FACULTAD DE CIENCIAS DEL MAR Y GEOGRAFÍA

ESCUELA DE CIENCIAS DEL MAR

VALPARAÍSO, CHILE

Contenido de metales pesados en la columna de agua y sedimentos en la bahía Laguna Verde, Valparaíso, Chile

Trabajo de Titulación para optar al Título de Oceanógrafo

Por

Javiera Paz Pavez Castro

Valparaíso

2015

Comisión de Titulación

Profesor Guía:	Dra. Marcela Cornejo D'Ottone	
Profesor Co-guía:	M. Sc. Nelson Silva Sandoval	
Profesor:	Dra. Cecilia Rivera Castro	

AUTORIZACIÓN DE USO

Al presentar este Trabajo de Titulación como último requisito para la obtención del título de Oceanógrafo, autorizo a la biblioteca de la Escuela de Ciencias del Mar de la Pontificia Universidad Católica de Valparaíso, para que disponga libremente de ella. Autorizo además reproducciones parciales o totales de este documento sólo con fines académicos.

Javiera Paz Pavez Castro

DEDICATORIA

A mi querida Familia

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, quiero agradecerles a mis amados padres por el apoyo incondicional en este largo y arduo camino para ser oceanógrafa, sin duda alguna sin ellos nada hubiese sido posible. Muchas gracias por todo.

Además, quiero agradecer a mi profesora guía Marcela Cornejo, quien desde el primer momento en que le propuse mi tema de tesis me apoyó, aconsejó y enseñó de la mejor manera para sacar adelante este proyecto. También agradezco al profesor Nelson Silva por sus enseñanzas y por darse el tiempo de resolver mis dudas. Gracias a la profesora Cecilia Rivera y a Cristian Reinoso del laboratorio de toxicología de la UPLA por entregarme las herramientas y conocimientos para el análisis de los metales pesados.

Por otra parte, debo agradecer a mis compañeros del LABGEI, en especial a Ana María Yagual que sin sus consejos y compañía este trabajo hubiese sido aún más tedioso. También agradezco la disponibilidad de mis compañeros del Laboratorio de Oceanografía Física, quienes me ayudaron y sacaron de apuros en muchas ocasiones.

También agradezco a Francisco Gallardo, a sus hermanos y a Cristina Galarce por ayudarme y acompañarme en las campañas de muestreo y a Paola Reinoso por realizar el análisis de nutrientes.

Finalmente agradecer al Proyecto PIA 037.474/2015 (PUCV) y FONDECYT #11130418 quienes financiaron este trabajo para que se hiciera realidad.

AUTORIZACIÓN DE USO	ii
DEDICATORIA	iii
AGRADECIMIENTOS	iv
CONTENIDO	V
RESUMEN	viii
ABSTRACT	ix
1. INTRODUCCIÓN	1
2. FORMULACIÓN DE HIPOTESIS DE TRABAJO	6
3. OBJETIVOS	6
3.1. Objetivo general	6
3.2. Objetivos específicos	6
4. METODOLOGÍA	7
4.1. Campaña de muestreo	7
4.1.1. Muestreo en la bahía Laguna Verde	8
4.1.1.1 Columna de agua	9
4.1.1.2. Sedimentos submareales	10
4.1.2. Muestreo en el estero El Sauce	10
4.1.2.1. Agua dulce	10
4.1.2.2. Sedimentos	10
4.2. Análisis de laboratorio	11
4.2.1. Oxígeno disuelto	11
4.2.2. Nutrientes	11
4.2.3. Gases de Efecto Invernadero	11

CONTENIDO

4.2.4. Clorofila-a y feopigmentos
4.2.5. Carbono y Nitrógeno orgánico e isotopos estables en la materia orgánica particulada y sedimentaria
4.2.6. Materia orgánica en sedimentos12
4.2.7. Metales pesados en agua y sedimentos y estado de la contaminación12
4.2.8. Imágenes satelitales e índice de surgencia15
5. RESULTADOS
5.1. Columna de agua17
5.1.1. Distribución de temperatura17
5.1.2. Distribución de salinidad17
5.1.3. Distribución de oxígeno disuelto17
5.1.4. Distribución de clorofila-a19
5.1.5. Distribución vertical de temperatura, salinidad, oxígeno disuelto y clorofila-a en las estaciones E2, E4 y E7
5.1.6. Diagrama T-S23
5.1.7. Temperatura superficial del mar, clorofila-a satelital e índice de surgencia24
5.1.8. Contenido de nutrientes inorgánicos
5.1.9. Gases de efecto invernadero
5.1.10. Carbono y Nitrógeno orgánico e isotopos estables en la materia orgánica33
5.1.11. Contenido de metales pesados
5.2. Estero "El Sauce"40
5.3. Sedimentos40
5.3.2. Estimación de CPE, Clorofila-a y Feopigmentos en los sedimentos41
5.3.3. Carbono y Nitrógeno orgánico e isotopos estables en la materia orgánica
sedimentaria42

5.3.4. Contenido de metales pesados	42
5.3.5. Estado de la contaminación por metales pesados	46
6. DISCUSIÓN	47
7. CONCLUSIÓN	59
8. REFERENCIAS	61
9. ANEXO	71

RESUMEN

Los metales pesados son elementos que están en bajas concentraciones (<0,05 μ mol·K⁻¹) en el agua de mar debido a su rápida y eficiente extracción por partículas del sedimento y de la columna de agua. Los metales pesados son ingresados al medio acuático por procesos tanto naturales como antropogénicos. Debido a la aparición del hombre la concentración de estos metales ha aumentado y por ende los procesos naturales no logran removerlos totalmente, por lo que determinar su concentración, indica la calidad ecológica tanto del agua como de los sedimentos.

La bahía de Laguna Verde (33°06' S; 71°39' W) es una zona declarada Reserva de la Biosfera, en la cual desde 1939 existe una central termoeléctrica que actualmente funciona de forma esporádica. Además, en algunos periodos del año las aguas contaminadas del estero "El Sauce" (33°39' S; 71°39' W), adyacente a la bahía, son descargadas a ella. Con el objetivo de determinar el impacto antropogénico sobre el ecosistema marino de la bahía de Laguna Verde se determinó el contenido de Al, Fe, Cu, Mn, Pb y Hg en muestras de la columna de agua y sedimentos de la bahía obtenidas en una campaña realizada en agosto de 2015.

Las aguas del estero presentaron altos contenidos de metales, considerándose altamente contaminadas (Guía CONAMA, 2004), en especial por Mn (680 μ g·L⁻¹). En la bahía, la columna de agua presentó bajo contenido de metales pesados, con excepción de las aguas del norte de la bahía, las cuales presentaron altos contenidos de Hg (20 μ g·L⁻¹).

La distribución de metales pesados en los sedimentos de la bahía, presentó una mayor concentración de estos (en especial de Cu y Pb) en las estaciones más alejadas de la costa (Z > 50 m). En los sedimentos de las estaciones costeras (Z < 10 m) y del estero, la concentración de metales pesados fue baja.

Los resultados sugieren que las actividades antrópicas desarrolladas en la zona no tienen un impacto significativo sobre el contenido de metales en la bahía de Laguna Verde.

ABSTRACT

Heavy metals are elements that are in low concentrations ($<0,05 \mu$ mol·K⁻¹) in the sea water due to its quick and efficient extraction of particles of sediment and the water column. Heavy metals are brought into the aquatic environment by both natural and anthropogenic processes. Due to the appearance of man the concentration of these metals has increased and therefore the natural processes do not get to be fully removed, thus determining its concentration indicates the ecological quality of both water and sediments.

Laguna Verde's bay (33°06' S; 71°39' W) is a zone declared Biosphere Reserve, where there exists a power plant since 1939 that currently Works sporadically. Additionally, in some periods of the year the polluted water of the estuary "The Sauce" (33°39' S, 71°39' W), adjacent to the bay, are discharged in it. In order to determine the anthropogenic impact on the marine ecosystem of the Laguna Verde's bay, the content of Al, Fe, Cu, Mn, Pb and Hg was determined in samples of the water column and sediments of the bay obtained from a campaign held in August of 2015.

The waters of the estuary presented high contents of metals, considered highly polluted (Guía CONAMA, 2014), especially Mn (680 μ g·L⁻¹). In the bay the water column presented low content of heavy metals, except for the northern waters of the bay, which presented high levels of Hg (20 μ g·L⁻¹).

The distribution of heavy metals in the bay sediments, presented a higher concentration of these (especially of Cu and Pb) in the most remote stations of the coast (Z > 50 m). In the sediments of the coastal stations stations (Z <10 m) and the estuary, the concentration of heavy metals was low.

The results suggest that the anthropogenic activities developed in the zone do not have a significant impact upon the content of metals in the Laguna Verde's bay.

1. INTRODUCCIÓN

La contaminación del medio marino significa la introducción por el hombre, directa o indirectamente, de sustancias o de energía en el medio marino, incluyendo estuarios, que resulta o puede provocar efectos perjudiciales tales como daño a los recursos vivos y vida marina, peligros para la salud humana, obstáculo a las actividades marinas, incluyendo pesca y otros usos legítimos del mar, deterioro de la calidad del agua de mar y reducción de servicios (Artículo 1.4 de la Convención de las Naciones Unidas sobre el derecho del mar; UNCLOS, 1982).

Entre los principales contaminantes que se encuentran en el océano, están aquellos que provienen de actividades que se llevan a cabo en tierra firme y que son arrojados a la atmósfera o a aguas continentales y que luego se depositan en el mar, estos son los más comunes porque provienen de actividades antrópicas, y aquellos que provienen de actividades realizadas dentro de los océanos. Entre ellos se encuentran los contaminantes arrojados a las aguas residuales domésticas (detergentes y desechos sólidos), los desechos agrícolas (los plaguicidas y fertilizantes), los desechos de faenas industriales (sustancias químicas, metales pesados y materiales radiactivos) y sustancias gaseosas liberadas a la atmósfera producto de la combustión en procesos industriales y domésticos.

Se estima en más de un millón de sustancias diferentes las que son introducidas en las aguas naturales a través de los vertidos antropogénicos (Förstner et al., 1993)

Dentro de estas sustancias, los elementos que en principio comportan un mayor riesgo para la biota marina a corto plazo y para la salud humana a mediano y largo plazo son los denominados "metales pesados".

Estos elementos presentan concentraciones muy bajas, menores a 0,05 μ mol·K⁻¹ y son mayormente metales y metaloides. Están presentes en bajas concentraciones en el agua de mar debido a su rápida y eficiente mezcla con partículas. Esto ocurre por absorción sobre la superficie y por precipitación e incorporación entre partículas biogenéticas (Libes, 1992).

Las principales vías de acceso de los metales pesados al medio acuático son:

- <u>Vía atmosférica</u>: se produce debido a la sedimentación de partículas emitidas a la atmósfera por procesos naturales o antropogénicos (principalmente combustión de combustibles fósiles y procesos de fundición de metales).
- 2. <u>Vía terrestre</u>: producto de la filtración de vertidos, de la escorrentía superficial de terrenos contaminados (minas, utilización de lodos como abono, lixiviación de residuos sólidos, precipitación atmosférica, etc.) y otras causas naturales.
- <u>Vía directa:</u> es a consecuencia de los vertidos directos de aguas residuales industriales y urbanas a los cauces fluviales.

Al contrario de muchos contaminantes orgánicos los metales pesados, generalmente, no se eliminan de los ecosistemas acuáticos por procesos naturales debido a que no son biodegradables (Förstner & Wittmann, 1981; Murray, 1996). Además, los metales pesados pueden actuar como portadores y posibles fuentes de contaminación porque no se quedan permanentemente en los sedimentos y pueden ser liberados a la columna de agua por cambio en las condiciones ambientales tales como pH, potencial redox, oxígeno disuelto o la presencia de quelatos orgánicos (Förstner, 1985; Sigg et al., 1987; Carignan & Tessier, 1988; Vaithiyanathan et al., 1993; Singh et al., 1999)

Según su forma de asociación, los metales son susceptibles o no de solubilizarse durante las modificaciones fisico-químicas estacionales. La desoxigenación de las capas profundas durante el verano, ocasiona la reducción química de los óxidos asociados a la fase sólida, produciendo así, la disminución de la concentración de Fe y Mn en el sedimento. La reducción de estos dos elementos puede ocasionar la solubilización de ciertos metales adsorbidos en el sedimento como el Zn, Cr y Ni (El Falaki et al., 1994; Baruah et al., 1996).

Hoy en día los metales pesados tienen un gran significado como indicadores de la calidad ecológica de todo flujo de agua y de los sedimentos debido a su toxicidad y muy especial comportamiento bioacumulativo (Purves, 1985; Moalla et al., 1998).

Los principales metales pesados considerados como contaminantes liberados por la actividad industrial son: Cadmio (Cd), Mercurio (Hg), Cobre (Cu), Cromo (Cr), Fierro (Fe),

Manganeso (Mn), Níquel (Ni), Plomo (Pb) y Zinc (Zn). Siendo el Hg, el Cu, el Fe, el Mn y el Pb los principales metales aportados por la actividad industrial (i.e. centrales termoeléctricas).

Laguna Verde es una zona declarada Reserva de la Biosfera (UNESCO, 2009). Se encuentra situada a 18 km al Sur de la ciudad de Valparaíso y está conformada por una población de 8000 habitantes. Es una localidad que abarca una franja de mar y de campo y donde es posible reencontrarse, aún, con baja alteración antrópica.

La bahía de Laguna Verde es abierta y expuesta al Noroeste. Sus límites son, hacia el norte Punta Angeles y hacia el sur Punta Curaumilla. Posee una playa de aproximadamente 1.700 m de longitud, la que es dividida en algunos periodos del año por la desembocadura del estero "El Sauce". La bahía posee una fuerte pendiente; la isobata de los 100 m está a unos 100 m de la línea costera y aproximadamente a 800 m de la línea de la costa hay profundidades cercanas a los 500 m.

A las afuera de la bahía de Laguna Verde, específicamente en Punta Curaumilla, Sievers y Silva (1979) identificaron tres masas de agua en los primeros 600 m de profundidad las cuales son el agua Subantártica (ASAA), Ecuatorial Subsuperficial (AESS) e Intermedia Antártica (AIAA).

Los vientos predominantes del suroeste favorecen la ocurrencia del fenómeno de surgencia en el sector sur de la bahía de Laguna Verde, específicamente en punta Curaumilla, provocando el ascenso de aguas subsuperficiales de menor temperatura, más salinas y de bajo contenido de oxígeno disuelto, asociadas a la masa de agua Ecuatorial Subsuperficial que es baja en contenido de oxígeno disuelto. Cuando el viento proviene del Noreste el agua es impulsada hacia la costa provocando el descenso de la actividad de surgencia en la zona costera (Silva, 1973).

Entre 0 y 50 m, se registran las mayores fluctuaciones de temperatura, la cual se asocia a un ciclo estacional que es interrumpido frecuentemente por ascensos de aguas subsuperficiales de menor temperatura (Silva, 1973). Frente a la bahía de Laguna Verde, los valores de salinidad en la capa superficial fluctúan entre 34,1 a 34,3. En relación al contenido de oxígeno disuelto superficial, este presenta concentraciones máximas en periodos de primavera y principios de verano, donde se supera el 100% de saturación y en periodos de otoño-invierno los valores de oxígeno disuelto llegan a ser inferiores al punto de saturación (Sievers y Silva, 1979).

Según el Programa de Vigilancia Ambiental llevado a cabo por la central termoeléctrica obtenidos del SEIA (2001), la mayoría de los contenidos promedio de Cu en el agua se han mantenido bajo 5,0 μ g·L⁻¹, aunque varios de ellos han registrado contenidos puntuales mayores que 7,0 μ g·L⁻¹.

Por otra parte, el contenido de sulfuros medidos durante el programa de monitoreo realizado entre 1995 y 2002 (SEIA, 2001), registraron fuerte fluctuaciones entre 0,1 μ g·g⁻¹ y 70,0 μ g·g⁻¹. Lo cual fue atribuible a la acumulación o producción de compuestos sulfurados, asociados principalmente a procesos naturales de degradación anaeróbica de materia orgánica, cuyo resultado es la producción de ácido sulfhídrico, acumulado en los sedimentos bajo la forma de sulfuros.

En el mismo programa de monitoreo se registraron concentraciones de Cd, Pb, Hg y As. En primavera la concentración de Cd varió entre 0,04 y 0,09 ppm, el Pb varió entre no detectable y 2,52 ppm, el Hg varió entre 0,003 y 0,011 ppm y el As tuvo concentraciones entre 0,087 y 1,390 ppm. En cambio, para invierno las concentraciones de Cd en casi todo el muestreo fueron menores (0,01 ppm) a las registradas en primavera. En relación al Pb que presentó concentraciones entre 0,16 y 2,28 ppm, Hg entre 0,028 y 0,04, y As entre 0,427 y 0,631 ppm.

Finalmente, se ha observado que la actividad de las centrales termoeléctricas que utilizan combustibles fósiles, emiten numerosos compuestos contaminantes como dióxido de azufre (SO₂), óxidos de nitrógeno (NO_x), material particulado (MP), monóxido de carbono (CO) y gases de efecto invernadero, como el dióxido de carbono (CO₂). Cabe señalar que el dióxido de azufre y el óxido de nitrógeno son precursores de lluvia ácida. Además,

dependiendo del tipo y la calidad del combustible empleado, por ejemplo carbón, el proceso de combustión puede emitir otros contaminantes, tales como metales pesados.

Desde 1939, en la bahía de Laguna Verde existen dos centrales termoeléctricas, una de las cuales funcionó por 70 años con un proceso industrial de ciclo convencional utilizando carbón como combustible. La segunda, ubicada a un costado de la antigua termoeléctrica tuvo su origen aproximadamente en 2007 producto del crecimiento en la demanda eléctrica en el Sistema Interconectado Central (SIC) y de la Región, esta termoeléctrica utiliza un proceso industrial algo más actual llamado ciclo combinado utilizando diésel como combustible y funciona esporádicamente como respaldo de la central termoeléctrica Campiche en Ventanas.

Evidenciando los efectos nocivos que generan las actividades industriales en las zonas costeras, es de interés conocer qué factores afectan la distribución espacial de los contaminantes en los océanos y cuáles son las distancias a las que los contaminantes pueden ser desplazados desde su fuente. Con los antecedentes expuestos surge la pregunta: ¿Cómo ha impactado la actividad antropogénica en el contenido de metales pesados en la bahía de Laguna Verde?

2. FORMULACIÓN DE HIPOTESIS DE TRABAJO

Los altos contenidos de metales pesados en la bahía Laguna Verde reflejan el impacto que tiene la actividad antropogénica en esta zona, debido a que este tipo de actividades emite metales pesados, alterando las características químicas de la columna de agua y del sedimento.

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivo general

Determinar el impacto de la actividad antropogénica en la columna de agua y sedimentos de la bahía Laguna Verde, Valparaíso, Chile.

3.2. Objetivos específicos

- Caracterizar:
 - La columna de agua con respecto a su: temperatura, salinidad, oxígeno disuelto, clorofila-a, nutrientes, gases de efecto invernadero, carbono y nitrógeno orgánico e isotopos estables en la materia orgánica particulada.
 - Los componentes químicos del sedimento tales como: materia orgánica, clorofila-a, carbono y nitrógeno orgánico e isotopos estables en la materia orgánica sedimentaria.
- Determinar la distribución espacial de la concentración de metales pesados en la columna de agua y sedimentos de la bahía Laguna Verde.
- Caracterizar químicamente las aguas y sedimentos del estero El Sauce para evaluar su influencia en la bahía al momento de abrirse la barra de arena que los separa por periodos del año.
- Contrastar la información sobre la concentración de metales pesados de la columna de agua con las concentraciones típicas en agua de mar y sedimentos de otras bahías similares a lo largo de la costa chilena y también con datos clásicos de la corteza superior terrestre y sedimentos no contaminados.
- Evaluar el impacto ambiental de las concentraciones de metales pesados en el agua y en el sedimento, de acuerdo a los índices de contaminación aceptados.

4. METODOLOGÍA

4.1. Campaña de muestreo

Se realizaron 2 campañas de muestreo, la primera el día 24 de agosto de 2015 y la segunda se realizó el 9 de octubre del mismo año. En la primera campaña, además de realizar lances de CTD-OF, se colectaron muestras de agua y sedimentos submareales en la bahía de Laguna Verde (33°06'0.66"S, 71°39'51.36"W) y en el estero El Sauce (33°39'59.41"S, 71°39'59.41"W) (**Fig. 1**). En la segunda campaña solo se realizaron lances de CTD-OF en las mismas estaciones de la campaña anterior.



Figura 1. Ubicación geográfica del área de estudio, se señalan estaciones de muestreo realizadas en la bahía de Laguna Verde y en el estero "El Sauce", Valparaíso, Chile.

Para el diseño de experimento se tomó en consideración el sistema de corriente descrito por SEIA (2001) para distribuir 7 estaciones oceanográficas distribuidas en la bahía de Laguna Verde (**Fig. 1**). Las estaciones E1, E3 y E5 se ubicaron alrededor del veril de 10 m, mientras que las estaciones E2, E4 y E6 se ubicaron en el veril de 50 m. La estación E7 se localizó cercana al veril de 75 m, la cual fue considerada como una estación control debido a que esta estación no debería ser afectada por la contaminación proveniente de la costa. Por otra parte, en el estero "El Sauce" se ubicó la estación (E1') la que está en la parte más próxima a su desembocadura (**Fig. 1** y **Tabla 1**).

		UBICACIÓN	
LUGAR	ESTACIONES	LATITUD	LONGITUD
Bahía Laguna Verde	E1	33°06,07'S	71°40,68'W
	E2	33°05,88'S	71°41,13'W
	E3	33°05,95'S	71°40,29'W
	E4	33°05,70'S	71°40,53'W
	E5	33°05,26'S	71°39,95'W
	E6	33°05,40'S	71°40,22'W
	E7	33°05,73'S	71°41,74'W
Estero El Sauce	E1'	33°06,09'S	71°40,22'W

Tabla 1. Número de estaciones con su respectiva ubicación geográfica.

4.1.1. Muestreo en la bahía Laguna Verde

Las muestras de agua de mar en la bahía de Laguna Verde fueron colectadas con una botella Niskin a dos diferentes profundidades (superficie y fondo) y las muestras de sedimento fueron recolectadas con la ayuda de un gravity corer (E4, E6 y E7) y una draga van Veen (E1). En las estaciones E1, E4, E6 y E7 se tomaron muestras de agua y sedimento y en las estaciones E2, E3 y E5 sólo se tomaron muestras de agua. En todas estas estaciones se tomaron registros continuos de temperatura, salinidad, oxígeno disuelto y fluorescencia con un CTD-OF (SeaBird Model SB25).

4.1.1.1 Columna de agua

Las muestras de agua para el análisis de oxígeno disuelto se tomaron en triplicado desde la botella Niskin y con manguera tygon evitando la formación de burbujas. Posteriormente, el oxígeno disuelto fue fijado a bordo agregándole 1 mL de solución A (MnCl₂) y luego 1 mL de solución B (KI-NaOH) sin provocar burbujas y sin tocar los bordes del matraz de muestreo para no dejar restos de reactivos en ellos (Carpenter, 1965).

Los gases de efecto invernadero (CO₂, CH₄ y N₂O) fueron tomados también con manguera tygon en viales de 20 mL evitando la formación de burbujas, e inmediatamente se agregó a cada vial 50 μ L de Cloruro de mercurio (HgCl₂) para evitar toda actividad biológica, con lo cual se preserva el gas disuelto presente en la muestra. Luego, cada vial fue sellado herméticamente con una septa, hasta su análisis en el laboratorio.

Las muestras para el análisis de nutrientes fueron tomadas en botellas asépticas de polietileno de alta densidad, después del muestreo de gases. Las botellas se enjuagaron tres veces con la muestra de agua y luego se tomó la muestra (~50 mL). Las muestras fueron congeladas a una temperatura menor o igual a -20 °C para evitar el crecimiento de los organismos marinos.

Para el muestreo de clorofila, contenido de nitrógeno y carbono orgánico en la materia orgánica particulada (POM) y sus isótopos, se tomaron muestras representativas de agua de mar en botellas oscuras de 2 L. Estas se mantuvieron a 4°C, para posteriormente se filtraron 200 mL de agua para cada análisis en triplicado. Los filtros, previamente muflados a -20 °C, fueron doblados y almacenados en sobres de papel aluminio hasta su posterior análisis en el laboratorio.

Para el análisis de metales trazas, los envases, de 50 y 60 mL, para el transporte de agua se lavaron previamente con ácido nítrico P. A. y se enjuagaron con agua MilliQ. Una vez recolectada la muestra, esta se fijó con 2 mL de ácido nítrico por cada litro de muestra, para ajustarle el pH a 2 y conservarlas hasta el momento de su análisis.

4.1.1.2. Sedimentos submareales

En relación al análisis de clorofila, carbono y nitrógeno orgánico e isotopos estables en la materia orgánica en sedimentos, se recolectaron los primeros 5 cm de sedimento, con el gravity corer (E4, E6 y E7) y draga van ven (E1), teniendo cuidado en no mezclar. Luego, la muestra se guardó en un sobre de papel aluminio y se congeló, debidamente etiquetada para su posterior análisis en el laboratorio.

A su vez, tanto para el análisis de materia orgánica como metales pesados, se recolectaron los primeros 5 cm de sedimento de otra muestra. Los cuales fueron almacenados en bolsas plásticas, debidamente etiquetadas, para luego ser tratadas en el laboratorio.

4.1.2. Muestreo en el estero El Sauce

En la estación realizada en el estero (E1') se recolectaron muestras de agua dulce y de sedimento.

4.1.2.1. Agua dulce

Para el análisis de oxígeno disuelto, gases de efecto invernadero, nutrientes, clorofila, carbono y nitrógeno orgánico e isotopos estables en la materia orgánica particulada y metales pesados, las muestras se tomaron de forma manual siguiendo el mismo procedimiento descrito para el muestreo en la bahía Laguna Verde. Además, a la muestra se le midió la temperatura y conductividad de forma directa con un conductímetro Accumet 20, el cual se calibró con un estándar de solución de conductividad 12,8 mS·cm¹ en el laboratorio de Biogeoquímica Marina.

4.1.2.2. Sedimentos

El sedimento del estero "El Sauce" se recolectó de forma manual introduciendo directamente un tubo de pvc, el mismo utilizado en la recolección de sedimento submareal en la bahía Laguna Verde, esta acción se realizó tres veces para extraer los primeros 5 cm de sedimento para su posterior análisis de clorofila, contenido de nitrógeno y carbono orgánico en la materia orgánica total (MOT) y sus isótopos y metales traza.

4.2. Análisis de laboratorio

4.2.1. Oxígeno disuelto

El mismo día en que se realizaron las campañas de muestreo, en el laboratorio de Biogeoquímica Marina (PUCV), se midió el contenido de oxígeno disuelto según el método Winkler modificado por Carpenter (1969). Para ello, se agregó 1 mL de H_2SO_4 10 N, una barra de agitación magnética y se colocó sobre el agitador magnético para asegurar la homogeneidad de la muestra. Una vez disuelto todo el precipitado y liberado el yodo, tituló con tiosulfato 0,3 N. Cerca del punto final (amarillo pálido) se agregaron 3 gotas de solución almidón-glicerina, tras lo cual la solución toma un color azul intenso, y se continuó la titulación lentamente hasta que la muestra se decoloró completamente. Se registró el volumen gastado de cada una de las muestras para su posterior utilización en el cálculo de oxígeno disuelto.

4.2.2. Nutrientes

Las muestras que se congelaron para el análisis de nutrientes (nitrato, fosfato, silicato y nitrito en la estación E7 para la segunda campaña de muestreo) fueron descongeladas, en el momento de su análisis, en un baño termostatado a una temperatura de 40°C. La determinación de nutrientes se realizó mediante análisis colorimétricos en un autoanalizador utilizando la metodología de Strickland and Parsons (1972) en el laboratorio de Biogeoquímica Marina, PUCV.

4.2.3. Gases de Efecto Invernadero

Los análisis para determinación de CO_2 , CH_4 y N_2O fueron determinados a través de la técnica de headspace (McAuliffe, 1971) y analizadas por cromatografía gaseosa en un cromatógrafo de gases (Greenhouse GC-2014, Shimatzu) equipado con un detector de Captura de Electrones (ECD) para la determinación de N_2O y de un detector de Ionización en Llama (FID), unido a un metanizador, para la determinación de CO_2 y CH_4 .

4.2.4. Clorofila-a y feopigmentos

Los análisis de clorofila-a y feopigmentos en la columna de agua se realizaron de acuerdo a la metodología propuesta por Holm-Hansen et al. (1965) con un fluorómetro

Turner 10A^a en el LABGEI, PUCV. Para los análisis de clorofila-a y feopigmentos en sedimentos se aplicó el método fluorimétrico descrito en Montani et al. (2003).

Además, para obtener resultados inequívocos, se realizó una intercalibración en el análisis de clorofila-a y feopigmentos con el Laboratorio de Oceanografía y Bentos (LOBOS), de la PUCV.

4.2.5. Carbono y Nitrógeno orgánico e isotopos estables en la materia orgánica particulada y sedimentaria

Las muestras para el análisis de C-org, N-org e isótopos estables en la materia orgánica particulada en la columna de agua se hizo filtrando 200 mL de agua en triplicado, con un filtro de vidrio de 0,7 µm, los cuales fueron doblados y almacenados para su posterior análisis. Para los sedimentos se secaron aproximadamente 5 g de muestra en un horno a 60° C y luego se molió la muestra en un mortero. Se agregaron aproximadamente 2 mg en un crisol y se acidificó con HCl 1:3 para eliminar carbonatos, se dejó secar y se almacenó en bolsas plásticas debidamente etiquetadas. Ambas muestras (agua y sedimento) enviaron al Laboratorio de Isótopos estables (LABASI) de la Pontificia Universidad Católica de Chile, para ser analizados en un Espectrómetro de masa isotópica de flujo continuo (IRMS, Finnigan Delta Plus) de acuerdo a la metodología propuesta por Harris et al. (2001).

4.2.6. Materia orgánica en sedimentos

Para el análisis de materia orgánica en sedimentos se pesaron aproximadamente 5 gr de muestra húmeda, la cual fue secada por 24 horas a 60°C. Luego, estas muestras se molieron en un mortero y se depositaron ~0,5 gr de sedimento en un crisol, quemado previamente a 700°C por 1 hora eliminando todo resto de material orgánico. Finalmente, las muestras molidas se muflaron por 4 horas a 450 °C y nuevamente se pesó, en una pesa analítica, obteniendo, por diferencia entre el peso inicial y el peso luego de muflar, la cantidad de materia orgánica de la muestra.

4.2.7. Metales pesados en agua y sedimentos y estado de la contaminación

Las muestras de agua y sedimento se analizaron con un espectrofotómetro de absorción atómica Shimadzu, modelo AA-7000, siguiendo el procedimiento descrito para

metales (Al, Cu, Fe, Mn y Pb) en sólidos Method 3050B (US EPA, 1996) y para Hg Method 7471A (US EPA, 1996). El procedimiento utilizado para el análisis en agua para Hg fue el Method 3112B (US EPA, 1992) y para los otros metales fue el Method 3120B (US EPA, 1992).

Para determinar la cantidad de mercurio (Hg) en la muestra de agua se agregaron 50 mL de muestra en vasos con tapa. Se agregaron 2,5 mL de H₂SO₄ P.A., 1,25 mL de HNO₃ P.A., 2,5 mL de KMnO₄ P.A. (la muestra toma un color purpura, este color debe perdurar por más de 15 minutos) y 4 mL de K₂S₂O₈ P.A. (persulfato de potasio). Luego, se tapó y se colocó en un baño termorregulado a 95°C por 2 horas. Se dejó enfriar a temperatura ambiente (aproximadamente 1 hora) y una vez fría se agregaron 2,5 mL de hidroxilamina (NH₂OH) P.A., para aclarar la muestra. Por último, la muestra se filtró y aforó a 100 mL. Esta muestra se vació en un frasco de vidrio, debidamente etiquetado, para posteriormente ser leídos en el laboratorio de análisis de la Universidad de Playa Ancha (UPLA).

El análisis de los metales faltantes (Al, Cu, Pb, Mn y Fe) en agua, se llevó a cabo envasando 50 mL de muestra en frascos de vidrio, los cuales se enviaron a Santiago al laboratorio Ingeniería Dituc, Aguas y Alimentos.

Para el análisis de Hg en los sedimentos, se pesaron 2 g de muestra, los cuales se depositaron en vasos Pyrex con tapa y se le agregaron 40 mL de agua desionizada, 1 mL de KMnO₄ P.A., 1,5 mL de HNO₃ P.A. y 2,5 mL de HCl P.A. Inmediatamente después, se tapó el vaso y se ubicó en un baño termorregulado a 90°C por 1 hora. Luego se dejó enfriar por 1 hora y se le agregó 1 mL de NH₂OH P.A. La muestra se filtró, aforó a 100 mL y depositó en frascos de vidrio para su posterior lectura.

Para la determinación de Al, Cu, Fe, Mn y Pb en los sedimentos de la zona de estudio se pesaron 5 g de muestra los cuales se situaron en vasos precipitados de Pyrex, se le agregaron 20 mL de agua desionizada, 3 mL de HNO₃ P.A. y 2 mL de HCl P.A. Luego, se colocó en una placa calefactora hasta que la muestra se evaporó hasta un volumen aproximado de 10 mL. Finalmente, la muestra se filtró y aforó a 50 mL. Estas muestras también se pusieron en frascos de vidrio debidamente etiquetados para ser leídas por el espectrofotómetro de absorción atómica.

El aluminio es un constituyente mayor en los sedimentos (Hanson et al., 1993) y usualmente no cambia sus concentraciones frente a una posible contaminación, por lo que se utiliza como un normalizador adecuado sobre el contenido de otros metales en los sedimentos (Ackerman, 1980).

Para dicha normalización se realizó un análisis estadístico a través del programa Excel 2016, efectuando un análisis de regresión lineal de la concentración de metales versus el contenido de Al (Marmolejo-Rodríguez et al., 2007a,b) (**Fig. 20 Anexo**).

La concentración del metal ([Me]_{Al}) para cada metal en el sedimento se define ahora como una función de su contenido de Al expresado sobre la base de las siguientes ecuaciones Al-Metal:

$$[Me]_{Al} = a \cdot [Al] \pm b; r^2 \cong 1$$

Donde a es la pendiente y b es el intercepto de la línea de tendencia al realizar la regresión lineal de los datos.

Los valores teóricos naturales se pueden establecer a partir de sus concentraciones de Al, por lo que es posible determinar el estado de la contaminación por metales en los sedimentos utilizando el factor de enriquecimiento normalizado (NEF). El cual se define como el número de veces que la concentración natural de referencia se sobrepasa según:

$$\text{NEF}_{Me} = \frac{[\text{Me}]}{[\text{Me}]_{Al}}$$

Donde [Me] es la concentración de metal en un punto de sedimento superficial y $[Me]_{Al}$ es el valor natural teórico obtenido a partir de ecuaciones Al-Metal (**Tabla 11 Anexo**).

Por lo tanto, la contaminación de sedimentos sobre la base de los resultados NEF_{Me} se puede clasificar de acuerdo a lo establecido por Prego et al. (2008) (**Tabla 2**).

Tabla 2. Rangos propuestos por Prego et al. (2008b) adaptado de Hakanson (1980) para análisis de contaminación en sedimentos basados en el factor de enriquecimiento normalizado.

Importancia	Rangos	
Insignificante	$NEF_{Me} < 1$	
Posible	$1 < NEF_{Me} < 2$	
Moderada	$2 < NEF_{Me} < 3$	
Severa	$3 < NEF_{Me} < 6$	
Muy Severa	$6 < NEF_{Me} < 9$	
Pesada	$NEF_{Me} > 9$	

4.2.8. Imágenes satelitales e índice de surgencia

Las imágenes de temperatura superficial del mar (TSM) y clorofila-*a* superficial fueron elaboradas con datos diarios, obtenidas del programa "Ocean Color Web" que distribuye datos del satélite MODIS-Aqua, con una resolución espacial de 1 km (datos nivel L2). A los datos no se les hizo ningún tipo de tratamiento sólo se seleccionó el área deseada a trabajar. En ambas variables, las imágenes satelitales se promediaron mensualmente, con la utilización del software Matlab, para hacer más representativo la distribución espacial de cada variable.

Para calcular el índice de surgencia instantáneo (Bakun, 1973, 1975, 1987), se utilizaron los registros de viento (dirección y magnitud) cada 3 h, proporcionados por el Servicio Meteorológico de la Armada, correspondientes a observaciones efectuadas en el faro Punta Angeles. Este faro se encuentra ubicado en el sector norte de la bahía de Laguna Verde a 60 m sobre el nivel del mar. Con dichos datos se prepararon series de tiempo, utilizándose para el viento solamente la componente norte-sur (meridional), por ser aquella la de mayor incidencia sobre los procesos de surgencia.

Lo anterior permite discutir la posible asociación de condiciones oceanográficas locales con el comportamiento del viento durante las campañas de muestreo. Este índice se basa en lo señalado por Ekman (1905) en cuanto a que el transporte de masa (M) en dirección perpendicular al movimiento es directamente proporcional a la tensión del viento sobre la superficie del océano (τ) y es inversamente proporcional al parámetro de Coriolis (f) que es contante para una latitud dada. La expresión para el transporte de Ekman tiene entonces la forma:

$$M_x = \frac{\tau_y}{f}$$

Donde

- M_x : es el transporte de masa de Ekman hacia el oeste
- *f* : es el parámetro de Coriolis
- τ_y : es la coacción del viento sobre la superficie en la dirección norte-sur

Siendo:

$$f = 2 \cdot \omega \cdot sen(L)$$

Donde

- ω : velocidad angular de la Tierra
- *L* : latitud del lugar

$$\tau = \rho_a \cdot Cd_{10} \cdot |v| \cdot v$$

Donde

Y,

- ρ_a : la densidad del aire (1,24 kg·m⁻³)
- Cd_{10} : coeficiente de arrastre del viento (0,0013 propuesto por Bakun & Parrish,1982)
- v: es la componente norte-sur de la velocidad del viento
- |v| : es la magnitud de la velocidad del viento (m·s⁻¹).

5. RESULTADOS

5.1. Columna de agua

5.1.1. Distribución de temperatura

La distribución de temperatura (T) en la capa superficial (0 m) en el mes agosto, fluctuó entre 13,2 y 14,0 °C y entre 12,0 y 13,6 °C en la capa profunda (**Fig. 2a y 2e**, respectivamente). Los mayores valores de T se encontraron en las estaciones cercanas a la costa (Est. E3) frente al estero "El Sauce" y las menores T se localizaron en las estaciones más alejadas del borde costero, las que a su vez tienen mayores profundidades (Est. E4, E6 y E7).

En el mes de octubre, tanto en la capa superficial como en la capa profunda se observó una distribución más homogénea con temperaturas que fluctuaron entre 11,5 y 12 °C (**Fig. 3a y 3e**).

5.1.2. Distribución de salinidad

Para el mes de agosto la distribución de salinidad (S) en la capa superficial se mantuvo cercana a los 34,2 (**Fig. 2b**), mientras que en la capa profunda la salinidad fue mayor (34,4) (**Fig. 2f**). En el mes de octubre la distribución de salinidad en ambas capas analizadas aumentó entre 34,5 a 34,7 (**Fig. 3b y 3f**), siendo mayor la salinidad en la capa profunda que en la capa superficial en las 3 estaciones analizadas.

5.1.3. Distribución de oxígeno disuelto

El contenido de oxígeno disuelto (O₂) en la zona de estudio en el muestreo de agosto fluctuó entre 5,1 y 6,4 mL·L⁻¹ en la capa superficial (**Fig. 2c**). La capa profunda presentó mayores fluctuaciones entre 2,2 y 6,3 mL·L⁻¹ (**Fig. 2g**). La distribución en profundidad se relacionó con la profundidad de la columna de agua de cada estación, presentando mayores contenidos de oxígeno disuelto cercano a la línea de costa y disminuyendo paulatinamente hacia la zona más oceánica. En octubre ambas capas presentaron una distribución relativamente homogénea con respecto a las concentraciones de oxígeno disuelto, las cuales variaron entre 0,5 mL·L⁻¹ alrededor de los 80 m en la estación E7 (**Fig. 3c**) y 2,3 mL·L⁻¹ a los 0 m en la estación E1 (**Fig. 3g**).



Figura 2. Distribución horizontal de **a**) T, **b**) S, **c**) O₂ y **d**) Chl-a en la capa superficial; **e**) T, **f**) S, **g**) O₂ y **h**) Chl-a en la capa profunda de la bahía de Laguna Verde, agosto 2015.

5.1.4. Distribución de clorofila-a

En el muestreo de agosto la distribución de clorofila-a (Chl-a) en la bahía de Laguna Verde presentó valores que fluctuaron entre 0,2 y 1,5 mg·m⁻³ en la capa superficial y entre 0 (no detectado) y 0,9 mg·m⁻³ para la capa profunda (**Fig. 2d y 2h**, respectivamente). En la capa superficial las menores concentraciones de Chl-a se localizaron hacia fuera del sector costero y para la capa profunda las menores concentraciones se presentan en casi toda la capa específicamente en las estaciones más alejadas de la costa.

En el muestreo realizado en octubre, en la capa superficial de la estación E3 se registró la mayor concentración de Chl-a (1 mg·m⁻³). Las demás estaciones tanto para la capa superficial como la capa profunda registraron valores menores a 0,5 mg·m⁻³ (**Fig. 3d y 3h**).

5.1.5. Distribución vertical de temperatura, salinidad, oxígeno disuelto y clorofila-a en las estaciones E2, E4 y E7

El análisis de los perfiles verticales se realizó con tres estaciones realizadas en la bahía de Laguna Verde, esto porque estas estaciones cuentan con mayor cantidad de mediciones.

En agosto la distribución vertical de T presentó su máximo en superficie (~13,3 °C) con una disminución con la profundidad (~12,2 °C en las aguas cercanas al fondo). En octubre, la columna de agua se presentó más homogénea, con una distribución vertical de temperatura sin mayores variaciones (11,7 y 12,0 °C) en las tres estaciones seleccionadas (**Fig. 4**).

La distribución vertical de S en agosto fluctuó entre 34,2 y 34,4 presentando una distribución típica con concentraciones mínimas en superficie y máximas concentraciones en profundidad. En octubre, al igual que lo observado con la temperatura, la distribución vertical de salinidad fue homogénea con valores cercanos a 34,6 (**Fig. 4**).

La concentración de O_2 obtenida mediante el método de Winkler (0, 50 y 75 m) en agosto mostró que las mayores concentraciones de oxígeno disuelto se presentaron en superficie con valores cercanos a 6,2 mL·L⁻¹ para las estaciones E2 y E4; 5,1 mL·L⁻¹ para la estación E7. Las mínimas concentraciones se obtuvieron en la capa cercana al fondo presentando, para todas las estaciones, un valor cercano a 4,0 mL·L⁻¹. En octubre la concentración de oxígeno disuelto se midió en toda la columna de agua y registró valores inferiores con respecto a la primera campaña de muestreo realizada en agosto, con concentraciones que fluctuaron entre 0,6 y 1,9 mL·L⁻¹, teniendo mayores concentraciones en superficie que en el fondo (**Fig. 4**).

La distribución vertical de Chl-a, al igual que el O_2 para la primera campaña de muestreo en el mes de agosto, se registró su concentración para la capa superficial y profunda. Se observó una alta variación entre la concentración obtenida en superficie y en el fondo de la columna de agua, con valores que oscilaron entre 0,1 y 1,5 mg·m⁻³. En octubre la Chl-a, al igual que todas las otras variables antes descritas, no presentó mayor variación, registrando valores cercanos a 0,1 mg·m⁻³, excepto en la estación E7 que registró un máximo relativo igual a 0,2 mg·m⁻³ en superficie (**Fig. 4**).



Figura 3. Distribución horizontal de **a**) T, **b**) S, **c**) O₂ y **d**) Chl-a en la capa superficial; **e**) T, **f**) S, **g**) O₂ y **h**) Chl-a en la capa profunda de la bahía de Laguna Verde, octubre 2015.



Figura 4. Distribución vertical de T, S, O₂ y Chl-a para las estaciones **a**) E2, **b**) E4 y **c**) E7 en agosto y en **d**) E2, **e**) E4 y **f**) E7 para octubre 2015, en la bahía de Laguna Verde.

5.1.6. Diagrama T-S

Mediante la utilización de diagramas T-S se pueden observar que el agua de mezcla presente en el muestreo de agosto está entre las isopicnas de 25,75 y 26,5 kg·m⁻³ (**Fig. 5a**) lo que indicaría que hay una mezcla de masas de agua que influencian en igual medida a las características del agua presente en el área de estudio, las cuales son el Agua Subantártica (ASAA) y el Agua Ecuatorial Subsuperficial (AESS). Es así como el ASAA tiene mayor participación en capa superficial y la AESS presenta una mayor influencia sobre las aguas de la capa profunda. También se observa una leve participación del Agua Subtropical (AST) y una nula influencia del Agua Intermedia Antártica (AIA).

En el muestreo de octubre, no se observa gran influencia de la masa de agua ASAA, pero si se observa una alta influencia del AESS, ya que el agua de mezcla en esta ocasión se limitó a las isopicnas entre los 26,25 y 26,5 kg·m⁻³ (**Fig. 5b**). En esta ocasión la AST no ejercería ninguna influencia en el agua de la bahía y el AIA tendría una pequeña participación sobre esta agua de mezcla.



Figura 5. Diagrama T-S en el mes de a) agosto y b) octubre en la bahía de Laguna Verde, 2015.

5.1.7. Temperatura superficial del mar, clorofila-a satelital e índice de surgencia

En la **Figura 6a** se observa la distribución de la temperatura superficial del mar (TSM) promedio para el mes de agosto. Durante este mes las temperaturas se mantuvieron entre los ~ 11 a 14 °C, en donde la zona oceánica presentó menores temperaturas que la zona costera. Específicamente, en el área de estudio, al ser tan costera y producto de la alta concentración nubosa de esa época, no fue posible registrar su TSM.

La TSM para el mes de octubre, registró mayores temperaturas en la zona oceánica (<15 °C) que en la zona costera (>14 °C), a excepción del sector costero al sur de la zona de estudio que presentó temperaturas superiores a 17 °C (**Fig. 6b**).

Las imágenes satelitales recopiladas durante el mes de agosto, indicaron que las mayores concentraciones de clorofila-a (CHL-a; >0,5 mg \cdot m⁻³), se registraron en la franja costera (**Fig. 6c**), decreciendo paulatinamente sus valores hacia la zona oceánica.

En el mes de octubre, la franja costera presentó altas concentraciones de CHL-a, presentando un núcleo con concentraciones superiores a 1 mg·m⁻³ a las afuera de la zona de estudio (**Fig. 6d**). Además, en octubre se detectaron concentraciones de clorofila con concentraciones mayores a $0,5 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ que escapan de la franja costera y distribuidos al sur de la bahía de Laguna Verde con dirección NW. Sin embargo, en la bahía misma, de los valores que pudieron ser obtenidos de las imágenes, aparecen menores concentraciones de Chl-a que lo observado más hacia afuera de la costa.



Figura 6. Imágenes satelitales provenientes del satélite MODIS-Aqua de distribución mensual de TSM para **a**) agosto y **b**) octubre; y distribución mensual de CHL-a para **a**) agosto y **b**) octubre del 2015 frente a la bahía de Laguna Verde.
Un análisis a los vientos durante el mes de agosto (**Fig. 7**) indicó que a principios de ese mes (6 y 9 de agosto) hay fuertes vientos mayores a 30 m·s⁻¹ del N y NW, los cuales entre el día 10 y 19 de agosto cambian en dirección proviniendo del S con intensidades menores o iguales a 10 m·s⁻¹. Días antes de la primera campaña de muestreo, realizada el 24 de agosto, se registraron vientos procedentes del NE con intensidades cercanas a 10 m·s⁻¹. El día de muestreo, se registraron en promedio velocidades de viento alrededor de los 5 m·s⁻¹ provenientes del S y SE. El día 25 de agosto se registraron vientos del N y NE con intensidades menores a 10 m·s⁻¹ y el resto de los días lo viento volvieron a venir desde el S con intensidades superiores a 10 m·s⁻¹.

En octubre (**Fig. 8**), se analizaron los vientos dentro de la primera quincena de ese mes. En general, hasta el 4 de octubre se observan vientos mayoritariamente del N de baja intensidad (>10 m·s⁻¹). A partir de día 5 se registran vientos provenientes del S con velocidades promedio de 15 m·s⁻¹. El día 9 de octubre, segunda campaña de muestreo, los vientos presentaron sus mayores intensidades cercanas a 20 m·s⁻¹ viniendo del S y SW. En los días posteriores, las condiciones del viento se mantuvieron a la registrada en el segundo muestreo, solo cambiando su dirección los últimos días del registro (13 y 14 de octubre viento del NW).



Figura 7. Serie de tiempo para a) viento observado, b) componente meridional (Norte-Sur) e c) índice de surgencia, durante el mes de agosto de 2015 en Punta Angeles.

28



Figura 8. Serie de tiempo para a) viento observado, b) componente meridional (Norte-Sur)
e c) índice de surgencia, durante los primeros 15 días del mes de octubre de 2015
en Punta Angeles.

5.1.8. Contenido de nutrientes inorgánicos

Para el mes de agosto se registraron concentraciones de nutrientes (nitrato, fosfato y silicato) en la capa superficial y profunda de todas las estaciones realizadas en la bahía de Laguna Verde. Para el mes de octubre sólo se registraron las concentraciones de nutrientes (nitrito, nitrato, fosfato y silicato) en la estación E7 a profundidades discretas (0, 5, 10, 25, 50 y 75 m).

En general para el muestreo de agosto, la concentración de nitrato (NO_3^-) en la capa superficial no presentó grandes variaciones obteniendo un mínimo de 9,4 µM en la estación

E2 y un máximo de 11 μ M en la estación E3 (**Fig. 9a**). En la capa profunda el contenido de NO_3^- fue muy variable fluctuando entre 9 μ M en el sector costero (10 m) y 22 μ M en las estaciones más alejadas de la costa (80 m) (**Fig. 9d**).

En relación al contenido de fosfato (PO_4^{-3}) en la capa superficial (**Fig. 9b**) se observó una baja variabilidad, obteniendo en todas las estaciones valores entre 1,0 y 1,3 µM. En la capa profunda existió mayor variabilidad, entre 1,2 y 2,5 µM, la cual está referida a las diferentes profundidades de cada estación (**Fig. 9e**), siendo una vez más las estaciones cercanas a la costa las que presentan menores concentraciones de PO_4^{-3} , las que aumentan hacia afuera de la costa.

Finalmente, la distribución de silicato (SiO_4^{-4}) en la capa superficial fue de 4 µM en las estaciones E2 y E5, a 7 µM en la estación E1 (**Fig. 9c**). El máximo valor de SiO_4^{-4} se presentó en la capa profunda de la estación E6 (20 µM) y el mínimo a 10 m de la estación E1 (3 µM; **Fig. 9f**).

En la segunda campaña de muestreo realizada en octubre se observó que la distribución en vertical de nitrito (NO_2^-) tuvo su máxima concentración a 10 m (0,66 µM), a 25 m no se detectaron concentraciones de este nutriente, pero al aumentar la profundidad de muestreo, la concentración de NO_2^- aumentó alcanzando 0,25 µM a 75 m (**Fig. 10**).

La distribución vertical de NO_3^- fluctuó entre 20,1 y 21,2 µM. En superficie (5 m), se observó la mayor concentración, mientras que su menor concentración se registró a una profundidad de 75 m (**Fig. 10**).

El PO_4^{-3} presentó mayores concentraciones en la capa cercana al fondo que en superficie (**Fig. 10**), con un máximo a 75 m (3,0 µM) y un mínimo a 25 m de profundidad (2,7 µM).

El perfil vertical de SiO_4^{-4} mostró una distribución cuasi homogénea hasta ~10 m (19 μ M). A mayores profundidades se observaron, mayores concentraciones registrándose valores superiores a 21 μ M (**Fig. 10**).



Figura 9. Distribución horizontal de **a**) NO_3^- , **b**) PO_4^{-3} y **c**) SiO_4^{-4} en la capa superficial; **d**) NO_3^- , **e**) PO_4^{-3} y **f**) SiO_4^{-4} en la capa profunda de la bahía de Laguna Verde, agosto 2015.



Figura 10. Distribución vertical de NO_2^- , NO_3^- , PO_4^{-3} y SiO_4^{-4} en la estación E7. Octubre 2015 (bahía de Laguna Verde).

5.1.9. Gases de efecto invernadero

La distribución superficial de dióxido de carbono (CO₂) fluctuó entre los 4,5 y 8,2 μ M (**Fig. 11a**), encontrándose las mínimas concentraciones en las estaciones más alejadas de la costa (E2 y E4) y las mayores concentraciones en las estaciones más costeras (E1 y E3). En la capa profunda, el CO₂ osciló entre 4,0 y 21,0 μ M, presentando sus mayores valores en profundidades que superan los 50 m y sus menores valores se registraron en profundidades mayores de 50 m (**Fig. 11d**).

La concentración de metano (CH₄) tanto para la capa superficial como para la capa profunda presentó alta variación en su contenido (**Fig. 11b y 11e**, respectivamente). Las estaciones E2, E6 y E7 disminuyeron su concentración de CH₄ en profundidad de 32,1 a 8,8 nM, 40,0 a 22,9 nM y 79,3 a 62,6 nM, respectivamente. Las estaciones restantes (E1, E3, E4 y E5) aumentaron su contenido de CH₄ en la capa profunda.

La distribución de óxido nitroso (N₂O) en la capa superficial osciló entre 9,2 y 21,1 nM, presentando su mínimo valor en la estación E2 y su máximo valor en la estación E1 (**Fig. 11c**). El mínimo valor de N₂O en la capa profunda se presentó en la estación E1 el cual fue igual a 18,8 nM y el máximo valor fue de 50,8 nM en la estación E4 (**Fig. 11f**).

5.1.10. Carbono y Nitrógeno orgánico e isotopos estables en la materia orgánica

En cuanto a la distribución de carbono orgánico particulado (C-org) en la columna de agua, este presentó sus máximas concentraciones en la estación E1 con valores iguales a 0,021 y 0,019 mg·L⁻¹ en la capa superficial y en la capa profunda, respectivamente (**Fig. 12a y 12d**). La mínima concentración en la capa superficial estuvo presente en la estación E5 con un valor de 0,015 mg·L⁻¹ y en la capa profunda las estaciones E2 y E6 obtuvieron el menor valor de concentración de C-org el cual fue de 0,013 mg·L⁻¹.

Las concentraciones de nitrógeno orgánico particulado (N-org) fueron muy bajas, todas ellas muy cercanas a cero con un valor máximo de $0,003 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ en la capa superficial para la estación E1 y valores mínimos igual a $0,001 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ para las estaciones E5 y E6 en la capa superficial y para las estaciones E2, E4, E6 y E7 en la capa profunda (**Fig. 12b y 12e, respectivamente**).

La distribución espacial de la relación C:N presentó las mayores variaciones en las estaciones más oceánicas (E2, E4, E6 y E7) entre 9,0 y 14,2; mientras que las menores variaciones se presentaron en las estaciones más costeras (E1, E3 y E5) entre 8,2 y 10,1 (**Fig. 12c y 12f**).



Figura 11. Distribución horizontal de **a**) CO₂, **b**) CH₄ y **c**) N₂O en la capa superficial; **d**) CO₂, **e**) CH₄ y **f**) N₂O en la capa profunda de la bahía de Laguna Verde, agosto 2015.



Figura 12. Distribución horizontal de a) C-org, b) N-org y c) relación C:N en la capa superficial; d) C-org, e) N-org y f) relación C:N en la capa profunda de la bahía de Laguna Verde, agosto 2015.

La composición isotópica del carbono y del nitrógeno del material orgánico en suspensión se muestra en la **Figura 13**, los valores de δ^{13} C presentaron un amplio rango en la capa superficial (-26,0 a 1,0‰) y uno mayor en la capa profunda (-24,3 a 43,2‰), siendo la estación E3 la única estación que presentó valores sobre 0‰ en ambas capas y la estación E5 presentó valores negativos en superficie (-7,8‰) y valores positivos (43,2‰) alrededor de los 50 m. En tanto, los valores de δ^{15} N oscilaron entre 6,3 y 21,6‰ siendo la estación E7 la que presentó los menores valores en ambas capas (~6,5‰) y las estaciones E5 y E6 fueron las que presentaron mayor variación en profundidal.



Figura 13. Distribución horizontal de la señal isotópica a) δ13C y b) δ15N en la capa superficial; c) δ13C y d) δ15N en la capa profunda de la bahía de Laguna Verde, agosto 2015.

5.1.11. Contenido de metales pesados

El contenido de aluminio (Al), hierro (Fe), cobre (Cu), manganeso (Mn), plomo (Pb) se analizó sólo en 4 de las 6 estaciones realizadas en la bahía de Laguna Verde y el mercurio se analizó en todas las estaciones tanto para la capa superficial como para la capa profunda.

El contenido de Al en la capa superficial de la columna de agua (**Fig. 14a**) no presentó grandes cambios con respecto a las concentraciones presentes en la capa profunda (**Fig. 14d**). La mayor concentración (50 ug·L⁻¹) se observó en la superficie de la estación E6 y en el fondo de las estaciones E5 y E7 a una profundidad aproximada de 50 y 75 m, respectivamente.

Las concentraciones de Cu no sobrepasaron los 30 ug·L⁻¹ y tan sólo la estación E6 presentó ese valor en superficie (**Fig. 14b**), las demás estaciones mantuvieron sus concentraciones alrededor de 10 ug·L⁻¹ excepto la estación E1 que a una profundidad de 10 m registró valores menores a 10 ug·L⁻¹ (**Fig. 14e**).

En relación al contenido de Fe en el agua de la bahía se puede observar que hay una alta variabilidad en sus concentraciones, las cuales fueron de 30 a 2.120 ug·L⁻¹ en la capa superficial (**Fig. 14c**) y de 30 a 430 ug·L⁻¹ en la capa profunda (**Fig. 14f**). La estación E6 obtuvo los mayores contenidos de Fe y las estaciones E1 y E7 alcanzaron los 30 ug·L⁻¹ en ambas capas.

El Mn en todas las estaciones exhibió concentraciones menores a 10 ug·L⁻¹ tanto en la capa superficial como en la capa profunda (**Fig. 15a y 15d**, respectivamente). Algo similar es posible visualizar con respecto al Pb que no logró superar los 3 ug·L⁻¹ en ninguna de las profundidades (**Fig. 15b y 15e**).

La distribución de Hg (**Fig. 15c y 15f**) se destacó por presentar mayores variaciones en las estaciones E1 y E2, las cuales en la capa superficial obtuvieron un valor de 20 ug·L⁻¹ y en la capa profunda (10 y 50 m, respectivamente) presentaron valores inferiores o igual a 1 ug·L⁻¹. Las demás estaciones tuvieron un comportamiento más bien homogéneo sin superar concentraciones igual a 1 ug·L⁻¹.



Figura 14. Distribución espacial de los metales: a) Al, b) Cu y c) Fe en la capa superficial; d) Al, e) Cu y f) Fe en la capa profunda de la bahía de Laguna Verde y estero "El Sauce".



Figura 15. Distribución espacial de los metales: a) Mn, b) Pb y c) Hg en la capa superficial; d) Mn, e) Pb y f) Hg en la capa profunda de la bahía de Laguna Verde y estero "El Sauce".

5.2. Estero "El Sauce"

La caracterización del agua del estero "El Sauce" se limitó tan sólo a la primera campaña de muestreo realizada en el mes de agosto. La temperatura registrada fue de 11,8 °C, con una conductividad de 7,35 μ S·cm y 4,95 mL·L⁻¹ de oxígeno disuelto. También se midió su concentración respecto a clorofila-a y feopigmentos presente en el agua los cuales fueron 0,3 y 0,2 mg·m⁻³, respectivamente (**Tabla 3 Anexo**).

Además, se destacan las altas concentraciones de nutrientes con 54,1 μ M para NO_3^- , 8,0 μ M para PO_4^{-3} y 368 μ M para SiO_4^{-4} . Lo mismo se observó en dos de los gases analizados como lo es el CO₂ (80,2 μ M) y el N₂O (55,7 nM), mientras que el CH₄ presentó concentraciones relativamente bajas (37,1 nM) en comparación con alguna de las estaciones realizadas en la bahía de Laguna Verde (**Tabla 3 Anexo**).

Los análisis sobre el contenido de carbono y nitrógeno orgánico mostraron que el agua del estero tiene bajo contenido de C-org y N-org los cuales presentaron valores de 0,05 y 0,01 mg·L⁻¹ con sus respectivos isotopos estables que fueron de -22,4‰ para δ 13C y 2,9‰ para δ ¹⁵N. Con respecto a la relación C:N este parámetro tuvo un valor de 5,3 (**Tabla 3 Anexo**).

En cuanto a los metales pesados analizados en la estación E1' del estero mostraron en general mayores concentraciones de Al y Mn (220 y 680 ug·L⁻¹, respectivamente) en comparación con las aguas de la bahía de Laguna Verde (**Fig. 14 y 15**). Los demás metales pesados como Cu, Fe, Pb y Hg presentaron concentraciones muy similares a las encontradas en la bahía los cuales fueron 10, 1.690, <3 y 1 ug·L⁻¹, respectivamente.

5.3. Sedimentos

5.3.1. Contenido de materia orgánica

El porcentaje de materia orgánica total (MOT) en los sedimentos marinos y terrestres en el área de estudio fluctuó entre 0,4% en la estación E1 y 5,3% en la estación E7. La estación ubicada en la desembocadura del estero "El Sauce" presentó porcentajes similares a la estación E6 los cuales fueron 2,3 y 1,9%, respectivamente (**Fig. 16d**).



Figura 16. Distribución espacial de a) clorofila-a, b) feopigmentos, c) CPE, d) MOT en los sedimentos de la bahía de Laguna Verde y estero "El Sauce".

5.3.2. Estimación de CPE, Clorofila-a y Feopigmentos en los sedimentos

Los valores de CPE (equivalente pigmentos cloroplásticos) fluctuaron entre 12,2 y 63,4 ug·g⁻¹. La mayor concentración se observó en la estación E6. Las estaciones E1' y E4 presentan concentraciones muy similares (~33,5 ug·g⁻¹) al igual que las estaciones E1 y E7 que tienen las concentraciones más bajas, las cuales fueron de 15,6 y 12,2 ug·g⁻¹, respectivamente (**Fig. 16c**)

La distribución de clorofila-a en los sedimentos del área de estudio presentó valores que fluctuaron entre 0,8 y 10,8 ug·g⁻¹ (**Fig. 16a**). Los resultados muestran que las mayores concentraciones se encontraron en la estación marina E1 y en la estación E1' perteneciente a los sedimentos del estero "El Sauce" ambas con valores sobre los 9 ug·g⁻¹ y en la estación E7

a una profundidad aproximada de 75 m se registró la menor concentración de clorofila cercana a $1 \text{ ug} \cdot \text{g}^{-1}$.

Con respecto a la distribución de feopigmentos, en la **figura 16b** se observa que no hay un patrón definido con respecto a esta variable habiendo una máxima concentración (<45 $ug \cdot g^{-1}$) en la estación E6 y una baja concentración (<15 $ug \cdot g^{-1}$) en las estaciones E1 y E7, siendo la estación E1 la que presentó el mínimo valor (4,8 $ug \cdot g^{-1}$).

5.3.3. Carbono y Nitrógeno orgánico e isotopos estables en la materia orgánica sedimentaria

Las estimaciones de δ^{13} C y δ^{15} N en el sedimento marino y terrestre (estero "El Sauce") presentaron rangos entre -25,4 a -23,5‰ y -1,4 a 11,6‰, respectivamente, con porcentajes de C-org entre 0,1 y 2,1% y N-org entre 0,01 y 0,2%. La estación E1 presentó los menores porcentajes de C-org y N-org (0,13 y 0,01%, respectivamente; **Fig. 17 y 18**), mientras que la estación E7 presentó los mayores porcentajes los cuales fueron 2,1% para el C-org y 0,2% para el N-org.

En tanto, la relación C:N mostró una alta variabilidad en el área de estudio con los mayores valores en las estaciones E4 y E6 (>13) y los menores valores en las estaciones E1 y E7 (~11,5), siendo la estación del estero (E1') la que obtuvo el mínimo valor igual a 8,7 (**Fig. 18**). Además, en la estación del estero se presentaron los mayores valores para δ^{15} N (11,6‰) y menores valores con respecto a su contenido de δ^{13} C (-25,4%). Por el contrario, las estaciones marinas presentaron altos valores de δ^{13} C (~16‰) y bajos valores de δ^{15} N (~5,0‰) (**Fig. 17**).

5.3.4. Contenido de metales pesados

Una distribución espacial de los metales en el sedimento permite eventualmente evaluar qué zonas de la bahía presentan mayores concentraciones de cada metal y a qué características oceanográficas se asocia.

En este contexto, se aprecia que el contenido de Al en los sedimentos del área de estudio variaron entre 4.000 y 16.000 mg \cdot kg⁻¹ siendo las estaciones E4 y E7 las que

presentaron las mayores concentraciones de este metal (<13.000 mg·kg⁻¹), mientras que la estación E1 presentó menor concentración de Al (4.185 mg·kg⁻¹; **Fig. 19a**).



Figura 17. Distribución espacial de a) δ13C e b) δ15N en los sedimentos de la bahía de Laguna Verde y estero "El Sauce".

El Cu registró concentraciones entre 10 y 110 mg·kg⁻¹ (**Fig. 19b**). Las estaciones E1 y E1' obtuvieron los menores contenidos de Cu con valores de 10,2 y 18,8 mg·kg⁻¹, respectivamente. La estación E7 presentó la mayor concentración con valores sobre 100 mg·kg⁻¹.

Las concentraciones de Fe observadas en el área de estudio muestran un gran rango de variaciones con valores menores a 10.000 mg·kg⁻¹ en el sedimento del estero "El Sauce" y altas concentraciones en la estación más alejada de la costa (E7) con valores superiores a 23.000 mg·kg⁻¹ (**Fig. 19c**).

Con respecto al contenido de Mn en los sedimentos, estos fluctuaron entre 55 y 195 $mg\cdot kg^{-1}$ (**Fig. 19d**). Una excepción fueron los sedimentos de la estación E1 en donde el contenido de Mn fue ~60 $mg\cdot kg^{-1}$. Las estaciones más alejadas de la costa presentaron concentraciones mayores a 100 $mg\cdot kg^{-1}$, siendo, una vez, más la estación E7 la que obtuvo las mayores concentraciones de Mn.

La zona de estudio presentó concentraciones de Pb (**Fig. 19e**) entre 1,4 y 18,0 mg·kg⁻¹, con concentraciones mínimas en la estación E1 y E1'; mientras que las mayores concentraciones se presentaron en las estaciones E4 y E7 con 18,0 y 17,5 mg·kg⁻¹, respectivamente.



Figura 18. Distribución espacial de a) %C, b) %N y c) relación molar C:N, en los sedimentos de la bahía de Laguna Verde y estero "El Sauce".



Figura 19. Distribución espacial de los metales: a) Al, b) Cu, c) Fe, d) Mn, e) Pb y f) Hg en los sedimentos de la bahía de Laguna Verde y estero "El Sauce".

Finalmente, las concentraciones de Hg fueron las más bajas respecto de los otros metales analizados en este estudio, con concentraciones que fluctuaron entre 0,05 y 0,3 mg·kg⁻¹ (**Fig. 19f**). En el estero se observaron las menores concentraciones de Hg, mientras que la mayor concentración se observó en la estación E7.

5.3.5. Estado de la contaminación por metales pesados

La normalización con Al mostró que, las estaciones E1 y E4 presentan severa contaminación por Fe y Pb, respectivamente con respecto al factor de enriquecimiento normalizado (**Tabla 2**). Además, la estación E7 presentó un factor sobre 2 respecto al Pb, es decir, presentaría una contaminación moderada de este metal.

Los otros metales analizados (Cu, Mn y Hg) registraron valores por debajo de 2 por lo que habría una posible o insignificante contaminación de estos en los sedimentos de la bahía de Laguna Verde y estero El Sauce (**Tabla 12 Anexo**).

6. DISCUSIÓN

La distribución de metales, en el océano, ya sea disueltos en la columna de agua o formando parte de los sedimentos, son afectados en su distribución y especiación, por las condiciones ambientales. Estas últimas son las que determinan su disponibilidad para la productividad biológica o toxicidad en el ambiente.

Desde el punto de vista biogeoquímico, la zona de estudio presenta dos características que tendrán incidencia en la movilidad de los metales. La primera, es la presencia de una zona de mínimo de oxígeno estacional (ZMO). Esta ZMO, puede presentar condiciones subóxicas en su núcleo (< 1 mL·L⁻¹), así como mayores concentraciones de nutrientes y CO_2 y menores pH, estos dos últimos hace que las aguas de la ZMO sean más corrosivas. La segunda característica oceanográfica es la ocurrencia de eventos de surgencia costera, los que suelen ser más frecuentes en primavera y verano. En la zona central de Chile, diversos estudios han identificado como un importante centro local de surgencia costera a Punta Curaumilla (bahía Laguna Verde) a los 33°S (Brandhorst, 1971; Silva, 1973; Fonseca & Farías, 1987; Vergara, 1991). La surgencia costera resulta en un ascenso de aguas subsuperficiales, generalmente desde la ZMO hacia la capa superficial. El ascenso de estas aguas más corrosivas y con baja concentración de oxígeno disuelto provenientes del talud continental, por lo que se hace necesario caracterizar la influencia que ésta tendría en las concentraciones de metales pesados en la zona de estudio.

De las observaciones de las variables físicas y químicas medidas en la zona de estudio, se observó que en ambos muestreos realizados (i.e., agosto y octubre 2015), las condiciones y concentraciones presentes difirieron de un muestreo a otro. En agosto, las condiciones fueron típicas de un ambiente invernal, con bajos valores de temperatura y salinidad con una alta influencia de la masa de Agua Subantártica (ASAA; **Fig. 5a**). En octubre la disminución de la temperatura (de 13,6 a 12,0 °C) y el aumento de la salinidad (de 34,2 a 34,6) en toda la columna de agua, respecto a lo observado en agosto (**Fig. 4**), sugieren que en el sistema existió un proceso de surgencia activo.

Paralelamente, las variables biogeoquímicas también registraron este proceso. El oxígeno disuelto fue hasta tres veces menor en octubre (1,8 mL·L⁻¹) que en agosto (5,3

 $mL\cdot L^{-1}$) para toda la columna de agua. El hecho de que estas bajas concentraciones de oxígeno disuelto (1,8 $mL\cdot L^{-1}$) se hayan presentado en toda la columna de agua y no solo en la capa profunda, permiten inferir que en el muestreo de octubre existió un evento activo de surgencia, donde los procesos de la capa superficial que aumentan las concentraciones de oxígeno (i.e., fotosíntesis e intercambio océano-atmósfera) no han tenido el tiempo suficiente para ocurrir (Ahumada, 1989).

El bajo contenido de O₂ y alta S se asocia a las características permanentes del Agua Ecuatorial Subsuperficial (AESS) y se ha observado que en la medida que se intensifica el máximo de salinidad, disminuye el contenido de oxígeno disuelto y viceversa. Lo anterior constituye la característica más relevante que permite identificar la masa de agua AESS (Gunther, 1936; Wooster & Gilmartin, 1961; Brandhorst, 1963 y 1971; Silva, 1973; Silva & Sievers, 1974; Silva & Konow, 1975). Esta característica se relaciona con lo encontrado en este estudio, donde se observó una mayor presencia de AESS en octubre asociado a aguas más salinas y menos oxigenadas, lo que coincide con lo propuesto por Sievers & Silva (1979) que notan una mayor participación de esta masa de agua en el mes de octubre.

Por su parte los nutrientes también dan cuenta de la presencia de un evento de surgencia en la bahía de Laguna Verde, con un aumento, en la capa superficial, entre dos y tres veces de nutrientes en octubre respecto a lo observado en agosto (**Fig. 9**). Debido a que el afloramiento de agua subsuperficial provoca un aumento de nutrientes hacia la capa superficial, esta de fertiliza y favorece la productividad primaria (Glantz, 1996; Voituriez & Jacques, 2000).

Una de las medidas utilizadas para observar el efecto de esta fertilización es determinar el contenido de Chl-a como un proxy de la fotosíntesis. Sin embargo, los resultados de la concentración de Chl-a en octubre (promedio de 0,3 mg·m⁻³), fueron considerablemente menores a los observados en agosto (promedio de 0,8 mg·m⁻³). Small & Menzies (1981) caracterizaron el agua de mar con respecto a su concentración de Chl-a, donde ellos consideran como aguas "limpias" de fitoplancton a aquellas con niveles de clorofila menores a 1 mg·m⁻³. Entonces, con respecto a la concentración de clorofila-a en la bahía de Laguna Verde, en octubre las aguas corresponderían a aguas "limpias", característico de una surgencia activa. Estos resultados son explicados debido a que cuando

la surgencia está en fase activa, si bien las condiciones biogeoquímicas existen para la utilización por parte de los productores primarios, se produce un periodo de retardo el cual está asociado al tiempo que necesitan estos organismos para que produzcan el consumo de los nutrientes transportados por las aguas recientemente afloradas (Ahumada, 1989).

Estos resultados de las mediciones *in situ* fueron contrastados con información satelital de temperatura y clorofila, así como también a través de un análisis de vientos predominantes en la región.

El análisis de las imágenes satelitales de Chl-a para el mes de octubre mostró que una banda asociada al borde costero presentó menores concentraciones de clorofila en octubre que en el mes de agosto. Sin embargo, más hacia afuera de la costa, esta condición se invierte, donde las concentraciones de clorofila son mucho mayores (> 1 mg·m⁻³) en octubre que en agosto (**Fig. 6**), por lo que el evento de surgencia favorecería la productividad hacia fuera de la zona de estudio.

Además, el análisis de la información del Índice de Surgencia sobre la base de los vientos predominantes en la región (S y SW), también permitió establecer que las condiciones fueron favorables para el desarrollo de un evento de afloramiento. Esto también fue señalado por Brandhorst (1963), que dice en forma conceptual que el efecto de los vientos del S y SW sobre las aguas superficiales en la zona de estudio, dan como resultado un ascenso hacia superficie de aguas subsuperficiales frías, salinas y pobres en oxígeno disuelto. Esto también fue corroborado por Silva (1973), que indica que esta zona se caracteriza por presentar eventos de surgencia no permanentes y aperiódicos, los cuales están íntimamente relacionados con la presencia de vientos del S y SW.

La distribución de nutrientes observada en octubre, presentó una situación similar a la reportada en la misma zona por Silva & Valdenegro (2003), quienes registraron un evento de surgencia en Punta Curaumilla, donde los nutrientes aumentaron alrededor del mismo orden de magnitud en la capa superficial de la bahía de Laguna Verde.

En tanto, los gases de efecto invernadero en la bahía en agosto presentaron subsaturaciones de CO_2 en la capa superficial, una condición que refleja procesos que están consumiendo este gas (e.g., fotosíntesis, nitrificación). Para un evento de surgencia esta

condición cambiaría, haciendo que las aguas de fondo, que tienen mayor contenido de este gas, se desplacen hacia aguas superficiales provocando una disminución en el pH, lo que traería como consecuencia un aporte de aguas más ácidas hacia la capa superficial en la zona de estudio. Este aporte de agua más ácida va a acidificar los sedimentos provocando una disminución en la concentración de metales pesados en los sedimentos. Además, la naturaleza poco orgánica de los sedimentos y el pH del agua tienen una gran incidencia en la movilidad y biodisponibilidad de los metales pesados en la columna de agua, ya que al disminuir el contenido de material orgánico en el sedimento también se reduce su capacidad de acumular metales, quedando estos disponibles en disolución, lo cual facilita su transporte hacia fuera de la bahía (Millero, 2009).

Por el contrario, toda la columna de agua presentó fuertes sobresaturaciones de CH₄ y N₂O, lo cual resultaría en un alto aporte de ambos gases hacia la atmósfera. Sin embargo, debido a los resultados respecto a la ocurrencia de un fenómeno de surgencia se esperarían altas concentraciones de N₂O como lo reportado por Delwiche (1981), ya que las áreas de surgencia costera son una fuente importante de este gas (Nevison et al., 2004; Suntharalingam y Sarmiento, 2000). Por otra parte, también se esperaría que la zona de estudio actuará como una fuente de CH₄ a la atmósfera (Kock *et al.*, 2008).

Los ambientes costeros tienen una alta productividad biológica en sus aguas superficiales, la cual representa una de las principales fuentes de partículas en el sedimento (Wassmann, 1985; Eisma, 1986). Estas partículas después de un tiempo alcanzan el piso oceánico donde se depositan pasando a formar parte del sedimento (Libes, 1992). Así, existirá una relación directa entre la concentración de materia orgánica particulada (MOP) depositada en el piso marino y la intensidad de los procesos productivos que ocurren en la columna de agua (Wassmann, 1985). En este contexto, en agosto se observaron bajos contenidos de compuestos orgánicos (<5% en todas las estaciones), ya que no hubo surgencia.

El conocimiento de la razón C:N en los sedimentos puede ser usado para inferir el origen y el estado de la degradación de la MO. Bajo este contexto en este estudio la mayor relación C:N (~16) se presentó en las estaciones E4 y E6 donde el sedimento fue extraído a ~50 m, mientras que en las estaciones E1 y E7, a una profundidad aproximada de 10 y 75 m

respectivamente, se presentaron los menores valores (~12). Estos valores son mayores a los reportados por Redfield et al. (1963), quienes determinaron una proporción C:N promedio igual a 6,63 para el fitoplancton marino, valor menor a los valores observados para plantas superiores (i.e. C:N = 98, Deevy, 1973; C:N = 126, Delwiche & Likens, 1977). Además, las razón C:N observadas tampoco están dentro de los descrito por Rullköter (2000) que indicó que para sedimento marino fresco las razones C:N fluctúan entre 7 y 10.

Los altos valores en la proporción C:N presentes en este estudio se podrían atribuir a presencia variable de material terrígeno más pobre en nitrógeno orgánico (Naiman & Sedell, 1979; Deevy, 1973; Delwiche & Likens, 1977). Estos altos valores también podrían explicarse, porque a medida que el sedimento marino envejece, esta relación C:N aumenta, pudiendo ser mayor a 10, ya que a medida que aumenta el tiempo de permanencia va aumentar la mineralización provocando una disminución del nitrógeno orgánico (Price, 1976; Jorgensen, 1982). Esto último sería la explicación más adecuada, debido a que el aporte de material terrígeno en la zona de estudio vendría principalmente del estero El Sauce, cuyo caudal específico, registrado por el Ministerio de Obras Públicas (1986), fue 0,4 m³·h⁻¹·m⁻¹, lo que no representaría un aporte significativo en la bahía. Además, durante la mayor parte del año existe una barra de arena litoral que cierra la conexión entre el estero y la bahía estancando las aguas del estero El Sauce, produciendo una depresión húmeda a su resguardo (Castro & Brignardello, 1997).

Por otra parte, los isotopos estables (δ^{13} C y δ^{15} N) de la materia orgánica (MO) en el sedimento también son usados para la identificación de fuentes de MO en ambientes costeros (Goñi *et al.*, 2003; Maksymowska *et al.*, 2000; Meyers, 1994, 1997; Müller, 2001; Perdue & Koprivnjak, 2007; Thornton & McManus, 1994; Winkelmann & Knies, 2005).

La MO producida por los organismos marinos presenta valores de δ^{13} C entre -20‰ y -22‰ (Meyers, 1994) y la MO producida por plantas terrestres tiene un δ^{13} C de -27‰ (O'Leary, 1981). En el sedimento del área de estudio se observaron valores de δ^{13} C entre -22‰ y -26‰, lo que reflejaría que la MO sedimentaria presente en la zona es mayoritariamente de origen marino con influencia de material terrígeno. Por otro lado, el δ^{15} N de la MO producida por el fitoplancton marino oscila entre 3‰ y 8‰, mientras que el promedio de δ^{15} N en la MO terrestre es 0,4‰ (Peters *et al.*, 1978). La señal de δ^{15} N de la MO determinados en la zona de estudio fue de 5,3‰, lo que también sugiere un origen mayoritariamente marino. La única estación que registró un valor negativo para esta señal isotópica fue la estación E1 (-1,4‰), lo que podría indicar un aporte de material terrígeno en esa estación (Fry, 2006).

Por otra parte, la materia orgánica es un factor que controla el contenido de metales en los sedimentos acuáticos, debido a la capacidad que ésta presenta para adsorber metales en su tránsito por la columna de agua y a acumularlos en los sedimentos de fondo (Tribovillard *et al.*, 2006). Con respecto a los metales pesados analizados en la bahía de Laguna Verde, se observó una directa relación entre el contenido de metales pesados y la MO presente en los sedimentos. En este sentido, la estación con mayor contenido de metales (Est. E7) presentó a su vez mayor contenido de MO y menores valores de metales pesados en la columna de agua, lo que se podría explicar por la velocidad de sedimentación de las partículas que captan estos compuestos y los depositan en el sedimento.

Los altos contenidos de compuestos orgánicos (> 2%) y metales pesados (~2.900 mg·kg⁻¹) presentes en la estación E7 son contrastados con los bajos contenidos de los mismos (< 1%; ~6.600 mg·kg⁻¹) en la estación E1. Esta diferencia puede ser explicada por la profundidad de estas estaciones (75 y 10 m, respectivamente) y/o por el tipo de sedimento. El tamaño de las partículas del sedimento ejerce influencia sobre el contenido de metales, ya que los sedimentos más finos son capaces de adsorber una mayor cantidad de metales debido a su mayor superficie relativa (Cobelo-García & Prego, 2004).

Estado de la contaminación por metales pesados

En cuanto a los metales pesados en el agua del estero "El Sauce" y en la columna de agua, a modo de comparación, se utilizó la "Guía CONAMA para el establecimiento de las Normas Secundarias de Calidad Ambiental para Aguas Continentales Superficiales y Marinas (2004)". Esta normativa tiene por finalidad proteger, conservar, recuperar o preservar la calidad de las aguas continentales y marinas de manera de salvaguardar el uso del recurso y la protección o conservación de las comunidades acuáticas y recursos hidrológicos, maximizando los beneficios, económicos y ambientales (**Tabla 3 y 4**).

Metales	Clase de excepción (1)	Clase I (2)	Clase II (3)	Clase III (4)	Este estudio (E1')
Al	< 70	90	100	5.000	220
Fe	< 800	1.000	5.000	5.000	10
Cu	< 7,2	9	200	1.000	1.690
Mn	< 40	50	200	200	680
Pb	< 2	2,5	200	5.000	< 3
Hg	< 0,04	0,05	0,05	1	1

Tabla 3. Clasificación de la calidad de las aguas continentales según su concentración de metales pesados en $\mu g \cdot L^{-1}$.

(1) Clase de excepción: Indica un agua de mejor calidad que la Clase I, que por su extraordinaria pureza y escasez, forma parte única del patrimonio ambiental de la República. Esta calidad es adecuada también para la conservación de las comunidades acuáticas y demás usos definidos cuyos requerimientos de calidad sean inferiores a esta Clase.

(2) Clase I: Muy buena calidad. Indica un agua adecuada para la protección y conservación de las comunidades acuáticas, para el riego irrestricto y para los usos comprendidos en las Clases II y III.

(3) **Clase II:** Buena calidad. Indica un agua adecuada para el desarrollo de la acuicultura, de la pesca deportiva y recreativa, y para los usos comprendidos en la Clase III.

(4) **Clase III:** Regular calidad. Indica un agua adecuada para bebida de animales y para riego restringido.

La estación E1', ubicada en la desembocadura del estero, no presentó ningún metal entre la Clase de excepción y la Clase I. Las concentraciones de Cu, Fe y Pb en las aguas del estero "El Sauce" se clasifican como Clase II y los valores de Al y Hg están en la Clase III. El único metal que superó las concentraciones establecidas para la Clase III fue el Mn, esto quiere decir que esta agua es de mala calidad (Clase IV), en general no es adecuada para la conservación de las comunidades acuáticas o su aprovechamiento para los usos prioritarios sin el tratamiento adecuado. Si bien el agua del estero durante el muestreo tuvo cierta conexión con la bahía, esta agua no sería suficiente para contaminar el agua de la bahía.

METALES	Clase I (1)	Clase II (2)	Clase III (3)	Bahía Laguna Verde
Al	< 200	200 - 1.500	1.500	36
Fe	-	-	-	530
Cu	< 10	10 - 50	50	20
Mn	-	-	-	< 10
Pb	< 3	3 - 50	50	< 3
Hg	< 0,2	0,2-0,5	0,5	5

Tabla 4. Clasificación de la calidad de las aguas marinas según su concentración de metales pesados en μg·L⁻¹.

(1) **Clase I:** Muy buena calidad. Indica agua apta para la conservación de comunidades acuáticas, para la desalinización de agua para consumo humano y demás usos definidos, cuyos requerimientos de calidad sean inferiores a esta Clase.

(2) Clase II: Buena calidad. Indica un agua apta para el desarrollo de la acuicultura y actividades pesqueras extractivas y para los usos comprendidos en la Clase III.

(3) **Clase III:** Regular calidad. Indica un agua apta para actividades portuarias, navegación u otros usos de menor requerimiento en calidad de agua.

En el caso del Al y Pb presentes en la columna de agua de la bahía de Laguna Verde, presentaron todas sus estaciones como Clase I. El Cu presentó casi en todas las estaciones concentraciones dentro de la Clase II, sin embargo, la estación E1 a una profundidad ~10 m presentó una Clase I con una concentración menor a 10 μ g·L⁻¹. Para el Hg, varias estaciones presentaron concentraciones bajo el límite de detección de la técnica (< 1 μ g·L⁻¹), lo que no es suficiente para identificar su concentración exacta y poder clasificarla dentro de algún tipo de agua, por lo que podría superar o no los niveles de la Clase III. En cambio, las estaciones E1 y E2 son clasificadas con la Clase III, ya que presentan concentraciones iguales a 20 μ g·L⁻¹, por lo que estas aguas no serían aptas para el desarrollo de comunidades acuáticas o para el desarrollo de actividades pesqueras.

Como la guía CONAMA para aguas marinas no incluye los contenidos máximos ni mínimos de Fe y Mn, se utilizó la norma de emisión para la regulación de contaminantes asociados a las descargas de residuos líquidos a aguas marinas (**Tabla 5**; MSGP, 2001). Cabe

destacar que esta norma está referida al cuerpo de agua receptor, el cual no tendrá las mismas concentraciones de metales pesados al finalizar su recorrido y finalmente llegar al océano.

METALES	Límite máximo permisible (µg·L ⁻¹)	Bahía Laguna Verde (µg·L ⁻¹)	
Fe disuelto	10.000	530	
Mn	2.000	< 10	

 Tabla 5. Límites máximos permitidos para la descarga de residuos líquidos a cuerpos de agua marinos dentro de la zona de protección litoral.

Como estos valores están referidos a descargas, no es posible realizar una comparación entre las concentraciones encontradas en el agua de mar. Es por esto, que se hace necesaria la implementación de una normativa que clarifique y unifique las concentraciones de metales pesados que son óptimas para la vida acuática en el agua de mar.

Por otra parte, comparando los resultados obtenidos en el agua de la bahía y del estero con datos de concentraciones de metales en agua naturales (**Tabla 6**), se puede observar nuevamente que las aguas del estero El Sauce contienen altas concentraciones de metales pesados. En la columna de agua de la bahía de Laguna Verde, también se presentan altas concentraciones de Cu y Fe en comparación a los contenidos de metales en aguas costeras no contaminadas. El Pb presentó, en todas las estaciones analizadas, concentraciones por debajo del límite de detección de la técnica, es decir bajo los 3 μ g·L⁻¹, por lo que no se podría determinar si sus concentraciones son similares o mayores a las encontradas en un agua natural.

Tabla 6. Rango de concentraciones típicas ($\mu g \cdot L^{-1}$) de metales traza en aguas naturales.

	Cu	Fe	Pb	Referencia
Bahía de Laguna Verde	20	530	< 3	Este estudio
Estero "El Sauce"	10	1690	< 3	Este estudio
Aguas de ríos prístinas	0,13 - 2,22	0,56 - 47,47	0,001 - 0,50	Hart & Hines (1995), Martin <i>et al.</i> (1994b), Guieu <i>et al.</i> (1996), Shiller & Boyle (1987).
Aguas estuarinas y costeras	0,06 - 9,53	0,11 - 93,83	0,004 - 0,41	Con y sin influencia costera. Ackroyd <i>et al.</i> (1986), Van der Berg <i>et al.</i> (1987), Cutter (1991), Flegal <i>et al.</i> (1991), Muller (1996), Laslett & Balls (1995); Byrd <i>et al.</i> (1990)
Aguas oceánicas	0,03 - 0,29	0,001 - 0,06	0,001 - 0,03	Donat & Bruland (1995)

En Chile no existe una legislación en la cual se especifique la concentración de metales pesados que deben tener los sedimentos. Es por esto que en este estudio se realizó el cálculo del Factor de Enriquecimiento Normalizado (FEN) a partir de la concentración de Al encontrada en cada estación (**Tabla 12 Anexo**). El FEN en la E1 y E4 presentan severa contaminación por Fe y Pb, respectivamente. El alto contenido de Fe en la estación E1 podría ser explicado por la existencia de otra fuente litogénica no identificada en este trabajo, por lo que sólo la estación E4 presentaría una contaminación severa por Pb.

A su vez, se compararon estos resultados con la normativa Canadiense (Canadian Council of Ministers of the Environment, 2002; **Tabla 7**) para comprobar si la estación E4 efectivamente está severamente contaminada por Pb. Esta comparación permitió inferir que la concentración de Pb para todas las estaciones donde se extrajo sedimento presentaron concentraciones bajo el nivel ligero propuesto por esta normativa. Algunas estaciones presentaron concentración de 101 mg·kg⁻¹ lo que indicaría que esa estación contiene niveles

severos de este metal. Dos de las estaciones (E4 y E7) superan el nivel ligero de Hg, pero no alcanzan niveles severos de este metal.

		Cu	Pb	Hg
Sadimanta Agua Dulaa	Nivel ligero	36	35	0,2
Sedimento Agua Duice	Nivel Severo	197	91	0,5
	Nivel ligero	19	30	0,1
Sedimento Agua marina	Nivel Severo	108	112	0,7
Sedimento Bahía Laguna Verde	Este estudio	57	11	0,2
Sedimento Estero El Sauce	Este estudio	19	3	0,1

Tabla 7. Normativa canadiense para concentración en mg·kg⁻¹ de metales pesados en los sedimentos de agua dulce y marina.

Ninguno de los análisis superó el nivel severo según la normativa Canadiense, es decir, las concentraciones de estos metales en el sedimento no serían tóxicos para la mayor parte de los organismos que habitan en él. Sin embargo, esta información debiera ser comprobada para especies que habitan en la zona de estudio y así determinar sus niveles de tolerancia frente a las concentraciones de metales pesados allí presentes.

Por otra parte, los valores promedios de metales analizados en este estudio fueron comparados con concentraciones reportadas en estudios previos de esta bahía y con otras bahías de diferentes zonas geográficas (**Tabla 8**). Los contenidos de Cu, Pb y Hg registrados en este estudio fueron mayores a los registrados por AES GENER (2014) en la misma zona, lo que podría estar relacionado con el periodo de muestreo y/o diferencias entre metodologías.

Una comparación con otras bahías al norte de la zona de estudio indica que el contenido de Fe fue superior a las reportadas por Valdés & Castillo (2014) en bahía Caldera

y de similares concentraciones a las registradas en la playa Chañaral (Ramírez *et al.*, 2005), la cual tiene una alta actividad antropogénica e industrial.

El Hg en la bahía de Laguna Verde es menos abundante que lo encontrado por Calderón *et al.* (2012) en la bahía San Jorge, mientras que el Mn se mantuvo por debajo de los valores reportados para otros ambientes costeros de Chile y otros países (**Tabla 8**). En tanto, el contenido de Al fue menor al registrado por Doherty *et al.* (2000) en la bahía Cleveland en Australia. Además, los contenidos de Cu, Fe y Hg presentes en la bahía superaron el contenido de metales que posee un sedimento no contaminado según lo reportado por varios autores.

Tabla 8. Comparación de niveles de metales (mg·kg⁻¹) en sedimentos superficiales de diferentes ambientes costeros.

LOCALIDAD	Al	Cu	Fe	Mn	Pb	Hg	REFERENCIA
Bahía Laguna Verde	11.463	57,0	17.756	137	11	0,2	Este estudio
Granito – Esquistos	-	13 - 23	2.000 - 3.300	325 - 600	16-32	0,03 - 0,02	Wedepohl, 1991
Sedimento marino no contaminado	-	5-25	1.500	240 - 600	5 - 25	0,03	(*)
Bahía Laguna Verde	-	0,01	-	-	0,01	0,001	AES GENER, 2014
Bahía Valparaíso	-	237,1	-	-	43,8	0,02	AES GENER, 2014
Bahía San Jorge	-	79,8	-	-	14,9	0,59	Calderón & Valdés, 2012
Playa Chañaral	-	1.659	12.541	2.367	21,2	-	Ramírez et al ., 2005
Bahía Caldera	-	125,5	0,10	-	33,1	-	Valdés & Castillo, 2014
Bahía Mejillones	-	53,5	-	-	4,7	-	Valdés et al., 2010
Bahía de Cádiz (España)	-	106,3	-	-	55,4	-	Ponce et al., 2000
Ría de Ferrol (España)	-	63 ± 36	28.000 ± 6.000	-	66 ± 36	-	Cobelo-García & Prego, 2004
Bahía Cleveland (Australia)	21.260 ± 3.588	5,9 ± 0,9	17.425 ± 1.396	505,4 ± 65,9	9,1 ± 1,0	-	Doherty et al., 2000
Golfo de Tailandia (Tailandia)	-	7,5 - 363,6	4.910 - 245.850	330 - 12.270	-	-	Censi et al., 2006

(*) UK, Bryan & Langston, 1992; California, Hornberger *et al.*, 1999; Australia, Doherty *et al.*, 2000.

Por lo tanto, debido a la falta de una normativa que unifique las concentraciones permitidas de metales pesados tanto en la columna de agua como en el sedimento, se hace difícil determinar si la bahía presenta o no altas concentraciones de metales.

7. CONCLUSIÓN

Las características físicas y químicas de la columna de agua evidenciaron en la zona de estudio, en el mes de octubre, la evolución de un evento de surgencia costero activo. Esto también fue corroborado por los vientos predominantes en dirección S y SW, los cuales son favorables para la ocurrencia de este tipo de fenómenos costeros.

El agua de mezcla en ambos meses presenta influencia del ASAA y del AESS. En el mes de agosto (mes sin surgencia) se observó una mayor influencia del ASAA, mientras que en octubre (mes con surgencia) hubo una mayor participación del AESS.

La razón C:N y la señal isotópica de δ^{13} C y δ^{15} N muestran que la MO encontrada en los sedimentos y columna de agua de la bahía de Laguna Verde es en su mayoría de origen marino. Solo la estación E1, estación más costera, presentaría aporte de material terrestre.

Las aguas del estero El Sauce presentan altos contenidos de metales, considerándose altamente contaminadas, en especial por Mn, por lo que estas aguas no son aptas para la conservación de las comunidades acuáticas que allí se desarrollan y tampoco son aptas para algún uso prioritario sin haber tenido algún tipo de tratamiento. A pesar de esto, las aguas del estero no logran contaminar las aguas de la bahía, debido a su bajo caudal y la presencia de una barra de arena que los separa gran parte del año.

La columna de agua, no presentó altos contenidos de metales pesados. Solo las aguas extraídas desde las estaciones E1 y E2 presentaron altos contenidos de Hg, pero debido a que el agua de mar está en constante movimiento, no se puede concluir que el área donde se ubicaron estas estaciones estén contaminadas por este metal.

Con respecto a los contenidos de metales en los sedimentos de la bahía, a pesar de no existir una normativa, se puede concluir que los sedimentos presentan altos contenidos de metales pesados en comparación a sedimento marino no contaminado, excepto el Pb que se mantuvo dentro de los rangos aceptados.

Las diferencias en contenidos de metales pesados en los sedimentos de la bahía encontradas en el presente estudio y lo reportado por AES GENER un año antes, muestran la alta variabilidad que presenta la zona, así como la necesidad de uniformar metodologías de muestreo y análisis.

A pesar de esto, se hace necesaria la creación de una normativa que especifique los contenidos de metales pesados en el agua de mar, en el agua de río y distintos tipos de sedimentos. Al existir esa normativa se hará más fácil evaluar el impacto ambiental que producen los metales pesados.

El contenido de metales pesados en la bahía Laguna Verde no reflejó una zonación que permitiera identificar un origen debido a actividad antropogénica, por lo que la hipótesis de trabajo es rechazada.

8. REFERENCIAS

Ackerman, F. 1980. A procedure for correcting the grain size effect in heavy metal analyses of estuarine and coastal sediments. Environmental Technology Letters 1, 518–527.

Ackroyd, D., A. Bale, R. Howland, S. Knox, G. Millward & A. Morris. 1986. Distributions and behavior of disolved Cu, Zn, and Mn in the Tamar Estuary. Estuarine, Coastal and Shelf Science 23, 621–640.

AES GENER. 2014. Estudio de línea de base marina. Caracterización biótica, columna de agua y sedimentos, en el sector AES Gener en Laguna Verde y sector TCVAL, Valparaíso, V Región, 370 pp.

Ahumada R. 1989. Producción y destino de la biomasa fitoplanctónica en un sistema de bahías en Chile central: Una hipótesis. Biología Pesquera 18: 53-66.

Bakun, A. 1973. Daily and weekly upwelling indices west coast of North America, 1967-73.U.S. Commer. NOAA Tech. Rep. NMFS-SSRS-693, 113 pp.

Bakun, A. 1975. Daily and weekly upwellind indices, West Coast of North America, 1967-1973. U.S. Department of Commerce, NOAA Technical Reports, NMFS-SSRF, 693, 113 pp.

Bakun, A. & R. Parrish. 1982. Turbulence, transport, and pelagic fish in the California annd Peru Current System. CalCOFI. Rep., XXIII, 99-112 pp.

Bakun, A. 1987. Monthly variability in the ocean habitat off Perú as deduced from maritime observations, 1953 to 1984. The Peruvian anchoveta and its upwelling ecosystem: three decades of changes. En: D. P. y. I. Tsukayama (ed.). The Peruvian anchoveta and its upwelling ecosystem: three decades of changes ICLARM Studies and Rewiews, 15: 46-74.

Baruah, N., P. Kotoky, K. Bhattacharyya, G. Borah. 1996. Metal speciation in Jhanji River sediments. The Science of the Total Environment 193, 1-12.

Brandhrost, W. 1963. Descripción de las condiciones oceanográficas de las aguas costeras entre Valparaíso y Golfo de Arauco, con especial referencia al contenido de oxígeno y su relación con la pesca. (Resultados de la Expedición AGRIMAR, 1959). Ministerio de Agricultura, Dirección de Agricultura y Pesca, Santiago, Chile, 55 pp.

Brandhrost, W. 1971. Condiciones oceanográficas estivales frente a la costa de Chile. Rev. Biol. Mar., Valparaíso, 14(3): 45-84.

Bryan, G. & W. Langston. 1992. Bioavailability, accumulation and effects of heavy metals in sediments with special reference to United Kingdom estuaries: a review. Environmental Pollution 76, 89–131 pp.

Byrd, J., K. Lee, D. Lee, R. Smith & H. Windom. 1990. The behavior of trace metals in the Geum Estuary, Korea. Estuaries 13, 8–13 pp.

Canadian Council of Ministers of the Environment (CCME). 2002. Water and sediment quality guidelines for the protection of aquatic life: summary tables. Página www [http://st-ts.ccme.ca/en/index.html?chems=4,71,123,124,129,131&chapters=1,3]. Revisado: Diciembre, 2015.

Calderón C. & J. Valdés. 2012. Contenido de metales en sedimentos y organismos bentónicos de la bahía San Jorge, Antofagasta, Chile. Revista de Biología Marina y oceanografía 47(1): 121-133 pp.

Carignan, R., & A. Tessier. 1988. Th eco-diagenesis of sulphur and iron in acid lake sediments of southwestern Quebec. Geochimica et Cosmochimica Acta 52, 1179-1188.

Carpenter, J. H. 1965. The Chesapeake Bay Institute thecnique for the Winkler disolved oxygen method. Limnol. Oceanogr., 10: 141-143.

Castro, C. & L. Brignardello. 1997. Geomorfología aplicada a la ordenación territorial de la franja costera entre Concón y Quintay (32° 55'S y 33° 15'C). Revista de geografía Norte Grande, 24: 113-125.

Censi, P., S. Spoto, F. Saiano, M. Sprovieri, S. Mazzola, G. Nardone, S. Di Geronimo, R. Punturo, D. Ottonello. 2006. Heavy metals in coastal water systems. A case study from the northwestern Gulf of Thailand. Chemosphere 64, 1167–1176 pp.

Cobelo-García, A. & R. Prego. 2004. Influence of point source on trace metal contamination and distribution in a semi-enclosed industrial embayment: the Ferrol Ria (NW Sapin). Est. Coast. Shelf Sci., 60: 695-703.
Comisión Nacional del Medio Ambiente (CONAMA). 2004. Guía CONAMA para el establecimiento de las normas secundarias de calidad ambiental para aguas continentales superficiales y marinas. Página www [http://www.sinia.cl/1292/articles-31476_Guia.pdf]. Revisado: Diciembre, 2015.

Cutter, G. 1991. Trace elements in estuarine and coastal waters—U.S. studies from 1986–1990. Review of Geophysics 29, 639–644.

Delwiche, C. & G. Likens. 1977. Biological response to fossil fuel combustion products. In. Global Chemical Cycles and their alterations by man (Ed. W. Stumm) Dahlem Kohferenzen, Berlin. 73-88.

Delwiche, C. 1981. Denitrification, nitrification, and Atmospheric Nitrous Oxide, John Wiley and Sons, NY, 286 pp.

Deevy, E. S. 1973. Sulfur, nitrogen and carbon in the biosphere. In Carbon and the Biosphere (eds. G.M. Woodwell and E.V. Peacan) USAEC, Washington, D.C. 182-190.

Doherty, G., D. Coomans & G. Brunskill. 2000. Modelling natural and enhanced trace metal concentrations in sediments of Cleveland Bay, Australia. Marine and Freshwater Research 51, 739–747.

Donat, J. & K. Bruland. 1995. Trace Elements in the Oceans. In: Salbu, B., Steinnes, E. (Eds.), Trace Elements in Natural Waters. CRC Press, 247–281.

Eisma D. 1986. Flocculation and de-flocculation of suspended matter in estuaries. Netherlands Journal of Sea Research 20(2/3): 183-199.

Ekman, W. 1905. On the influence of the Earth's rotation on ocean currents. Arkiv for Matimatik, Astronomi ach Fysik. Band 2. N° 11.

El Falaki, K., C. Perrin, L. Belkesam, A. Peisajovich & G. Martin. 1994. Impacto de los detergentes sobre los sedimentos. Movilización de metales. Tecnología del agua 128, 25-31.

Flegal, A., G. Smith, G. Gill, S. Sañudo-Wilhelmy & L. Anderson. 1991. Dissolved trace element cycles in the San Francisco Bay estuary. Marine Chemistry 36, 329–363.

Fonseca, T. & M. Farías. 1987. Estudio del proceso de surgencia en la costa chilena utilizando percepción remota. Invest. Pesq., 34: 33-46.

Förstner, U. & G. Wittmann. 1981. Heavy metal pollution in the aquatic environment (2nd Ed). Spring-Verlag. Berlin. Heidelberg New York, 486.

Förstner, U. 1985. Chemical forms and reactivities of metal in sediments. In Leschber R., Davis E.D., Hermite P.L. (eds.), Chemical methods for Assessing Bioavailable Metals in Sludges and Soil. Elsevir, London 1-10.

Förstner, U., W. Ahlf & W. Calmano. 1993. Sediment quality objetives and criteria development in Germany. Water Science Technology 28 (8-9), 307-316.

Freudenthal, T., T. Wagner, F. Wenzhöfer, M. Zabel, G. Wefer. 2001. Early diagenesis of organic matter from sediments of the eastern subtropical Atlantic: evidence from stable nitrogen and carbon isotopes. Geochim. Cosmochim. Acta 65, 1795–1808.

Fry, B. 2006. Stable Isotope Ecology. Springer Science+Business Media, New York, 308 pp.

Glantz, M. 1996. Corrientes de cambio: El impacto de "El Niño" sobre el clima y la Sociedad. Cambridge University Press, Estados Unidos, 141 pp.

Goñi, M.A., M. J. Teixeira, D.W. Perkey. 2003. Sources and distribution of organic matter in a river-dominated estuary (Winyah Bay, SC, USA). Estuar. Coast. Shelf Sci. 57, 1023– 1048.

Guieu, C., W. Huang, J. Martin & Y. Yong. 1996. Outflow of trace metals into the Laptev Sea by the Lena River. Marine Chemistry 53, 255–267.

Gunther, E.1936. A report on oceanographical investigation in Perú Coastal Current. Discovery Rep., 13:107-276.

Hakanson, L. 1980. An ecological risk index for aquatic pollution control. A sedimentological approach. Water Research 14, 975–1001.

Hanson, P.J., D.W. Evans, D. R. Colby. 1993. Assessment of elemental contamination in estuarine and coastal environments based on geochemical and statistical modeling of sediments. Marine Environmental Research 36, 237–266.

Hart, B. & T. Hines. 1995. Trace Elements in Rivers. In: Salbu, B., Steinnes, E. (Eds.), Trace Elements in Natural Waters. CRC Press, 203–221.

Harris, D., W. R. Horwáth & C. van Kessel. 2001. Acid fumigation of soils to remove carbonates prior to total organic carbon or CARBON-13 isotopic analysis. Soil Sci. Soc. Am. J. 65: 1853.

Holm-Hansen, O., Lorenzen, C.J., Holmes, R.W. & Strickland, J.D.H. 1965. Flourometric determination of chlorophyll. J. Cons. Int. Explor. Mer, 30: 3–15.

Holmes, R. M., A. Aminot, R. Kérouel, B. A. Hooker & B. J. Peterson. 1999. A simple and precise method for measuring ammonium in marine and freshwater ecosystems. Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences 56:1801–1808.

Hornberger, M., S. Luoma, A. van Geen, C. Fuller & R. Anima. 1999. Historical trends of metals in the sediments of San Francisco Bay, California. Marine Chemistry 64, 39–55.

Jorgensen, B. 1982. Mineralization of organic matter in sea bed: The role of sulfate reduction. Nature, 296: 643-645.

Kock, A., S. Gebhardt & H. Bange. 2008. Methane emissions from the upwelling area off Mauritania (NW Africa). Biogeosciences 5: 1119–1125.

Laslett, R. & P. Balls. 1995. The behaviour of dissolved Mn, Ni and Zn in the Forth, and industrialized, partially mixed estuary. Marine Chemistry 48, 311–328.

Libes, S. 1992. An introduction to marine biogeochemistry. J. Wiley and Sons, Inc., eds. New York. 774.

Marmolejo-Rodríguez, A.J., R. Prego, A. Meyer-Willerer, E. Shumilin, A. Cobelo-García. 2007a. Total and labile metals in surface sediments of the tropical river-estuary system of Marabasco (Pacific coast of Mexico): influence of an iron mine. Marine Pollution Bulletin 55, 459–468.

Marmolejo-Rodríguez, A.J., A. Cobelo-García, R. Prego. 2007b. Background Values, Distribution and Contamination of Metals in the Sediments of the Pontevedra Ria (NW Spain). Soil and Sediment Contamination 16, 557–568.

Maksymowska, D., P. Richard, H. Piekarek–Jankowska, P. Riera. 2000. Chemical and isotopic composition of the organic matter sources in the Gulf of Gdansk (Southern Baltic Sea). Estuar. Coast. Shelf Sci. 51, 585–598.

Martin, J., W. Huang & Y. Yoon. 1994b. Level and fate of trace metals in the lagoon of Venice (Italy). Marine Chemistry 46, 371–386.

Meyers, P.A. 1994. Preservation of elemental and isotopic source identification of sedimentary organic matter. Chem. Geol. 114, 289–302. Meyers, P.A., 1997. Organic geochemical proxies of paleoceanographic, paleolim- nologic, and paleoclimatic processes. Org. Geochem. 27, 213–250.

Millero, F.J. et al, 2009: Effect of Ocean Acidification on the Speciation of Metals in Seawater. Oceanography, vol. 22, 72-85.

Ministerio de Obras Públicas (MOP-IPLA). 1986. Estudio del Mapa Hidrogeológico Nacional.

Ministerio Secretaría General de la Presidencia (MSGP). 2001. Establece norma de emisión para la regulación de contaminantes asociados a las descargas de residuos líquidos a aguas marinas y continentales superficiales. Página www [http://www.leychile.cl/Navegar?idNorma=182637&idVersion=2001-03-07]. Revisado: Diciembre, 2015.

McAuliffe C. 1971. GC determination of solutes by multiple phase equilibration. Chem. Technol., 1, 46-51.

Montani, A., M. Capaldo, Cesari, C. Marsigli, U. Modigliani, F. Nerozzi, T. Paccagnella, P. Patruno & S. Tibaldi. 2003. Operational limited–area ensemble forecasts based on the Lokal Modell. ECMWF Newsletter Summer 2003, No. 98, 2-7.

Muller, F. 1996. Interactions of copper, lead and cadmium with the dissolved, colloidal and particulate components of estuarine and coastal waters. Marine Chemistry 52, 245–268.

Müller, A. 2001. Geochemical expressions of anoxic conditions in Nordåsvannet, a landlocked fjord in western Norway. Appl. Geochem. 16, 363–374. Murray, K. 1996. Statistical comparisons of heavy metal concentrations in River sediments. Environmental Geology 27, 54-58.

Naiman, R. J. & J.R. Sedell, 1979. Benthic organic matter as a function of stream order in Oregon. Arch. Hidrobiol., 87: 404-422.

Nevison, C., T. Lueker & R. Weiss. 2004. Quantifying nitrous oxide source from coastal upwelling, Global Biogeochemical Cycles, v18.

Perdue, E.M., J-F. Koprivnjak. 2007. Using the C/N ratio to estimate terrigenous inputs of organic matter to aquatic environments. Estuar. Coast. Shelf Sci. 73, 65–72.

Peters, K.E., R. E. Sweeney, I.R. Kaplan. 1978. Correlation of carbon and nitrogen stable isotope ratios in sedimentary organic matter. Limnol. Oceanogr. 23, 598–604.

Ponce, R., J. Forja & A. Gómez-Parra. 2000. Influencia de la actividad antropogénica en la distribución vertical de Zn, Cd, Pb, y Cu en agua intersticial y sedimentos marinos costeros (bahía de Cádiz, SW de España). Cienc. Mar., 26(3): 479-502.

Prego, R., A. V. Filgueiras, J. Santos-Echeandıúa. 2008b. Temporal and spatial changes of total and labile metal concentration in the surface sediments of the Vigo Ria (NW Iberian Peninsula): influence of anthropogenic sources. Marine Pollution Bulletin 56, 1022–1042.

Price, B. 1976. Chemical diagenesis in sediment. In: J. Riley and R. Chester (Eds). Chemical Oceanography Vol.6. Academic Press, London, 01-58.

Ramírez M., S. Massolo, R. Frache & J. Correa. 2005. Metal speciation and environmental impact on sandy beaches due to El Salvador copper mine, Chile. Marine Pollution Bulletin 50: 62-72.

Redfield, A., B. Ketchum & F. Richards. 1963. The influence of organisms on the composition of water. In: M. N. Hill (Ed). The Sea v.2. Wiley- Interscience, 26-77.

Rullkötter, J. 2000. Organic matter: the driving force for early diagenesis. In: H.D. Schulz &M. Zabel (ed.). Marine geochemistry. Springer-Verlag, Berlin, 129-172.

SEIA. 2001. Ficha del Proyecto: Proyecto de Ciclo Combinado Central Laguna Verde. VRegión.Páginawww

[http://seia.sea.gob.cl/expediente/ficha/fichaPrincipal.php?modo=ficha&id_expediente=628 4]. Revisado: Mayo del 2015.

Sievers, H. & N. Silva. 1979. Variación temporal de las condiciones oceanográficas frente a punta Curaumilla, Valparaíso, Chile. (Mayo de 1974-Abril de 1975). Inv. Mar., Valparaíso, 7(1): 3-20.

Sigg, L., M. Sturm, & D. Kistler. 1987. Vertical transport of heavy metals by settling particles in Lake Zurich. Limno Oceanogr 32, 112-130.

Silva, N. 1973. Variaciones estacionales de temperatura, salinidad y contenido de oxígeno en la zona costera de Valparaíso (Septiembre de 1969 - Agosto de 1970). Invest. Mar., Valparaíso, 4(3): 89-112.

Silva, N. & H. Sievers. 1974. Masas de agua, velocidad geostrófica y transporte de volumen entre Valparaíso e Islas Robinson Crusoe (Océano Pacífico Sudoriental). Rev. Com. Perm. Pacifico Sur, Ciencias y Derecho, 2:103-120.

Silva, N. & D. Konow. 1975. Contribución al conocimiento de las masas de agua en el Pacífico Sudoriental. Expedición Krill. Crucero 3-4 Julio-Agosto 1974. Rev. Com. Perm. Pacífico Sur, 3: 63-75.

Silva, N. & A. Valdenegro. 2003. Evolución de un evento de surgencia frente a punta Curaumilla, Valparaíso. Invest. Mar., Valparaíso, 31(2): 73-89.

Shiller, A. & E. Boyle. 1987. Variability of dissolved trace metals in the Mississippi river. Geochimica et Cosmochimica Acta 51, 3273–3277.

Singh, A., S. Hasnain & D. Banerjee. 1999. Grain size and geochemical partitioning of heavy metals in sediments of the Damodar Rier a tributary of the lower Ganga, India. Environmental Geology 39 (1), 90-98.

Small, L. & D. Menzies. 1981. Panems of primary production and biomass in a coastal upwelling region. Deep-Sea Research 28:123-149.

Strickland J.D.H. & T.R. Parsons. 1972. A Practical Handbook of Seawater Analysis. Fisheries Research Board of Canada. Bulletin 167 (Second Edition). 310 pp. Suntharalingam & L. Sarmiento. 2000. Factors governing the oceanic nitrous oxide distribution: Simulation with an ocean general circulation model, Global Biogeochemical Cycles, v.14, N.4, 429-454.

Thornton, S., J. McManus. 1994. Application of organic carbon and nitrogen stable isotope and C/N ratios as source indicators of organic matter provenance in estuarine systems: evidence from the Tay Estuary, Scotland. Estuar. Coast. Shelf Sci. 38, 219–233.

Tribovillard, N., T. Algeo, T. Lyons & A. Riboulleau. 2006. Trace metals as paleoredox and paleoproductivity proxies: an update. Chem. Geol., 232: 12-32.

United States Environmental Protection Agency (US EPA). 1996. Method 3050B, Acid digestion of sediments, sludges, and soils. Página www [http://www3.epa.gov/epawaste/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3050b.pdf]. Revisado: Diciembre 2015.

United States Environmental Protection Agency (US EPA). 1996. Method 7471A, Mercury in solid or semisolid waste (Manual Cold-Vapor Technique). Página www [http://www.greencouncil.org/doc/ResourcesCentre/7471a.pdf]. Revisado: Diciembre 2015.

United States Environmental Protection Agency (US EPA). 1992. Method 3112B. Standard Methods: For the examination of Water and Wastewater. Página www [https://law.resource.org/pub/us/cfr/ibr/002/apha.method.3112.1992.html]. Revisado: Diciembre 2015.

United States Environmental Protection Agency (US EPA). 1992. Method 3120B. Inductively Coupled Plasma (ICP) Method: For the examination of Water and Wastewater. Página www [https://law.resource.org/pub/us/cfr/ibr/002/apha.method.3120.1992.pdf]. Revisado: Diciembre 2015.

Vaithiyanathan P., A. Ramanathan & V. Subramanian. 1993. Transport and distribution of heavy metals in Cauvery River. Water, Air, and Soil Pollution 71, 13-28.

Valdés J., D. Román, M. Guiñez, L. Rivera, T. Morales, J. Ávila & P. Cortés. 2010. Distribution and temporal variation of trace metal enrichment in surface sediments of San Jorge Bay, Chile. Environmental Monitoring and Assessment 167: 185-197. Valdés, J. & A. Castillo. 2014. Evaluación de la calidad ambiental de los sedimentos marinos en el sistema de bahías de Caldera (27°S), Chile. Lat. Am. J. Aquat. Res., 42(3): 497-513.

Van den Berg, C., A. Merks & E. Duursma. 1987. Organic complexation and its control of the dissolved concentrations of copper and zinc in the Scheldt Estuary. Estuarine, Coastal and Shelf Science 24, 785–797.

Vergara, J. 1991. Un modelo numérico bi-dimensional continuamente estratificado para el estudio de la surgencia costera. Invest. Pesq., 36: 39-50.

Voituriez, B & G. Jacques. 2000. El Niño: Fact and Fiction, UNESCO, Francia, 142 pp.

Wassmann, P. 1985. Sedimentation of particulate material in two shallow, land locked fjords in western Norway. Sarsia 70: 317-331.

Wedepohl, K. 1991. The composition of the upper earth's crust and the natural cycles of select metals. In: Merian, E. (Ed.), Metals and their Compounds in the Environment, Part I, Chapter I.1. VCH. 3–17.

Winkelmann, D. & J. Knies. 2005. Recent distribution and accumulation of organic carbon on the continental margin west off Spitsbergen. Geochem. Geophys. Geosys. 6 pp.

Winkler, L.S. 1888. The determination of Dissolved Oxygen Ber. Deutsch Chem. Gesellschaft., 21, 2843 pp.

Wooster, W. & M. Gilmartin. 1961. The Perú-Chile Undecurrent. J. Mar. Res., 19 (3): 97-122.

9. ANEXO

Parámetros	Unidades	Valor
Temperatura	°C	11,8
Conductividad	µS∙cm	7,35
Salinidad	-	5,55
Oxígeno disuelto	$mL \cdot L^{-1}$	4,95
Clorofila-a	mg∙m ⁻³	0,3
Feopigmentos	mg∙m ⁻³	0,2
Nitrato (NO_3^-)	μΜ	54,1
Fosfato (PO_4^{-3})	μΜ	8,00
Silicato (SiO_4^{-4})	μM	368
Dióxido de carbono (CO ₂)	μM	80,2
Metano (CH ₄)	nM	37,1
Óxido nitroso (N2O)	nM	55,7
Carbono Orgánico	$mL \cdot L^{-1}$	0,05
δ13C	‰	-22,4
Nitrógeno Orgánico	$mL \cdot L^{-1}$	0,01
δ15N	%0	2,9
C:N	-	5,3

Tabla 9. Resultados de los parámetros analizados en el estero "El Sauce".



Figura 20. Regresión lineal de la concentración de metales a) Cu, b) Fe, c) Mn, d) Pb y e) Hg versus Al en los sedimentos submareales de la bahía de Laguna Verde y el estero El Sauce.

Tabla 10. Concentración de metales pesados en los sedimentos submareales de la bahía deLaguna Verde y el estero El Sauce.

Estación	Al	Fe	Cu	Mn	Pb	Hg
E1	4,18	13,26	10,20	58,80	1,40	0,13
E4	13,01	18,45	73,80	157,70	18,00	0,15
E6	12,72	15,93	41,50	143,50	5,50	0,10
E7	15,94	23,38	101,30	186,20	17,50	0,25
E1'	7,46	9,85	18,80	100,30	2,60	0,05

 Tabla 11. Resultados obtenidos al realizar la regresión lineal para cada estación realizada en la localidad de Laguna Verde.

Estación	[Fe]Al	[Cu]Al	[Mn] _{Al}	[Pb]Al	[Hg] _{Al}
E1	4,24	8,82	61,09	1,25	-0,03
E4	18,05	41,76	154,08	5,55	0,17
E6	17,58	40,64	150,93	5,41	0,16
E7	22,62	52,66	184,84	6,98	0,24
E1'	9,36	21,03	95,56	2,84	0,04

 Tabla 12. Resultados obtenidos aplicando la ecuación del factor de enriquecimiento normalizado para cada estación realizada en la localidad de Laguna Verde.

Estación	FEN(Fe)	FEN(Cu)	FEN(Mn)	FEN(Pb)	FEN(Hg)
E1	3	1	1	1	-4
E4	1	2	1	3	1
E6	1	1	1	1	1
E7	1	2	1	3	1
E1'	1	1	1	1	1