



## **ESTUDIO MAGNÉTICO Y DE CONTAMINACIÓN EN SEDIMENTOS DE CANALES DE LA PLATA**

Pedro Palermo<sup>1\*</sup>, Marcos A. E. Chaparro<sup>1</sup>, Sandra Jurado<sup>2</sup>, Juan C. Bidegain<sup>2</sup>, Ana M. Sinito<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Instituto de Física Arroyo Seco (UNCPBA)-CONICET, Pinto 399, B7000GHG Tandil, Argentina.

<sup>2</sup>LEMIT - CICIPBA. Calle 52 e/121 y 122, 1900 La Plata, Argentina.

### **Resumen**

En este trabajo se presentan los resultados obtenidos a partir del estudio magnético de sedimentos de canales de La Plata, Provincia de Buenos Aires. El objetivo principal fue la determinación y caracterización magnética de los principales portadores magnéticos para evaluar la influencia de contaminantes incorporados en la secuencia de estos sedimentos.

Los estudios realizados involucran mediciones de susceptibilidad magnética, magnetización remanente anhistérica e isotérmica, así como, determinaciones químicas y análisis estadísticos adicionales. Los minerales ferrimagnéticos, del tipo magnetita, son dominantes en estos sedimentos y su tamaño de grano magnético, así como, su concentración varía a lo largo de los testigos. Se registraron también altas concentraciones de metales pesados (Pb, Cu, Zn, Ni y Cr) por encima de sus valores de base. Los resultados estadísticos muestran correlaciones significativas entre variables magnéticas y químicas que validan la metodología utilizada para la determinación de contaminantes en sedimentos.

### **Abstract**

In this contribution, magnetic and chemical results of sediments from La Plata (Buenos Aires province) are presented. Magnetic studies are discussed to investigate the main magnetic carriers and pollutants concerning the influence of pollution sources in these sediments.

Studies of magnetic susceptibility and remanent magnetizations (anhysteretic and isothermal) were done, as well as, chemical determinations and statistical analysis. The magnetic results suggest that the magnetic signal of these sediments is controlled by ferrimagnetic minerals, magnetite-like minerals. The magnetic grain sizes, as well as, the magnetic concentrations vary along the cores analyzed. In addition, concentration of heavy metals (Pb, Cu, Zn, Ni and Cr) above their baseline values was detected. Significant correlations between magnetic and chemical variables validate the applied methodology for determining the industrial pollutants in sediments.

### **Introducción**

Uno de los principales problemas ambientales en las grandes ciudades es la presencia de contaminantes orgánicos e inorgánicos en los sedimentos de los cursos de agua. La contaminación y el mal manejo de los recursos naturales, en áreas urbanas, densamente pobladas como las de La Plata, afectan la salud de la población y degradan el ambiente natural. Entre otros, Chaparro et al. (2004, 2006) han reportado estudios de magnetismo y contaminación en sedimentos y suelos del área de influencia.

Las mediciones magnéticas resultan una herramienta muy útil para identificar y describir los portadores magnéticos en sedimentos y suelos. En este caso, la importancia del conocimiento de estos portadores reside en su capacidad de adsorber y/o incorporar en su estructura cristalina elementos tóxicos cuando son producidos por diversas fuentes antropogénicas (Petrovský y Elwood 1999, Kukier et al. 2003). Las ventajas del magnetismo ambiental, frente a otros métodos analíticos, se basa fundamentalmente en su



bajo costo, rapidez de las mediciones y su carácter no destructivo, lo que permite reutilizar las muestras en otros estudios (i.e. análisis químicos).

El objetivo principal de este trabajo fue la determinación y caracterización magnética de los principales portadores magnéticos para evaluar la influencia de contaminantes industriales incorporados en la secuencia de sedimentos de canales de La Plata.

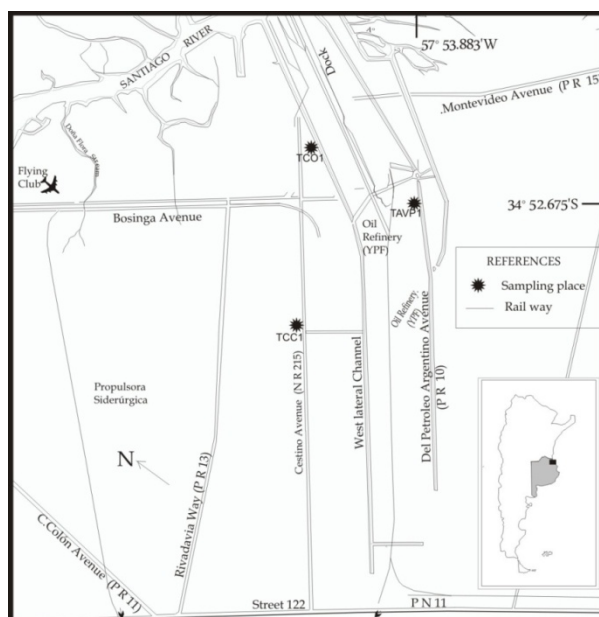
## Metodología

### Área de estudio y muestreo

El área de estudio elegida fue la zona Noreste de La Plata (34°50' - 35°10' Lat. S, 57°45' - 58°00' Long. O) incluye sectores de Berisso y Ensenada (Fig. 1). Dicha área se encuentra en el ambiente geomorfológico denominado planicie costera (Fidalgo y Martínez 1983) y comprende una faja de 5 a 8 km de ancho dispuesta de forma paralela a la línea de ribera. Está constituida por sedimentos continentales y marinos del Holoceno de naturaleza limo arcillosos, con cotas que no superan los 5 m s.n.m. Es una zona que se anega por “sudestadas” o precipitaciones pluviales. Los sedimentos de granulometría fina, que predominan en esta planicie, son importantes absorbentes de metales pesados de la zona industrial.

A los fines de la investigación ambiental se recolectaron 3 testigos de sedimentos de canales (de aproximadamente 25 cm de longitud) mediante tubos de PVC de 1,5 pulgadas de diámetro y de 1 m de longitud con el objeto de obtener material no disturbado de la columna sedimentaria. En una primera etapa, las muestras recolectadas se describieron macroscópicamente, consignándose: color, textura, estructura y presencia de productos de la acción antrópica.

Para los estudios químicos, las muestras se secaron a estufa a 60°C durante un día, se molieron en mortero de cerámica y tamizaron mediante tamiz 45 (0,354 mm). Para los estudios magnéticos, las mismas se secaron a 45°C, se molieron y se colocaron en recipientes plásticos rectangulares (~8 cm<sup>3</sup>). Posteriormente se consolidaron utilizando una solución de silicato de Na.



**Figura 1:** Área de estudio

### Métodos

Las mediciones magnéticas se llevaron a cabo en el laboratorio del IFAS-UNCBA (Tandil, Argentina). Para los estudios magnéticos, se midió la susceptibilidad volumétrica ( $\kappa$ ) empleando un susceptibilímetro



marca Bartington MS2 con sensor MS2B en alta (4700 Hz) y baja frecuencia (470 Hz). Luego se calculó la susceptibilidad dependiente de la frecuencia ( $\kappa_{FD}\%$ ) con el objeto de estimar la presencia de minerales superparamagnéticos (SP, de tamaño de grano muy pequeño  $\sim 30$  nm). Posteriormente se realizaron las mediciones de magnetización remanente anhística (MRA) y magnetización remanente isotérmica (MRI). Como se dijo anteriormente, las muestras fueron consolidadas para evitar reconfiguraciones espaciales que afecten el ordenamiento magnético macroscópico inducido. Las mediciones de MRA fueron realizadas con un equipo opcional pMRA de un Desmagnetizador por Campo Alternativo Molspin Ltd. y un Magnetómetro Rotativo Minispin, Molspin Ltd. Se utilizó un campo alterno de 100 mT y uno continuo de hasta 90  $\mu$ T. La MRI se determinó mediante el uso de un magnetómetro de pulso modelo IM10-30 ASC Scientific y el magnetómetro rotativo mencionado anteriormente. Las muestras se magnetizaron gradualmente con campos directos entre 0 y 1100 mT, y luego con campos de sentido opuesto. Además se obtuvieron y analizaron los siguientes parámetros magnéticos: susceptibilidad magnética específica ( $\chi$ ), susceptibilidad anhística ( $\kappa_{MRA}$ ),  $\kappa_{MRA}/\kappa$ , MRI de saturación (MRIS), S-ratio ( $-MRI_{300\text{ mT}}/MRIS$ ), coercitividad de remanencia (Hcr),  $MRIS/\chi$  y  $MRA/MRIS$ .

Los análisis químicos consistieron en determinar presencia y concentración de metales pesados tales como plomo (Pb), cobre (Cu), cinc (Zn), cromo (Cr), níquel (Ni), hierro (Fe) y manganeso (Mn). Los metales pesados se determinaron por volumetría y por espectrometría de absorción atómica, con previa digestión ácida (EPA SW 846, 1986).

## Resultados y discusión

En la Fig. 2 se presentan los parámetros magnéticos relevantes asociados con la concentración magnética ( $\chi$  y MRA), portadores magnéticos (Hcr) y tamaño de granos magnéticos ( $\kappa_{MRA}/\kappa$  y  $\kappa_{FD}\%$ ) para cada uno de los testigos.

Para el testigo TCC1 los valores de  $\chi$  se encuentran entre 20 y  $45 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$ . Se observa cierta estabilidad en los valores con excepción de dos máximos situados a 5 y 20 cm de profundidad. Esto indica que a dichas profundidades hay mayor concentración de materiales magnéticos, lo que podría estar asociado con la presencia de contaminantes. Los valores de MRA obtenidos presentan un comportamiento muy similar a los de  $\chi$ , lo cual denota la presencia significativa de materiales ferromagnéticos. Los valores de Hcr varían desde 50 hasta 76 mT, los valores más altos corresponden a las profundidades de 10 y 12.5 cm se asocian a una mayor presencia de minerales antiferromagnéticos (hematita). Estos valores de Hcr juntos con los de S-ratio (0.72-0.84) son indicativos de minerales del tipo magnetita con predominancia de minerales ferrimagnéticos sobre antiferromagnéticos. Los valores de  $\kappa_{FD}\%$  se encuentran entre el 2 y el 4 % para las tres primeras muestras y luego se mantiene debajo del 2 %. Esto indica la presencia de granos SP mezclados con granos más grandes en los primeros 5 cm de profundidad y la escasa o nula presencia de los mismos a partir de dicha profundidad. El parámetro  $\kappa_{MRA}/\kappa$  presenta variaciones en un rango estrecho y decrece a partir la cuarta muestra en coherencia con el parámetro  $\kappa_{FD}\%$ .

Para el testigo TCO1 los valores de  $\chi$  se encuentran entre 20 y  $60 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$ . En este caso se observan nuevamente valores incrementados alrededor de los 5 cm y a los 20 cm de profundidad, por lo que aquí también la concentración magnética es mayor a dichas profundidades. El comportamiento de la MRA es similar al de  $\chi$ , aunque presenta una variación relativa algo mayor alrededor 5 cm de profundidad y una variación relativa algo menor a 20 cm con respecto a la observada para  $\chi$ . Los valores de Hcr varían desde 35 a 55 mT y los de S-ratio entre 0.82 y 0.91, lo cual evidencia una predominancia mayor (respecto a TCC1) de minerales ferrimagnéticos, entre ellos, del tipo magnetita. Los mismos se mantienen estables hasta la profundidad de 7 cm, a partir de la cual se registra un ligero incremento y los valores vuelven a estabilizarse. Los valores de  $\kappa_{FD}\%$  indican la presencia de granos SP mezclados con granos más grandes hasta los 10 cm de profundidad y la escasa o nula presencia de los mismos a partir de dicha profundidad. El parámetro  $\kappa_{MRA}/\kappa$  se comporta de manera muy similar a  $\kappa_{FD}\%$ , por lo que  $\kappa_{MRA}/\kappa$  también revela la presencia de granos más finos hasta los 10 cm de profundidad.

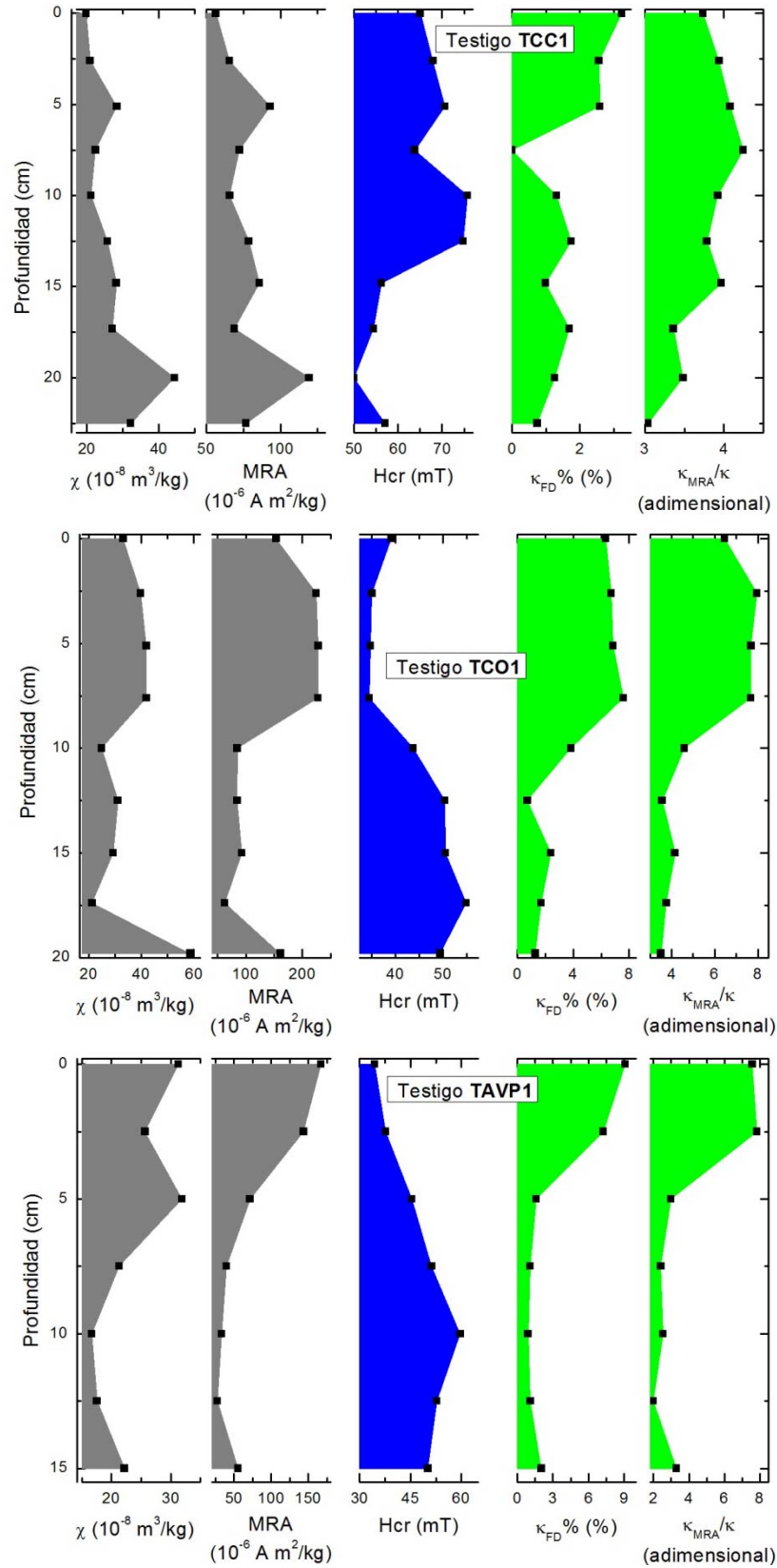
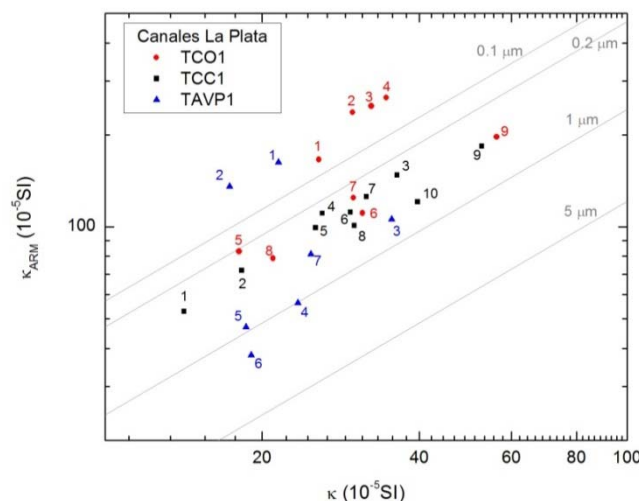


Figura 2: Parámetros magnéticos relevantes de los testigos TCC1, TCO1 y TAVP1.



En el caso del testigo TAVP1,  $\chi$  varía desde  $16$  a  $32 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$ . Al igual que en los dos testigos anteriores, aquí también se observa un máximo a los  $5 \text{ cm}$  de profundidad. Sin embargo este pico no se presenta en los valores de MRA a la misma profundidad. Esta diferencia se puede deber a una baja concentración de materiales ferromagnéticos para dicha profundidad, aunque hay que tener en cuenta que la MRA también es sensible al tamaño de grano, y en consecuencia deberse a la presencia de granos magnéticos más gruesos. Los valores de  $H_{cr}$  se incrementan hacia la base del testigo desde  $35$  a  $60 \text{ mT}$ , este incremento se asocia a la presencia de antiferromagnéticos (por ej.: hematita). Los valores de S-ratio varían entre  $0.84$  y  $0.91$ , siendo predominantes los minerales ferrimagnéticos (de tipo magnetita) como en TCO1. Los mismos presentan un incremento gradual con la profundidad hasta los  $10 \text{ cm}$ , donde comienzan a decrecer levemente. Los parámetros  $\kappa_{MRA}/\kappa$  y  $\kappa_{FD}\%$  presentan un comportamiento coherente entre si y revelan la presencia de granos más finos en los primeros  $2 \text{ cm}$  de profundidad.

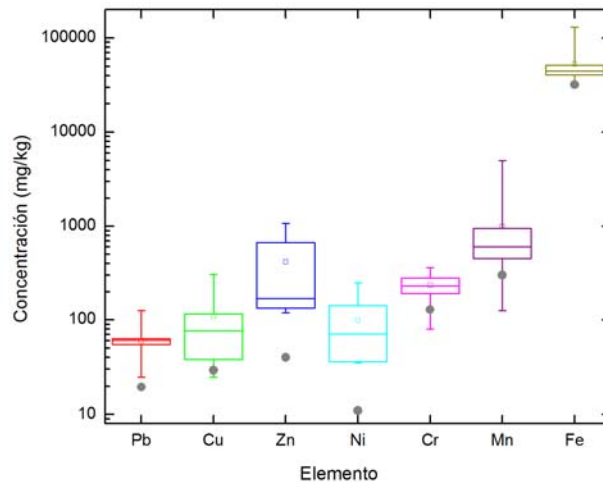
En la Fig. 3 se presenta el gráfico de King, donde se representa  $\kappa_{MRA}$  vs.  $\kappa$  junto con rectas de calibración de distintos tamaños de granos magnéticos de magnetita. Para el testigo TCC1 se observa que el tamaño de grano se encuentra entre  $0.2$  y  $1 \mu\text{m}$  para todas las muestras, lo cual está de acuerdo con la estabilidad del parámetro  $\kappa_{MRA}/\kappa$ . En cuanto al testigo TCO1 se observa que el tamaño de grano es menor a  $0.1 \mu\text{m}$  para las primeras  $4$  muestras y luego se mantiene entre  $0.2$  y  $1 \mu\text{m}$  para el resto de las mismas. Esto es coherente con el comportamiento de los parámetros  $\kappa_{MRA}/\kappa$  y  $\kappa_{FD}\%$ . Finalmente, el testigo TAVP1 es el que mayor variabilidad presenta en cuanto al tamaño de grano. El tamaño de grano más fino corresponde a las primeras dos muestras, lo que se condice con los valores presentados para  $\kappa_{MRA}/\kappa$  y  $\kappa_{FD}\%$ .



**Figura 3:** Gráfico de King. Distribución de tamaños de granos magnéticos.

En la Fig. 4 se presentan las determinaciones químicas realizadas sobre muestras seleccionadas de los tres testigos. Los valores de Pb, Cr y Fe presentan menor dispersión que los de Cu, Zn, Ni y Mn. En todos los casos, los valores medios y medianas, se encuentran por encima de los valores de base establecidos para esta área (amv, Chaparro et al. 2004). Por ejemplo, las medianas del Pb ( $61 \text{ mg/kg}$ ), Cu ( $116 \text{ mg/kg}$ ), Zn ( $610 \text{ mg/kg}$ ), Ni ( $72 \text{ mg/kg}$ ) y Cr ( $275 \text{ mg/kg}$ ) superan varias veces (3, 4, 15, 6 y 2 veces) sus respectivos valores de base. Este hecho es indicativo de la carga de contaminantes que ha recibido este ambiente e incorporado en sus sedimentos.

La relación entre variables magnéticas y contenidos de metales se estudió en primera aproximación a través del análisis de correlación simple. Los resultados revelaron correlaciones estadísticamente significativas entre las variables  $\chi$ -Pb ( $R=0.675$ ,  $p=0.01$ ), MRA-Pb ( $R=0.664$ ,  $p=0.01$ ),  $\kappa_{MRA}/\kappa$ -Pb ( $R=0.566$ ,  $p=0.04$ ), MRIS/ $\chi$ -Cr ( $R=0.789$ ,  $p<0.01$ ), MRA/MRIS-Cr ( $R=-0.594$ ,  $p=0.03$ ).



**Figura 4:** Representación estadística para mediciones de los tres testigos ( $n=13$ ) y valores de base (●).

## Conclusiones

Los estudios de magnetismo de rocas revelan que los minerales ferrimagnéticos, del tipo magnetita (titanomagnetitas), son dominantes en estos sedimentos y su de tamaño de grano magnético varía desde  $0.1 \mu\text{m}$  hasta  $1 \mu\text{m}$ . Los testigos TCO1 y TAVP1 registran incrementos magnéticos ( $\chi$  y MRA) en los sedimentos más superficiales (0-7.5 cm), los cuales son indicativos de la carga de contaminantes. Estos incrementos se caracterizan por la presencia minerales magnéticamente más blandos (Hcr) y tamaños de granos magnéticos más finos ( $\kappa_{\text{MRA}}/\kappa$  y  $\kappa_{\text{FD}}\%$ ). En contraposición, se observa que los decrecimientos magnéticos se asocian a incrementos de Hcr, y en consecuencia, a la presencia de minerales magnéticamente más duros (por ej.: hematita).

Junto a los incrementos magnéticos, se observaron altas concentraciones de Pb (61 mg/kg), Cu (116 mg/kg), Zn (610 mg/kg), Ni (72 mg/kg) y Cr (275 mg/kg) por encima de sus valores de base. Los resultados estadísticos muestran correlaciones significativas ( $R=0.566-0.789$ ) entre las variables  $\chi$ , MRA,  $\kappa_{\text{MRA}}/\kappa$ , MRIS/  $\chi$ , Pb y Cr.

## Referencias

- Chaparro MAE., Bidegain JC, Sinito AM, Gogorza CSG, Jurado S (2004) Magnetic Studies Applied to Different Environments (Soils and Stream-Sediments) from a Relatively Polluted Area in Buenos Aires Province, Argentina. *Environ. Geol.*, 45(5):654–664
- Chaparro MAE, Gogorza CSG, Chaparro MAE, Irurzun MA, Sinito AM (2006) Review of magnetism and heavy metal pollution studies of various environments in Argentina. *Earth Planets Space*, 58:1411–1422.
- EPA SW-846 (1986) Method 3050 Acid digestion of sediments, sludges and soils. Chapter 3: Metallic analysis, volume one, section A, part 1 of test methods for evaluating solid waste, Washington D.C.
- Fidalgo F, Martínez O (1983) Algunas características geomorfológicas dentro del partido de La Plata, Provincia de Buenos Aires, *Revista de la Asociación Geológica Argentina*, Buenos Aires, 38:263–273.
- Kukier U, Fauziah Ishak C, Summer ME, Miller WP (2003) Composition and element solubility of magnetic and non-magnetic fly ash fractions. *Environ. Pollut.*, 123:255–266.
- Petrovský E, Elwood B (1999) Magnetic monitoring of air, land and water pollution. In: *Quaternary Climates, Environment and Magnetism* (Eds. B.A. Maher and R. Thompson), Cambridge University Press, 279-322.