

METALES TRAZAS EN LA COLUMNA DE AGUA Y SEDIMENTOS BLANDOS EN BAHIA DE CONCEPCION, CHILE. DETERMINACION MEDIANTE VOLTAMETRIA DE REDISOLUCION.

MARIA E. CARRERA¹, VERONICA RODRIGUEZ¹, RAMON AHUMADA² y PAVEL VALENTA³.

ABSTRACT: María E. Carrera¹, Verónica Rodríguez¹, Ramón Ahumada², and Pavel Valenta³. Trace metals in water column and soft sediment at Concepcion Bay, Chile. Determination by stripping voltammetry.

Concentration of Zn, Cd, Pb, Cu, Ni and Co in samples of water and sediment of the Concepcion Bay were determined by Anodic and Cathodic Stripping Voltammetry. The concentration order found in seawater decreased as follows: Pb > Zn > Cu > Ni > Cd > Co, and mean values for Pb and Co corresponded to 3.25 µg/l and < 0,10 µg/l respectively. This concentration order varies for sediment as follows: Cu > Pb > Ni > Co > Cd, and the extreme mean values were 29,0 mg/kg for Cu and 2,2 mg/Kg for Cd. These results are compared with data presented by other authors for water and marine sediments in neighboring zones to the studied area, and with data from other region in the world. In general, the results of the present study are lower with respect to those obtained previously in this zone, and are close to the estimated natural levels.

Key words: trace metals, sea water, marines sediments, anodic stripping, cathodic stripping.

RESUMEN: María E. Carrera¹, Verónica Rodríguez¹, Ramón Ahumada², y Pavel Valenta³. Metales trazas en la columna de agua y sedimentos blandos en bahía de Concepción, Chile. Determinación mediante voltametría de redisolución.

Se determinaron las concentraciones de Zn, Cd, Pb, Cu, Ni y Co en muestras de agua y sedimentos de la bahía de Concepción por voltametría de redisolución anódica y catódica. Las concentraciones en las muestras de agua se encuentran en el siguiente orden: Pb > Zn > Cu > Ni > Cd > Co. El valor promedio para Pb y Co fue de 3,25 µg/l y < 0,10 µg/l respectivamente. En las muestras de sedimento el orden encontrado fue el siguiente: Cu > Pb > Ni > Co > Cd, y las concentraciones promedio extremas fueron de 29,0 mg/Kg para Cu y 2,2 mg/Kg para Cd. Estos resultados se comparan con datos presentados por otros autores para agua y sedimentos marinos de zonas vecinas al área estudiada y con datos de otras regiones del mundo. En general, los resultados del presente estudio son más bajos con respecto a los obtenidos previamente en esta zona y son similares a los niveles considerados como naturales.

Palabras claves: metales trazas, agua de mar, sedimentos marinos, redisolución anódica, redisolución catódica.

1 Depto. Análisis Instrumental, Facultad de Farmacia, Universidad de Concepción. Casilla 237, Concepción, Chile.

2 Depto. Oceanografía, Universidad Católica de la Ssma. Concepción, Chile.

3 Centro de Investigación, Jülich, Alemania.

INTRODUCCION

Los metales pesados contenidos en el agua de mar, corresponden a la categoría de los oligoelementos y se encuentran en concentraciones menores de 1 mg kg^{-1} de agua de mar. Esta condición natural les ha dado la connotación de metales traza y pasan a formar parte de una matriz muy compleja: el agua de mar. Los metales se presentan como iones metálicos hidratados y su concentración tiende a mantener un balance geoquímico (de largo período), debido a su reactividad y a las condiciones dinámicas del océano (dilución). No obstante, a nivel local, los vertimientos de altas concentraciones de metales pueden aumentar el contenido a niveles transientes en la fracción disuelta. Sin embargo, su reactividad tiende a formar complejos orgánicos, asociaciones moleculares, complejos inorgánicos, especies metálicas fijadas a coloides, o compuestos insolubles, pasando a formar parte de la fracción particulada, que es dispersada y/o incorporados al sedimento a través de procesos de sedimentación (Morel, 1983).

El análisis de metales en el agua de mar es complejo, por el hecho de presentarse a niveles cercanos al límite de detección (requiere de técnicas de preconcentración) y por el contenido de elementos (aniones y cationes) de la matriz, que posee aproximadamente 34.5 g de sales por kilogramo de agua. Estas características determinan que la contaminación de las muestras, sea un elemento sensible en la validez de los resultados, ya sea durante el muestreo, preparación y análisis químico de ellas.

Los métodos electroquímicos

modernos han alcanzado en las últimas décadas un importante avance en la determinación de metales trazas. Las ventajas comparativas para matrices naturales se resumen en: i) alta sensibilidad del método, ii) amplio rango de detección (ASV, entre 10^{-12} a 10^{-9}M), iii) buena resolución para la mayoría de los metales, iv) método no destructivo, v) permite analizar hasta seis metales simultáneamente, vi) menor manipulación de muestras y por tanto, menor probabilidad de errores analíticos sistemáticos y consecuentemente, bajo riesgo de contaminación, vii) puede ser aplicado a distintas matrices ambientales (agua, material particulado, sedimentos y organismos) y además viii) puede ser utilizado en problemas de especiación (Nurnberg, 1982).

El presente trabajo utiliza la voltametría de redisolución anódica (ASV) en la determinación de Zn, Cd, Pb, y Cu, y la voltametría de redisolución catódica (CSV) con preconcentración adsorptiva en la cuantificación de Ni y Co, con el propósito de establecer rangos y concentraciones naturales de dichos metales trazas en un ambiente marino.

MATERIALES Y METODOS

Las muestras fueron obtenidas en botellas Niskin de 5 litros de capacidad, previo aislamiento con resinas orgánicas de sus partes metálicas. Para el muestreo se utilizó un cable protegido con cubierta plástica y botellas de polietileno de alta densidad, previamente lavadas (Mart, 1979), para el almacenamiento de las muestras. Las muestras superficiales fueron tomadas en contra del viento, mediante una pértiga de 5 m de longitud,

siguiendo todas las precauciones para evitar la contaminación producida por la embarcación. El muestreo de la Bahía de Concepción se realizó los días 5, 6, 7 y Δ Tr

de diciembre de 1989. Los sitios de muestreo corresponden a las estaciones 4, 5, 6, 7 y Δ Tr, que se indican en la Fig. 1.

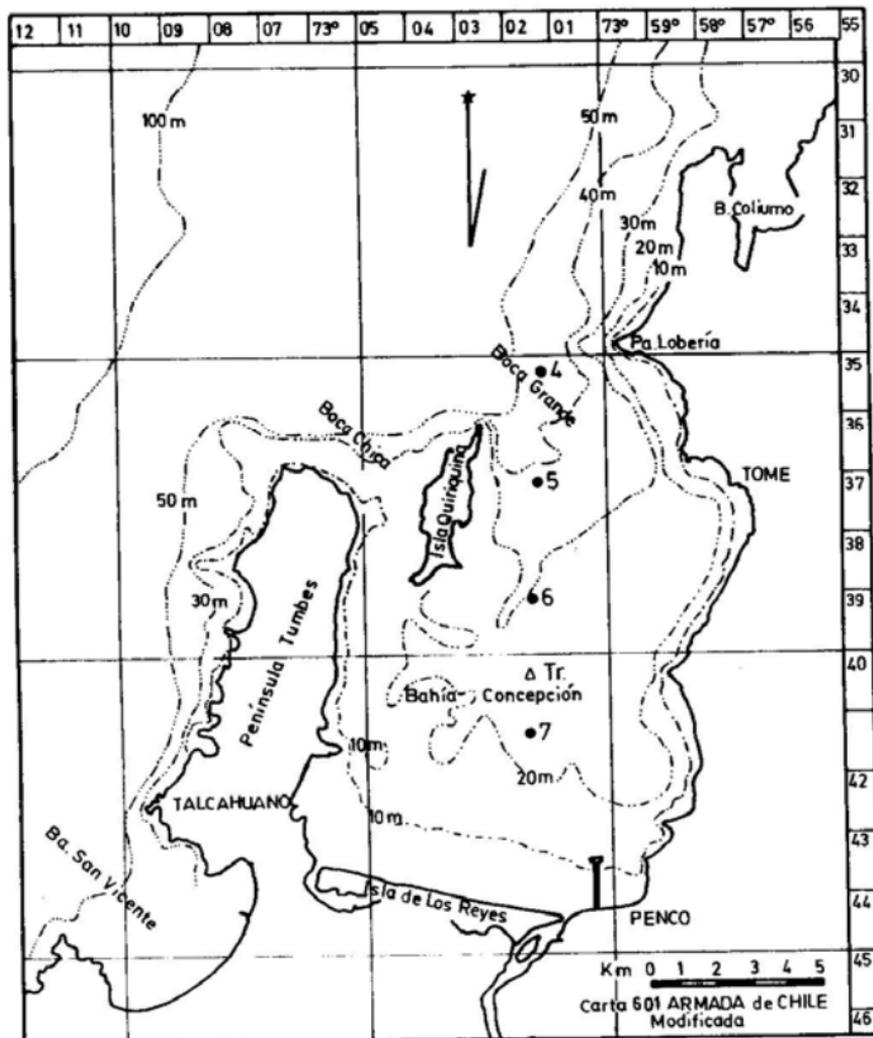


Fig. 1. Carta de la Bahía de Concepción señalando estaciones de muestreo.

Durante los muestreos realizados el 5 y 6 de diciembre se filtró todas las muestras de agua. En cambio las muestras de los días 7 y 21 fueron congeladas sin filtrar y analizadas posteriormente. El objeto de filtrar las muestras obtenidas en las primeras campañas (5 y 6 de diciembre), fue analizar el contenido de metales disueltos y los contenidos en la fracción de material particulado. Sin embargo, la cantidad de particulado retenido en el filtro $0,45 \mu$ fue despreciable y no fue posible realizar el análisis de los metales. En estas condiciones, se procedió en las campañas posteriores (días 7 y 21) a realizar los análisis sin filtrar.

La estación ΔTr corresponde al punto de ubicación de una trampa de sedimentos y es el lugar donde se obtuvo tres muestras de sedimento, con un saqueado de plexiglass. El sedimento obtenido fue analizado cada 5 cm, hasta los 50 cm de profundidad.

Alícuotas de 250 ml de las muestras de la columna de agua fueron filtradas mediante presión de N_2 en filtros de membrana Sartorius de $0,45 \mu$ de acetato de celulosa. Este procedimiento separa la matriz en dos fracciones la fase disuelta y la fase particulada, siendo analizada la primera. Las muestras de agua fueron aciduladas a pH 2 y guardadas a $-45^\circ C$, previo a su análisis fueron irradiadas con luz U.V. en celdas de cuarzo.

La trampa de sedimentos instalada por 192 horas permitió obtener muestras del material en proceso de sedimentación, el que fue guardado para análisis posterior. El material particulado capturado en las trampas fue secado, tamizado, pesado y digerido en bombas Parr

en digestión ácida.

Se analizó dos matrices ambientales: agua y sedimento de fondo. En la fase acuosa se realizó análisis en aguas filtradas y aguas sin filtrar. Para el análisis voltamétrico de las aguas se realizó una calibración con el estándar certificado NIST SRM 1643C y para sedimentos con un estándar certificado SD-N-1/2/TM.

Los metales determinados fueron: Zn, Cd, Pb, Cu, Ni y Co. Los reactivos empleados fueron de calidad suprapur y el análisis voltamétrico se realizó con el Analizador Polarográfico PAR 384 B y electrodo SMDE 303 A. Zn, Cd, Pb y Cu se cuantificaron por voltametría de redisolución anódica según el siguiente procedimiento: a 10 ml de agua, después de irradiada, se agregó 50 μ l de HCl S.P., se electrolizó a un potencial inicial de $-0,900 V$ vs Ag/AgCl, ajustándose los siguientes parámetros voltamétricos: tiempo de purga con nitrógeno 480 seg, tiempo de electrolisis 600 seg, tiempo de equilibrio 30 seg, potencial final $-0,500 V$, velocidad de barrido 200 mV/seg.

La cuantificación de Zn se realizó en la misma solución luego de ajustarla a pH 4, los parámetros usados fueron los citados a excepción del potencial inicial que se fijó a $-1,200 V$ y el potencial final a $-0,900 V$.

La cuantificación de Ni y Co se realizó por preconcentración adsorptiva de sus complejos con dimetilgloxima formados en la solución y reducción de los complejos adsorbidos en el electrodo durante el barrido catódico del potencial. El procedimiento fue el siguiente: después

de la determinación de Zn a la misma muestra se le agregó 100 μ l de un tampón NH_3/HCl pH 9,2 y 10 μ l de dimetilgloxima 0,10 M y se cuantificaron estos metales ajustándose los siguientes parámetros: potencial inicial -0,700 V, tiempo de purga 480 seg, tiempo de electrolisis 120 seg, tiempo de equilibrio 30 seg, potencial final -1,400 V, velocidad de barrido 200 mV/seg.

El monitoreo de los voltamogramas, en todos los casos, se hizo por el modo de onda cuadrada. El método de cuantificación empleado fue el de adición estándar.

Una vez obtenidas las concentraciones de metales, se procedió a realizar algunos análisis estadísticos básicos: Box and Whisker para eliminar información anómala (eliminación de valores $> 3 s$), y estadística descriptiva para obtener los promedios. Para los metales en sedimentos se aplicó además un análisis de regresión múltiple.

RESULTADOS

Los resultados del análisis químico del agua de mar mostraron que las concentraciones en esta matriz son pequeñas y no exceden los 2.5 ppb. La Fig. 2 muestra un voltamograma tipo para la determinación simultánea de Zn, Cd, Pb y Cu en una muestra de agua.

Para la matriz agua se determinó la concentración de metales en agua de mar filtrada y sin filtrar. Estas concentraciones presentan diferencias sólo en Pb y Cu, siendo los valores absolutos, en ambos metales, mayores en el agua sin filtrar.

La Tabla 1, muestra los valores límites encontrados en la columna de agua y compara las concentraciones promedio de las aguas de mar filtradas y sin filtrar, de todas las estaciones y niveles de profundidad de las aguas de la Bahía.

Tabla 1. Rangos de concentración y promedios de metales trazas en muestras filtradas y sin filtrar de la columna de agua para Bahía de Concepción ($n = 18$ y $n = 22$, respectivamente).

METALES	MUESTRAS FILTRADAS		MUESTRAS SIN FILTRAR	
	concentración	concentración	concentración	concentración
	intervalo (ppb)	intervalo (ppb)	intervalo (ppb)	intervalo (ppb)
Zn	0.53 - 4.15	1.67 (1.11)	0.10 - 4.38	2.24 (1.29)
Cd	0.10 - 0.12	0.10 (0.01)	0.10 - 0.01	0.11 (0.02)
Pb	0.34 - 4.01	2.20 (0.94)	1.44 - 9.57	4.35 (2.93)
Cu	0.10 - 1.02	0.32 (0.27)	0.50 - 6.67	3.74 (2.43)
Ni	0.16 - 0.70	0.34 (0.17)	0.22 - 0.68	0.41 (0.16)
Co	<0.10	< 0.10	<0.10	< 0.10

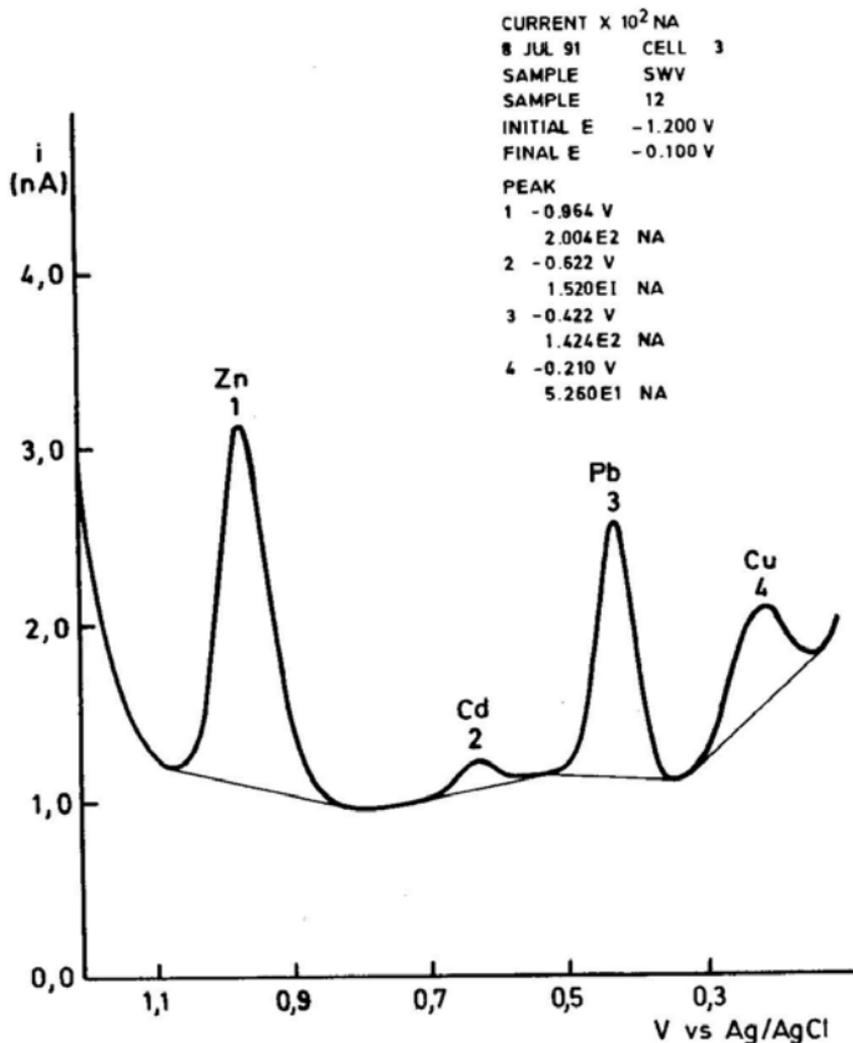


Fig. 2. Voltamograma típico para una determinación simultánea de Zn, Cd, Pb, y Cu en agua de la Bahía de Concepción realizado por Voltametría de Redisolución Anódica. Para cada uno de los elementos se indica el voltaje al cual se produce la oxidación de los metales citados, disueltos en la gota de mercurio y la intensidad de corriente, expresada en nanoampere, correspondiente a la altura del peak.

Se aplicó un Test-t "pareado" para comparar los datos obtenidos de las muestras filtradas y no filtradas. La hipótesis nula (H_0) supone que la información de las muestras filtradas y sin filtrar pertenecen a la misma población. La hipótesis alternativa supone que los estadísticos básicos son significativamente distintos y por tanto serían de poblaciones de datos distintos. Los resultados muestran que en el caso de Cd, Zn y Ni, no existen diferencias significativas, aceptándose H_0 . En cambio, hay diferencias significativas a un 95% para la media de Pb y diferencias significativas al 99% para los valores promedios de Cu filtrado y sin filtrar, lo que indicaría que los iones tienen un comportamiento distinto

frente al material particulado en la columna de agua.

La mayor parte de los sedimentos de Bahía Concepción corresponden a fangos negros, con alto contenido de materia orgánica, anóxicos durante la época estival y con presencia de H_2S (Rudolph *et al.*, 1984; Ahumada *et al.*, 1984; Ahumada *et al.*, 1984). Se muestreó el sector central de la bahía donde predominan los sedimentos finos.

Como una forma de caracterizar las matrices de agua y sedimentos de la bahía se obtuvo promedios de los sedimentos superficiales, los que son presentados en la Tabla 2.

Tabla 2. Rangos y promedios de concentración de metales trazas para la columna de agua y sedimentos, en la Bahía de Concepción.

METALES	COLUMNA DE AGUA		SEDIMENTO DE FONDO			
	Concentración intervalo (ppb)	Concentración Promedio (ppb)	Superficiales intervalo (ppm)	Concentración Promedio (ppm)	Subsuperficiales intervalo (ppm)	Concentración Promedio (ppm)
Zn	0.53 - 4.38	2.00 (0.80)	*	*	*	*
Cd	<0.10 - 0.35	0.11 (0.01)	1.6 - 2.4	2.0	1.7 - 2.7	2.2
Pb	0.34 - 5.96	3.25 (0.90)	21.1 - 31.6	26.4	15.8 - 26.8	20.8
Cu	<0.10 - 6.67	2.00 (1.40)	29.8 - 33.2	31.5	18.4 - 43.0	28.2
Ni	0.22 - 1.73	0.35 (0.10)	8.0	8.0	5.9 - 18.0	11.5
Co	<0.1	<0.1	3.2 - 3.5	3.35	4.5 - 8.7	6.6

* sin información

La desviación estándar se presenta entre paréntesis.

La relación de concentraciones, en agua de mar filtrada para los metales, fueron las siguientes: Pb > Zn > Ni > Cu > Cd > Co. Estas, cambiaron levemente, para agua de mar no filtrada Pb > Cu > Zn > Ni > Cd > Co. Por otra parte, los resultados del análisis de las fracciones

discretas de sedimento fue agrupada en dos estratos: superficial (0-10 cm de profundidad) y subsuperficial (10 - 50 cm de profundidad). El propósito de esta caracterización fue detectar cambios recientes en la concentración de metales. En ambos estratos la relación de concen-

tracciones de metales fue: $Cu > Pb > Ni > Co > Cd$, diferente de la secuencia encontrada en el agua de mar. Sin embargo, se observa diferencias en las concentraciones absolutas de los metales en los estratos. Los cambios más relevantes es el aumento de Pb y Cu y una disminución del Co y Ni en los sedimentos superficiales.

Tabla 3. Coeficientes de regresión para la concentración de metales en sedimentos blandos de la Bahía de Concepción.

METALES	[Cd]	[Pb]	[Cu]	[Ni]	[Co]
[Cd]	1.00	-0.33	-0.67	-0.20	0.11
[Pb]		1.00	0.51	0.10	-0.16
[Cu]			1.00	0.72	0.21
[Ni]				1.00	0.61
[Co]					1.00

El Cd que presenta bajas concentraciones es difícil de correlacionar con otros metales; sin embargo, presenta un alto coeficiente de regresión con Cu: $r = 0,82$. El coeficiente de correlación, $r^2 = 0,67$ puede ser interpretado como que los cambios de concentración que ocurre en uno de los metales puede estar correlacionado al cambio del otro. El valor negativo está asociado a una variación proporcional inversa de un metal en relación a otro en la muestra. El Cu es el ion que presenta mejores correlaciones, en relación a su variabilidad, con los metales analizados: $Pb\ r^2 = 0,71$; $Ni\ r^2 = 0,85$, para estos metales hay una relación proporcional directa. Finalmente el Ni y el Co

Se realizó un análisis de regresión múltiple para las muestras obtenidas del sedimento, con el objeto de tener información acerca del comportamiento, relaciones y variabilidad de los metales. La matriz de regresión de los valores correlacionados se muestra en la Tabla 3.

presenta un coeficiente de regresión de $r^2 = 0,78$, con proporcionalidad directa.

Debido a que se estudia una zona somera, se estimó pertinente calcular la razón entre la concentración promedio encontrada en la columna de agua y la concentración promedio encontrada en el sedimento. El propósito es aproximarse a los procesos mediante los cuales los metales pasan de una matriz a otra y qué metales tienen mayor capacidad para realizar este cambio. Los valores calculados son mostrados en la Tabla 4, como factor de acumulación, concepto diferente del factor de enriquecimiento (Sinclair, 1976).

Tabla 4. Factor de acumulación de metales trazas en los sedimentos blandos de la Bahía de Concepción.

	Zn	Cd	Pb	Cu	Ni	Co
Me_{sed} / Me_A	-	22.0×10^3	6.8×10^3	14.5×10^3	30.3×10^3	58.0×10^3

Los valores obtenidos de la relación Me_{Sed}/Me_A muestran una relación diferente, para cada metal e independiente de la concentración en el agua. La relación de concentraciones para los metales estudiados es $Co > Ni > Cd > Cu > Pb$, con un ordenamiento inverso al que se estableció para el sedimento.

DISCUSION

La concentración de los metales traza encontrados para Bahía de Concepción en la matriz agua filtrada, están en un rango menor a los 4 ppb para los distintos metales analizados. Las mayores concentraciones corresponden al Pb, Cu y Zn. Riley & Chester (1971) entregan como valor natural de Pb en aguas oceánicas de 0.03 ppb, valor muy inferior al encontrado como promedio en Bahía de

Concepción. El Cu y Zn, de acuerdo a Skinner & Turekian (1973), tienen concentraciones promedio natural de 2,0 ppb para aguas oceánicas, valores equivalentes encontrados para ambos metales en la bahía. Una situación parecida ocurre con el Zn, cuyo valor natural establecido por Skinner & Turekian (op. cit.) coincide con el encontrado para la Bahía. Como una forma de disponer de valores de referencia de las concentraciones, éstos fueron comparados con resultados obtenidos anteriormente en la misma zona y en localidades diferentes, estableciendo un valor de referencia por cuanto, la información publicada de metales en agua de mar es escasa. Las concentraciones están dentro de los niveles bajos encontrados por otros investigadores, para diferentes localidades, con excepción del plomo Tabla 5.

Tabla 5. Concentraciones de metales traza en agua de mar para diferentes estudios y localidades, como una forma de comparar los valores encontrados en Bahía Concepción ($\mu\text{g/l}$).

LOCALIDAD	Zn	Cd	Pb	Cu	Ni	Co	REFERENCIAS
B. Concepción	2.00	0.10	3.25	2.00	0.35	0.10	(1)
B. Concepción	45.88	0.59	14.95	5.97	0.88	—	(2)
Valparaíso	8.6 - 55.6	0.18 - 0.24	3.4 - 5.7	7.99 - 20.6	—	—	(3)
N. South Wales	1.8 - 8.3	0.03 - 0.54	0.1 - 2.7	0.03 - 4.5	2.0 - 9.4	—	(4)
California	1.3 - 6.78	0.13 - 0.53	—	1.53 - 4.19	—	—	(5)
B. Liverpool	—	—	—	5.72 - 6.90	0.45 - 1.29	—	(6)

(1) Este estudio.

(2) Balabanoff *et al.*, 1980

(3) Gutiérrez, 1989.

(4) Forest *et al.*, 1978a

(5) Kuwabara *et al.*, 1989.

(6) Nimmo *et al.*, 1989

Los antecedentes recopilados permiten concluir que las concentraciones encontradas en las aguas de Bahía Concepción son más bajas comparadas con las obtenidas por otros autores en la misma área (Balabanoff *et al.*, 1980). Esto puede deberse al hecho de que los méto-

dos voltamétricos, como ha sido demostrado en numerosas ocasiones, presentan la ventaja de disminuir la contaminación a los niveles más bajos, ya que las muestras no requieren ningún pretratamiento previo al análisis mismo. También puede contribuir a la obtención de estos niveles

bajos, la toma de la muestra y la preparación del material a usar. Estas operaciones, en el presente trabajo, fueron dirigidas personalmente por el Dr. Pavel Valenta.

En general, las concentraciones que se informan se encuentran dentro de las establecidas como naturales, con excepción del Pb que presenta valores altos, aunque éstos a escalas pequeñas dependen de las características geoquímicas del área y a fuentes antrópicas del entorno.

La comparación entre la información obtenida del agua filtrada y sin filtrar, muestra una mayor concentración de metales para todas las muestras sin filtrar. El Pb es el catión que se encuentra en mayor concentración. El nivel elevado de Pb puede ser causado por la contaminación del agua por los gases de escape de los motores Diesel. El Zn es el segundo ion en concentración en las aguas filtradas; sin embargo, es desplazado por el Cu, que es el segundo en contenido en las aguas sin filtrar. Esto estaría de acuerdo con la alta afinidad que el Cu tiene por el material particulado, que se puede reflejar en que este catión, es el único elemento que mostró una diferencia significativa de los promedios, al 99,5% entre los conjuntos de datos filtrados. Esta capacidad del Cu, determinan el desplazamiento del Zn en la formación de complejos organo-metálicos, situación que ha sido estudiada e informada por otros autores (Mantoura, 1983).

Análogamente, el valor negativo del coeficiente de regresión múltiple entre los iones Cd y Cu (ver Tabla 3) indica que en la mayoría de los complejos el catión Cd está desplazado por el catión Cu.

Esto está de acuerdo con la constante de formación de estos iones con los agentes complejantes de la materia orgánica disuelta que es mucho más grande para Cu que para Cd.

La comparación del contenido de metales en aguas de la Bahía, con otras localidades muestra que Cd, Ni y Zn tiene concentraciones bajas, el Cu se presenta con concentraciones medias bajas y el Pb con concentraciones medias (ver Tabla 5).

La concentración natural de metales en la matriz de sedimento se expresan en ppm y sus niveles máximos promedios, no exceden los 30 ppm. La concentración de los metales traza estudiados en los sedimentos, es notablemente menor, casi un 50%, de los niveles de concentración informados por Salamanca *et al.*, 1988, para la Bahía de Concepción. Por otra parte, al comparar el contenido de metales en sedimentos encontrados en la Bahía de Concepción con otras localidades (Tabla 6), se observa que el Ni, Cd y Co presentan valores bajos, el Pb presenta valores medios y el Cu presenta valores medios altos.

De acuerdo a la tabla 6 se observan diferencias entre lo informado por Salamanca *et al.*, (1988) y los valores del presente estudio. Específicamente, se detecta una disminución de los valores de concentración para Cd, Pb y Cu en los sedimentos de la Bahía de Concepción.

El factor de acumulación sería el resultado de un conjunto de procesos físico-químicos, mediante los cuales los iones disueltos pasan de la matriz agua a la matriz sedimentos (adaptación del con-

Tabla 6. Concentraciones de metales traza en sedimento informadas en diferentes estudios y localidades. (mg/Kg)

LOCALIDAD	Zn	Cd	Pb	Cu	Ni	Co	REFERENCIAS
B. Concepción	—	2.20	22.20	29.00	10.60	5.80	(1)
B. Concepción	91.80	6.27	40.10	41.0	—	—	(2)
B. San Vicente	77.60	3.06	17.40	27.7	45.6	—	(2)
B. San Vicente	81.08	2.37	11.98	29.43	67.24	—	(3)
Golfo Arauco	53.90	2.24	14.70	23.6	17.50	—	(2)
N. South Wales	40.00	1.60	21.00	6.00	14.00	8.00	(4)
Costa Bélgica	59.00	—	21.00	8.70	11.00	—	(5)

(1) Este estudio (Voltimetría de redisolución anódica)

(2) Salamanca *et al.*, 1988 (Espectrofotómetro de absorción atómica, Llama)

(3) Ahumada 1992 (Espectrofotómetro de absorción atómica Llama y bola de impacto)

(4) Forest *et al.*, 1978b (Australia).

(5) Araujo *et al.*, 1988 (Difracción de Rayos X).

cepto de fugacidad, Mackay & Paterson, 1982). Algunos autores determinan la capacidad de complejamiento de cada metal de acuerdo a dos criterios: químico (i.e., precipitación, adsorción coloidal, complejamiento) y operacional (i.e., solubilidad, estabilidad de las reacciones, degradabilidad, etc) (Mantoura, 1983). La Bahía de Concepción se caracteriza por una alta producción orgánica de sus aguas (Ahumada, 1991), además de descargas de materia orgánica de la industria pesquera, lo que favorece la formación de complejos organo metálicos. El material particulado puede sedimentar en la Bahía, e incrementar sus sedimentos orgánicos.

La mayor parte de los sedimentos corresponden a fangos reductores anóxicos ($E_h \approx 180$, Ahumada *et al.*, 1984), de color negro, ricos en materia orgánica y con presencia del sistema sulfídrico ($H_2S \rightarrow HS^- \rightarrow S^{2-}$) (Gallardo *et al.*, 1972; Rudolph *et al.*, 1984).

De acuerdo a estas condiciones, el contenido de metales en los sedimentos se vería favorecido por:

a. fijación de metales al sedimento como precipitados insolubles de alta estabilidad (Sulfuros).

b. sedimentación de Material Orgánico Particulado, conteniendo metales.

c. fijación de metales al sedimento vía formación de complejos organo-metalico (i.e., quelación, adsorción, etc.).

d. adsorción coloidal de metales en el agua de río por erosión continental, puede ocurrir en los periodos de alta pluviosidad, donde las aguas de escorrentamiento producen una alta dilución de las aguas costeras.

A pesar que estos mecanismos pueden ser muy eficientes en la concentración de metales en los sedimentos, los niveles de concentración no son altos, lo

que implica que no debe existir un aporte antrópico importante de metales. O bien, existen mecanismos importantes de disociación y éstos pueden ser los cambios

estacionales que produce cambios significativos en el pH y potencial redox de las aguas supra adyacente a los sedimentos.

AGRADECIMIENTOS

Se agradece la valiosa colaboración prestada por el investigador Dr. Pavel Valenta, del Instituto de Físico Química del Centro de Investigación, Jülich, Alemania. A las autoridades de la Universidad de Concepción por el amplio apoyo prestado a esta investigación y a la Universidad Católica de la Santísima Concepción.

LITERATURA CITADA

- Ahumada, R. 1991. Balance asimétrico de carbón orgánico particulado (COP), en la Bahía de Concepción, Chile. *Revista de Biología Marina, Valparaíso*, 26(2):233-251.
- Ahumada, R. 1992. Patrones de distribución espacial de metales traza (Cr, Ni, Zn, Cu, Cd y Pb) en sedimentos superficiales de Bahía San Vicente, Chile. Sometido a Comité Editor de la *Revista de Biología Marina, Valparaíso*, 27.
- Ahumada, R.; Rudolph, A. & V. Martínez. 1983. Circulation and fertility of waters in Concepción Bay. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 16: 95 - 105.
- Araujo, M.F.; Bernard, P.C. & R.E. Van Grieken. 1988. Heavy metal contamination in sediments from the Belgian Coast and Scheldt Estuary. *Marine Pollution Bulletin* 19(6):269-273.
- Balabanoff, L.; Gamé, I.; Hernández, R.; Navarrete, G. & R. Valdebenito. 1980. Determinación de BOD, COD, NO₃⁻, NH₄⁺, PO₄³⁻, Cl⁻, S²⁻, SiO₂, Fe, NO₂⁻, Mn, Cd, Zn, Pb, Cr, As, Sb, Bi, en agua, sedimento y material biológico. Subproyecto N°2 del Proyecto "Evaluación del grado de contaminación del litoral de la VIII región". Convenio Serplac VIII región - Universidad de Concepción. Tercer informe de avance, pág. 35.
- De Forest, A.; Pettis, R.W. & G. Fabris. 1978a. Analytical acceptability of trace metal levels found in Oceanic waters around Australia. *Australian Journal of Marine and Freshwater Research* 29: 193-204.
- De Forest, A.; Murphy, S.P. & R. W. Pettis. 1978b. Heavy metal in sediment from the Central New South Wales Coastal Region. *Australian Journal of Marine and Freshwater Research* 29: 777-785.
- Gutiérrez, F. 1989. Diagnóstico de la contaminación marina en el Pacífico Sudeste por metales pesados, pesticidas y eutroficación, Informe CPPS, PNUMA, COI.
- Kuwabara, J.S.; Chang, C.C.; Cloern, J.E.; Fries, T.L.; Davis, J.A. & S.N. Luoma. 1989. Trace metal associations in the water column of south San Francisco Bay, California. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 28(3):307-325.
- Mackay, D. & S. Paterson. 1982. Fugacity revisited. The fugacity approach to environmental transport. *Environmental Science of Technology* 16(12):645A-660A.

- Mantoura, C.F. 1981. Organo-metallic interactions in natural water. In: Duursma, E.K. & R. Dawson (eds), *Marine Organic Chemistry: 179-224*. Elsevier Oceanography Series.
- Mart, L. 1979. Prevention of contamination and other accuracy risk in voltammetric trace metal analysis of natural waters. *Fresenius Z. Analytische Chemie* **296**:350-357.
- Morel, F.M.M. 1983. *Principles of Aquatic Chemistry*. A Wiley Interscience Publication. John Wiley and Sons, Inc. U.S.A.
- Nimmo, M.; Van Den Berg, C.M.G. & J. Brown. 1989. The chemical speciation of dissolved nickel, copper, vanadium and iron Liverpool Bay, Irish Sea. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* **29**(1):57-74.
- Nürnberg, H. W. 1982. Voltammetric trace analysis in ecological chemistry of toxic metals. *Pure & Applied Chemistry* **54**(4):853-878.
- Riley, J.P. & R. Chester. 1971. *Introduction to Marine Chemistry*. Academic Press, Inc. London.
- Salamanca, M.A.; Chuecas, L. & F. Carrasco. 1988. Heavy metal content and distribution in surface sediments from three areas of the Chilean coast. *Gayana (Miscelánea)* **9**(1-4):1-16.
- Sinclair, A. 1976. Applications of probability graphs in mineral explorations. *The Association of Exploration Geochemists. Special Volume 4*. Richman Printer Ltda. 95p.
- Skinner B.J. & K.K. Turekian. 1973. *Man and the ocean*. Prentice Hall, Inc. Englewood Cliffs. N.J.
- Valenta, P.; Duursma, E.K.; Mercks, A.G.A.; Rutzel, H. & H.W. Nürnberg 1986. Distribution of Cd, Pb and Cu between the dissolved and particulate phase in the Eastern Scheldt and Western Scheldt estuary. *The Science of the Total Environment* **53**: 41-76.