos de cauce

La concentración total de mercurio (Hg_T) fue determinada en submuestras de ~70–100 mg de sedimento seco mediante espectrometría de absorción con vapor frío (flujo de O_2), previa incineración y amalgamación, utilizando un analizador directo de mercurio (Direct Mercury Analyzer – DMA 80, MILESTONE). Con este método se analizaron todas las muestras. Además, en los sedimentos de fondo de cauce, las medidas de Hg se realizaron tanto en la fracción arenosa como en la limosa. La calidad analítica de los resultados se verificó sistemáticamente con sedimentos de referencia certificados internacionalmente (LKSD-4, IAEA 433, 1646a). Las lecturas de los patrones de referencia se realizaron cada cinco muestras y las concentraciones se expresaron en µg kg⁻¹ de peso seco. El límite de detección (tres veces la desviación estándar de cinco valores de muestras en blanco) varió entre 1 y 2 µg·kg⁻¹. La precisión (coeficiente de variación de cinco muestras repetidas) fue mejor que 5 %.

Las determinaciones de carbono total (C_{tot}), carbono orgánico (C_{org}) y azufre total (S %) se realizaron utilizando un analizador de carbono/azufre LECO CS 125. Previamente las muestras fueron acidificadas en crisoles con HCl 2M a fin de destruir los carbonatos y luego se secaron a 60 °C durante 24 h para remover el carbono inorgánico, así como el ácido y agua restantes (Etcheber *et al.*, 1999). La calidad se comprobó mediante las determinaciones de materiales de referencia certificados (LECO 501–506) y la precisión fue mejor que 3 %.

La mineralogía de los sedimentos de fondo de la laguna, de los sedimentos de lecho del río y de los sedimentos acumulados en los distintos niveles del núcleo de sedimento se determinó con un difractor de rayos X, SIEMENS D500 compuesto por un goniómetro theta/2theta que funciona con un ánodo de cobre (Cu Kα = 1.5406 Å). Las lecturas se registraron en un intervalo de 4 a 90° de 2θ, con intervalos de escaneo de 0.02° y un tiempo de duración de 2 segundos.

Determinaciones isotópicas

A fin de determinar la edad de los niveles reconocidos en el núcleo de sedimento, se midieron las actividades de ²¹⁰Pb, ²³²Th, ²²⁶Ra y ¹³⁷Cs, usando un detector γ de bajo fondo y alta eficiencia (CANBERRA) (Schmidt *et al.*, 2009). La calibración del detector y se realizó utilizando materiales certificados de referencia (IAEA-RGU-1; IAEA-RGTh; SOIL-6). Las actividades se expresaron en mBq·g⁻¹ y los errores están basados en conteos estadísticos de 1 SD. El exceso de ²¹⁰Pb (²¹⁰Pb_{ex}) se calculó sustrayendo la actividad soportada por su isótopo padre, ²²⁶Ra, de la actividad total del ²¹⁰Pb en el sedimento. Los errores en ²¹⁰Pb_{ex} fueron calculados por propagación de los errores en el par correspondiente (²¹⁰Pb y ²²⁶Ra).

Extracciones selectivas

Las extracciones selectivas se utilizan para determinar la asociación de elementos traza con diferentes fases mineralógicas u orgánicas presentes en suelos y sedimentos (Tessier *et al.*, 1979; Audry *et al.*, 2005). A fin de determinar las fases portadoras de Hg en el núcleo de sedimento estudiado, se realizaron extracciones selectivas de tres pasos, tal como se describe en Castelle *et al.* (2007). Los esquemas de extracciones paralelas, similares al utilizado en este trabajo, evitan limitaciones tales como (i) la transferencia de metales de una fase a la otra (Bermond, 1992), (ii) múltiples riesgos de contaminación de muestras por los sucesivos reactivos usados (Quevauviller, 1998), (iii)

posibles cambios en la especiación elemental durante las sucesivas extracciones y (iv) cambios o pérdidas de especies elementales durante el lavado del residuo (Rosenberg y Ariese, 2001). Además este método no muestra riesgos en la pérdida de muestras por lo que un error producido durante una de las extracciones no compromete a la secuencia entera (Tack *et al.*, 1996).

Todas las soluciones utilizadas en los ensayos y determinaciones analíticas se prepararon a partir de reactivos de Grado Analítico y agua Milli-Q®. Todo el material de laboratorio en contacto con las muestras fue lavado previamente con HCl 10% durante 3 días, enjuagado con agua Milli-Q® y secado bajo campana con flujo laminar.

En el extracto obtenido se realizaron determinaciones de las concentraciones de Hg siguiendo la metodología descrita anteriormente, así como de Fe y Mn que se midieron mediante espectrometría de absorción atómica por llama (Perkin Elmer AAnalyst 300). Los límites de detección (tres veces la desviación típica del blanco) fueron de 0.5 y 0.3 µg·L⁻¹ para Fe y Mn y la precisión fue mejor que 2 y 3%, respectivamente.

Etapas del proceso de extracción selectiva

Extracción con ascorbato (Hg asociado a la fracción reducible)

Este procedimiento permite extraer los elementos traza asociados con óxidos de Mn y la fracción más reactiva de los óxidos de Fe (*i.e.*, óxidos amorfos; Kostka y Luther III, 1994; Audry *et al.*, 2006). La metodología consiste en suspender 200 mg de sedimento seco en 12.5 ml de solución 0.11M de ascorbato (5:5:2 citrato de sodio/bicarbonato de sodio/mezcla de ácido ascórbico; J.T. Baker). Se agita durante 24 h y luego se separa el residuo sólido mediante centrifugación durante 15 minutos a 9000 rpm. El residuo se enjuaga con agua Milli-Q®, se seca a 50 °C y se muele en mortero de ágata hasta alcanzar fracciones de ~4 µm. La fracción correspondiente al Hg reducible corresponde a la diferencia entre la concentración de Hg total (Hg_T) y el Hg determinado en el residuo.

Extracción con H₂O₂ (Hg asociado a la fracción oxidable)

El lavado de los sedimentos con H₂O₂ permite extraer los metales asociados con la materia orgánica y sulfuros minerales (Tessier *et al.*, 1979). El método modificado por Ma y Uren (1995) y Audry *et al.* (2006), consiste en suspender 250 mg de sedimento seco en 8 ml de una solución de H₂O₂ al 30% cuyo pH se fija en 5 mediante el agregado de NaOH. La suspensión resultante se calienta a 85 °C durante 5 h. Al cabo de 3 h se agregan 3 ml de H₂O₂ 30% y 5 ml de acetato de amonio 5M mientras continúa calentándose. Después de 5 h, la suspensión se agita nuevamente durante 30 minutos y se centrifuga durante 15 minutos a 9000 rpm. El residuo sólido se lava con agua Milli-Q®, se seca y se muele en mortero de ágata. La fracción de Hg asociada a la materia orgánica y sulfuros se calcula restando a la concentración de Hg_T, la concentración de Hg determinada en el residuo resultante de esta extracción (Sahuquillo *et al.*, 2003; Castelle *et al.*, 2007).

Extracción con HCl (Hg asociado a la fracción soluble en ácido)

La fracción soluble en ácido fue diseñada empíricamente para extraer la mayor parte de los metales traza potencialmente biodisponibles (Bryan y Langston, 1992; Langston *et al.*, 1999). Comprende metales adsorbidos o intercambiados, y aquellos que se encuentran coprecipitados en sales solubles y asociados a sulfuros volátiles ácidos (Huerta-Díaz y Morse 1990, 1992; Nova-López y Huerta-Díaz, 2001). La fracción correspondiente a los sulfuros volátiles ácidos se define operacionalmente como la fracción de sulfuros extraída mediante lavados con HCl 1M a temperatura ambiente. Esta fracción no incluye los óxidos de Fe cristalinos resultantes de la oxidación de monosulfu-

ros (Raiswell *et al.*, 1994). Para esta extracción se suspenden 200 mg de sedimento seco en 12.5 ml de HCl 1M y se agita durante 24 h. El residuo sólido se separa por centrifugación, se lava con agua Milli-Q®, se seca a 50 °C y se muele en mortero de ágata. La concentración de Hg asociada a la fracción soluble se calcula como la diferencia entre la concentración de Hg_T y la concentración de Hg determinada en el residuo resultante de esta extracción (Hg_{HCl} ; Castelle *et al.*, 2007).

RESULTADOS

Descripción sedimentológica y geoquímica del núcleo de sedimento de la Laguna del Plata

La Figura 2a y 2b muestra la fotografía y la imagen de RX obtenidas para el núcleo de sedimento de la Laguna del Plata (LP11-1) donde se observa una alternancia de laminaciones en tonos grises claros y oscuros que han permitido distinguir cinco unidades sedimentarias. La primera unidad (A) se extiende desde el fondo del núcleo de sedimento (120 cm) hasta los 75 cm y se trata de una secuencia masiva (sin laminaciones) que está separada de la inmediata superior mediante un contacto bien definido. Entre los 75 y 69 cm se observa una pequeña secuencia (B) que muestra una laminación producida por la alternancia de sedimentos oscuros y claros. Por encima de esta secuencia y hasta los 53 cm se distingue una nueva secuencia (C) caracterizada por la alternancia de capas de sedimento predominantemente claras. Entre los 53 y 16 cm de profundidad, se distingue una nueva secuencia (D) formada por la alternancia de laminaciones oscuras y claras, pero con contactos más definidos que en los casos anteriores. Finalmente, en los

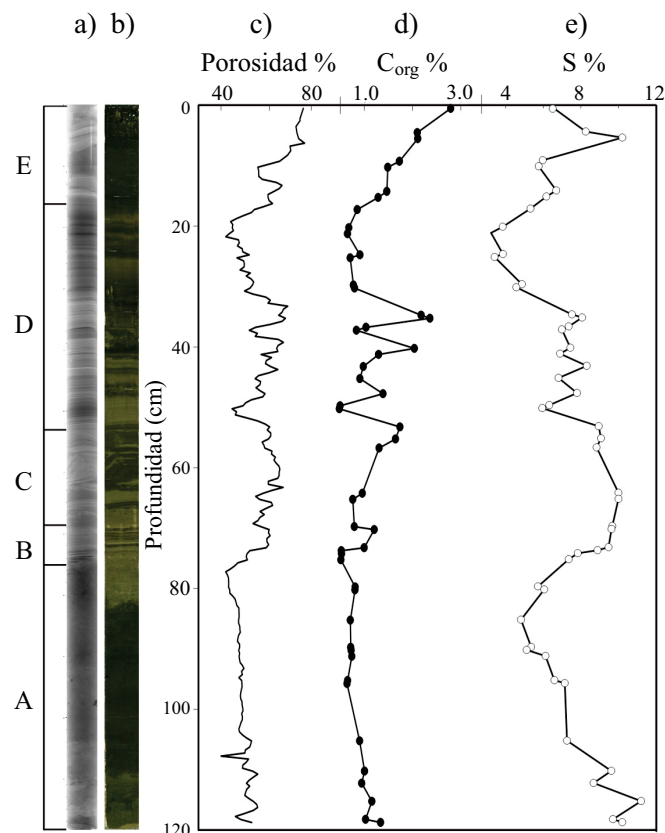


Figura 2. Propiedades sedimentológicas, físicas y químicas del núcleo de sedimento LP. a) radiografía SCOPIX; b) fotografía; c) porosidad expresada en porcentaje; d) concentración del C_{org} (%); e) concentración de S (%).

16 cm superiores se observa la secuencia superior (E) caracterizada por la acumulación de sedimentos de color verde olivo oscuro.

Las características sedimentológicas del núcleo de sedimento fueron además contrastadas con algunas de las propiedades físicas y químicas determinadas en él (Figura 2c–2e). De acuerdo con lo observado en estas figuras, los mayores valores de porosidad (75%) se determinaron cerca de la superficie del núcleo de sedimento mientras que los más bajos (~40%) fueron registrados en la porción inferior (Figura 2c). La laminación descrita anteriormente pareciera estar relacionada con estos cambios de porosidad: la sección A muestra los menores valores, las secciones B, C y D valores intermedios, mientras que la secuencia E muestra los valores más altos (Figura 2c).

La variación del contenido de C_{org} a lo largo del núcleo de sedimento se muestra en la Figura 2d. Las concentraciones varían entre ~0.5 y ~2.8%, encontrándose los máximos valores en los primeros 15 cm y entre los 40 y 60 cm de profundidad. En el resto del núcleo de sedimento, los valores permanecen más o menos constantes entre 0.6 y ~0.9%. Probablemente como consecuencia de las escasas precipitaciones y la elevada salinidad del agua, los niveles de C_{org} medidos en el núcleo de sedimento de la Laguna del Plata, son marcadamente inferiores a los medidos en lagos de la Patagonia andina, donde se han reportado valores de entre 6 y 8% C_{org} en lagos del Norte (Ribeiro-Guevara *et al.*, 2010) y entre 12 y 15 % de C_{org} en lagos más australes (Hermanns y Biester, 2013). Los valores de C_{org} son importantes indicadores de aportes de Hg a partir de la erosión de suelos en las cabeceras de los lagos debido a la fuerte afinidad de este elemento por la materia orgánica (Driscoll *et al.*, 1995; Rydberg *et al.*, 2010; Teisserenc *et al.*, 2010).

Las concentraciones de S a lo largo del núcleo de sedimento oscilan entre ~3 y ~11%. El perfil de concentraciones (Figura 2e) muestra tres zonas donde se registran los máximos valores: por debajo de los 100 cm de profundidad, entre los 75 y 35 cm y por encima de los 16 cm de profundidad. Estas concentraciones corresponderían principalmente a sulfuros diseminados en los sedimentos dado que no se ha determinado la presencia de yeso a lo largo del núcleo de sedimento.

Las concentraciones de Fe y Mn fueron medidas en los sobrenadantes de la extracción con ascorbato (Fe y Mn-asc). Desde la parte más profunda del núcleo de sedimento (120 cm) hasta los 74 cm, el valor promedio de Fe es de 1670 $mg \cdot kg^{-1}$, en la parte central hasta los 16 cm, es de 1270 $mg \cdot kg^{-1}$ y en la parte más superficial es de 2240 $mg \cdot kg^{-1}$. En los mismos intervalos, las concentraciones de Mn promedian 1410, 1790 y 1510 $mg \cdot kg^{-1}$ respectivamente.

Composición mineralógica del núcleo de sedimento

Los minerales mayoritarios encontrados a lo largo del núcleo de sedimento LP son cuarzo, albita, muscovita, biotita, calcita y halita; pirita fue el principal mineral accesorio reconocido. Entre los minerales arcillosos se identificaron montmorillonita y caolinita.

En las muestras de sedimentos de lecho analizadas (RS 7 y RS 8) se identificó cuarzo, albita y microclina como minerales mayoritarios, mientras que como accesorios se identificaron perovskita y pirita; también se observó escasa illita.

Dataciones radiométricas del núcleo de sedimento

El ^{210}Pb ($T_{1/2} = 22.3$ años) es un radionucleido natural que es liberado continuamente a la atmósfera por decaimiento radiactivo (Saari *et al.*, 2010) y se adsorbe rápida y fuertemente a la materia orgánica. Este ^{210}Pb es denominado ^{210}Pb en exceso ($^{210}Pb_{xs}$) para diferenciarlo del isótopo que se origina dentro de las partículas por el decaimiento de su isótopo padre, el ^{226}Ra . A diferencia del ^{210}Pb , el ^{137}Cs ($T_{1/2} = 30$ años) es un radionucleido artificial; su aparición en el ambiente es principalmente el resultado del polvillo radiactivo de los ensayos de armas

nucleares realizados en la década de 1960, y al accidente en Chernobyl de 1986 (UNSCEAR, 2000). En la actualidad, los flujos atmosféricos de ^{137}Cs son casi insignificantes (Quintana, 2011). El ^{232}Th existe de forma natural y debido a que posee un largo semiperíodo de decaimiento, se le considera generalmente asociado a la fracción detrítica (Van der Klooster *et al.*, 2011). Por lo tanto, los cambios en sus actividades pueden indicar diferentes proporciones o fuentes litológicas.

El ^{210}Pb ha sido ampliamente utilizado para calcular períodos cortos (años a décadas) de tasas de sedimentación en ambientes continentales y oceánicos desde hace cuarenta años (Appleby, 2001). La edad se calcula utilizando el exceso de ^{210}Pb ($^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$). Una vez incorporado al sedimento, el ^{210}Pb decae con el tiempo en la columna sedimentaria, según la ecuación (1):

$$^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}(z) = ^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}(0) \times e^{-\lambda t} \quad (1)$$

Donde $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}(z)$ y $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}(0)$ representan el exceso de ^{210}Pb en la interfase sedimento-agua, o en la base de la capa mezclada, a una profundidad z , λ es la constante de decaimiento de ^{210}Pb (0.0311 año^{-1}) y t es la edad en años. Se han desarrollado varios modelos para calcular la edad o la tasa de acumulación: CIC: Concentración Inicial Constante (Robbins y Edgington, 1975); CRS: Flujo Constante (Appleby y Oldfield, 1978); CFCS: Flujo Constante-Sedimentación Constante (Robbins *et al.*, 1977; Sanchez-Cabeza y Ruiz-Fernández, 2012). El modelo CIC, en el cual los sedimentos tienen una concentración de ^{210}Pb constante sin tener en cuenta las tasas de sedimentación (Appleby, 2001), se descartó rápidamente debido a que la Laguna del Plata ha sufrido conexiones y desconexiones de la Laguna Mar Chiquita alternantes, influenciando la cantidad y la naturaleza del material sedimentado (Piovano *et al.*, 2002). Con base en cálculos realizados con los otros dos modelos, se concluyó que el modelo CFCS es el más apropiado para calcular las tasas de sedimentación y la edad para la Laguna del Plata, teniendo en cuenta dos suposiciones: el depósito de ^{210}Pb atmosférico es constante al igual que la tasa de masa acumulada (MAR) que se expresa en $\text{g cm}^{-2} \text{ a}^{-1}$ y puede ser calculada mediante la ecuación (2)

$$^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}(z) = ^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}(0) \times e^{-m(z)/\text{MAR}} \quad (2)$$

Donde $-m(z)$ es la masa seca acumulada por área (g cm^{-2}) a la profundidad z . Para compensar el efecto de cambios en la composición del sedimento, las actividades de $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ se normalizaron utilizando

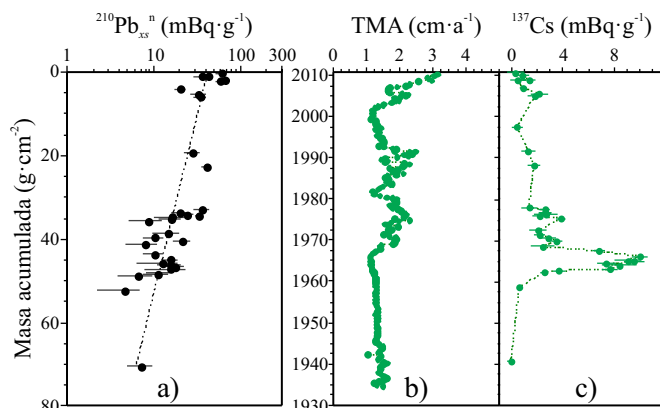


Figura 3. Perfil de datación. a) $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ normalizado respecto a la masa acumulada; b) Tasa de masa acumulada (TMA) por año; c) Medición de ^{137}Cs como marcador cronoestratigráfico independiente.

las concentraciones de ^{232}Th , medidas simultáneamente para limitar errores. La MAR se calculó de la regresión exponencial de $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ graficada con respecto a la masa acumulada (Figura 3a). El promedio de la tasa de masa acumulada es $1 \text{ g cm}^{-2} \text{ a}^{-1}$. El tiempo de depósito (en años) se calculó dividiendo la masa seca acumulada por unidad de área por la tasa de la masa acumulada permitiendo determinar las tasas de sedimentación (Figura 3b). El año de depósito esperado para cada capa de sedimento se estimó considerando el año de muestreo (2011) y la interfase agua-sedimento como la capa superficial de referencia para establecer la cronología.

Robbins y Edgington (1975) mostraron que es necesario confirmar la precisión del modelo basado en ^{210}Pb usando un marcador cronoestratigráfico independiente tal como el de ^{137}Cs . El pico de ^{137}Cs que se observa en el núcleo de sedimento LP corresponde al año 1966 (Figura 3c), que se correlaciona con el polvillo atmosférico anual de ^{137}Cs registrado en Buenos Aires desde 1960 (Quintana, 2011). El registro de Cs se correlaciona con la validación cronológica derivada del ^{210}Pb .

Concentraciones de Hg total e identificación de fases portadoras en el núcleo de sedimento

Hg_T y tasas de acumulación

Las concentraciones de Hg_T medidas en intervalos de 0.5 cm a lo largo del núcleo de sedimento de la Laguna del Plata, varían entre ~ 13 y $\sim 131 \mu\text{g kg}^{-1}$ (Figura 4a). Las concentraciones más bajas y constantes se midieron desde la base del núcleo de sedimento y hasta los 75 cm de profundidad, alcanzando un valor promedio de $\sim 17.4 \pm 1.6 \mu\text{g kg}^{-1}$. Por encima de los 75 cm, las concentraciones de Hg_T son muy variables. Por ejemplo, entre los 75 y 45 cm de profundidad, la concentración promedio determinada es de $39.8 \pm 15.6 \mu\text{g kg}^{-1}$. Por encima de los 45 cm y hasta los 16 cm, se encuentran las concentraciones promedio de Hg_T más elevadas de $79.9 \pm 27.5 \mu\text{g kg}^{-1}$ con picos de 89.7, 131.5 y $87.3 \mu\text{g kg}^{-1}$ observados a los 43.2, 36.7 y 30.2 cm respectivamente. En los primeros 16 cm de profundidad, la concentración promedio de Hg_T es menor, alcanzando un valor de $54.7 \pm 16.1 \mu\text{g kg}^{-1}$. Estos valores se encuentran dentro del intervalo informado en lagos de la Patagonia y de otras regiones remotas del mundo que no están directamente afectadas por la actividad del hombre (Ribeiro-Guevara *et al.*, 2010; Hermanns y Biester, 2013; Conaway *et al.*, 2012; Yang *et al.*, 2010). Por ejemplo en la Patagonia argentina las concentraciones de Hg varían entre 50 y $200 \mu\text{g kg}^{-1}$ (Ribeiro-Guevara *et al.*, 2010) mientras que en la Patagonia chilena lo hacen entre 28 y $73 \mu\text{g kg}^{-1}$ (Hermanns y Biester, 2013) y en el lago Tanganyika (África) entre 20 y $90 \mu\text{g kg}^{-1}$ (Conaway *et al.*, 2012). Concentraciones de Hg mayores se midieron en regiones más industrializadas o afectadas por actividades mineras. Por ejemplo, Castelle *et al.* (2007) informan concentraciones entre 490 y $5460 \mu\text{g kg}^{-1}$ en una zona minera francesa, mientras que Xia *et al.* (2011) informan una concentración promedio de Hg de $90 \mu\text{g kg}^{-1}$ en una reserva natural de humedales en el sur de China, afectada por la contaminación derivada de la quema de combustibles fósiles. De acuerdo con las dataciones radiométricas los sedimentos acumulados en el segmento comprendido entre los 16 y los 75 cm, se depositaron entre los años 1968 y 2003, período que además coincide con un máximo hidrológico (Figura 4b) determinado para el sistema de lagunas del Plata/Mar Chiquita (Piovano *et al.*, 2002, 2004a, 2004b). Los sedimentos más modernos presentan también concentraciones elevadas, aunque en promedio inferiores a las registradas en el período 1968–2003, con una tendencia creciente hacia la parte más alta del núcleo de sedimento.

La masa acumulada de sedimento por unidad de área se calculó con base en los datos de la densidad efectiva cada 0.5 cm de profundidad.

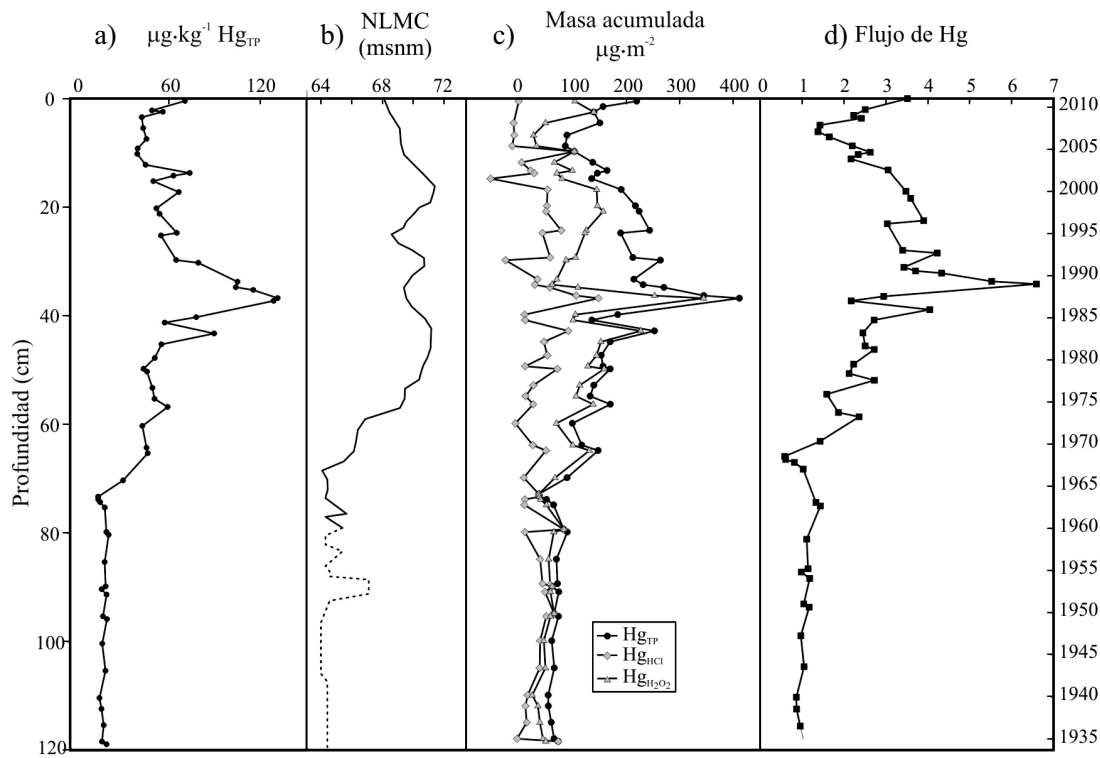


Figura 4. a) Variación de las concentraciones de Hg_{TP} en el núcleo de sedimento LP; b) Variación del nivel de la Laguna Mar Chiquita (NLMC) en el período estudiado. La línea sólida corresponde a valores medidos mientras que la línea punteada corresponde a valores reconstruidos (Piovano *et al.*, 2006); c) masa acumulada de Hg_{TP} , HgH_2O_2 y HgHCl en el núcleo de sedimento LP; d) Variación de los flujos de Hg a lo largo del núcleo de sedimento.

Con este valor se calculó la masa acumulada de Hg por cm^2 a lo largo del registro sedimentario de la laguna (Figura 4c). Los valores determinados en la parte más baja del núcleo de sedimento (de 120 a 75 cm) son muy constantes y alcanzan un valor promedio de $0.02 \pm 0.003 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$. Por encima de los 75 cm y hasta los 45 cm, la masa acumulada de Hg se incrementa notablemente alcanzando un valor promedio de $0.038 \pm 0.016 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$, lo cual supone un incremento promedio de 1.7 veces, en relación con la tasa determinada en el segmento inmediatamente inferior. Este aumento se intensifica aún más en los sedimentos depositados entre los 45 y 16 cm de profundidad, donde la masa acumulada de Hg alcanza un valor promedio de $0.078 \pm 0.022 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$, con un pico de $0.135 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$ Hg a los 35 cm de profundidad. Los sedimentos más modernos, acumulados por encima de los 16 cm de profundidad, muestran una masa acumulada de Hg que en promedio es ~ 2 veces inferior ($0.041 \pm 0.014 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$ Hg) que el período anterior pero al mismo tiempo resulta ~ 2 veces superior al valor promedio medido en la base del núcleo de sedimento. El aumento gradual de los flujos de Hg hacia la parte superior de los núcleos de sedimento extraídos en lagos de regiones remotas de la Tierra ha sido asignado al aumento del Hg atmosférico global. Para diferenciar estos aportes, se tomó como valor de referencia de condiciones no afectadas por los aportes atmosféricos a las concentraciones promedio de Hg medidas en la base del núcleo de sedimento (sedimentos acumulados antes de 1968). Este supuesto se basa en la constancia de los valores registrados en ese tramo del registro sedimentario y en la similitud de los mismos con las concentraciones de Hg medidas en los sedimentos de la cuenca del río Suquia (Tabla 1), lo cual sugiere que estos sedimentos podrían haber sido la principal fuente de aporte de Hg a la laguna en los años previos a 1968. La Figura 4d muestra la variación de la relación entre los valores de la masa acumulada

de Hg a lo largo del núcleo de sedimento y el correspondiente valor de fondo. En ella se observa el incremento gradual en la tasa de acumulación de Hg a partir del año 1968, alcanzando valores que son ~ 3.5 veces superiores en los sedimentos acumulados en el año

Tabla 1. Concentración de Hg_{TP} en las fracciones arenosa y limosa determinadas en sedimentos de lecho de la cuenca del río Suquia y en la fracción total (*) de sedimentos de fondo de las lagunas del Plata (LP11-1) y Mar Chiquita (TMC11-1).

Muestra	Fracción limosa $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	Fracción arenosa $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$
RSF	72.41	25.06
RCQ2	62.52	9.61
RCQ1	34.92	7.39
RS10	63.24	10.31
RY	30.57	2.13
RLC	23.18	15.46
RSA	60.49	5.37
RSDN	180.99	10.09
RS6	40.99	17.97
RS5	46.94	26.69
RS1	20.42	9.14
RS7	23.51	2.59
RS8	34.84	2.75
RS9	29.77	11.82
LP11-1	38.89*	
TMC 11-1	20.70*	

2011, en relación con los registrados en sedimentos acumulados antes de 1968. A pesar de este marcado incremento, los máximos valores de acumulación de Hg se produjeron entre 1990 y 1995, cuando se registraron picos entre ~4 y ~7 veces superiores a los valores de fondo.

Fases portadoras de Hg

Los perfiles de Hg asociados a las distintas fracciones obtenidas mediante ensayos de extracciones selectivas se muestran en la Figura 5a. La concentración de Hg asociado a la fracción reductible (Hg_{asc}) es despreciable por lo que no se lo ha incluido en la figura. El resto de las fracciones extraídas explican en gran medida la concentración Hg_T medida a lo largo del núcleo de sedimento. La fracción oxidable ($Hg_{H_2O_2}$), que comprende el Hg asociado con la materia orgánica y sulfuros, predomina sobre la fracción soluble en HCl (Hg_{HCl}) en todo el núcleo de sedimento, sobre todo por debajo de los 40 cm de profundidad donde constituye entre un 70 y un 80 % de la concentración total de Hg (Figura 5b). La fracción Hg_{HCl} , que corresponde al Hg adsorbido en la superficie de minerales tales como óxidos de Fe o asociado a sulfuros volátiles en ácidos, es siempre minoritaria, aunque en la base del núcleo de sedimento (por debajo de los 74 cm) su participación sobre el Hg_T (Figura 5c) es mayor comparada con las concentraciones determinadas en los sedimentos más modernos. .

Al calcular la masa acumulada por unidad de área de las dos fracciones de Hg, se observa que gran parte del incremento en el flujo de Hg en los sedimentos acumulados entre los 75 y 16 cm de profundidad se explica fundamentalmente por el aporte de Hg asociado con la fracción oxidable (materia orgánica + sulfuros). Esta fracción prácticamente explica el 100 % de la masa acumulada de Hg total hasta

aproximadamente el año 1990. En los sedimentos más modernos se observa un exceso de Hg que no puede ser explicado por ninguna de las dos fracciones (Figura 4c).

Siguiendo un procedimiento similar, se calculó el flujo de masa acumulada de C_{org} a lo largo del núcleo de sedimento. El perfil obtenido (Figura 5d) muestra una distribución más o menos constante desde la base del núcleo de sedimento y hasta aproximadamente los 16 cm de profundidad (masa acumulada promedio $5.56 \pm 1.52 \mu g \cdot cm^{-2} \cdot a^{-1}$ C). Por encima de este nivel, la masa de C acumulada comienza a incrementarse gradualmente alcanzando un valor promedio de $7.79 \pm 3.57 \mu g \cdot cm^{-2} \cdot a^{-1}$ C. Esta distribución sugiere que el aporte de materia orgánica particulada fue más o menos constante entre los años 1935 y 2003 y que el comienzo del período húmedo, a partir de 1968, simplemente afectó la variabilidad en el aporte de materia orgánica a la laguna, sin alterar significativamente la masa promedio de materia orgánica acumulada. En consecuencia, el aumento de Hg asociado a la fase oxidable en los sedimentos acumulados entre los 74 y 16 cm de profundidad, podría asignarse no sólo a la materia orgánica, sino también a la presencia de otras fases oxidables en el sedimento, muy probablemente pirita, dado que este mineral ha sido identificado mediante los análisis de difracción de rayos X.

La distribución de las concentraciones de Fe y Mn medidas en los extractos realizados con ácido ascórbico indica una fuerte presencia de los correspondientes óxidos por debajo de los 80 cm de profundidad y por encima de los 40 cm en el núcleo de sedimento estudiado (Figura 5e). Dado que las concentraciones de Hg determinadas en esos mismos extractos son despreciables, es posible inferir que el Hg presente en los sedimentos acumulados en esos niveles no estaría asociado con patinas de óxidos de Fe y Mn.

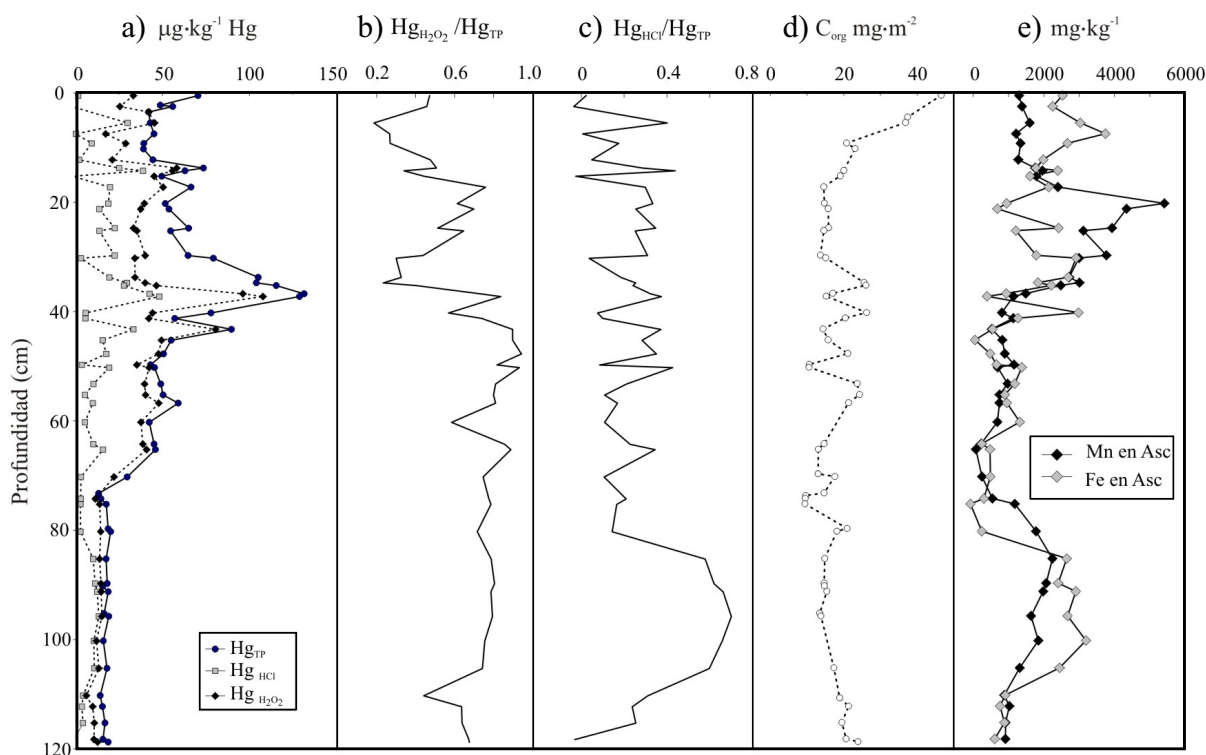


Figura 5. a) Variación de las concentraciones de Hg_T , $Hg_{H_2O_2}$ y Hg_{HCl} a lo largo del núcleo de sedimento LP; b) relación $Hg_{H_2O_2}/Hg_T$ a lo largo del núcleo de sedimento; c) relación Hg_{HCl}/Hg_T a lo largo del núcleo de sedimento; d) masa acumulada de C a lo largo del núcleo de sedimento; e) variación de las concentraciones de Fe y Mn extraídas con ácido ascórbico.

DISCUSIÓN

Los perfiles de concentración del Hg_T y de las fracciones de Hg asociado con fases oxidables y con fases biodisponibles indican que a partir del año 1968 se inicia un período de aumento gradual de las concentraciones en relación con lo observado en los sedimentos acumulados previamente y que perdura hasta la actualidad. Este comportamiento coincide con un importante incremento en el nivel de la Laguna de Mar Chiquita (Figura 4b) que comenzó a partir del año 1968 y que culminó en el año 2003 cuando se inició un período de disminución. Además del fuerte incremento en las concentraciones de Hg, se observó un aumento en la variabilidad de las mismas, que podría estar relacionado con las fluctuaciones de nivel registradas durante ese período. Debido a que no existen registros de nivel en la Laguna del Plata, los valores que aquí se utilizan corresponden a los medidos en la Laguna de Mar Chiquita, la cual se mantuvo conectada con la Laguna del Plata durante todo el período húmedo.

Los sedimentos acumulados en la laguna antes de 1968 presentan concentraciones bajas de Hg y relativamente constantes. La reconstrucción paleoclimática de la región indica que en este período predominaron condiciones de mayor aridez que dieron lugar a una fuerte contracción de la superficie de la laguna. En consecuencia, durante ese período la principal fuente de aporte de sedimentos a la laguna serían los transportados por el río Suquia desde las cabeceras de la cuenca y al aporte de las precipitaciones, fundamentalmente en forma de polvo atmosférico. Considerando que la naturaleza de los sedimentos de lecho se ha mantenido invariable con el tiempo (sobre todo de aquellos que se encuentran en las cabeceras de la cuenca donde no hay una fuerte intervención del hombre) sería válido pensar que las concentraciones de Hg medidas en sedimentos actuales de lecho representan el aporte de este elemento a la laguna a lo largo del tiempo. Las concentraciones más altas de Hg medidas en los sedimentos tomados en las cabeceras de la cuenca (Tabla 1), sugiere que la fuente de este elemento estaría relacionada con la presencia de sedimentos volcánoclasticos predominantes en el sector NW así como también de sulfuros diseminados o en vetas (Mutti et al., 2005). Además, el aporte proveniente de actividades industriales desarrolladas en el tramo medio de la cuenca pareciera ser despreciable dado que los niveles de Hg se mantienen más o menos constantes desde la ciudad de Córdoba hasta la desembocadura del río en la Laguna del Plata. Durante el período seco únicamente los sedimentos más finos pudieron alcanzar la laguna, lo cual refuerza la hipótesis del aporte desde los sedimentos de la cuenca, debido a que el Hg se concentra fundamentalmente en la fracción más fina de los mismos (Tabla 1).

La especiación sólida del Hg en el segmento más profundo del núcleo de sedimento indica que este elemento se encuentra principalmente asociado con la fracción oxidable de los sedimentos. En esta parte del núcleo de sedimento además, la concentración de C_{org} es la menor (Figura 2e) y la de S total es la mayor (Figura 2), lo cual sugiere fuertemente que el Hg acumulado en la Laguna del Plata antes de 1968 se encuentra asociado a sulfuros de metal probablemente aportados desde la fracción más fina de los sedimentos provenientes de las cabeceras de la cuenca. El $HgS(s)$ es relativamente insoluble y menos volátil que otras formas de Hg (Barnett y Turner, 2001), lo cual lo convierte en una fase estable en los sedimentos. Sin embargo, la presencia de este mineral no ha sido descrita en la región, por lo que se estima que se encuentra asociado preferentemente con la pirita. Este último, además de ser un mineral muy común en los ambientes sedimentarios y de haber sido identificado tanto en los sedimentos acumulados en la laguna como en los sedimentos de lecho del río Suquia, es capaz de adsorber muchos elementos potencialmente tóxicos como

Hg, Pb, Cu, Cd, Cr y As (Bostick y Fendorf, 2003; Doyle et al., 2004; Borah y Senapati, 2006; Ozverdi y Erdem, 2006). El Hg se adsorbe en la superficie de la pirita en un amplio intervalo de pH (Behra et al., 2001), formando principalmente complejos de $Hg-Cl$ y $Hg-OH$ (Behra et al., 2001; Bower et al., 2008). En la Laguna del Plata, la formación de estos complejos estaría favorecida además por la elevada salinidad y el pH alcalino del agua ($\sim 42 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ y $\text{pH} \sim 9.2$).

En los sedimentos acumulados después de 1968, las concentraciones de Hg_T aumentan en relación con los niveles más antiguos. Esta situación coincide con el inicio de un período más húmedo en la región que se tradujo en un aumento en los niveles de las lagunas estudiadas. Al igual que en la parte más baja del núcleo de sedimento, el Hg se encuentra principalmente asociado con la fracción oxidable, pero en este tramo en particular, la concentración de C_{org} es ligeramente mayor, lo cual sugiere que el Hg estaría principalmente asociado con la materia orgánica y en menor medida se encontraría adsorbido tanto en sulfuros (en períodos de mayor humedad y de condiciones reductoras predominantes), como en arcillas y pátinas de hidróxidos y óxidos de Fe y Mn (en períodos más secos y oxidantes).

En el perfil de Hg_T (Figura 4a) se observa un pico ($131 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) asociado a sedimentos acumulados aproximadamente entre los años 1990-1995. Este pico coincide además con un pico en las concentraciones de HgH_2O_2 (Figura 5b) y elevado porcentaje de C_{org} (Figura 5d), lo cual sugiere que la laguna estuvo afectada por algún factor o evento que dio lugar a una acumulación de Hg superior a la registrada en períodos anteriores y posteriores y que además promovió la actividad biológica en la laguna. Entre las diferentes fuentes de Hg descritas en sistemas naturales, se menciona el aporte de emisiones volcánicas (Fitzgerald y Lamborg, 2003; Selin, 2009). Debido a la proximidad del sistema volcánico andino y a su conocida influencia sobre el área de estudio (Gaiero et al., 2007; Osorio et al., 2011), es posible pensar que los niveles más importantes registrados en el núcleo de sedimento puedan ser consecuencia de aportes de erupciones volcánicas producidas en los últimos ~ 80 años. Además, es conocido el efecto de fertilización que tienen los elementos asociados con las cenizas, tales como P, Fe y otros elementos traza, sobre los ecosistemas acuáticos (Hamme et al., 2010; Lin et al., 2011). En ambientes marinos, por ejemplo, se ha demostrado que luego de una erupción volcánica se produce un incremento en la concentración de clorofila, la cual es tomada como un *proxy* de biomasa planctónica (Hamme et al., 2010; Lin et al., 2011). En consecuencia, un aporte potencial de Hg desde tefras provenientes de una erupción volcánica podría haber generado, no sólo un aporte extraordinario de Hg a la Laguna del Plata, sino también podría haber dado lugar a un proceso de fertilización que se ve reflejado en el registro sedimentario como un aumento en el contenido de C_{org} .

El registro de erupciones volcánicas más próximas al área de estudio, indica que la más cercana al momento en que se registró el pico, fue la erupción del volcán Láscar (5592 m ; 23.22°S , 67.44°W), ubicado en el norte de Chile sobre el límite con Argentina. Desde 1984 hasta 1993, la actividad del volcán Láscar fue intensa y estuvo caracterizada por ciclos de crecimiento y subsidencia de domos dacíticos de lava, desgasificación del magma representado por una actividad fumarólica intensa y eventos eruptivos vulcanianos a plinianos. La erupción del 19 y 20 de abril de 1993 fue la más intensa del registro histórico del volcán Láscar y durante la misma se formó un extenso penacho de dirección E-SE que alcanzó la costa atlántica sudamericana (Matthews et al., 1997) y muy probablemente la Laguna del Plata.

Por encima del mencionado pico de Hg, la masa acumulada de Hg_T por unidad de área comienza a disminuir gradualmente, y conserva esta tendencia hasta los $\sim 7 \text{ cm}$ de profundidad, cuando comienza a aumentar nuevamente. Es interesante notar que la masa acumulada de Hg_T no puede ser completamente explicada por las fracciones oxidable

y biodisponibles en ese tramo del núcleo de sedimento, lo cual permite suponer un aporte que podría estar asociado al Hg atmosférico.

CONCLUSIONES

Los niveles de Hg medidos en sedimentos actuales y pasados, acumulados en la cuenca del río Suquia (en promedio: $47 \pm 30 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) son bajos en relación con niveles medidos en otras regiones del mundo altamente industrializadas o afectadas por actividades mineras, pero están dentro del intervalo de valores determinados en lagos ubicados en regiones remotas de la Patagonia andina.

Las importantes variaciones en los niveles de Hg observadas en el núcleo de sedimento extraído de la Laguna del Plata parecieran responder a los cambios hidrológicos registrados en el sistema en los últimos ~80 años, más que a eventos de contaminación puntuales.

Durante el período seco que afectó la región de la laguna antes de 1968, la principal fuente de aporte de sedimentos a la laguna habrían sido los sedimentos transportados por el río Suquia desde las cabeceras de la cuenca, y al aporte desde las precipitaciones, fundamentalmente en forma de polvo atmosférico. La inexistencia de otras fuentes de Hg que afecten la región, así como también la ausencia de mecanismos que alteren la especiación y distribución del Hg entre las fases sólida y acuosa, explica la constancia en las concentraciones de Hg registradas en la base del núcleo de sedimento, las cuales son similares a las medidas en los sedimentos de la cuenca del río Suquia. En este tramo, el Hg se encuentra principalmente asociado con la fracción oxidable de los sedimentos, atribuible en mayor medida a la pirita (sobre la que el Hg se encontraría adsorbido) y en menor medida a la presencia de materia orgánica particulada.

En los sedimentos acumulados después de 1968 el aumento en las concentraciones de Hg_T coincide con el inicio de un período más húmedo en la región, al menos hasta el año 2003. En ese período el Hg geogénico habría llegado a la laguna adsorbido en pirita y en menor medida asociado a óxidos de Fe y Mn presentes en los sedimentos de lecho. Una vez en la laguna, se habría producido una removilización posterior a partir de procesos biogeoquímicos.

El pico de concentración de Hg registrado en sedimentos acumulados entre 1990 y 1995 se atribuye al aporte de las cenizas volcánicas que alcanzaron la región luego de la erupción del volcán Láscar en 1993. Estas cenizas no sólo aportaron Hg a los sedimentos sino que además desencadenaron un aumento en la actividad biológica de la laguna que se tradujo en la presencia de mayores concentraciones de C_{org} en los sedimentos de ese período y una mayor asociación del Hg con esa fase.

El continuo crecimiento de las concentraciones de Hg en los sedimentos más modernos (acumulados desde 2003), asociado con un ciclo de bajas precipitaciones en la región, se atribuye a la influencia del Hg antropogénico, incorporado desde la atmósfera y cuyo efecto ha sido descrito en otras regiones del extremo sur de América del Sur menos afectadas por la actividad del hombre.

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer la asistencia del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), de la Universidad Nacional de Córdoba y de la Université de Bordeaux 1. Este trabajo fue parcialmente financiado con fondos otorgados por SECYT-UNC y PIP-CONICET. Yohana V. Stupar agradece una beca Erasmus Mundus otorgada por la Unión Europea. Asimismo, los autores agradecen las sugerencias de Anne M. Hansen y otros dos revisores anónimos que contribuyeron a mejorar significativamente el presente trabajo.

REFERENCIAS

- Appleby, P.G., 2001, Chronostratigraphic techniques in recent sediments, en Last, W.M., Smol, J.P. (eds.), *Tracking Environmental Change Using Lake Sediments, Volume 1: Basin Analysis, Coring and Chronological Techniques*: Dordrecht, The Netherlands Kluwer Academic Publishers, 171-203.
- Appleby, P.G., Oldfield, F., 1978, The calculation of lead-210 dates assuming a constant rate of supply of unsupported ^{210}Pb to the sediment: *Catena*, 5(1), 1-8.
- Audry, S., Blanc, G., Schäfer, J., 2005, The impact of sulphide oxidation on dissolved metal (Cd, Zn, Cu, Cr, Co, Ni, U) inputs into the Lot-Garonne fluvial system (France): *Applied Geochemistry*, 20(5), 919-931.
- Audry, S., Blanc, G., Schäfer, J., 2006, Solid state partitioning of trace metals in suspended particulate matter from a river system affected by smelting waste drainage: *Science of the Total Environment*, 363, 216-236.
- Balcom, P., Fitzgerald, W., Hammerschmidt, C., Lamborg, C., Graham, L., 2004, Mercury sources and speciation in the waters of New York/New Jersey Harbor Estuary: *Materials and Geoenvironment*, 51, 795-798.
- Barnett, M.O., Turner, R.R., 2001, Bioaccessibility of mercury in soils: *Soil and Sediment Contamination*, 10, 301-316.
- Behra, P., Bonnissel-Gissinger, P., Alnot, M., Revel, R., Ehrhardt, J.J., 2001, XPS and XAS study of the sorption of Hg(II) onto pyrite: *Langmuir*, 17, 3970-3979.
- Bermond, A.P., 1992, Thermodynamics applied to the study of the limits of sequential extraction procedures used for the speciation of trace elements in sediments and soils: *Environmental Technology*, 13(12), 1175-1179.
- Biester, H., Bindler, R., Martínez-Cortizas, A., Engstrom, D., 2007, Modeling the past atmospheric deposition of mercury using natural archives: *Environmental Science and Technology*, 41(14), 4851-4860.
- Borah, D., Senapati, K., 2006, Adsorption of Cd(II) from aqueous solution onto pyrite: *Fuel*, 85, 1929-1934.
- Bostick, B.C., Fendorf, S., 2003, Arsenite sorption on troilite (FeS) and pyrite (FeS₂): *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67, 909-921.
- Bower, J., Savage, K.S., Weinman, B., Barnett, M.O., Hamilton, W.P., Harper, W.F., 2008, Immobilization of mercury by pyrite (FeS₂): *Environmental Pollution*, 156, 504-514.
- Bryan, G.W., Langston, W.J., 1992, Bioavailability, accumulation and effects of heavy metals in sediments with special reference to United Kingdom estuaries: a review: *Environmental Pollution*, 76(2), 89-131.
- Bucher, E.H., Gavier Pizarro, G., Curto, E.D., 2006, Cap. 1. Síntesis geográfica, en Bucher E.H. (ed.), *Bañados del Río Dulce y Mar Chiquita* (Córdoba, Argentina): Córdoba, Argentina, Academia Nacional de Ciencias, 15-27.
- Castelle, S., Schäfer, J., Blanc, G., Audry, S., Etcheber, H., Lissalde, J.P., 2007, 50-year record and solid state speciation of mercury in natural and contaminated reservoir sediment: *Applied Geochemistry*, 22, 1359-1370.
- Conaway, C.H., Swarzenski, P.W., Cohen, A.S., 2012, Recent paleorecords document rising mercury contamination in Lake Tanganyika: *Applied Geochemistry*, 27(1), 352-359.
- Cooke, C.A., Wolfe, A.P., Hobbs, W.O., 2009, Lake-sediment geochemistry reveals 1400 years of evolving extractive metallurgy at Cerro de Pasco, Peruvian Andes: *Geology*, 37(11), 1019-1022.
- Cooke, C.A., Balcom, P.H., Kerfoot, C., Abbott, M.B., Wolfe, A.P., 2011, Pre-Colombian mercury pollution associated with the smelting of argentiferous ores in the bolivian andes: *Ambio*, 40, 18-25.
- De Marco, S.G., Botté S.E., Marcovecchio J.E., 2006, Mercury distribution in abiotic and biological compartments within several systems from Argentina: 1980-2005 period: *Chemosphere*, 65, 213-223.
- Downs, S.G., Macleod, C.L., Lester, J.N., 1998, Mercury in precipitation and its relation to bioaccumulation in fish: a literature review: *Water, Air, and Soil Pollution*, 108, 149-187.
- Doyle, C.S., Kendelewicz, T., Bostick, B.C., Brown, G.E., 2004, Soft X-ray spectroscopic studies of the reaction of fractured pyrite surfaces with Cr(VI)-containing aqueous solutions: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68, 4287-4299.
- Driscoll, C.T., Blette, V., Yan, C., Schofield, C.L., Munson, R., Holsapple, J., 1995, The role of dissolved organic carbon in the chemistry and bioavailability of mercury in remote Adirondack lakes: *Water, Air and Soil Pollution*, 80, 499-508.
- Durrieu, G., Maury-Brachet, R., Girardin, M., Rochard, E., Boudou, A., 2005,

- Contamination by heavy metals (Cd, Zn, Cu, and Hg) of eight fish species in the Gironde estuary (France): *Estuaries* 28, 581-591.
- Environmental Protection Agency (EPA), 1997, Mercury Study Report to Congress, Volume I: Executive summary: Washington, DC, U.S. Environmental Protection Agency, Office of Air Planning and Standards and Office of Research and Development, EPA-452/R-97-2003, <http://www.epa.gov/ttn/caaa/t3/reports/volume1.pdf>, consulta: 10 de mayo de 2013.
- Etcheber, H., Relexans, J.C., Beliard, M., Weber, O., Buscail, R., Heussner, S., 1999, Distribution and quality of sedimentary organic matter on the Aquitanian margin (Bay of Biscay): *Deep-Sea Research II*, 46, 2249-2288.
- Fitzgerald, W.F., Lamborg, C.H., 2003, Geochemistry of Mercury in the Environment, *en* Lollar, B.S. (ed.), *Treatise on Geochemistry*: New York, Elsevier, 107-148.
- Fitzgerald, W.F., Mason, R.P., 1997, Biogeochemical cycling of mercury in the marine environment, *en* Sigel, H., Sigel, A. (eds.), *Mercury and its Effects on Environment and Biological Systems*: New York, Marcel Dekker Inc., Serie Metal Ions in Biological Systems, 34, 3-110.
- Frank, H., 1915, Contribución al conocimiento de las Salinas Grandes y la Mar Chiquita de la Provincia de Córdoba: *Revista del Centro de Estudiantes de Ingeniería*, 3, 91-107.
- Gagnon, C., Pelletier, É., Mucchi, A., 1997, Behaviour of anthropogenic mercury in coastal marine sediment: *Marine Chemistry*, 59, 159-176.
- Gaiero, D.M., 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.M., Brunet, F., Probst, J.L., Depetris, P.J., 2007, A uniform isotopic and chemical signature of dust exported from Patagonia: Rock sources and occurrence in southern environments: *Chemical Geology*, 238(1-2), 107-120.
- Gutiérrez-Ruiz, M., Romero, F.M., González-Hernández, G., 2007, Suelos y sedimentos afectados por la dispersión de jales inactivos de sulfuros metálicos en la zona minera de Santa Bárbara, Chihuahua, México: *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, 24(2), 170-184.
- Hamme, R.C., Webley, P.W., Crawford, W.R., Whitney, F.A., DeGrandpre, M.D., Emerson, S.R., Eriksen, C.C., Giesbrecht, K.E., Gower, J.F.R., Kavanaugh, M.T., Peña, M.A., Sabine, C.L., Batten, S.D., Coogan, L.A., Grundle, D.S., Lockwood, D., 2010, Volcanic ash fuels anomalous plankton bloom in subarctic northeast Pacific: *Geophysical Research Letters*, 37(19), L19604.
- Hermanns, Y.M., Biester, H., 2013, Anthropogenic mercury signals in lake sediments from southernmost Patagonia, Chile: *Science of the Total Environment*, 445-446, 126-135.
- Huerta-Díaz, M.A., Morse, J.W., 1990, A quantitative method for determination of trace metal concentrations in sedimentary pyrite: *Marine Chemistry*, 29, 119-144.
- Huerta-Díaz, M.A., Morse, J.W., 1992, Pyritization of trace metals in anoxic marine sediments: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56(7), 2681-702.
- Kostka, J.E., Luther III, G.W., 1994, Partitioning and speciation of solid phase iron in saltmarsh sediments: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58(7), 1701-1710.
- Lamborg, C.H., Fitzgerald, W.F., Damman, A.W.H., Benoit, J.M., Balcom, P.H., Engstrom, D.R., 2002, Modern and historic atmospheric mercury fluxes in both hemispheres: Global and regional mercury cycling implications: *Global Biogeochemical Cycles*, 16(4), 51-1-51-11.
- Langston, W.J., Burt, G.R., Pope, N.D., 1999, Bioavailability of metals in sediments of the Dogger Bank (central North Sea): A mesocosm study: *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 48(5), 519-540.
- Laurier, F.J.G., Cossa, D., Gonzalez, J.L., Breviere, E., Sarazin, G., 2003, Mercury transformations and exchanges in a high turbidity estuary: The role of organic matter and amorphous oxyhydroxides: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67, 3329-3345.
- Leroy, S.A.G., Wamy S., Lahijani, H., Piovano, E.L., Fanetti, D., Berger, A.R., 2010, The role of geosciences in the mitigation of natural disasters: Five case studies: *Geophysical Hazards*, International Year of Planet Earth, 115-147.
- Lin, I.-I., Hu, C., Li, Y.-H., Ho, T.-Y., Fischer, T.P., Wong, G.T.F., Wu, J., Huang, C.-W., Chu, D.A., Ko, D.S., Chen, J.-P., 2011, Fertilization potential of volcanic dust in the low-nutrient low-chlorophyll western North Pacific subtropical gyre: Satellite evidence and laboratory study: *Global Biogeochemical Cycles*, 25(1), GB1006.
- Ma, Y., Uren, N.C., 1995, Application of a new fractionation scheme for heavy metals in soils: *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 26(19-20), 3291-3303.
- Martínez, D.E., 1991, Caracterización geoquímica de las aguas de la Laguna Mar Chiquita, Provincia de Córdoba: Córdoba, Argentina, Universidad Nacional de Córdoba, tesis doctoral, 284 p.
- Martínez, D.E., Gómez Peral, M.A., Maggi, J., 1994, Caracterización geoquímica y sedimentológica de los fangos de la laguna Mar Chiquita, Provincia de Córdoba: aplicación del análisis multivariante: *Revista de la Asociación Geológica Argentina*, 49(1-2), 25-38.
- Matthews, S.J., Gardeweg, M.C., Sparks, R.S.J., 1997, The 1984 to 1996 cyclic activity of Lascar Volcano, northern Chile: cycles of dome growth, dome subsidence, degassing and explosive eruptions: *Bulletin of Volcanology*, 59(1), 72-82.
- Merlo, C., Abril, A., Amé, M.V., Argüello, G.A., Carreras, H.A., Chiappero, M.S., Hued, A.C., Wannaz, E., Galanti, L.N., Monferrán, M.V., González, C.M., Solís, V.M., 2011, Integral assessment of pollution in the Suquia River (Córdoba, Argentina) as a contribution to lotic ecosystem restoration programs: *Science of the Total Environment*, 409, 5034-5045.
- Monferrán, M.V., Galanti, L.N., Bonansea, R.I., Amé, M.V., Wunderlin, D.A., 2011, Integrated survey of water pollution in the Suquia River basin (Córdoba, Argentina): *Journal of Environmental Monitoring*, 13, 398-409.
- Muñiz, P., Danulat, E., Yannicelli, B., García-Alonso, J., Medina, G., Bicego, M.C., 2004, Assessment of contamination by heavy metals and petroleum hydrocarbons in sediments of Montevideo Harbour (Uruguay): *Environmental International*, 29, 1019-1028.
- Mutti, D., Tourn, S., Caccaglio, O., Herrmann, C., Geuna, S., Di Marco, A., Gonzalez Chiozza, S., 2005, Evolución metalogenética de las Sierras Pampeanas de Córdoba y sur de Santiago del Estero: Ciclos famatiniano, gondwánico y ándico: *Revista de la Asociación Geológica Argentina* 60(3), 467-485.
- Nova-López, C., Huerta-Díaz, M.A., 2001, Degree of trace metal pyritization in sediments from the Pacific coast of Baja California, Mexico: *Ciencias Marinas*, 27(2), 289-309.
- Olivero, J., Johnson, B., Argüello, E., 2002, Human exposure to mercury in San Jorge river basin, Colombia (South America): *The Science of the Total Environment*, 289, 41-47.
- Osores, M.S., Pujol, G., Collini, E., Folch, A., 2011, Análisis de la dispersión y depósito de ceniza volcánica mediante el modelo FALL3D para la erupción del volcán Hudson en 1991: Argentina, Servicio de Hidrografía Naval y Servicio Meteorológico Nacional, informe técnico, 14 p.
- Ozverdi, A., Erdem, M., 2006, Cu²⁺, Cd²⁺ and Pb²⁺ adsorption from aqueous solutions by pyrite and synthetic iron sulphide: *Journal of Hazardous Materials*, 137, 626-632.
- Pesce, S.F., Wunderlin, D.A., 2000, Use of water quality indices to verify the impact of Córdoba City, Argentina, on Suquia River: *Water Research*, 34(11), 2915-2926.
- Piovano, E.L., Ariztegui, D., Damatto Moreira, S., 2002, Recent environmental changes in Laguna Mar Chiquita (central Argentina): A sedimentary model for a highly variable saline lake: *Sedimentology*, 49, 1371-1384.
- Piovano, E.L., Ariztegui, D., Bernasconi, S.M., McKenzie, J.A., 2004 a, Stable isotopic record of hydrological changes in subtropical Laguna Mar Chiquita (Argentina) over the last 230 years: *The Holocene*, 14(4), 525-535.
- Piovano, E.L., Larizzatti, F.E., Fávoro, D.I., Oliveira, S.M.B., Damatto, S.R., Mazzilli, B.P., Ariztegui, D., 2004 b, Geochemical response of a closed-lake basin to 20th century recurring droughts/wet intervals in the subtropical Pampean Plains of South America: *Journal of Limnology*, 63(1), 21-32.
- Piovano, E., Villalba, R., Leroy, S., 2006, Holocene environmental catastrophes in South America: from lowlands to the Andes: *Quaternary International*, 158, 1-3.
- Piovano, E.L., Ariztegui, D., Córdoba, F., Cioccale, M., Sylvestre, F., 2009, Hydrological variability in South America below the Tropic of Capricorn (Pampas and Patagonia, Argentina) during the last 13.0 ka, *en* Vimeux, F., Sylvestre, F., Khodri, M. (eds.), *Past Climate Variability in South America and Surrounding Regions, From the Last Glacial Maximum to the Holocene*: Springer, Developments in Paleoenvironmental Research 14, 323-351.

- Quevauviller, P., 1998, Method performance studies for speciation analysis: Cambridge, United Kingdom, Royal Society of Chemistry, 71-75.
- Quintana, E., 2011, Environmental impact of the nuclear tests in Argentina, *en* Comprehensive nuclear-test-ban treaty: Science and Technology Conference, Vienna, Austria: Commission for the Comprehensive Nuclear-Test-Ban Treaty Organization, Book of abstracts, 45.
- Raiswell, R., Canfield, D.E., Berner, R.A., 1994, A comparison of iron extraction methods for the determination of degree of pyritization and the recognition of iron-limited pyrite formation: *Chemical Geology*, 111(1-4), 101-10.
- Ribeiro-Guevara, S., Meili, M., Rizzo, A., Daga, R., Arribére, M., 2010, Sediment records of highly variable mercury inputs to mountain lakes in Patagonia during the past millennium: *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10, 344-353.
- Robbins, J.A., Edgington, D.N., 1975, Determination of recent sedimentation rates in Lake Michigan: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 39, 285-304.
- Robbins, J.A., Krezoski, J.R., Mozley, S.C., 1977, Radioactivity in sediments of the Great Lakes, Post-depositional redistribution by deposit-feeding organisms: *Earth and Planetary Science Letters*, 36, 325-333.
- Rodrigues-Bastos, W., Oliveira-Gomes, J.P., Calvacante Oliveira, R., Almeida, R., Nascimento, E.L., Bernardi, J.V.E., Drude de Lacerda, L., da Silva, E.G., Pfeiffer, W.C., 2006, Mercury in the environment and riverside population in the Madeira River Basin, Amazon, Brazil: *Science of the Total Environment*, 368, 344-351.
- Rosenberg, E., Ariese, F., 2001, Quality control in speciation analysis, *en* Ebdon L., Pitts, L., Cornelis, R., Crews, H., Donard, O.F.X., Quevauviller, P., (eds.), Trace Element Speciation for Environment, Food and Health: Cambridge, United Kingdom, The Royal Society of Chemistry, 17-50.
- Rydberg, J., Klaminder, J., Rosén, P., Bindler, R., 2010, Climate driven release of carbon and mercury from permafrost mires increases mercury loading to sub-arctic lakes: *Science of the Total Environment*, 408, 4778-83.
- Saari, H-K., Schmidt, S., Castaing, P., Blanc, G., Sautour, B., Masson, O., Kirk Cochran, J., 2010, The particulate $7\text{Be}/^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ and $^{234}\text{Th}/^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ activity ratios as tracers for tidal-to-seasonal particle dynamics in the Gironde estuary (France): Implications for the budget of particle-associated contaminants: *Science of the Total Environment*, 408, 4784-4794.
- Sahuquillo, A., Rauret, G., Bianchi, M., Rehnert, A., Muntau, H., 2003, Mercury determination in solid phases from application of the modified BCR-sequential extraction procedure: a valuable tool for assessing its mobility in sediments: *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 375(4), 578-583.
- Sanchez-Cabeza, J.A., Ruiz-Fernández, A.C., 2012, ^{210}Pb sediment radiochronology: An integrated formulation and classification of dating models: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 82, 183-200.
- Santos-Francés, F., García-Sánchez, A., Alonso-Rojo, P., Contreras, F., Adams, M., 2011, Distribution and mobility of mercury in soils of a gold mining region, Cuyuni river basin, Venezuela: *Journal of Environmental Management*, 92, 1268-1276.
- Schäfer, J., Blanc, G., Audry, S., Cossa, D., Bossy, C., 2006, Mercury in the Lot-Garonne River system (France): sources, fluxes and anthropogenic component: *Applied Geochemistry*, 21, 515-527.
- Schmidt, S., Howa, H., Mouret, A., Lombard, F., Anschutz, P., Labeyrie, L., 2009, Particle fluxes and recent sediment accumulation on the Aquitanian margin of Bay of Biscay: *Continental Shelf Research*, 29, 1044-1052.
- Selin, N., 2009, Global Biogeochemical Cycling of Mercury: A Review: *Annual Review of Environment and Resources*, 34, 43-63.
- Tack, F.M.G., Vossius, H.A.H., Verloo, M.G., 1996, A comparison between sediment fractions, obtained from sequential extraction and estimated from single extractions: *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 63(1), 61-66.
- Teisserenc, R., Lucotte, M., Houel, S., 2010, Terrestrial organic matter biomarkers as tracers of Hg sources in lake sediments: *Biogeochemistry*, 103, 235-244.
- Tessier, A., Campbell, P.G.C., Bisson, M., 1979, Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals: *Analytical Chemistry*, 51(7), 844-51.
- Tseng, C.M., Amouroux, D., Abril, G., Tessier, E., Etcheber, H., Donard, O.F.X., 2001, Speciation of mercury in a fluid mud profile of a highly turbid macrotidal estuary (Gironde, France): *Environmental Science and Technology*, 35, 2627-2633.
- United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation, (UNSCEAR) 2000, Sources and effects of ionizing radiation: New York, United Nations, UNSCEAR 2000 Report to the General Assembly with Scientific Annexes, 1, 654 pp.
- Van der Klooster, E., van Egmond, F.M., Sonneveld, M.P.W., 2011, Mapping soil clay contents in dutch marine districts using gamma-ray spectrometry: *European Journal of Soil Science*, 62, 743-753.
- Wunderlin, D.A., Díaz, M.P., Amé, M.V., Pesce, S.F., Hued, A.C., Bistoni, M.A., 2001, Pattern recognition techniques for the evaluation of spatial and temporal variations in water quality. A case study: Suquia River Basin (Córdoba-Argentina): *Water Resources*, 12, 2881-2894.
- Xia, P., Meng, X., Yin, P., Cao, Z., Wang, X., 2011, Eighty-year sedimentary record of heavy metal inputs in the intertidal sediments from the Nanliu River estuary, Beibu Gulf of South China Sea: *Environmental Pollution*, 159, 92-99.
- Yang, H., Engstrom, D.R., Rose, N.L., 2010, Recent changes in atmospheric mercury deposition recorded in the sediments of remote equatorial lakes in the Rwenzori Mountains, Uganda: *Environmental Science and Technology*, 44(17), 6570-6575.

Manuscrito recibido: Julio 4, 2013

Manuscrito corregido recibido: Noviembre 8, 2013

Manuscrito aceptado: Noviembre 11, 2013