



Universidad de Concepción

Dirección de Postgrado

Facultad de Ciencias Naturales y Oceanográficas

Programa de Magister en Ciencias Mención Oceanografía

**Disponibilidad ambiental de metales en sedimentos marinos del Golfo de  
Arauco, Chile (36°45'S - 37°10'S)**

Tesis para optar al grado de Magister en Ciencias con Mención en  
Oceanografía

Luis Nicolás Bermedo Cárdenas

Profesor Guía:

Dr. Marco Salamanca Orrego

mayo 2025

CONCEPCIÓN-CHILE

©Luis Bermedo Cárdenas

Se autoriza la reproducción total o parcial, con fines académicos, por cualquier medio o procedimiento, incluyendo la cita bibliográfica del documento.

**Universidad de Concepción  
Dirección de Postgrado**

La Tesis de Magister en Ciencias con mención en Oceanografía titulada: "Disponibilidad ambiental de metales en sedimentos marinos del Golfo de Arauco, Chile (36°45's - 37°10's)", del Sr. Luis Nicolas Bermedo Cardenas y realizada bajo la Facultad de Ciencias Naturales y Oceanográficas, Universidad de Concepción, ha sido aprobada por la siguiente Comisión de Evaluación:

Dr. Marco Salamanca  
Profesora Guía  
Departamento de Oceanografía  
Facultad de Ciencias Naturales y Oceanográficas  
Universidad de Concepción \_\_\_\_\_

Dr. Alexey Novoselov  
Miembro Comité de Tesis  
Dirección Instituto Gea  
Instituto de Geología Económica Aplicada  
Universidad de Concepción \_\_\_\_\_

Dr. Eduardo Hernández  
Miembro Comité de Tesis  
Departamento de Oceanografía  
Facultad de Ciencias Naturales y Oceanográficas  
Universidad de Concepción \_\_\_\_\_

Dra. Práxedes Muñoz  
Evaluadora Externa  
Departamento de Biología Marina  
Facultad de Ciencias del Mar  
Universidad Católica del Norte \_\_\_\_\_

Dr. Diego Narvaez  
Director del Programa de Magister  
Departamento de Oceanografía  
Facultad de Ciencias Naturales y Oceanográficas  
Universidad de Concepción \_\_\_\_\_

## Curriculum Vitae

*Luis Nicolás Bermedo Cárdenas*  
*Nacido el 25 Julio 1988, en Chillán, Chile.*

2015: Licenciatura en Biología Marina, Universidad de Concepción, Chile.

2016: Biólogo Marino, Universidad de Concepción, Chile.

2022: M.Sc.(c) Mención Oceanografía, Universidad de Concepción, Chile.

### PUBLICACIONES.

**Bermedo Luis**, Salamanca Marco, Chandía Cristian. Geochemical Fractionation and Environmental Availability of Trace Metals in Sediment Cores from the Gulf of Arauco: A Sequential Extraction Approach. Sometido a *Marine Pollution Bulletin*.

Chandía Cristian, Salamanca Marco, Hernández Aldo, **Bermedo Luis**, Hernández-Miranda Eduardo, & Inostroza-Michael Oscar. (2024). Spatial and seasonal variation of metals and organic compounds in the coastal sediments of the Gulf of Arauco. *Gayana*, 88 (2), 195–214. <https://gayana.cl/index.php/gn/article/view/339>

Vergara, O. A., Contreras-Rojas, J., Muñoz, R., **Bermedo, L.**, Sobarzo, M., Saldías, G. S., Chandía, C., Hernández, A., Salamanca, M., & Hernández-Miranda, E. (2024). Seasonal hydrographic changes along the Gulf of Arauco (37° S) coast. In *Gayana* (Vol. 88, Issue 2).

Salamanca, M., **Bermedo, L.**, Chandía, C., Hernández, A., & Hernández-Miranda, E. (2024). Physical-chemical conditions in coastal waters of the Gulf of Arauco. *Gayana*, 88 (2), 172–194. <https://gayana.cl/index.php/gn/article/view/354/182>

Salamanca, M., Chandía, C., & **Bermedo, L.** (2021). Metodologías de muestreo y análisis de metales traza en agua y organismos marinos. In J. C. Castilla & A. Camaño (Eds.), *Programas de monitoreo del medio marino costero: Diseños experimentales, muestreos, métodos de análisis y estadística asociada*. ISBN 9789561427914

## **AREAS DE INVESTIGACIÓN.**

Principal: Oceanografía Química.

Secundaria: Contaminación marina, Geoquímica ambiental.

## **EXPERIENCIA LABORAL.**

2017-2025 Investigador Laboratorio de Oceanografía Química de la Universidad de Concepción. Estudios de la calidad ambiental y caracterización fisicoquímica de la columna de agua, sedimentos y organismos marinos.

2016-2017 Investigador en Terreno de Laboratorio de Oceanografía Química de la Universidad de Concepción.

## **EXPERIENCIA ACADEMICA E INVESTIGACIÓN.**

XLIII CONGRESO DE CIENCIAS DEL MAR “Navegando por la gestión sostenible de los recursos marinos” (2024). Sociedad Chilena de Ciencias del Mar y el Instituto de Investigación Pesquera, Centro de Eventos y Convenciones Sur Activo, Hualpén Chile. “Disponibilidad ambiental de metales Al, Cd, Cu, Fe, Pb, Ni y Zn en testigos sedimentarios del Golfo de Arauco, Chile”. **L. Bermedo**, C. Chandía, M. Hidalgo y M. Salamanca.

XLII CONGRESO DE CIENCIAS DEL MAR “Desafíos en la Investigación y comunicación de las Ciencias Marinas” (2023). Universidad de Los Lagos, Campus Puerto Montt, Chile. “Evolución temporal de parámetros fisicoquímicos en el Golfo de Arauco durante el verano austral 2022-2023”. **L. Bermedo**, R. Muñoz, M. Hidalgo y M. Salamanca.

CONGRESO DE OCEANOGRAFIA FISICA, METEOROLOGIA Y CLIMA DEL PACIFICO SUR ORIENTAL (Puerto Montt) (2022). GT Dinámica Océano-Atmosfera (DOCA) Comité Oceanográfico Nacional (CONA) y el Centro i-mar de la Universidad de Los Lagos “Variabilidad oceanográfica estacional de la columna de agua en la zona costera de Chile Central, frente a desembocadura del río Itata, Chile”. **L. Bermedo**, C. Chandía, M. Hidalgo y M. Salamanca.

CONGRESO LATINOAMERICANO DE CIENCIAS DEL MAR (COLACMAR) (Panamá) (2022) Estación Científica Coiba-AIPP “Observaciones de la variabilidad oceanográfica estacional de la columna de agua en la zona costera de Chile Central, frente a desembocadura del río Itata, Chile”. **L. Bermedo**, C. Chandía, M. Hidalgo y M. Salamanca.

CONGRESO LATINOAMERICANO DE CIENCIAS DEL MAR (COLACMAR) (Mar del Plata) (2019) Asociación Latinoamericana de Investigadores en Ciencias del Mar-ALICMAR. "Contenido de mercurio en los sedimentos marinos superficiales de una Bahía industrializada del pacífico sur oriental, bahía Coronel Chile". C. Chandía, **L. Bermedo** y M. Salamanca.

XXXVIII CONGRESO CIENCIAS DEL MAR (2018). Instituto de Ciencias Marinas y Limnologías Universidad Austral. "Evaluación temporal de metales pesados en sedimentos de los sistemas costeros laguna Quiñenco y bahía Coronel, Coronel, Chile". **L. Bermedo**, M. Hidalgo M. Salamanca.

Colaborador con el curso, "Impacto antropogénico en el océano Contaminación y evaluación de impacto ambiental" (2018) Facultad de Ciencias Naturales y Oceanográficas de la Universidad de Concepción. Apoya actividades docentes de pregrado al Dr. Marco Salamanca, donde ha dictado charlas de hidrocarburos derivados del petróleo y radio actividad. Orientación a alumnos en actividades de seminario.

XXXVI CONGRESO CIENCIAS DEL MAR (2016). Sociedad Chilena de Ciencias del Mar y la Facultad de Ciencias Naturales y Oceanográficas de la Universidad de Concepción. "Determinación de metales traza en sedimentos del sistema costero Laguna Quiñenco, Coronel, Chile". **L. Bermedo** y M. Salamanca.

Colaborador con el curso, "Cultivo de Macro Algas" (2015) Facultad de Ciencias Naturales y Oceanográficas de la Universidad de Concepción Colabora como alumno ayudante en la asignatura cultivo de Macro algas a cargo del Dr. Camilo Werlinger en la Universidad de Concepción para la carrera de Ingeniería en Biotecnología Marina y Acuicultura. Donde tiene como principales actividades a cargo las sesiones de laboratorio "Diversidad de macroalgas, reproducción, ciclos de vida, extracción de agar y carragenina" y actividades de terreno.

Colaborador con el curso, "Sistemas Bentónicos y Demersales" (2014-2015). Facultad de Ciencias Naturales y Oceanográficas de la Universidad de Concepción, como alumno ayudante durante los años 2014 y 2015 en la asignatura Sistemas Bentónicos y Demersales a cargo del Dr. Víctor Ariel Gallardo y Dr. Camilo Werlinger en la Universidad de Concepción para la carrera de Biología Marina. Donde tiene como principales actividades a cargo las sesiones de laboratorio "Diversidad de la Fauna Bentónica y demersal" y actividades de terreno.

XXXIV CONGRESO CIENCIAS DEL MAR (2014). Universidad de Los Lagos. "Determinación del perímetro del arrecife artificial en el área de manejo de Pisagua (19°35' s), región de Tarapacá y disposición de las especies con relación a la geometría de los módulos." **L. Bermedo** y V. Gallardo.

## **PARTICIPACIÓN EN PROYECTOS.**

Red de Monitoreo Ambiental ecosistemas marinos del Golfo de Arauco Res Ex. N°0366/2021 del Ministerio de Medio Ambiente (2021-2022). Laboratorio de Oceanografía Química de la Universidad de Concepción. Variables fisicoquímicas y biológicas de los ecosistemas marinos y costeros del Golfo de Arauco, que den cuenta del estado trófico y de salud de los ecosistemas estudiados”.

Evaluación temporal y espacial del contenido de metales pesados en sedimentos de la Bahía de Quintero-Puchuncaví Res Ex N°845/2020 del Ministerio de Medio Ambiente (2020-2021). Laboratorio de Oceanografía Química de la Universidad de Concepción. “Determinar la distribución vertical de metales y metaloides en los sedimentos de la Bahía de Quintero-Puchuncaví: Arsénico, Cadmio, Cobre, Cromo, Plomo, Mercurio y Níquel”.

Evaluación temporal del contenido de Cu en testigos de sedimentos de Puerto Punta chungo, Bahía de Conchalí, IV Región, Chile. (2018). Laboratorio de Oceanografía Química de la Universidad de Concepción. Conocer la distribución vertical de Cu de origen no local en los testigos recolectados. Conocer los cambios temporales producidos en la distribución vertical de Cu y estimar la tasa de sedimentación local de los sedimentos.

## **ACTIVIDADES DE PERFECCIONAMIENTO.**

PRIMER v7 PERMANOVA (2018). Departamento de Oceanografía de la Universidad de Concepción. “Curso Latinoamericano en Análisis de Datos Multivariados para Biología, Ecología y Ciencias Ambientales usando PRIMER v7 PERMANOVA add on”

Nch-Iso 17025:2017 (2018). Laboratorio de Oceanografía Química de la Universidad de Concepción. “Análisis de la Nueva Norma NCH-ISO 17025”

FSPCA Preventive Controls for Animal Food (2017). Laboratorio de Oceanografía Química de la Universidad de Concepción. Curso desarrollado por la FSPCA (Food Safety Preventive Controls Alliance), reconocido por la FDA para cumplir con los requisitos de un individuo calificado en Controles Preventivos, Buenas Prácticas de Fabricación, Análisis de Peligros y Controles Preventivos basados en Riesgos para la Alimentación Animal.

## **BECAS Y RECONOCIMIENTOS.**

Primer lugar presentación de poster área temática Oceanografía de estuarios y zonas costeras (2022). Congreso de Oceanografía física, meteorología y clima del pacífico sur oriental Variabilidad oceanográfica estacional de la columna de agua en la zona costera de Chile Central, frente a desembocadura del río Itata, Chile.

Becario CONICYT Magíster Nacional (2019). Comisión Nacional de Investigación Científica y Tecnológica, Chile. Destinada a cursar el programa de Magíster en Ciencias con mención en Oceanografía, de la Facultad de Ciencias Naturales y Oceanográficas, perteneciente a la Universidad de Concepción, Región Del Biobío. Grant number: 22190271

Becario UDEC para Estudios de Postgrado (Magíster) (2019). Sindicato N°3, de la Universidad de Concepción. Destinada a cursar el programa de Magíster en Ciencias con mención en Oceanografía, de la Facultad de Ciencias Naturales y Oceanográficas, perteneciente a la Universidad de Concepción.

## Índice General

1.	<i>Introducción.</i>	19
1.1.	Generalidades.	19
1.2.	Disponibilidad ambiental de metales.	22
1.3.	Estudios de metales en Chile.	26
2.	<i>Hipótesis de Trabajo y Objetivos.</i>	31
2.1.	Hipótesis.	31
2.2.	Objetivo general.	31
2.3.	Objetivos específicos.	32
3.	<b>MATERIALES Y MÉTODOS.</b>	33
3.1.	Área de estudio.	33
3.2.	Obtención, tratamiento y medición de las muestras de sedimento.	36
3.3.	Determinación de tamaño de grano, carbono orgánico total, y carbonatos.	37
3.4.	Extracción total de metales en testigos sedimentarios.	39
3.5.	Fraccionamiento de metales en testigos sedimentarios.	41
3.6.	Evaluación de la Disponibilidad Ambiental de Metales en Sedimentos.	44
3.7.	Control y aseguramiento de calidad (CC/AC).	46
3.8.	Geocronología de testigos sedimentarios mediante <sup>210</sup> Pb y modelamiento Bayesiano Age-Depth con rplum.	47
3.9.	Determinación de niveles basales locales y factores de enriquecimiento.	50
3.10.	Análisis estadísticos.	53
3.11.	Análisis hidrográfico y atmosférico: series de tiempo y climatologías en el Golfo de Arauco.	54
4.	<i>Resultados.</i>	60
4.1.	Niveles basales locales (Background).	60
4.2.	Geocronología.	64
4.3.	Características físico químicas de los testigos sedimentarios.	66
4.4.	Distribución de fracciones de metales en sedimentos.	68
5.	<i>Discusión.</i>	74
5.1.	Características geoquímicas y deposicionales de los testigos sedimentarios.	74
5.2.	Disponibilidad ambiental, movilidad y tendencias en la acumulación de metales.	76
5.3.	Evaluación ambiental mediante el uso de Factores de enriquecimiento de metales en los sedimentos del Golfo de Arauco.	87
5.4.	Definiendo un nivel de referencia local para el golfo de Arauco.	94
5.5.	Implicancias Ambientales.	97
5.6.	Cadmio y su relación con la biota.	102
6.	<i>Conclusiones.</i>	106
7.	<i>Referencias.</i>	109
8.	<i>Apéndice.</i>	124

## ÍNDICE DE FIGURAS.

FIG. 1.-SITIOS DE MUESTREO EN EL ÁREA DE ESTUDIO. TESTIGOS DE SEDIMENTO OBTENIDOS MEDIANTE GRAVITY CORER (PUNTOS ROJOS), SERIE TEMPORAL SNIFA.SMA.GOB.CL (PUNTO AZUL) Y SERIES DE TIEMPO HORARIO DE VIENTO (COMPONENTES V10M Y U10M), PRECIPITACIÓN TOTAL (TP), TEMPERATURA SUPERFICIAL DEL MAR (SST) REANÁLISIS ATMOSFÉRICO ERA5 (PUNTO MAGENTA).	40
FIG. 2.- PROCEDIMIENTO ESQUEMÁTICO DE EXTRACCIONES SELECTIVAS PARA FRACCIONAMIENTO EN FASE SÓLIDA DE SEDIMENTOS (EL-AZIM & EL-MOSELHY, 2005).	43
FIG. 3.-BACKGROUND GEOQUÍMICO Y ANOMALÍAS VS CONCENTRACIÓN DEL ELEMENTO. (GAŁUSZKA ET AL., 2014).	51
FIG. 4.- SERIE TEMPORAL PARA TEMPERATURA SUPERFICIAL DEL MAR Y PRECIPITACIÓN TOTAL (A), TEMPERATURA COLUMNA DE AGUA (B), OXÍGENO DISUELTO (C), SALINIDAD (D). LOS DATOS DE TEMPERATURA SUPERFICIAL DEL MAR Y PRECIPITACIÓN CORRESPONDES A DATOS SATELITALES HORARIOS DEL MODELO ERA5. LOS DATOS DE TEMPERATURA OXÍGENO DISUELTO Y SALINIDAD SON DE 32 CAMPAÑAS DE MEDICIONES INSITU DENTRO DEL GOLFO DE ARAUCO.	59
FIG. 5.- CÁLCULO DEL BACKGROUND LOCAL PARA METALES EN TESTIGOS SEDIMENTARIOS CGA29 (A), CGA7 (B) Y CGA16 (C), UTILIZANDO ALUMINIO (AL) COMO ELEMENTO CONSERVADOR. SE MUESTRAN LAS RELACIONES ENTRE AL (%) Y LA CONCENTRACIÓN DE CADA METAL ( $\mu\text{G G}^{-1}$ ). LA LÍNEA ROJA DISCONTINUA REPRESENTA LA MEDIA DEL BACKGROUND LOCAL, MIENTRAS QUE LAS LÍNEAS VERDES DISCONTINUAS INDICAN $\pm 2\sigma$ . LAS CRUCES ROJAS CORRESPONDEN A VALORES CONSIDERADOS OUTLIERS, EXCLUIDOS EN EL CÁLCULO DEL BACKGROUND.	63
FIG. 6.- DISTRIBUCIÓN GLOBAL DE LAS FRACCIONES DE METALES EN LOS TESTIGOS SEDIMENTARIOS. IZQUIERDA: BOXPLOT DE LAS FRACCIONES EN PORCENTAJE. DERECHA: BOXPLOT DE LAS FRACCIONES EN CONCENTRACIÓN. LAS FRACCIONES SE REPRESENTAN SEGÚN SU DISPONIBILIDAD: F1+F2 (ANARANJADO), F3+F4 (VERDE) Y RESIDUAL (AZUL) PARA CADA METAL ANALIZADO.	83
FIG. 7.- GRÁFICO BIPLLOT DEL PCA PARA METALES EN DIFERENTES FORMAS QUÍMICAS: A) FRACCIONES DISPONIBLES (F1+F2), B) FRACCIONES MÓVILES (F1+F2), C) FRACCIÓN RESIDUAL (F5) Y D) CONTENIDO TOTAL. LOS PUNTOS ROJOS REPRESENTAN CGA29 (DEPÓSITOS TERRÍGENOS), LOS AMARILLOS CGA7 (ZONA ANTRÓPICA) Y LOS AZULES CGA16 (ZONA DE PRODUCCIÓN PRIMARIA).	84
FIG. 8.- FACTOR DE ENRIQUECIMIENTO (FE) DE METALES EN LOS TESTIGOS SEDIMENTARIOS RESPECTO AL FONDO GEOQUÍMICO LOCA PREINDUSTRIAL EN GA. FE HA SIDO NORMALIZADO CON ALUMINIO (AL) COMO ELEMENTO CONSERVADOR. EN AZUL SE DESTACA EL ÁREA DONDE LOS METALES PRESENTAN UN EMPOBRECIMIENTO, MIENTRAS QUE EN ROJO SE DESTACA EL ÁREA DONDE HUBO ENRIQUECIMIENTO.	91
FIG. 9.- FACTOR DE ENRIQUECIMIENTO (FE) DE METALES EN LOS TESTIGOS SEDIMENTARIOS RESPECTO AL PROMEDIO GLOBAL DE LUTITAS. FE HA SIDO NORMALIZADO CON ALUMINIO (AL) COMO ELEMENTO CONSERVADOR. EN AZUL SE DESTACA EL ÁREA DONDE LOS METALES PRESENTAN UN EMPOBRECIMIENTO, MIENTRAS QUE EN ROJO SE DESTACA EL ÁREA DONDE HUBO ENRIQUECIMIENTO.	92

FIG. 10.- FACTOR DE ENRIQUECIMIENTO (FE) DE METALES EN LOS TESTIGOS SEDIMENTARIOS RESPECTO AL UCC. FE HA SIDO NORMALIZADO CON ALUMINIO (AL) COMO ELEMENTO CONSERVADOR. EN AZUL SE DESTACA EL ÁREA DONDE LOS METALES PRESENTAN UN EMPOBRECIMIENTO, MIENTRAS QUE EN ROJO SE DESTACA EL ÁREA DONDE HUBO ENRIQUECIMIENTO.....93

FIG. 11.- FACTORES DE ENRIQUECIMIENTO (EF) DE METALES NORMALIZADOS AL ALUMINIO EN TESTIGOS SEDIMENTARIOS. CGA29 (ROJO), CGA7 (VERDE) Y CGA16 (AZUL). SE CONSIDERO CGA 29 COMO FONDO GEOQUÍMICO REPRESENTATIVO DE LA FRACCIÓN LITOGÉNICA. **¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.**

## ÍNDICE DE TABLAS.

TABLA 1.- SITIOS DE MUESTREO Y CARACTERÍSTICAS GENERALES DE LAS CONDICIONES DE FONDO EN EL ÁREA MUESTREADA DURANTE 10, 11 Y 13 ENERO 2022. ....	37
TABLA 2.- PROCEDIMIENTO DE EXTRACCIÓN SECUENCIAL PARA FRACCIONAMIENTO DE METALES SEQUENTIAL EXTRACTION PROCEDURE FOR METAL FRACTIONATION. ....	41
TABLA 3- MATERIALES DE REFERENCIA PARA PROCEDIMIENTOS DE CONTROL DE CALIDAD EN ANÁLISIS DE METALES EN GA Y PORCENTAJES DE RECUPERACIÓN RESPECTO DE LA FRACCIÓN TOTAL. LIMITE ACEPTABILIDAD $\pm 12\%$ . ....	47
TABLA 4.- NIVELES DE <i>BACKGROUND</i> LOCAL O CONCENTRACIONES PRE-ANTROPOGÉNICAS (PRE1970) DE METALES TOTALES EN LOS TESTIGOS SEDIMENTARIOS CGA29, CGA7 Y CGA16. <b>NOBS</b> : NÚMERO DE OBSERVACIONES; <b>NOU</b> TLIERS: VALORES ATÍPICOS; <b>MIN</b> : MÍNIMO; <b>MAX</b> : MÁXIMO; <b>SD</b> : DESVIACIÓN ESTÁNDAR; <b>CV</b> : COEFICIENTE DE VARIACIÓN. ....	62
TABLA 4.- MATRIZ DE CORRELACIONES DE SPEARMAN PARA TESTIGO CGA29 UTILIZANDO UN NIVEL DE SIGNIFICANCIA ( $\alpha < 0.01$ ). CORRELACIONES $> 0.5$ SE DESTACAN EN NEGRITA. RESULTADOS PARA CONTENIDO TOTAL SUPERIOR DERECHA. RESULTADOS PARA FRACCIONES MÓVILES INFERIOR IZQUIERDA. ....	85
TABLA 5.- MATRIZ DE CORRELACIONES DE SPEARMAN PARA TESTIGO CGA7 UTILIZANDO UN NIVEL DE SIGNIFICANCIA ( $\alpha < 0.01$ ). CORRELACIONES $> 0.5$ SE DESTACAN EN NEGRITA. RESULTADOS PARA CONTENIDO TOTAL SUPERIOR DERECHA. RESULTADOS PARA FRACCIONES MÓVILES INFERIOR IZQUIERDA. ....	85
TABLA 6.- MATRIZ DE CORRELACIONES DE SPEARMAN PARA TESTIGO CGA16 UTILIZANDO UN NIVEL DE SIGNIFICANCIA ( $\alpha < 0.01$ ). CORRELACIONES $> 0.5$ SE DESTACAN EN NEGRITA. RESULTADOS PARA CONTENIDO TOTAL SUPERIOR DERECHA. RESULTADOS PARA FRACCIONES MÓVILES INFERIOR IZQUIERDA. ....	86
TABLA 12.- FACTORES DE ENRIQUECIMIENTO DE METALES TOTALES EN LOS TESTIGOS SEDIMENTARIOS CGA29, CGA7 Y CGA16 RESPECTO DE <i>BACKGROUND</i> LOCAL, MATERIAL SUSPENDIDO FLUVIAL DEL RIO BIOBÍO <sup>B</sup> , CORTEZA CONTINENTAL SUPERIOR ( <i>UPPER CONTINENTAL CRUST</i> ) Y PROMEDIO GLOBAL ( <i>SHALE</i> ). <b>NOBS</b> : NÚMERO DE OBSERVACIONES. ....	87
TABLA 7.- LITHOGENIC BACKGROUND LEVELS OF TOTAL CONCENTRATION FOR SEDIMENT IN GA ARE PRESENTED, ALONG WITH REFERENCE CONCENTRATIONS FOR THE MATRIX AND TOXIC EFFECT THRESHOLDS. AL AND FE ARE EXPRESSED AS PERCENTAGES, WHILE OTHER METALS ARE EXPRESSED IN $\mu\text{G G}^{-1}$ . ....	<b>¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.</b>

## ÍNDICE TABLAS APÉNDICE.

TABLE S1.- TESTIGO CGA29. DATOS PARA FECHADO GEOCRONOLÓGICO MEDIANTE MODELO CRS. ....	124
TABLE S2.- TESTIGO CGA7. DATOS PARA FECHADO GEOCRONOLÓGICO MEDIANTE MODELO CRS. ....	124
TABLE S3.- TESTIGO CGA16. DATOS PARA FECHADO GEOCRONOLÓGICO MEDIANTE MODELO CRS. ....	125
TABLE S4.- ESTADÍSTICA DESCRIPTIVA DEL CONTENIDO DE MATERIA ORGÁNICA TOTAL (MOT), CARBONO ORGÁNICO TOTAL (TOC), CARBONATOS (CaCO <sub>3</sub> ), PH, POTENCIAL REDOX (EH) Y TAMAÑO MEDIO DE GRANO (TMG) EN LOS TESTIGOS CGA29, CGA7 Y CGA16. <b>NOBS:</b> NÚMERO DE OBSERVACIONES; <b>MIN:</b> MÍNIMO; <b>MAX:</b> MÁXIMO; <b>SD:</b> DESVIACIÓN ESTÁNDAR; <b>CV:</b> COEFICIENTE DE VARIACIÓN; <b>SHAPIRO-WILK:</b> PRUEBA DE NORMALIDAD DE SHAPIRO-WILK; <b>VALOR-P:</b> PROBABILIDAD ASOCIADA A LA PRUEBA DE NORMALIDAD. PARÁMETROS CON VARIABILIDAD SUPERIOR AL 30% ESTÁN RESALTADOS EN GRIS. ....	125
TABLE S5.- PORCENTAJES DE FRACCIONES DERIVADAS DE LA ESPECIACIÓN QUÍMICA Y CONCENTRACIONES TOTALES DE METALES EN SEDIMENTOS MARINOS DEL GOLFO DE ARAUCO. DESVIACIÓN ESTÁNDAR (±). F1: EXCHANGEABLE, F2: ACID-SOLUBLE, F3: REDUCIBLE, F4: OXIDIZABLE, F5: RESIDUAL. ....	126
TABLE S6.- PRUEBAS DE NORMALIDAD Y TENDENCIA PARA CONCENTRACIÓN TOTAL DE METALES EN LOS TESTIGOS SEDIMENTARIOS. <b>NOBS:</b> NÚMERO DE OBSERVACIONES; <b>NORMTEST-W:</b> ESTADÍSTICO DE LA PRUEBA DE NORMALIDAD DE SHAPIRO-WILK; <b>VALOR-P:</b> PROBABILIDAD ASOCIADA; <b>TAU:</b> TEST MANN-KENDALL (P<0,05). LOS PARÁMETROS CON UNA TENDENCIA SIGNIFICATIVA ESTÁN RESALTADOS EN GRIS (DESCENDENTE (-); ASCENDENTE (+)). ....	127
TABLE S7.- DETERMINACIÓN DE DIFERENCIAS SIGNIFICATIVAS ENTRE TESTIGOS MEDIANTE PRUEBA DE KRUSKAL-WALLIS (P<0,05) Y TEST POST HOC 'DUNN-SIDAK'.....	127
TABLE S8.- ESTADÍSTICA DESCRIPTIVA FRACCIONES AGRUPADAS DE METALES EN LOS TESTIGOS SEDIMENTARIOS CGA29, CGA7 Y CGA16 QUE MOSTRARON TENDENCIA SIGNIFICATIVA. <b>NOBS:</b> NÚMERO DE OBSERVACIONES; <b>MIN:</b> VALOR MÍNIMO; <b>MAX:</b> VALOR MÁXIMO; <b>SD:</b> DESVIACIÓN ESTÁNDAR; <b>CV:</b> COEFICIENTE DE VARIACIÓN; <b>TAU:</b> TEST MANN-KENDALL (P<0,05). B: POTENCIALMENTE BIODISPONIBLE; M: MÓVIL; A: AMBIENTALMENTE DISPONIBLE Y F5 FRACCIÓN RESIDUAL .....	128

## **Agradecimientos.**

A mi profesor guía, Dr. Marco Salamanca Orrego, por su orientación y apoyo constante durante mi formación académica y personal. Agradezco profundamente su paciencia y la generosidad con la que ha compartido su conocimiento durante todos estos años. A los miembros de mi comisión, Dra. Práxedes Muñoz, Dr. Alexey Novoselov y Dr. Eduardo Hernandez Miranda, por sus valiosos aportes y sugerencias que enriquecieron y fortalecieron este estudio. También extendo un especial agradecimiento al Dr. Cristian Chandia por su acompañamiento y apoyo en las distintas etapas de esta tesis.

A los profesionales del Laboratorio de Oceanografía Química de la Universidad de Concepción por su colaboración en el análisis de muestras y su permanente disposición para ayudar.

A la Agencia Nacional de Investigación y Desarrollo (ANID) del Gobierno de Chile, por el apoyo brindado a través de la Beca Nacional de Magíster 2019, Subvención N°22190273.

Al Dr. Roberto Urrutia del Centro EULA, por facilitar los análisis granulométricos mediante equipos de difracción láser MasterSizer 3000.

A mis amigos, compañeros de laboratorio y colegas, por su apoyo, amistad y colaboración durante este proceso.

A mi esposa, Tamara Rivera, por ser mi inspiración diaria y la fuente de energía que me impulsa a seguir adelante.

A todas las personas que, de una u otra manera, compartieron conmigo su sabiduría y entusiasmo, y que hicieron posible la culminación de esta tesis.

## **Resumen.**

La contaminación por metales en sedimentos marinos es un problema ambiental que afecta a los ecosistemas costeros debido a su potencial toxicidad, persistencia y capacidad de bioacumulación. En este contexto, el Golfo de Arauco, se caracteriza por representar una zona de alta productividad biológica con influencia de actividades industriales y fluviales, característica que lo hacen una zona relevante para evaluar la movilidad y disponibilidad ambiental de metales. En el presente estudio se analizaron testigos sedimentarios obtenidos en tres sitios que presentan distintos niveles de intervención antrópica dentro del Golfo de Arauco, en estos sedimentos se evaluó mediante la técnica de fraccionamiento geoquímico los niveles de las formas químicas de Al, Fe, Cd, Cu, Pb, Ni y Zn presentes en los sedimentos a través del método de extracción secuencial junto al análisis geoquímico realizado con datación de  $^{210}\text{Pb}$ .

Los resultados muestran que la fracción residual (F5) predominó en la mayoría de los metales, indicando una baja movilidad de estos en condiciones ambientales naturales que representan el contenido litogénico del área de estudio. Sin embargo, el Cd mostró una alta proporción en las fracciones intercambiable (F1), carbonatos (F2) y reducible (F3), lo que sugiere una mayor susceptibilidad a la remobilización bajo condiciones redox variables. El cálculo de EF destacó al Cd como el metal con mayor enriquecimiento, especialmente en el testigo CGA16, donde se observó un máximo de enriquecimiento (>40 veces respecto al fondo litogénico local), que se ha mantenido desde el periodo

preindustrial. En contraste, metales como Pb y Al presentaron una distribución homogénea, con baja movilidad. Además, se identificó un incremento sostenido en la tasa de sedimentación desde la década de 1970, coincidente con el comienzo de la actividad industrial a gran escala en el borde costero del Golfo de Arauco.

Las investigaciones futuras deberían enfocarse en dilucidar los mecanismos que controlan el comportamiento geoquímico del Cd en sedimentos costeros, especialmente bajo la influencia de procesos como la surgencia estacional y la diagénesis temprana. Es necesario implementar monitoreos a largo plazo para determinar si los actuales patrones de movilidad del Cd representan una amenaza crónica para los ecosistemas bentónicos o podrían derivar en eventos episódicos de contaminación. Será clave profundizar en la interacción entre ciclos biogeoquímicos, dinámica sedimentaria y presiones antropogénicas para desarrollar modelos predictivos sobre el comportamiento de los metales en sistemas costeros similares. Además, la incorporación de evaluaciones biológicas bentónicas permitiría precisar mejor el riesgo ecológico asociado a la distribución observada de los metales, particularmente en escenarios con fluctuaciones redox y perturbaciones sedimentarias.

## **Abstract.**

Metal contamination in marine sediments is an environmental issue affecting coastal ecosystems due to their potential toxicity, persistence, and bioaccumulation capacity. In this context, the Gulf of Arauco represents an area of high biological productivity influenced by industrial and fluvial activities, making it a relevant site for evaluating the mobility and environmental availability of metals. This study analyzed sediment cores collected from three locations with varying levels of anthropogenic impact within the Gulf of Arauco. The geochemical fractionation technique was applied through sequential extraction procedures to evaluate the chemical forms of Al, Fe, Cd, Cu, Pb, Ni, and Zn, complemented by geochemical analysis and  $^{210}\text{Pb}$  dating.

Results showed that the residual fraction (F5) predominated for most metals, indicating low mobility under natural environmental conditions, reflecting the lithogenic background of the study area. However, Cd exhibited a high proportion in exchangeable (F1), carbonate-bound (F2), and reducible (F3) fractions, suggesting greater susceptibility to remobilization under variable redox conditions. The enrichment factor (EF) calculation highlighted Cd as the most enriched metal, particularly in core CGA16, reaching enrichment levels exceeding 40 times the local lithogenic background, a condition persisting since preindustrial times. In contrast, metals such as Pb and Al presented a homogeneous

distribution with low mobility. Additionally, a sustained increase in sedimentation rates was identified since the 1970s, coinciding with the onset of large-scale industrial activities along the coastal margin of the Gulf of Arauco.

Future research should focus on elucidating the mechanisms controlling the geochemical behavior of Cd in coastal sediments, particularly under the influence of seasonal upwelling and early diagenetic processes. Long-term monitoring is necessary to determine whether the current patterns of Cd mobility pose a chronic threat to benthic ecosystems or could potentially lead to episodic contamination events. A deeper understanding of the interactions among biogeochemical cycles, sediment dynamics, and anthropogenic pressures will be essential for developing predictive models of metal behavior in similar coastal systems. Additionally, incorporating benthic biological response assessments could refine ecological risk evaluations associated with observed metal distributions, especially under scenarios involving redox fluctuations and sediment disturbances.

## **1. Introducción.**

### **1.1. Generalidades.**

La contaminación ambiental por metales es una problemática global debido a que estos elementos incrementan sus concentraciones en los ecosistemas acuáticos mediante procesos como geoacumulación, bioacumulación y biomagnificación, representando así una amenaza significativa por su alta toxicidad, abundancia y persistencia en el medio ambiente (Ali et al., 2019; Baby et al., 2011; Briffa et al., 2020; Häder et al., 2020; Jaishankar et al., 2014; Kolarova & Napiórkowski, 2021; Rahman & Singh, 2019; Rangel-Buitrago et al., 2023; Sharifuzzaman et al., 2015; Slaveykova & Wilkinson, 2005). En la naturaleza, la exposición de los seres vivos a los metales es permanente, siendo constituyentes normales de sus sistemas y el riesgo ambiental de estos elementos está vinculado principalmente al tiempo y dosis de la exposición (Hornberger et al., 1999; Luoma, 1983). Algunos metales son esenciales para la vida, ya que actúan como oligoelementos esenciales para el desarrollo saludable de los organismos. Ciertos criterios se pueden establecer para definir si un metal es esencial: i) el organismo no puede crecer ni completar su ciclo de vida en ausencia del elemento; ii) el elemento no puede ser reemplazado por ningún otro elemento, y finalmente iii) el elemento ejerce una influencia directa sobre el organismo (Ansari et al., 2003). Metales como el Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn y Mo son considerados micronutrientes, siendo esenciales para la resistencia a procesos del estrés ambiental, así como para la biosíntesis

y función de diferentes biomoléculas, como carbohidratos, clorofila, ácidos nucleicos y metabolitos secundarios (Appenroth, 2010; Singh et al., 2011). Por otro lado, metales como el Cd, Pb son reconocidos históricamente como contaminantes potencialmente tóxicos debido a que no tienen una función biológica conocida e incluso en concentraciones muy bajas pueden causar alteraciones en el crecimiento y metabolismo de los organismos (Bouwer & Chaney, 1974; Bradl, 2005; Dale et al., 1975; Fu et al., 2017; Nammalwar, 1983). Otros metales como el Cu, Ni, y Zn son tóxicos para los organismos por sobre concentraciones umbrales específicas y esenciales en concentraciones traza, cumpliendo un rol importante en numerosos procesos bioquímicos y fisiológicos (Marasinghe Wadige et al., 2014; G. Rand et al., 2020). El aporte de metales al ambiente marino proviene desde un origen natural y antrópico, siendo las áreas costeras cercanas a centros urbanos e industriales las que generalmente contienen concentraciones de metales varias veces mayores que los niveles naturales (Parra et al., 2015; Salamanca & Camaño, 1994; Valdés, 2012). Se consideran fuentes naturales de metales las erupciones volcánicas, descarga de ríos y procesos de intemperización de la corteza terrestre (Tchounwou et al., 2012). Por otro lado, las actividades humanas como la industrialización, agricultura, urbanización, plantas de tratamiento de aguas residuales, desarrollo costero, recreación, navegación e incluso la erosión producida por actividades humanas actúan como fuentes de contaminantes metálicos de origen antropogénico, que promueven su acumulación en sedimentos marinos

(Salomons & Förstner, 1980). Los metales de origen antropogénico generalmente se introducen en el medio ambiente como iones y complejos inorgánicos, que se adsorben fácilmente en las partículas suspendidas a través de enlaces químicos débiles, estos metales pertenecen predominantemente a la fracción extraíble lábil de los sedimentos (Ibrahim, 2019; Jain et al., 2007).

En sedimentos de origen litogénico gran parte de los metales se encuentran relativamente inmóviles en forma de silicatos y minerales primarios, siendo poco accesibles para procesos biológicos y/o diagenéticos tempranos en una escala de tiempo de años a décadas, aunque como resultado de la intemperización los metales gradualmente son transformados en formas disponibles (Martin et al., 1987; Salazar, 2019), en cambio en sedimentos que han sido influenciados de manera antrópica las especies metálicas se presentan en formas de complejos orgánicos, complejos inorgánicos intercambiables, óxidos de Fe-Mn solubles, materia orgánica y carbonatos (Du Laing et al., 2009; Hlavay et al., 2004).

En el ambiente marino, los sedimentos actúan como un sumidero para los metales, debido a procesos como la adsorción, desorción, precipitación, difusión, diagénesis, reacciones químicas y actividad biológica. Estos procesos contribuyen tanto al transporte vertical (sedimentación) como al almacenamiento de metales potencialmente peligrosos (Alonso Castillo et al., 2013; Ansari et al., 2003; Bradl, 2005; Garrett, 2000; Kim et al., 2015; Nolting et al., 1999; Ramirez

et al., 2005; Valdés & Castillo, 2014; W. X. Wang et al., 2002; Yeats & Bewers, 1983). Los efectos de los metales en el entorno natural dependen de su disponibilidad ambiental y movilidad, factores que están determinados principalmente por las formas químicas (especiación) (Banerjee, 2003). La disponibilidad ambiental se define como la cantidad total de un metal incluyendo sus fracciones y formas que se pueden disolver en la matriz sedimentaria la cual se puede estudiar mediante procedimientos de extracción secuencial que nos permite diferenciar entre las formas de los elementos asociados a distintos componentes o fases de la partícula (El-Azim & El-Moselhy, 2005; Hamelink J. L. et al., 1994; Kim et al., 2015; G. Rand et al., 2020; Tessier et al., 1979; Tessier & Campbell, 1987).

## **1.2. Disponibilidad ambiental de metales.**

La disponibilidad ambiental de metales está regulada por diversos factores y procesos además de la concentración. Algunos de estos factores y procesos son el pH, Eh, disponibilidad de oxígeno, degradación-transformación, forma química (especiación) y diagénesis temprana (Ali et al., 2019; Ali & Khan, 2017). Esta distribución se encuentra controlada principalmente por parámetros como el pH, ORP-Eh, materia orgánica e incorporación en las estructuras minerales (i.e., óxidos de Fe-Mn y Si), factores clave en la distribución de los metales que nos permiten relacionar las condiciones en que los metales pueden estar mayormente

disponibles (Ibrahim, 2019; Simpson et al., 2012). La movilidad y la disponibilidad de los metales asociados a los sedimentos están relacionadas con su composición geoquímica, siendo las principales fases de unión los carbonatos, óxidos de hierro y manganeso, materia orgánica y arcillas (Horowitz, 1991; Stone et al., 2022). Tessier et al. (1979) desarrollaron un esquema especiación mediante extracciones secuenciales para caracterizar los metales por su modo de ocurrencia y movilidad, comprobando que el reparto elemental determinado mediante extracción química secuencial tiene una relación directa con la potencial disponibilidad ambiental de los elementos químicos en condiciones naturales (López-Sánchez et al., 1996; Nirel & Morel, 1990; Soliman et al., 2020). La especiación mediante extracciones secuenciales es un proceso operacional basado en la aplicación de extracciones químicas selectivas, donde se estudia la movilidad de los metales en sedimentos, imitando diferentes condiciones ambientales (i.e., oxidantes y reductoras). Este procedimiento utiliza una serie de extractantes que solubilizan en forma sucesiva distintas fracciones mineralógicas que son las responsables de retener gran parte de los metales en la fase sólida (Gleyzes et al., 2002). En la fase sólida de los sedimentos, sólo algunas fracciones de los metales están ambientalmente disponibles para la absorción biológica (biodisponibilidad). Este proceso se puede describir mediante: (i) la disponibilidad del elemento, (ii) la potencial absorción del elemento por el organismo (biodisponibilidad ambiental), y (iii) la acumulación dentro de los

organismos, y/o efecto del elemento (biodisponibilidad toxicológica) (Harmsen, 2007; Lanno et al., 2004; Peijnenburg et al., 1997).

Los esquemas de extracción secuencial permiten distinguir entre fracciones intercambiables, oxidadas y reducidas proporcionando una herramienta cuantitativa para evaluar la distribución, el comportamiento y destino de los metales en sedimentos. Por lo tanto, el primer paso para evaluar la biodisponibilidad en el ambiente natural es determinar la disponibilidad ambiental potencial mediante métodos que imitan una ruta de exposición específica que contribuye a determinar la cantidad de un elemento que podría ser absorbido por receptores ecológicos (ej., macrofauna y epifauna) y su grado de movilidad en la matriz sedimentaria.

Las fracciones intercambiables (F1), asociada a carbonatos (F2), reducible (F3) y oxidable (F4) representan metales potencialmente disponibles, es decir, son aquellos que podrían mobilizarse y volverse biodisponibles bajo cambios en las condiciones ambientales. Dentro de los metales analizados, varios son considerados bioesenciales para los sistemas marinos: el Fe, el Cu, el Zn y el Ni desempeñan roles clave en procesos metabólicos como la fotosíntesis, la respiración y la fijación de nitrógeno (Morel & Price, 2003; Shaked et al., 2024). En la fracción intercambiable, estos metales se encuentran principalmente como iones libres ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ) o formando complejos débiles con aniones

como cloruros o sulfatos, siendo esta fracción la más móvil y biodisponible. En la fracción asociada a carbonatos (F2), los metales están precipitados como compuestos minerales, tales como  $\text{CdCO}_3$  (otavita) o  $\text{PbCO}_3$  (cerusita), liberándose bajo condiciones de acidificación. La fracción reducible (F3) incluye metales adsorbidos a óxidos e hidróxidos de Fe y Mn ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ), que son liberados en ambientes reductores. Por su parte, la fracción oxidable (F4) comprende metales asociados a materia orgánica o precipitados como sulfuros metálicos ( $\text{FeS}_2$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{PbS}$ ,  $\text{CuS}$ ), que podrían mobilizarse bajo condiciones oxidantes, siendo esta fracción especialmente relevante en ambientes ricos en materia orgánica y anóxicos. Finalmente, la fracción residual (F5) representa los metales firmemente ligados a la matriz mineral (silicatos o minerales primarios como feldespatos, calcopirita y esfalerita), considerados litogénicos y no disponibles bajo condiciones ambientales normales. Este análisis proporciona una base integral para evaluar los riesgos ambientales asociados con la disponibilidad de metales y distinguir entre aportes litogénicos, autigénico y antropogénicos.

Los estudios de contaminación en ambientes marinos costeros particularmente en los sedimentos son muy relevantes, debido a que el océano es considerado el depósito final de muchos de los residuos urbanos e industriales como los metales. Bajo este contexto los estudios de distribución y disponibilidad ambiental de metales en sedimentos adquieren mayor importancia por la capacidad de la

matriz sedimentaria para integrar en el tiempo el aporte de estos contaminantes, siendo considerados archivos naturales que tienen la capacidad de registrar cambios en el medio ambiente (Birch, 2017; De Gregori et al., 1996; Ibrahim, 2019). Metales, como Pb, Zn, Cd, Cu y Ni entre otros, representan amenazas potenciales a los ambientes marinos porque se pueden bioacumular y biomagnificar a través de niveles tróficos (Ghrefat et al., 2011). Motivo por el cual la determinación de las formas químicas mediante especiación de metales, combinados con modelos geocronológicos de datación, pueden revelar la variación temporal de los aportes producto de actividades como la producción de energía a base de combustibles fósiles y aumento de residuos domésticos e industriales (Guo et al., 2015).

### **1.3. Estudios de metales en Chile.**

En Chile se han realizado una variedad de estudios de caracterización y cuantificación de metales en el ambiente marino (Aguirre-Martínez et al., 2009; Ahumada & Vargas, 2005; Calderón & Valdés, 2012; Caniupán et al., 2009; Carrera et al., 1993; Castillo et al., 2019; Castro & Valdes, 2012; Chandia et al., 2022a; Chandía & Salamanca, 2012; Chandía Cristian et al., 2024; Della Croce et al., 1992; Encina Montoya et al., 2015; Gonzalez et al., 1998, 2002; Guiñez et al., 2015; Muñoz et al., 2012, 2022; Muñoz & Salamanca, Muñoz & Salamanca, 2003; Muñoz et al., 2004; Parra et al., 2015; Pavez et al., 2018; Ramirez et al.,

2005; Salamanca et al., 1988, 2000, 2004, 2019; Salamanca et al., 2000; Salamanca & Camaño, 1994; Silva et al., 2009; Tapia et al., 2010; Valdés et al., 2005; Valdés et al., 2006; Valdés et al., 2008; Valdés & Castillo, 2014; Valdés & Sifeddine, 2009; Valdés & Tapia, 2019; Werlinger & Salamanca, 2017), la mayoría en muestras sedimentarias superficiales y testigos, pero ninguno profundiza en diferenciar formas químicas (especiación) en testigos sedimentarios. Por lo general, los estudios de metales en testigos sedimentarios se realizan en función de las concentraciones totales utilizando mezclas de ácido nítrico, fluorhídrico y clorhídrico como ácidos principales para disolver la matriz mineral de las muestras. Sin embargo, el contenido total no es útil para determinar la disponibilidad ambiental, debido a que este enfoque no precisa sobre la disponibilidad ambiental potencial y movilidad de los metales (Allen et al., 1980; Allen & Janssen, 2001; Feng et al., 2014; Rieuwerts et al., 1998). Por otra parte, estudiar la especiación de metales por medio de procedimientos de extracción secuencial se considera un método eficaz para obtener información sobre la disponibilidad de metales en la matriz sedimentaria. Ramírez (2005), analizó muestras superficiales de playas arenosas de la zona costera de Chañaral (Chile) afectada por los relaves mineros de El Salvador, encontrando que sólo el 10% del Cu cuantificado en las muestras está ligado a fase residual concluyendo que el Cu en el área afectada por relaves no tiene un origen litogénico.

El Golfo de Arauco (GA) se ubica en la zona centro-sur de Chile (37,10° S, 73,3° O), abarcando las provincias de Concepción y Arauco. Las condiciones hidrográficas de GA son típicas de un ambiente con surgencia estacional. Donde en primavera-verano el forzamiento del viento favorable a la surgencia produce un ascenso e intrusión de AESS (Agua Ecuatorial Subsuperficial) al interior del GA que debido a su alta densidad generan una fuerte estratificación, con concentraciones bajas de oxígeno disuelto  $<2 \text{ ml l}^{-1}$  creando condiciones disóxicas y/o anóxicas en los sedimentos de fondo, que favorecen la precipitación de metales redox-sensitivos (Cd y Ni) en zonas de surgencia activa (Valdés, 2004). En el sector noreste del GA se encuentra el río Biobío, que actúa como principal descarga de agua dulce y material litogénico al interior del Golfo, con descargas débiles en primavera-verano y caudales máximos de  $\sim 2.000 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$  en invierno (Saldías et al., 2012; Sobarzo et al., 2007). El interior del golfo es altamente productivo, con valores de producción primaria  $20 \text{ g C m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  (Daneri et al., 2000), lo que puede generar un alto flujo de material biogénico a través de la columna de agua conformada principalmente por restos detríticos y organismos marinos que puede contribuir al enriquecimiento autigénico de metales.

A lo largo de los años el GA se ha convertido en una importante zona de actividad humana, con una larga historia de urbanización e industrialización, debido al modelo de desarrollo de los años 70s, el cual promovía la creación de “polos de

desarrollo”. Así, se construyeron industrias ligadas a la producción de celulosa en la localidad de Horcones e industrias en ligadas a la producción de carbón, actividad pesquera y producción de energía (termoeléctricas) en Bahía Coronel. Por lo tanto, esta zona ha estado sometida a un proceso continuo de antropización por varias décadas, y la presencia de este tipo de complejos industriales podrían ser importantes fuentes de descarga de metales al medio marino (Hernández Aldo et al., 2024; Parra et al., 2015). Actualmente, parte del GA ha sido designado como “zona de sacrificio ambiental” debido al intenso desarrollo industrial que ha tenido durante los últimos 20 a 30 años (Chandía et al., 2022a). Estudios recientes realizados por Maurelia et al., (2022), revelan la presencia de altas concentraciones de metales en suelos del borde costero del GA específicamente en la comuna de Coronel, demostrando que gran parte de las variaciones en concentración de elementos metálicos como el Cd, Cr, Cu y Zn se debe a influencia antrópica. En la actualidad, el uso del borde costero del GA se ha intensificado, aumentando los sectores urbanizados y generando fuentes de aportes antrópicos de origen domiciliario (emisarios submarinos) en los sectores de San Pedro de la Paz, Coronel norte, Coronel sur, Lota y río Carampangue, fuentes que constituyen un vector importante de metales y que producen una alteración de la calidad del agua y el sedimento (Ahumada, 1995). Bajo este contexto y teniendo en cuenta la especiación en la fase sólida de los sedimentos, combinar procedimientos de extracciones secuencial y total con modelos de datación se convierte en un método muy efectivo, que proporcionaría

información relevante sobre la movilidad, disponibilidad ambiental y valores de fondo geoquímico (naturales) de metales, considerando que en las zonas cercanas a centros urbanos las variaciones verticales de las diferentes fracciones se verá alterada en comparación con los niveles naturales.

En este estudio, se investiga cómo la disponibilidad ambiental de los metales Al, Fe, Cd, Cu, Pb, Ni y Zn en los sedimentos costeros recientes del Golfo de Arauco ha sido influenciada por actividades antropogénicas y/o procesos biogeoquímicos locales. La acumulación de metales en sedimentos marinos está fuertemente regulada por la composición sedimentaria, condiciones redox y aportes externos de origen industrial y continental. Sin embargo, el rol específico de estos factores en la movilidad de los metales en el Golfo de Arauco aún no ha sido completamente definido. Para abordar esta cuestión, se aplicó un procedimiento de extracción secuencial a tres testigos sedimentarios los cuales representan de un gradiente espacial de influencia continental y antropogénica. Este enfoque permite diferenciar las fracciones geoquímicas de los metales y evaluar su movilidad y biodisponibilidad potencial. Además, se analiza la tendencia temporal en la deposición de metales y su posible vínculo con actividades industriales y procesos geoquímicos naturales. Finalmente, este estudio busca identificar los factores que controlan la composición de metales traza en estos sedimentos costeros y establecer las implicaciones de estos en la calidad ambiental del Golfo de Arauco.

## **2. Hipótesis de Trabajo y Objetivos.**

### **2.1. Hipótesis.**

La disponibilidad ambiental potencial de metales traza en los sedimentos marinos del Golfo de Arauco ha aumentado progresivamente en respuesta a la intensificación de procesos antrópicos y a las dinámicas sedimentarias locales. Se espera que esta disponibilidad sea mayor en las zonas cercanas a Bahía Coronel, donde la presión industrial ha sido más intensa y sostenida en el tiempo.

### **2.2. Objetivo general.**

Establecer la disponibilidad ambiental potencial de los metales Al, Fe, Cd, Cu, Pb, Ni y Zn en 3 testigos sedimentarios del Golfo de Arauco.

### **2.3. Objetivos específicos.**

- i.- Cuantificar las fracciones químicas mediante extracción secuencial y concentración total de los metales Al, Fe, Cd, Cu, Pb, Ni y Zn en la columna de sedimentos del Golfo de Arauco.
  
- ii.- Establecer la geocronología en los registros sedimentarios.
  
- iii.- Determinar el nivel basal local de los metales Fe, Cd, Cu, Pb, Ni y Zn en los sedimentos del Golfo de Arauco.
  
- iv.- Determinar la variación temporal de la disponibilidad ambiental potencial de Fe, Cd, Cu, Pb, Ni y Zn en los sedimentos en el Golfo de Arauco.

### **3. MATERIALES Y MÉTODOS.**

#### **3.1. Área de estudio.**

El GA es una planicie costera ubicada en el centro-sur de Chile (37,10° S, 73,3° O). Consiste en una extensión de 500 km<sup>2</sup>, sus fondos se componen de arena de diversa composición aportadas principalmente por el río Biobío. El GA está conformado por un extenso borde costero arenoso, destacando las playas de Escuadrón, Coronel, Chivilingo, Arauco, Tubúl, Llico y Punta Lavapié. Desde el río Biobío hasta Coronel, el sedimento es negro y se caracteriza por tamaños de grano fino a mediano. Estas provienen principalmente de pequeños ríos costeros y cuencas hidrográficas que erosionan los granitos y cuarcitas que se encuentran típicamente en el sector (Gómez et al., 2018; Isla et al., 2012). La batimetría del golfo es relativamente suave con isóbatas que siguen la línea de costa hasta los 50 a 100 metros de profundidad. Mientras que, hacia el sector norte, la presencia del cañón del Biobío modifica drásticamente la profundidad de la plataforma continental con un quiebre hasta los 150 a 170 m de profundidad (Bernhardt et al., 2015; Sobarzo & Djurfeldt, 2004). El GA se encuentra limitado al oeste por la Isla Santa María (ISM), creando dos bocas que conectan al golfo con el mar abierto. Al sur-oeste se encuentra la Boca Chica (BC), ubicada entre ISM y Punta Lavapié (PL); tiene 8 km de ancho y una profundidad media de 20 m. Hacia el norte, Boca Grande (BG) se ubica entre Punta Puchoco (PP) y ISM con 25 km

de ancho y una profundidad media de 50 metros. GA está inmerso dentro del Sistema de corriente Chile-Perú, el cual en promedio fluye hacia el norte, siendo recurrente que desde fines de invierno a finales del periodo de primavera se presenten condiciones favorables a surgencia costera (Sobarzo & Djurfeldt, 2004; Strub et al., 1998). Recurrentemente, la plataforma continental adyacente al GA experimenta fluctuaciones estacionales de oxígeno debido a la intromisión de masas de agua subóxicas, provenientes de aguas de profundidades intermedias con bajo contenido de oxígeno denominadas zona de mínimo oxígeno (ZMO) (Pizarro et al., 2016). Estas fluctuaciones estacionales, generan bajas concentraciones de oxígeno causando mortandad de peces (Ahumada, 1989). En la zona norte del GA, el río Biobío genera una gran pluma de agua salobre que transporta material terrígeno desde la cuenca hacia los sitios costeros del GA. La pluma del río se expande dentro del GA, aunque en periodos de tormenta invernal, la influencia del viento norte aumenta este transporte y dispersión en el GA (Saldías et al., 2012). Elevadas toneladas de materia orgánica, nutrientes, silicatos y carbono inorgánico es exportado por el río Biobío al GA (Leniz et al., 2012). Este gran aporte fluvial de detritos terrestres sumado a la surgencia estacional podría ser responsable de altas tasas de sedimentación  $0,25 \text{ cm año}^{-1}$  (Muñoz et al., 2004) y bajo tiempo de residencia del sedimento en suspensión sobre la plataforma interior (Bernhardt et al., 2015). El interior del golfo es considerado como altamente productivo, con valores de producción primaria  $20 \text{ g C m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  y  $75 \mu\text{g L}^{-1}$  de chl-a en primavera (Daneri et al., 2000) y es

reconocido como una zona de sombra de surgencia activa y un sitio de retención para el plancton (Castro et al., 2007; Wong et al., 2021). La zona sur del GA cercana a la ciudad de Arauco se caracteriza por sedimentos blandos, temperaturas de fondo más altas y eventos de hipoxia más prolongados que pueden durar hasta 15 días durante periodos de verano (Hernández & Tapia, 2021; Muñoz et al., 2025).

El GA se encuentra rodeado por ciudades pequeñas como Coronel (116.262 habitantes), Lota (43.535 habitantes) y Arauco (36.257 habitantes). Luego del declive de la minería del carbón y su posterior diversificación industrial durante los años 70s, se han desarrollado actividades económicas ligadas a la producción de energía, puertos pesqueros, puertos industriales de carga y descarga de materia prima, caletas de pescadores, emisarios de plantas de alimentación, depuradora de aguas residuales y dos importantes plantas termoeléctricas a carbón (Aliste Almuna et al., 2012; Chandia et al., 2022; Hernández et al., 2024). Los sitios de muestreo fueron seleccionados para representar un gradiente de condiciones ambientales y fuentes de aporte de metales en el Golfo de Arauco, permitiendo evaluar su disponibilidad en función de distintos procesos depositacionales y actividades antropogénicas. Se incluyeron tres estaciones: (i) CGA29, ubicado en la zona de influencia del río Biobío, donde predomina el aporte de material terrígeno y fluvial, lo que puede modificar la especiación y retención de metales en el sedimento; (ii) CGA7, en una zona con alta actividad

industrial y portuaria, donde es probable la acumulación de metales de origen antropogénico debido a descargas directas e indirectas; y (iii) CGA16, situado en la región central del golfo, con menor influencia de descargas continentales y condiciones más oceánicas, lo que permite evaluar la contribución de procesos naturales en la retención y movilidad de los metales. Esta distribución espacial proporciona un marco adecuado para analizar cómo las diferencias en fuentes de aporte y condiciones oceanográficas afectan la especiación y disponibilidad ambiental de los metales traza en los sedimentos marinos.

### **3.2. Obtención, tratamiento y medición de las muestras de sedimento.**

Durante enero 2022 se obtuvo un total de 3 testigos de la columna de sedimento en distintos sectores de GA (Fig. 1, Tabla 1). Los sitios de muestreo corresponden a (i) CGA29, ubicado en la zona de influencia del río Biobío, donde predomina el aporte de material terrígeno y fluvial; (ii) CGA7, en una zona con alta actividad industrial y portuaria; y (iii) CGA16, situado en la región central del golfo, con menor influencia de descargas continentales y condiciones mayormente naturales. Cada Testigo se obtuvo mediante el uso de un testigo de gravedad (Gravity Core) de 100 cm de longitud y 8 cm de diámetro que contiene un tubo de Plexiglass de 100 cm de longitud y 7 cm de diámetro. Los testigos de sedimentos fueron cortados en secciones de 1 cm bajo condiciones de atmósfera inerte (nitrógeno) en una cámara hermética con inyección constante de N<sub>2</sub> (Rubio

& Ure, 1993). Estas condiciones permitieron minimizar la alteración de las medidas de pH y el potencial redox (Eh) en los sedimentos reducidos, las mediciones se realizaron utilizando un Peachímetro portátil Thermo Scientific™ Orion™ Star A321. Se utilizó un electrodo de cuerpo de vidrio con punta cónica, unión de cerámica y celda de referencia Ag/AgCl para las mediciones de pH, y un electrodo de relleno en gel con punta de platino para las mediciones de Eh. Las muestras fueron transferidas a viales de polietileno de 50 ml previamente descontaminados con ácido nítrico 3M. Se registró el peso de cada muestra antes de su almacenamiento a -20°C y posterior secado mediante liofilización.

Tabla 1.- Sitios de muestreo y características generales de las condiciones de fondo en el área muestreada durante 10, 11 y 13 enero 2022.

Estación	Latitud	Longitud	Profundidad (m)	LT (cm)	Agua de fondo O <sub>2</sub> ml L <sup>-1</sup>
CGA29	36°53.571	73°11.667	48	66 cm	0,020
CGA7	37°03.580	73°11.071	26	65 cm	0,024
CGA16	37°08.690	73°17.490	29	49 cm	0,020

LT: Longitud del testigo.

### 3.3. Determinación de tamaño de grano, carbono orgánico total, y carbonatos.

Se separaron un total de 49 secciones desde los 3 testigos de sedimento para el análisis de carbono orgánico total (TOC), carbonatos (CaCO<sub>3</sub>) y tamaño de grano. La distribución del tamaño de las partículas fue determinada por difracción laser en un equipo Malvern Master Sizer 3000 acoplado a una unidad Hidro EV que permite una dispersión húmeda con un rango de detección de 0,01-3500µm. Se pesó 200 mg de sedimento seco que fueron previamente tratadas según el

protocolo de limpieza de impurezas, materia orgánica (Peróxido de Hidrógeno al 30%), carbonatos (ácido clorhídrico 10%) y sílice biogénica (NaOH 2N). Los resultados fueron analizados con el software Gradistat versión 8.0 (Blott & Pye, 2001). Por otro lado, se determinó la densidad aparente para cada sección, solo para uso en los modelos de datación con  $^{210}\text{Pb}$ . Para ello, se calcularon las diferencias entre el peso húmedo y seco de cada sección, expresadas como porcentaje. Asimismo, la densidad aparente se estimó considerando el peso seco y el volumen de cada sección del testigo de sedimento (Hakanson & Jansson, 1983).

El contenido de Carbono Orgánico Total (TOC) se determinó descalcificando 1 g de sedimento seco con HCl al 15%, y secando a 80°C en estufa durante 2 horas. Posteriormente, el TOC fue medido utilizando un analizador elemental Vector CHN/O Analyzer. El contenido de Carbono Total (TC) se obtuvo utilizando el mismo analizador, pero en muestras no tratadas. El porcentaje de carbonato (%) se calculó a partir de la diferencia entre el contenido de Carbono Total (TC) y el Carbono Orgánico Total (TOC) según la fórmula  $\text{CaCO}_3 = (\text{C}_{\text{total}} - \text{C}_{\text{org}}) \times 8,33$ , asumiendo que todo el carbono inorgánico se encuentra en la forma de carbonato de calcio ( $\text{CaCO}_3$ ) (8,33 corresponde a la relación estequiométrica entre el  $\text{CaCO}_3/\text{C}$ ).

### **3.4. Extracción total de metales en testigos sedimentarios.**

El análisis de metales totales (Al, Fe, Cd, Cu, Pb, Ni y Zn) fue realizado mediante una mezcla de 5:1 de ácido fluorhídrico (HF) y ácido perclórico (HClO<sub>4</sub>) (Tessier et al., 1979). Aproximadamente 1 g de sedimento seco en vasos de teflón previamente descontaminados con ácido clorhídrico 3M, fue digerido en 2 ml HClO<sub>4</sub> y 10 ml de HF hasta llegar cerca de sequedad, por consiguiente, se agregó 1 ml HClO<sub>4</sub> y 10 ml de HF evaporando el contenido hasta cerca de sequedad. Finalmente, se agregó 1 ml HClO<sub>4</sub> a la muestra hasta la aparición de humos blancos. El residuo fue disuelto en ácido clorhídrico (HCl) 12N y diluido a 25 ml con agua ultrapura Milli-Q® (Tipo I) en viales previamente descontaminados con ácido clorhídrico 3M. Los metales Al y Fe fueron determinados en un Espectrofotómetro de Absorción Atómica-Llama, marca Thermo Scientific, modelo ICE 3500 AA System. Los metales Cd, Cu, Pb, Ni y Zn fueron determinados mediante Plasma Acoplado Inductivamente con Detector Masa (ICP-MS), marca Thermo Fisher Scientific, modelo iCAP RQ. Los resultados obtenidos fueron expresados como  $\mu\text{g g}^{-1}$  de peso seco.

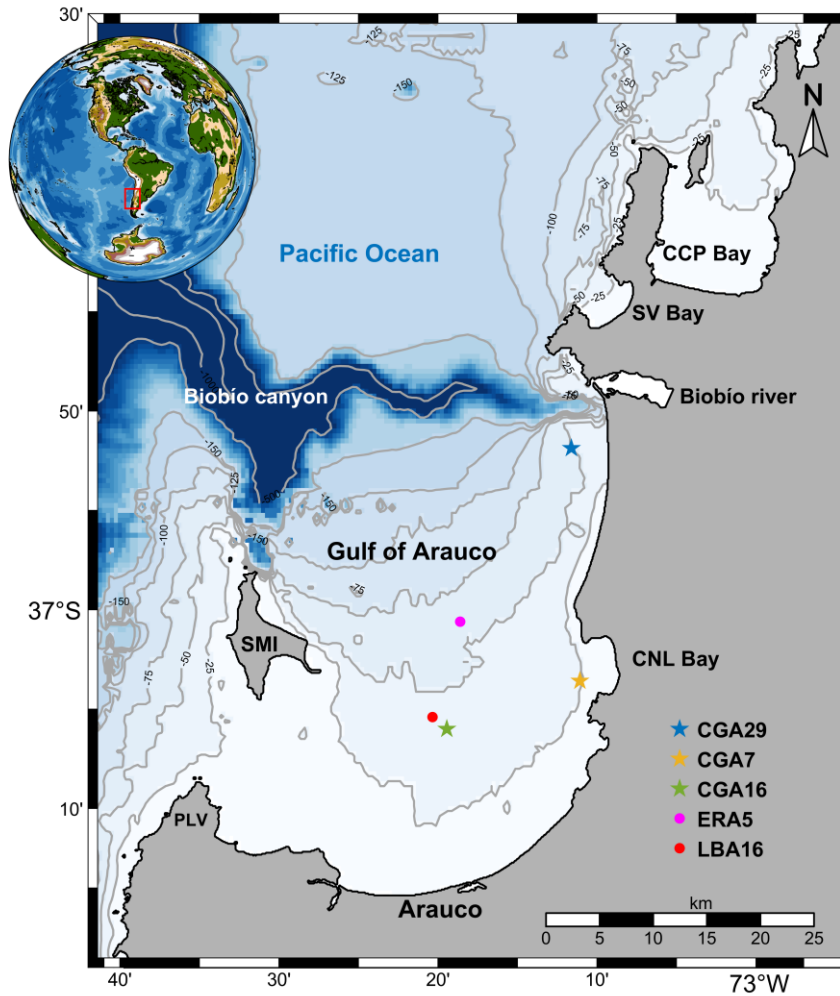


Fig. 1.-Sitios de muestreo en el área de estudio. Testigos de sedimento obtenidos mediante gravity corer (CGA29, CGA7 y CGA16), serie temporal snifa.sma.gob.cl (LBA16) y series de tiempo horario de viento (componentes v10m y u10m), precipitación total (TP), temperatura superficial del mar (SST) reanálisis atmosférico ERA5 (circulo magenta).

### 3.5. Fraccionamiento de metales en testigos sedimentarios.

Las muestras de sedimentos fueron sometidas a extracciones selectivas utilizando una serie de extractantes, siguiendo el método desarrollado por Tessier (1979), El procedimiento consiste en realizar una serie de extracciones secuenciales sobre una masa inicial de sedimento, según el esquema presentado en la Tabla 2 y Fig. 2, con el fin de obtener las fases geoquímicas (fracciones) a las que están asociados los metales.

Tabla 2.- Procedimiento de extracción secuencial para fraccionamiento de Metales

Fraction	Opetational description	Reagents	Mayor phases	References
F1	Exchangeable	8 ml of 1 mol l <sup>-1</sup> Mg Cl <sub>2</sub> at pH 7.0, with continuous agitation	Weakly-sorbed metal species.	Tessier et al., 1979
F2	Acid-soluble	8 ml of 1 mol l <sup>-1</sup> CH <sub>3</sub> COOHNa adjusted to pH 5 whit CH <sub>3</sub> COOH continuous agitation	Carbonates	Tessier et al., 1979
F3	Reducible	20 ml 0,04mol l <sup>-1</sup> NH <sub>2</sub> OH-HCl in 25%(v/v) in 25% CH <sub>3</sub> COOH at 96°C, occasional agitation for 6 h	Bound to Fe-Mn oxides.	Tessier et al., 1979
F4	Oxidisable	3 ml of 0,002 mol l <sup>-1</sup> HNO <sub>3</sub> + 5 ml of 30% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (pH 2 with NHO <sub>3</sub> ), heated to 85°C for 2 h with occasional agitation. Then, 3 ml of 30% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (pH 2 with NHO <sub>3</sub> ), with occasional agitation. After cooling, 5 ml 3,2 mol l <sup>-1</sup> CH <sub>3</sub> COONH <sub>4</sub> in 20% (v/v) HNO <sub>3</sub> . The sample was diluted to 20 ml and agitated continuously for 30 min.	Bound to organic matter and sulfides.	Tessier et al., 1979
F5	Residual	2 ml HClO <sub>4</sub> (38%) + 10 ml HF (70%) evaporated to 85°C to near dryness. Then, 1 ml HClO <sub>4</sub> (38%) + 10 ml HF (70%) heated to 85°C evaporated to 85°C to near dryness. Finally, 1 ml HClO <sub>4</sub> (38%) evaporated to 85°C until the appearance of white fumes. The residue was dissolved in 2 ml 12 N HCl.	Residual	Tessier et al., 1979
-	Total		Total metal content.	

**Fracción 1.** Esta fracción incluye metales débilmente adsorbidos, retenidos en la superficie sólida por interacciones electrostáticas relativamente débiles, metales que pueden ser liberados por procesos de intercambio iónico, entre otros. La fracción intercambiable fácilmente disponible, también descrita como fracción adsorbida no específicamente, puede liberarse por la acción de cationes

como K, Ca y Mg que desplazan los metales débilmente unidos electrostáticamente en sitios orgánicos o inorgánicos.

**Fracción 2.** La forma de carbonato es una fase débilmente unida y propensa a cambiar con cambios en el pH. El tiempo requerido para la solubilización completa de los carbonatos depende de varios factores, como el tamaño de partícula del sólido, el tipo y la cantidad de carbonato en la muestra, etc.

**Fracción 3.** Está bien establecido que los óxidos de hierro y manganeso existen en forma de nódulos, concreciones, como cemento entre partículas, o simplemente como recubrimientos sobre las partículas. Estos óxidos son excelentes captadores de metales traza y son termodinámicamente inestables en condiciones anóxicas (es decir, con bajo Eh).

**Fracción 4.** Los metales traza pueden estar unidos a diversas formas de materia orgánica: organismos vivos, detritos, recubrimientos en partículas minerales, entre otros. Las propiedades de complejación de la materia orgánica natural (notablemente ácidos húmicos y fúlvicos) son ampliamente reconocidas, al igual que el fenómeno de bioacumulación en ciertos organismos vivos. Bajo condiciones oxidantes en aguas naturales, la materia orgánica puede degradarse, lo que provoca la liberación de metales traza solubles.

**Fracción 5.** Una vez que las primeras cuatro fracciones han sido removidas, el sólido residual debe contener principalmente minerales primarios y secundarios, que pueden albergar metales traza dentro de su estructura cristalina. No se espera que estos metales se liberen en solución durante un periodo de tiempo razonable bajo las condiciones normalmente encontradas en la naturaleza.

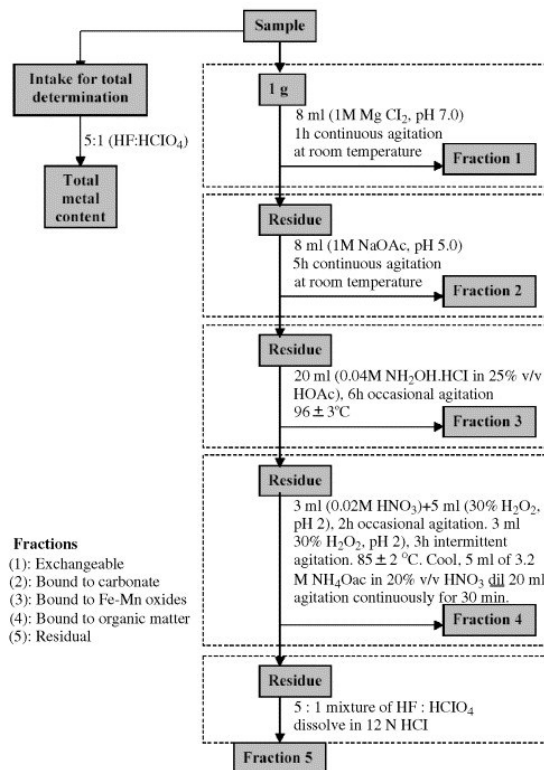


Fig. 2.- Procedimiento esquemático de extracciones selectivas para fraccionamiento en fase sólida de sedimentos (El-Azim & El-Moselhy, 2005).

Las extracciones se realizaron en viales de polietileno de 50 ml con tapa rosca (previamente descontaminados con ácido nítrico 3M). Cada fracción fue separada mediante centrifugación a 3000 rpm durante 30 minutos. Para evitar contaminación cruzada el sobrenadante fue retirado en cada paso de manipulación con una micropipeta utilizando puntas nuevas para cada extracción y analizado para la determinación de metales, mientras que el residuo fue lavado con 5 ml de agua ultrapura Milli-Q® (Tipo I). Después de una segunda centrifugación de 30 minutos, este segundo sobrenadante fue descartado. Todos los extractos finales se almacenaron en viales previamente descontaminados con ácido nítrico 3M para la posterior determinación de metales. Los metales Al y Fe fueron determinados en un Espectrofotómetro de Absorción Atómica-Llama,

marca Thermo Scientific, modelo ICE 3500 AA System. Los metales Cd, Cu, Pb, Ni y Zn fueron determinados mediante Plasma Acoplado Inductivamente con Detector Masa (ICP-MS), marca Thermo Fisher Scientific, modelo iCAP RQ. Los resultados obtenidos fueron expresados como  $\mu\text{g g}^{-1}$  en de peso seco.

### **3.6. Evaluación de la Disponibilidad Ambiental de Metales en Sedimentos.**

A partir de las fracciones obtenidas en la extracción secuencial de metales, se calcularon porcentajes relativos de la biodisponibilidad potencial y movilidad. La biodisponibilidad potencial se definió como la suma de las fracciones intercambiable y carbonatos (F1+F2), dado que estos metales pueden liberarse ante cambios en la salinidad y el pH del sistema. La fracción móvil incluyó la fracción reducible y la fracción oxidable (F3+F4), representando el metal susceptible de liberación bajo condiciones redox variables. Estos cálculos se realizaron para cada metal individualmente y se expresaron como porcentaje respecto a la concentración total ( $\sum_{i=1}^5 F_i$ ). Este enfoque permite evaluar la fracción ambientalmente activa de los metales facilitando su aplicación en estudios de monitoreo basados en concentraciones totales y extraíbles de metales en sedimentos. En términos generales, las fracciones F1-F4 representan los metales potencialmente disponibles, ya que pueden liberarse en condiciones ambientales específicas. Por el contrario, los metales en la fracción residual (F5) están fuertemente ligados a la estructura cristalina mineral, mostrando baja movilidad y biodisponibilidad negligible en condiciones naturales. La

concentración total de cada metal se calculó como la suma de todas las fracciones. Las fracciones se calcularon como el porcentaje de la concentración total de cada metal:

$$Metal_{Total} = \sum_{i=1}^5 F_i$$

### **Fracción potencialmente disponible.**

Representa el metal susceptible de liberación bajo cambios en la salinidad y pH del sistema:

$$\%F_{Bio} = \frac{F1 + F2}{\sum_{i=1}^5 F_i} \times 100$$

Donde:

$\%F_{F1+F2}$ : Suma de fracciones potencialmente disponibles de metales individuales.

F1: Metales intercambiables en sedimentos marinos ( $\mu\text{g g}^{-1}$  peso seco).

F2: Metales asociados a carbonatos en sedimentos marinos ( $\mu\text{g g}^{-1}$  peso seco).

### **Fracción móvil.**

Representa el metal susceptible de liberación bajo cambios ambientales moderados (pH, Eh):

$$\%F_{movil} = \frac{F3 + F4}{\sum_{i=1}^5 F_i} \times 100$$

Donde:

$\%F_{F3+F4}$ : Suma de fracciones móviles de metales individuales.

F3: Metales asociados a óxidos de Fe/Mn en sedimentos marinos ( $\mu\text{g g}^{-1}$  peso seco).

F4: Metales asociados a materia orgánica y sulfuros en sedimentos marinos ( $\mu\text{g g}^{-1}$  peso seco).

### **3.7. Control y aseguramiento de calidad (CC/AC).**

Para garantizar la precisión, exactitud y confiabilidad de los análisis de metales traza, se implementaron estrictas medidas de control de calidad durante el proceso de extracción y cuantificación. Se incluyeron blancos de reactivo para evaluar contaminación de reactivos, y blancos analíticos en cada serie para detectar contaminación instrumental. Todos los recipientes fueron previamente descontaminados con  $\text{HNO}_3$  3M. Se verificó la exactitud utilizando materiales de referencia certificados (MRC), comparando los valores obtenidos con los valores certificados de MESS-4 y PACS-3, seleccionados por su similitud con los sedimentos analizados. Se estableció un rango de recuperación de  $\pm 12\%$  respecto a los valores certificados de los MRC, asegurando la confiabilidad del método (Tabla 3).

Tabla 3- Materiales de referencia para procedimientos de control de calidad en análisis de metales en GA y porcentajes de recuperación de los controles internos utilizados en cada testigo. Límite aceptabilidad  $\pm 12\%$ .

Analito	LOQ $\mu\text{g g}^{-1}$	Método	Mess-4 ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Pacs 3 ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	CGA29 ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	CGA7 ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	CGA16 ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	All data RSD%
Fe	0.5	FASS	37900 $\pm$ 1600	-	38022 $\pm$ 1717	37040 $\pm$ 1295	38417,3 $\pm$ 1999	5%
		ICP-MS	-	-	-	-	-	-
Al	0.07	FASS	79100 $\pm$ 2000	-	75712 $\pm$ 3982	79395 $\pm$ 1101	75636,2 $\pm$ 4112	5%
		ICP-MS	-	-	-	-	-	-
Cd	0.015	ICP-MS	0,28 $\pm$ 0,04	-	0,27 $\pm$ 0,01	0,27 $\pm$ 0,01	0,26 $\pm$ 0,01	2%
			-	2,23 $\pm$ 0,16	2,24 $\pm$ 0,07	2,29 $\pm$ 0,07	2,19 $\pm$ 0,02	3%
Cu	0.35	ICP-MS	32,9 $\pm$ 1,8	-	33,0 $\pm$ 1,2	32,6 $\pm$ 1,9	32,8 $\pm$ 0,8	4%
			-	326 $\pm$ 10	322,5 $\pm$ 13,3	321,3 $\pm$ 1,6	329,1 $\pm$ 6,1	3%
Pb	0.015	ICP-MS	21,5 $\pm$ 1,2	-	22,3 $\pm$ 1,1	195,5 $\pm$ 1,8	22,2 $\pm$ 0,8	4%
			-	188 $\pm$ 7,4	195,1 $\pm$ 1,4	22,5 $\pm$ 0,7	195,6 $\pm$ 1,2	1%
Ni	0.1	ICP-MS	42,8 $\pm$ 1,6	-	43,7 $\pm$ 0,9	43,7 $\pm$ 0,9	42,4 $\pm$ 1,5	3%
			-	39,5 $\pm$ 2,2	42,2 $\pm$ 1,8	40,9 $\pm$ 2,5	43,2 $\pm$ 1,8	5%
Zn	1.0	ICP-MS	147 $\pm$ 6	-	143,2 $\pm$ 8,7	141,3 $\pm$ 6,1	144,2 $\pm$ 6,5	5%
			-	376 $\pm$ 12	374,7 $\pm$ 9,6	373,4 $\pm$ 11,5	376,3 $\pm$ 5,2	3%

Mess-4 Marine Sediment Certified Reference Material for total and extractable metal content

Pacs 3: Marine Sediment Certified Reference Material for total and extractable metal content

LOQ: Limite de cuantificación.

### 3.8. Geocronología de testigos sedimentarios mediante $^{210}\text{Pb}$ y modelamiento Bayesiano Age-Depth con rplum.

El método se basa en la determinación de la actividad de  $^{210}\text{Pb}$  en exceso (“*unsupported*”) en los sedimentos, que representa el  $^{210}\text{Pb}$  que llega a los sedimentos asociados a las partículas. Este radioisótopo proviene de la serie de desintegración del  $^{238}\text{U}$  donde se encuentra el  $^{226}\text{Ra}$  ( $t_{1/2} = 1602$  años), que se desintegra para generar el gas noble  $^{222}\text{Rn}$  ( $t_{1/2} = 3.83$  días). El  $^{222}\text{Rn}$  difunde a la atmósfera con una tasa constante de aproximadamente  $42 \text{ átomos min}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ , y posteriormente se desintegra a través de varios productos de corta vida media hasta generarse el  $^{210}\text{Pb}$ . Este  $^{210}\text{Pb}$  atmosférico vuelve a la litosfera durante precipitaciones o deposición seca, teniendo un tiempo de residencia en la

atmósfera de unos 5-10 días (Krishnaswami & Lal, 1978; Krishnaswamy et al., 1971). El exceso de  $^{210}\text{Pb}$  se determina desde el perfil de  $^{210}\text{Pb}$ , considerando aquella parte del perfil donde la actividad no cambia con la profundidad, esto representa al  $^{210}\text{Pb}$  proveniente de su padre  $^{226}\text{Ra}$  que se encuentra retenido en la estructura cristalina de los granos de sedimentos.

Lo anterior, permite utilizar este exceso de  $^{210}\text{Pb}$  para la datación de los sedimentos considerando el decaimiento radioactivo que se establece a partir de los valores de la actividad del  $^{210}\text{Pb}$  en exceso en función de la profundidad. La actividad del  $^{210}\text{Pb}$  fue determinada utilizando 0,5 g de sedimento seco que fue sometido a una digestión acida total utilizando una mezcla de  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$  y  $\text{HF}$  (Flynn, 1968). El  $^{210}\text{Pb}$  se detectó a través de su radioisótopo nieta  $^{210}\text{Po}$ , usando un trazador de  $^{209}\text{Po}$  ( $0,037 \text{ Bq g}^{-1}$ ), las mediciones se realizaron en un espectrómetro alfa marca CANBERRA's modelo Alpha Analyst model S509. Los espectros de  $^{210}\text{Pb}$  y  $^{209}\text{Po}$  fueron analizados utilizando el software Analyst GENIE 2000.

Donde  $i$  denota la profundidad debajo de la interfaz agua-sedimento (cm) y  $\lambda$  es la constante de decaimiento de  $^{210}\text{Pb}$   $0,0311 \text{ año}^{-1}$  (calculado como  $\ln(1/2)/(\text{vida media } ^{210}\text{Pb})$ ), se establece que:

$$Q(i) = Q(0)e^{-\lambda t} \quad \text{Ecuación 1}$$

Donde,  $Q(i)$  es el inventario en exceso de  $^{210}\text{Pb}$  (dpm /  $\text{cm}^2$ ) por debajo de la profundidad de los sedimentos  $i$  dado como:

$$Q(i) = \sum_i^n A_{(i)} * \rho_{(i)} * \Delta Z_{(i)} \quad \text{Ecuación 2}$$

$Q(0)$  es el inventario en exceso total de  $^{210}\text{Pb}$  (dpm /  $\text{cm}^2$ ) para todo el testigo dado como:

$$Q(0) = \sum_{i=0}^{n=i} A_{(i)} * \rho_{(i)} * \Delta Z_{(i)} \quad \text{Ecuación 3}$$

Por lo tanto,  $A_{(i)}$  es el exceso de  $^{210}\text{Pb}$  (dpm / g) de la muestra en la profundidad del sedimento  $i$ ,  $\rho_i$  es la densidad aparente ( $\text{g cm}^{-3}$ ) de la muestra en la profundidad del sedimento  $i$  y  $Z_{(i)}$  es la profundidad de la sección la muestra en el sedimento  $i$ .

Con este modelo, la edad ( $t$ ) en años se calculó utilizando:

$$t = \frac{1}{\lambda} \ln \left( \frac{Q(0)}{Q(i)} \right) \quad \text{Ecuación 4}$$

Los cálculos se realizaron asumiendo el modelo CRS (*Constant Rate of Supply*) (Appleby & Oldfield, 1978). El modelo geocronológico CRS fue ejecutado en R (<https://www.r-project.org/>) utilizando la librería *rplum* Bayesian Age-Depth Modelling of  $^{210}\text{Pb}$  Dated Cores (Aquino-López et al., 2018). Este modelo utiliza

estadísticas bayesianas para reconstruir tasas de acumulación en testigos sedimentarios datados con  $^{210}\text{Pb}$ . Considerando que la vida media del  $^{210}\text{Pb}$  es de 22,3 años el límite de la datación para este isótopo es de 150 a 200 años.

### **3.9. Determinación de niveles basales locales y factores de enriquecimiento.**

El término background ha sido definido como las propiedades, ubicación y distribución de muestras geoquímicas que representan la variación natural del material que se estudia en un área específica y que no están influenciadas por procesos exógenos, como procesos químicos formativos (diagénesis) o contaminación antropogénica (Birch, 2017; Filzmoser et al., 2005). La identificación del background requiere conocer la distribución promedio de la concentración absoluta de los elementos en el ambiente, lo que generalmente se conoce como "background geoquímico" o fondo geoquímico (Fig. 3). Este background establece una referencia para determinar cuáles concentraciones se consideran típicas y, por tanto, permite identificar valores que se desvían de este comportamiento promedio, indicando posibles anomalías geológicas o influencias externas (como actividades antropogénicas)(Gałuszka et al., 2014). Por otro lado, la utilización de términos como "nivel preindustrial" considera la concentración de un elemento en el ambiente antes del inicio de actividades humanas significativas. Las concentraciones de fondo de metales determinadas a partir de testigos sedimentarios requieren que el testigo penetre la sección pre-

antropogénica, lo que generalmente se expresa como una condición necesaria para obtener una estimación precisa del fondo natural.



Fig. 3.-Fondo geoquímico y anomalías vs concentración del elemento. (Gałuszka et al., 2014).

En el presente estudio se han calculado el fondo geoquímico local para cada uno de los testigos sedimentarios, previo al inicio de actividades humanas significativas en GA, considerando los años inferiores a 1970 como periodo preindustrial. Para calcular el fondo geoquímico local, se utilizó la técnica iterativa de 2 desviaciones estándar, un método estadístico que permite calcular el fondo a partir de los datos de concentración de metales, detectando y eliminando valores atípicos en función de su desviación estándar. Este enfoque es ampliamente empleado en análisis geoquímicos o estudios ambientales para depurar datos y obtener una representación más precisa del fondo geoquímico natural (Matschullat et al., 2000).

Dado que la selección del fondo geoquímico afecta la interpretación de los factores de enriquecimiento (EF) (Böning et al., 2012), se utilizó CGA29 como referencia litogénica, al ser el testigo más cercano a la desembocadura fluvial y representar mejor la composición natural del material andino. Esto evita los

sesgos de referencias globales como lutita promedio (Average Shale) y corteza continental superior (UCC), que no reflejan las condiciones sedimentarias locales (Little et al., 2015). El factor de enriquecimiento (EF) fue calculado en base a la siguiente ecuación:

$$EF_{metal} = \frac{\left(\frac{Metal}{Al}\right)_{Muestra}}{\left(\frac{Metal}{Al}\right)_{Referencia}}$$

La clasificación de los valores de EF se basó en (Sutherland, 2000). Donde, FE ~2: Enriquecimiento mínimo; FE 2 – 5: Enriquecimiento moderado; ER 5 – 20: Enriquecimiento significativo; ER 20 – 40: Enriquecimiento muy alto; ER >40: Enriquecimiento extremo.

### 3.10. Análisis estadísticos.

Los datos fueron analizados utilizando la plataforma de programación y cálculo numérico MATLAB R2024a Update 6, desarrollando algoritmos específicos para el análisis estadístico. Se realizó un análisis descriptivo de las variables, determinando medidas de tendencia central y dispersión (mínimo, máximo, media, desviación estándar y coeficiente de variación).

La normalidad de los datos fue evaluada mediante la prueba de Shapiro-Wilk, la cual indicó que ninguna de las variables analizadas sigue una distribución normal ( $p < 0.05$ ). En consecuencia, las diferencias estadísticas entre los testigos sedimentarios fueron evaluadas mediante la prueba no paramétrica de Kruskal-Wallis, seguida de un análisis *post-hoc* Dunn-Sidak para comparaciones múltiples ( $p < 0.05$ ).

Para explorar la relación entre metales y variables ambientales, se calcularon matrices de correlación de Spearman, considerando un nivel de significancia de  $p < 0.01$ . Además, se utilizó la prueba de Mann-Kendall ( $p < 0.01$ ) para detectar tendencias temporales en las concentraciones de metales a lo largo de los perfiles sedimentarios. Esta prueba no paramétrica es adecuada para series de datos ambientales debido a su robustez frente a datos no normales y la presencia de valores atípicos.

Antes de aplicar el análisis de componentes principales (PCA), los datos fueron transformados para reducir la influencia de distribuciones sesgadas. En

particular, para variables que presentaban valores negativos, como el potencial redox (Eh), se implementó una transformación logarítmica con desplazamiento (Shift Log Transformation), sumando el valor absoluto del mínimo más una constante antes de aplicar la función logarítmica suavizada ( $\log_{1p}$ ). Posteriormente, todas las variables fueron estandarizadas mediante la normalización z-score, garantizando una escala comparable entre ellas. En los casos donde los datos se encontraron por debajo del límite de cuantificación (LOQ), se utilizó el valor del límite como dato analizable en los cálculos estadísticos (Aerts et al., 2013).

### **3.11. Análisis hidrográfico y atmosférico: series de tiempo y climatologías en el Golfo de Arauco.**

Se utilizaron datos trimestrales (verano, otoño, invierno y primavera) de 30 campañas de mediciones de CTD-O-F, recopilados en el Sistema Nacional de Información de fiscalización ambiental (SNIFA, [snifa.sma.gob.cl](http://snifa.sma.gob.cl)) la información se encuentra disponible en la sección seguimiento ambiental para actividades reguladas por Resoluciones de Calificación Ambiental. Las mediciones fueron obtenidas con el perfilador CTD Sea-Bird 19 plus, los parámetros disponibles son salinidad (psu), temperatura (°C), oxígeno disuelto ( $\text{ml L}^{-1}$ ) y clorofila-a ( $\text{mg m}^{-3}$ ) con una resolución vertical de un 1 metro para la estación LBA16 (-37,090°S - 73,339°W) situada en la zona central del Golfo de Arauco a una profundidad máxima de 42 metros y rango de datos que comprenden desde invierno 2015

hasta invierno 2022. Adicional a las mediciones oceanográficas, se recopilieron series de tiempo horario de viento (componentes v10m y u10m), precipitación total (tp), temperatura superficial del mar (sst) de reanálisis atmosférico ERA5 (Reanalysis: 0.25° x 0.25°) producido por el Servicio de Cambio Climático de Copernicus en ECMWF (<https://cds.climate.copernicus.eu/>). Los datos utilizados corresponden a al punto -37,010°S -73,310°W ubicado al interior de GA. Además, se utilizaron datos de caudal medio diario del río Biobío recopilados por la Dirección General de Aguas de Chile (DGA, [www.dga.cl](http://www.dga.cl)) desde agosto 2015 a agosto 2022.

El procesamiento de la información hidrográfica considero la confección de series de tiempo trimestrales para los parámetros salinidad (psu), temperatura (°C), oxígeno disuelto (ml L<sup>-1</sup>) y clorofila-a (mg m<sup>-3</sup>). La representación gráfica de datos de clorofila-a fue normalizada a log<sub>10</sub> debido a que estos presentan una distribución normal. En forma paralela, se trabajaron las series de tiempo para confeccionar climatologías (año promedio) para los periodos estacionales invierno, primavera, verano y otoño.

Se calculó el estrés de viento ( $\tau_x$  y  $\tau_y$ ) para componentes meridional v10 y zonal u10 de viento:

$$\tau_x = \rho a \cdot CD \cdot u10^2$$

$$\tau_y = \rho a \cdot CD \cdot v10^2$$

Donde:

- $\tau_x$  y  $\tau_y$  son las componentes del estrés de viento zonal (x) y meridional (y).
- $\rho_a$  la densidad del aire ( $1,225 \text{ kg m}^{-3}$ ).
- $CD$  es el coeficiente de arrastre  $1,2 \times 10^{-3}$

Las variables atmosféricas SST ( $^{\circ}\text{C}$ ),  $t_p$  (mm),  $\tau_x$  ( $\text{Nm}^{-2}$ ) y  $\tau_y$  ( $\text{Nm}^{-2}$ ) fueron representadas como series temporales de promedios semanales y los datos de caudal como promedios diarios para los periodos comprendidos entre el 7 de junio 2015 al 20 de agosto 2022. Para todas las variables se calculó la climatología (año promedio) a partir de promedios diarios.

La precipitación total (mm) fue predominante entre los meses de junio-agosto con valores mensuales que en promedio alcanzan 0,19-0,28 mm durante el periodo invernal. Estos valores coinciden con periodos de SST más bajos ( $<12,5 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ) para periodos de invierno. Por su parte, la SST en los meses de verano exhibió máximos asociados a los meses de diciembre-marzo (Fig. 4a), especialmente para el año 2016 con un máximo de  $17^{\circ}\text{C}$ . (Fig. 4a y 4b). La componente meridional del estrés de viento ( $T_y$ ), mostro valores favorables a surgencia durante los meses de septiembre-junio con valores positivos que alcanzan en promedio  $0,045 \text{ N m}^2$ . Durante los meses de invierno (junio-septiembre), prevaleció el estrés de viento asociado a hundimiento (Fig. 4c y 4d). Durante los meses de invierno, las precipitaciones contribuyen a elevar el caudal del rio

Biobío, alcanzando valores de incluso  $4000 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ . Durante verano, las precipitaciones son esporádicas generando una baja importante en el caudal río Biobío que en promedio muestra valores  $<350 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$  (Fig. 4e y 4f).

La distribución vertical de la columna de agua en GA fue analizada desde agosto 2015 a agosto 2022, evidenciando fluctuaciones de temperatura vertical (mayor estratificación) durante los meses de septiembre-junio, presentando valores  $>13^\circ\text{C}$  en los primeros 15 m. En promedio la temperatura, fue baja durante los periodos de primavera-verano ( $<11,5^\circ\text{C}$ ), bajo los 15 m. Durante otoño e invierno se observó un predominio de temperaturas entre los  $11$  y  $12^\circ\text{C}$  en toda la columna de agua, mostrando una estructura vertical en donde predomina la mezcla mayormente homogénea (Fig. 4g y 4h). El oxígeno disuelto muestra un patrón claramente estacional, con valores que en promedio alcanzan concentraciones disóxicas ( $<2 \text{ ml L}^{-1}$ ) durante los periodos de primavera-verano hasta los 20 m. No obstante, desde el 2018 la serie temporal muestra que las aguas de fondo ( $<40 \text{ m}$ ) han permanecido bajo condiciones de disóxicas incluso en periodos invernales. En superficie, las concentraciones de oxígeno disuelto se suelen mantener  $>5 \text{ ml L}^{-1}$  (Fig. 4i y 4j). La salinidad (psu), muestra valores de menores a 33 psu sobre los 10 m durante los meses junio-septiembre coincidentes con periodos de menor precipitación total y caudal del río Biobío, aunque bajo los 10 metros, la salinidad bordea los 34 psu. Los registros más altos de salinidad se observan durante los periodos de primavera y verano con promedios

estacionales que alcanzan los 34,4 psu hasta los 7 metros de profundidad durante verano (Fig. 4k y 4l). Los registros verticales de Chl-*a*, mostraron valores en promedio mayormente altos especialmente para los periodos de primavera y verano ( $>10 \text{ mg m}^{-3}$ ) desde superficie hasta aproximadamente los 15 m de profundidad. El registro máximo de Chl-*a* se obtuvo durante febrero 2021 con valores  $>70 \text{ mg m}^{-3}$ . Durante los meses de invierno, los registros de clorofila fueron particularmente bajos ( $<3 \text{ mg m}^{-3}$ ), especialmente en aguas bajo los 20 m (Fig. 4m y 4n).

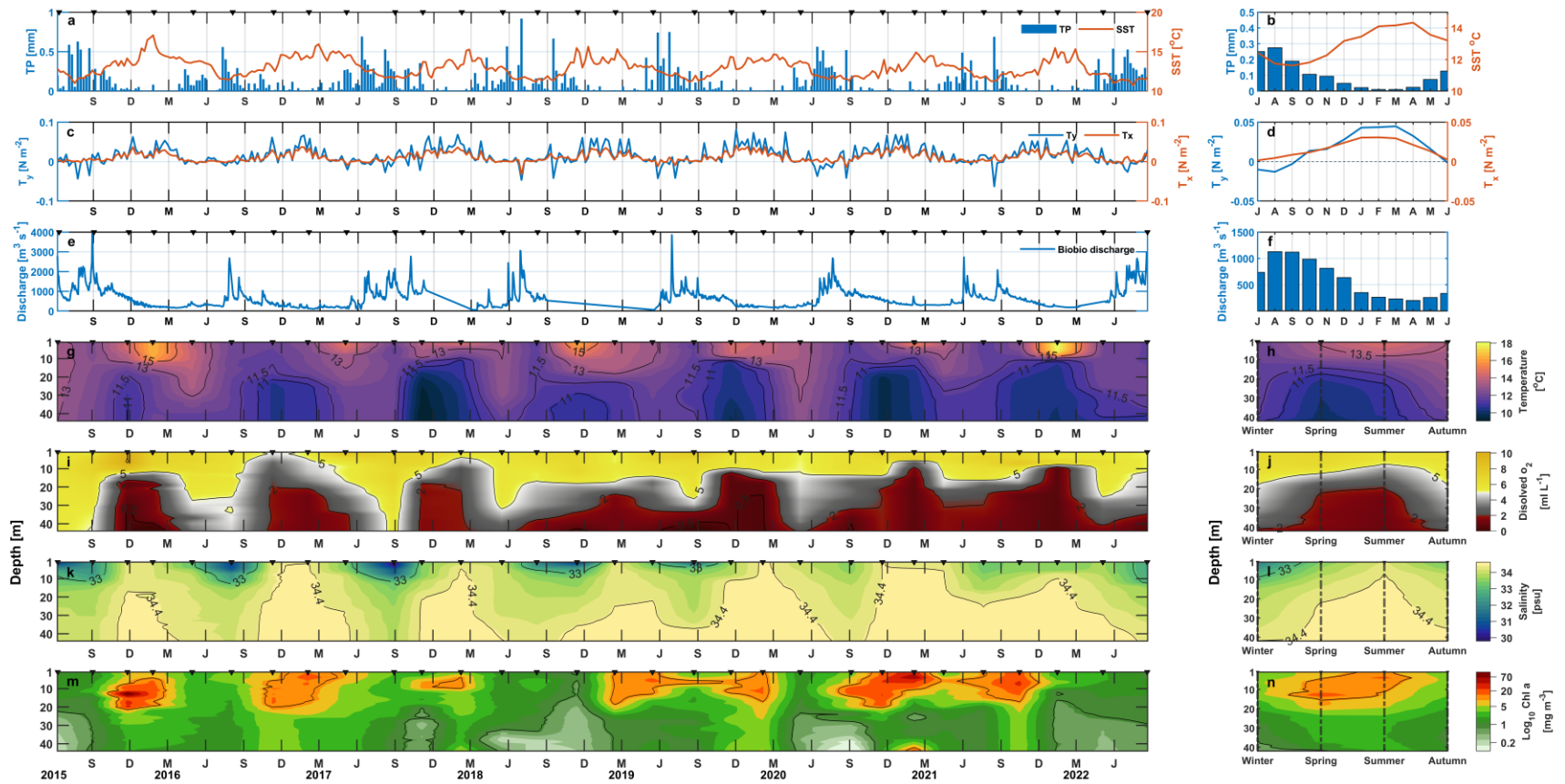


Fig. 4.- Serie temporal y climatología para temperatura superficial del mar y precipitación total (a y b), estrés de viento (c y d), Caudal río Biobío (e y f), temperatura columna de agua (g y h), oxígeno disuelto (i y j), salinidad (k y l), clorofila (m y n). Los datos de temperatura superficial del mar y precipitación corresponden a datos satelitales horarios del modelo ERA5. Los datos de temperatura oxígeno disuelto y salinidad son de 32 campañas de mediciones *insitu* dentro del Golfo de Arauco.

## 4. Resultados.

### 4.1. Niveles basales locales (*Background*).

Los niveles de *background* local de los metales Al, Fe, Cd, Cu, Ni, Pb y Zn fueron determinados a partir de los valores pre-industriales en los testigos CGA29, CGA7 y CGA16, seleccionando las secciones anteriores a 1970, que representan el periodo previo a la diversificación industrial en los sectores aledaños de GA. La Tabla 4 resume las concentraciones mínimas, máximas y medias, junto con la desviación estándar (SD) y el coeficiente de variación (CV). Se observan diferencias entre los testigos, lo que sugiere variabilidad en la composición sedimentaria y en las fuentes de aporte.

El testigo CGA16 presenta las concentraciones medias más altas de Cd ( $16,8 \mu\text{g g}^{-1}$ ) y Ni ( $35,1 \mu\text{g g}^{-1}$ ), lo que sugiere una mayor contribución natural de estos elementos en este sitio. Por otro lado, CGA29 muestra las menores concentraciones medias de Cd ( $0,5 \mu\text{g g}^{-1}$ ) y Ni ( $23,5 \mu\text{g g}^{-1}$ ), indicando un menor contenido de estos metales en niveles *background*. En términos de dispersión, Cd en todos los testigos tiene la mayor variabilidad relativa (CV = 21% a 34%), reflejando fluctuaciones en su deposición.

La Fig. 5 presenta la relación entre los metales y el aluminio (Al) en cada testigo, que es utilizado comúnmente como normalizador geoquímico para corregir la influencia granulométrica. Se observa que la mayoría de los metales presentan

distribuciones dentro de los rangos esperados, aunque en algunos casos se identifican valores atípicos. Destacan el Ni en CGA29 y Pb en CGA7 y CGA16, donde algunos valores superan el intervalo  $\pm 2\sigma$ .

Los resultados indican que las concentraciones de metales en la fase preindustrial varían significativamente entre los testigos, lo que resalta la importancia de determinar *background* locales en estudios ambientales. CGA16 presenta las mayores concentraciones de Cd y Fe, mientras que CGA29 muestra los valores más bajos de Cd.

Tabla 4.- Niveles de *background* local o concentraciones pre-antropogénicas (Pre1970) de metales totales en los testigos sedimentarios CGA29, CGA7 y CGA16. **Nobs**: número de observaciones; **Noutliers**: valores atípicos; **Min**: mínimo; **Max**: máximo; **SD**: desviación estándar; **CV**: coeficiente de variación.

Testigo	Metal	Unidad	Nobs	Noutliers	Min	Max	Media	SD	CV%
CGA29 (Cerca río Biobío)	Al	%	10	0	9,54	13,26	11,46	1,15	10
	Fe	%	10	0	3,90	5,83	4,63	0,67	14
	Cd	µg g <sup>-1</sup>	10	0	0,2	0,8	0,5	0,3	50
	Cu	µg g <sup>-1</sup>	10	0	48,8	58,9	52,3	3,6	7
	Pb	µg g <sup>-1</sup>	10	0	14,2	17,0	16,1	1,0	6
	Ni	µg g <sup>-1</sup>	10	1	22,5	24,4	23,5	0,7	3
	Zn	µg g <sup>-1</sup>	10	0	100,3	108,5	104,7	2,6	2
CGA7 (Frente a Coronel)	Al	%	11	0	9,80	11,58	10,59	0,53	5
	Fe	%	11	0	3,55	4,39	3,95	0,26	7
	Cd	µg g <sup>-1</sup>	11	0	1,4	2,6	2,0	0,4	21
	Cu	µg g <sup>-1</sup>	11	0	54,6	59,9	56,9	1,9	3
	Pb	µg g <sup>-1</sup>	11	1	17,6	21,2	19,4	1,2	6
	Ni	µg g <sup>-1</sup>	11	0	26,5	28,2	27,6	0,7	2
	Zn	µg g <sup>-1</sup>	11	0	91,2	105,9	97,4	5,1	5
CGA16 (Centro Golfo de Arauco)	Al	%	8	0	7,13	8,56	7,82	0,55	7
	Fe	%	8	0	5,03	5,57	5,33	0,19	4
	Cd	µg g <sup>-1</sup>	8	0	9,0	26,1	16,8	5,7	34
	Cu	µg g <sup>-1</sup>	8	0	43,3	66,6	56,1	7,3	13
	Pb	µg g <sup>-1</sup>	8	1	13,1	14,7	13,9	0,6	5
	Ni	µg g <sup>-1</sup>	8	0	26,7	41,3	35,1	4,6	13
	Zn	µg g <sup>-1</sup>	8	1	85,9	97,2	92,6	3,9	4

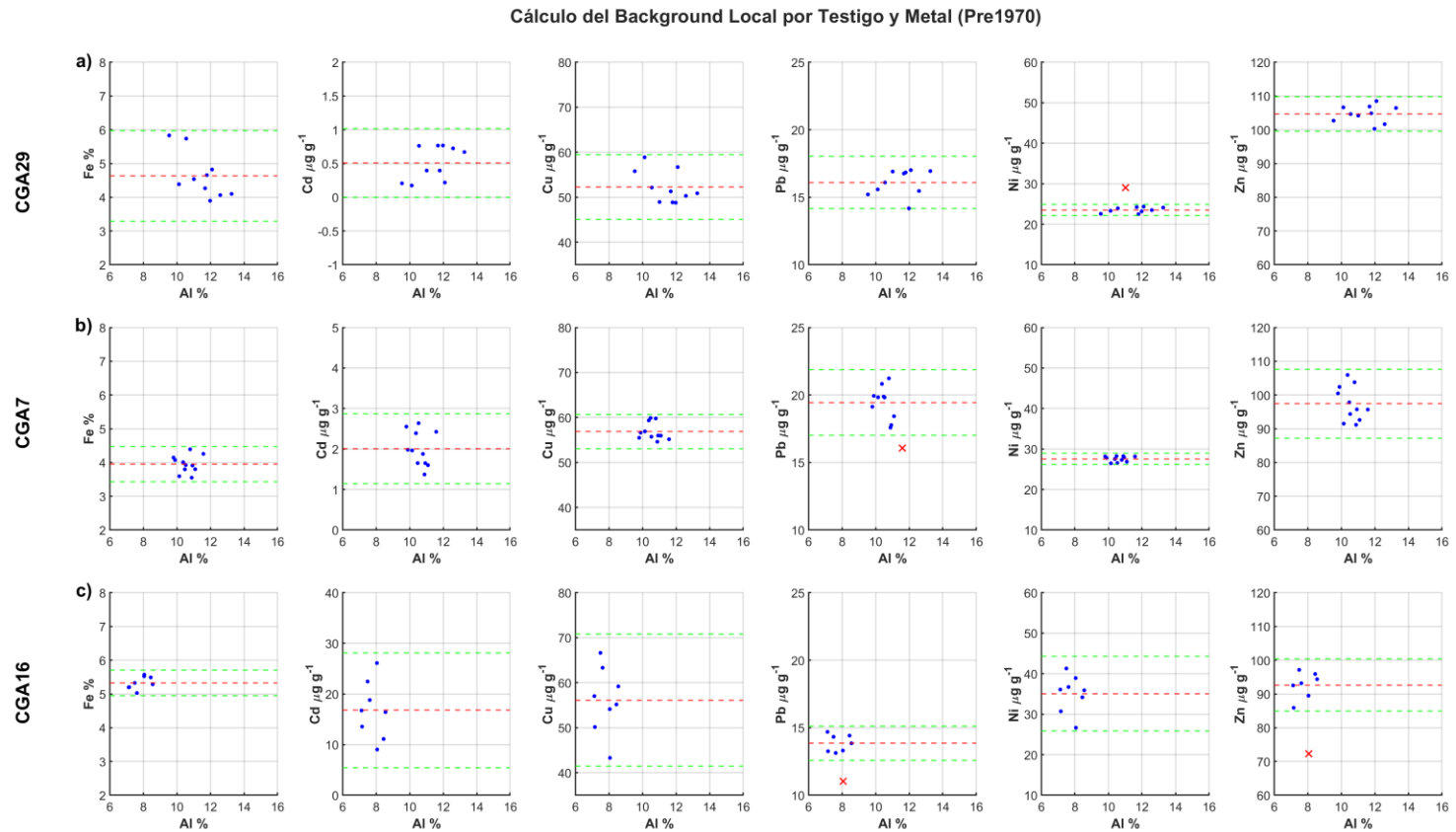


Fig. 5.- Cálculo del background local para metales en testigos sedimentarios CGA29 (a), CGA7 (b) y CGA16 (c), utilizando aluminio (Al) como elemento conservador. Se muestran las relaciones entre Al (%) y la concentración de cada metal ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ). La línea roja discontinua representa la media del background local, mientras que las líneas verdes discontinuas indican  $\pm 2\sigma$ . Las cruces rojas corresponden a valores considerados outliers, excluidos en el cálculo del background.

## 4.2. Geocronología

Los perfiles de actividad de  $^{210}\text{Pb}$  muestran máximos en las secciones superficiales (0-2 cm), con una disminución progresiva hacia la base de cada testigo. CGA7 presentó la mayor actividad ( $\sim 80 \text{ Bq kg}^{-1}$ ), mientras que CGA29 y CGA16 alcanzaron valores máximos de  $\sim 20 \text{ Bq kg}^{-1}$  (0-1 cm) y  $\sim 16\text{-}25 \text{ Bq kg}^{-1}$  (7-11 cm), respectivamente. En CGA29, la actividad decreció hasta un mínimo de  $\sim 5 \text{ Bq kg}^{-1}$  en la base (42-43 cm) (Fig. 6a), mientras que en CGA7 se redujo gradualmente desde 20-21 cm hasta la base ( $\sim 14 \text{ Bq kg}^{-1}$ ) (Fig. 6b). En CGA16, se identificó una capa mezclada entre 7 y 11 cm, seguida de una estabilización de la actividad ( $\sim 7 \text{ Bq kg}^{-1}$ ) a partir de los 33-34 cm (Fig. 6c).

Las edades de los testigos fueron estimadas a partir de  $^{210}\text{Pb}$  en exceso ( $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ ) mediante un modelo bayesiano implementado en rplum (RStudio), con intervalos de confianza del 95% (Aquino-López et al., 2018). Para CGA29, el modelo convergió a los 27 cm, determinando una edad máxima de 148 años llevados (1874-2022). La tasa de sedimentación osciló entre 0.1 y 0.6  $\text{cm año}^{-1}$ , con un incremento en 2006, alcanzando un máximo de 0.6  $\text{cm año}^{-1}$  (Fig. 6a). El testigo CGA7, convergió a los 26 cm, indicando la presencia de  $^{210}\text{Pb}_{\text{sup}}$  a partir de esta profundidad. Se estimó una edad máxima de 211 años (1810-2022), con tasas de sedimentación entre 0.04 y 0.5  $\text{cm año}^{-1}$ , alcanzando un máximo en 2010-2011 (Fig. 6b). Para el testigo CGA16, el modelo indicó una edad de 159 años (1863-2022), convergiendo a los 33 cm. La tasa de sedimentación promedio fue

de  $0.37 \pm 0.24 \text{ cm año}^{-1}$ , con valores máximos de  $0.6 \text{ cm año}^{-1}$  entre 2011 y 2016 (Fig. 6c).

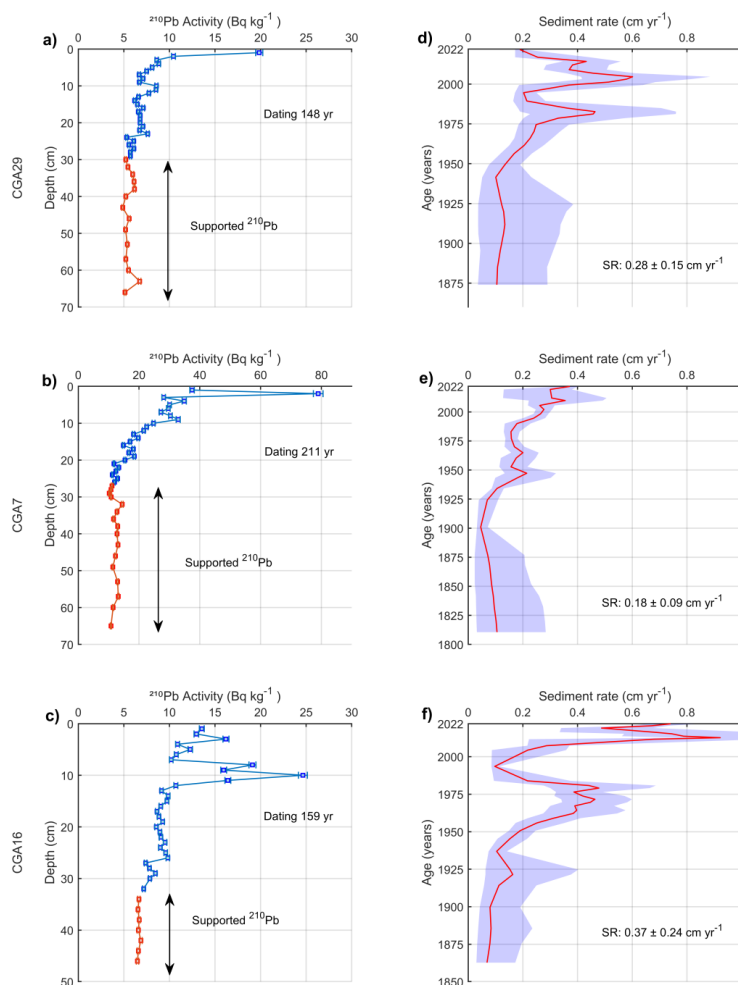


Fig. 6. Distribución de actividad de  $^{210}\text{Pb}$  (rojo:  $^{210}\text{Pb}_{\text{soportado}}$ ; azul:  $^{210}\text{Pb}_{\text{exceso}}$ ) y Modelos bayesianos de profundidad, edad y tasas de sedimentación para los testigos a) CGA29, b) CGA7 y c) CGA16. Las áreas sombreadas representan la región con un nivel de confianza del 95 %.

### **4.3. Características físico químicas de los testigos sedimentarios**

Las variaciones verticales de los parámetros sedimentológicos en los tres testigos (CGA29, CGA7 y CGA16) se presentan en la Fig. 7. CGA29 se compone mayormente de limos de color marrón, con un tamaño medio de grano de 12  $\mu\text{m}$ . CGA7 contiene sedimentos negros con un tamaño medio de 10  $\mu\text{m}$ , mientras que CGA16 exhibe fangos de color gris verdoso con un tamaño similar (10  $\mu\text{m}$ ). En la sección de 10-11 cm de CGA16, se observó una discontinuidad de color con sedimentos grises, coincidiendo con una marcada disminución del TOC (<1%). A pesar de las variaciones en profundidad, todas las secciones fueron clasificadas como limos. El contenido de TOC mostró una clara diferenciación entre los sitios muestreados, con CGA7 registrando los valores más altos (4.9%), lo que sugiere una mayor influencia de materia orgánica en esta zona. En comparación, CGA16 presentó un TOC de 2.3%, mientras que CGA29 mostró el menor contenido (1.5%), lo que indica una menor acumulación de material orgánico. El contenido de  $\text{CaCO}_3$  exhibió una mayor variabilidad en CGA7, con valores oscilando entre 2.1% y 10.0%. Por el contrario, en CGA16 y CGA29, los valores fueron relativamente más estables (3.6% y 3.0%, respectivamente), que tiene relación con condiciones depositacionales más homogéneas y menor movilidad de carbonatos. El pH se mantuvo notablemente estable en CGA29 y CGA7, con valores comprendidos entre 7.0 y 7.7, indicando un entorno químico bien equilibrado en términos de acidez y alcalinidad. Por otro lado, el potencial redox (Eh) reveló diferencias en las condiciones de óxido-reducción entre los sitios. En

CGA29 y CGA7, los valores de Eh negativos en secciones de 5 a 40 cm reflejan un ambiente predominantemente reductor, asociado a la presencia de materia orgánica en descomposición y condiciones subóxicas en los sedimentos (Table 1). En contraste, CGA16 presentó valores de Eh positivos, lo que sugiere condiciones oxidantes.

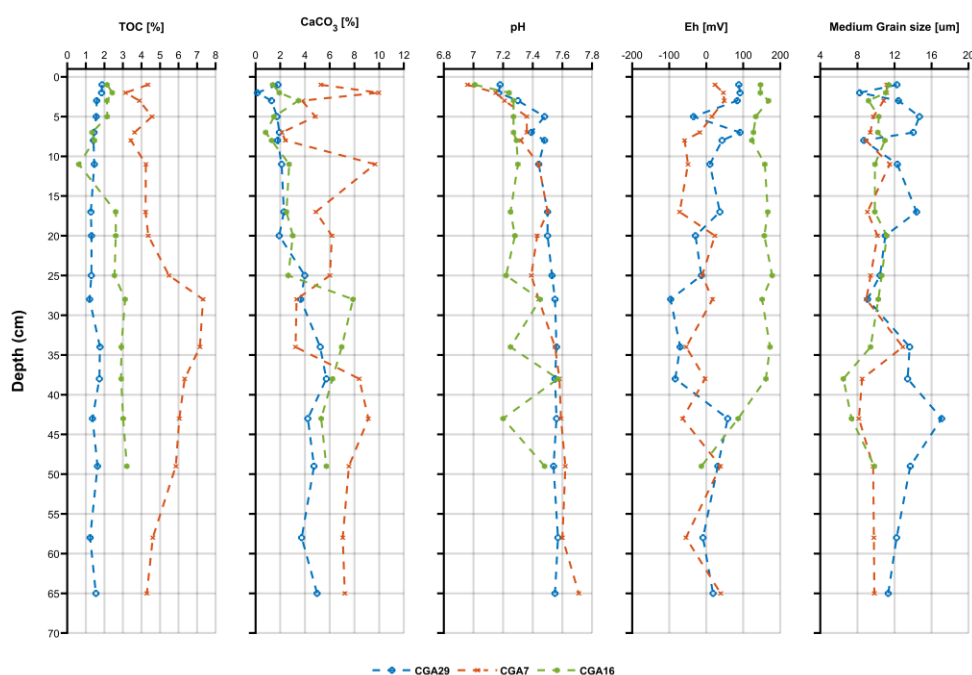


Fig. 7. Perfiles verticales de parámetros físico-químicos en los testigos sedimentarios CGA29 (azul), CGA7 (rojo) y CGA16 (verde). Se presentan los perfiles de materia orgánica total (MOT), carbono orgánico total (TOC), carbonatos (CaCO<sub>3</sub>), pH, potencial redox (Eh) y tamaño medio de grano (Dx50).

#### 4.4. Distribución de fracciones de metales en sedimentos

La distribución espacial y temporal de las concentraciones totales y su partición en las fracciones geoquímicas (F1, F2, F3, F4 y F5) en los testigos sedimentarios CGA29, CGA7 y CGA16 se muestran en la Fig. 8. La prueba de Kruskal-Wallis revela diferencias significativas ( $p < 0.05$ ) en la concentración de metales totales entre los testigos sedimentarios.

En términos generales, CGA16 presenta las concentraciones más elevadas de Cd ( $14.2 \pm 5.2 \mu\text{g g}^{-1}$ ), Cu ( $63.4 \pm 11.2 \mu\text{g g}^{-1}$ ) y Ni ( $33.4 \pm 4.8 \mu\text{g g}^{-1}$ ), en comparación con CGA29, que exhibe los valores más bajos para estos metales (Cd  $0.5 \pm 0.2 \mu\text{g g}^{-1}$ ; Cu  $51.1 \pm 3.4 \mu\text{g g}^{-1}$ ; Ni  $23.9 \pm 1.4 \mu\text{g g}^{-1}$ ). CGA7 muestra valores intermedios en la mayoría de los metales, con menor variabilidad en las concentraciones, reflejado en su bajo coeficiente de variación (CV), especialmente para Ni ( $27.3 \mu\text{g g}^{-1}$ , CV = 3%), Cd ( $2.3 \mu\text{g g}^{-1}$ , CV = 23%) y Cu ( $57.8 \mu\text{g g}^{-1}$ , CV = 4%) (**¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**). Los perfiles verticales muestran un incremento en la concentración en las capas superficiales, particularmente para Pb y Zn (desde 1820), Cu (desde 1970) en CGA7, donde la prueba de Mann-Kendall indica una tendencia ascendente significativa ( $p < 0.05$ ) (*Table S2*). En contraste, en CGA16, la concentración de Pb muestra una tendencia descendente desde 1970, mientras que el Cu exhibe una tendencia al aumento desde la misma época que luego se estabiliza ( $p > 0.05$  no significativo; *Table S2*). En CGA29, solo el Pb mostró una tendencia

significativa al alza a partir de 2001. Finalmente, se destaca el Cd en CGA16, que presenta un aumento marcado entre 1914 y 1970, seguido de una estabilización en niveles similares a los valores históricos del testigo. Este comportamiento podría estar asociado a variaciones en la disponibilidad ambiental del metal en el sistema sedimentario (Fig. 8). En todos los testigos, las concentraciones de Al y Fe permanecen estables casi sin variaciones verticales. Sin embargo, en CGA16, se observa una reducción del 25-30% en Al, evidenciando diferencias significativas en comparación con los otros testigos (Fig. 8, **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**).

El fraccionamiento geoquímico de los metales en los testigos sedimentarios CGA29, CGA7 y CGA16 revela diferencias sustanciales en la distribución de sus fracciones, lo que sugiere variaciones en la dinámica geoquímica entre los sitios de muestreo (Fig. 8 y Fig. 9). En particular, las fracciones oxidable (F4) y reducible (F3) presentan una distribución heterogénea, indicando una mayor afinidad del Fe, Cu, Ni y Zn con la materia orgánica especialmente en CGA7 y CGA16, mientras que, para Pb, predominan formas más estables ligadas a óxidos en CGA7 y formas orgánicas en CGA29. Para Al, Fe, Cu, Pb, Ni y Zn, las fracciones intercambiable (F1) y carbonatada (F2) presentan contribuciones menores al 5%, presentando una porción ínfima de la concentración total (Fig. 5). El Cd exhibe una alta variabilidad entre los testigos. CGA16 destaca por su elevada concentración en F1 (~30%,  $1.1 \mu\text{g g}^{-1}$  a  $8.8 \mu\text{g g}^{-1}$ ) y F3 (~42%,  $1.3 \mu\text{g}$

$\text{g}^{-1}$  a  $10.8 \mu\text{g g}^{-1}$ ). En contraste, en CGA7 y CGA29, la fracción intercambiable es dominante ( $\sim 40\%$  y  $51\%$ , respectivamente), aunque con concentraciones menores ( $< 1.3 \mu\text{g g}^{-1}$ ). La representación de F3 en estos testigos es menor ( $\sim 15\%$  en CGA7 y  $\sim 24\%$  en CGA29) (Tabla S1). Además, las concentraciones totales de Cd en CGA16 superan en 1.0 a 1.7 órdenes de magnitud a las de CGA29 y CGA7, respectivamente, resaltando la importancia de este sitio en términos de disponibilidad ambiental (Fig. 8). En cuanto al Cu ( $44\%$ ), Ni ( $29\%$ ), Fe y Zn ( $17\%$ ) se encuentran predominantemente en F4, mientras que las fracciones F1 y F2 contienen menos del  $2\%$  de estos metales (Fig. 9). El Cu presenta diferencias notables entre los testigos: en CGA7, la fracción F4 es dominante ( $\sim 59\%$ ), indicando una fuerte asociación con la materia orgánica. En CGA29, si bien la fracción F4 sigue siendo representativa ( $\sim 25\%$ ), se observa una mayor proporción en la fracción residual (F5,  $\sim 73\%$ ), sugiriendo una menor disponibilidad del metal. En CGA16, las fracciones F4 y F5 presentan valores intermedios ( $\sim 49\%$ ), lo que indica que aproximadamente la mitad del Cu podría movilizarse bajo condiciones oxidantes (Tabla S1). El Ni también muestra una fuerte asociación con la fracción oxidable (F4), particularmente en CGA16 ( $\sim 39\%$ ), donde su presencia en esta fracción es superior a la observada en los otros testigos ( $\sim 20\%$  en CGA29 y  $\sim 30\%$  en CGA7). En CGA29 y CGA7, el Ni se encuentra mayoritariamente en la fracción residual ( $\sim 67\%$  y  $54\%$ , respectivamente), lo que sugiere una menor movilidad (Fig. 8, Fig. 9 y Tabla S1). El Fe presenta una mayor movilidad en CGA7 y CGA16, donde las fracciones

oxidable (F4, ~21%) y reducible (F3, ~26%) tienen una representación significativa. En CGA29, en cambio, el Fe se encuentra predominantemente en la fracción residual (~89%), con proporciones menores en F3 y F4 (~5% y 6%, respectivamente). Esta distribución de Fe en CGA7 y CGA16 es propensa a liberarse bajo condiciones anóxicas, favoreciendo la disolución de óxidos de Fe/Mn. En cuanto al Pb, la fracción F5 es predominante en todos los testigos, aunque su representatividad es menor en CGA29 (79%). Por otro lado, el Al se encuentra mayoritariamente en la fracción residual (>90%), reflejando su carácter detrítico (Tabla S1).

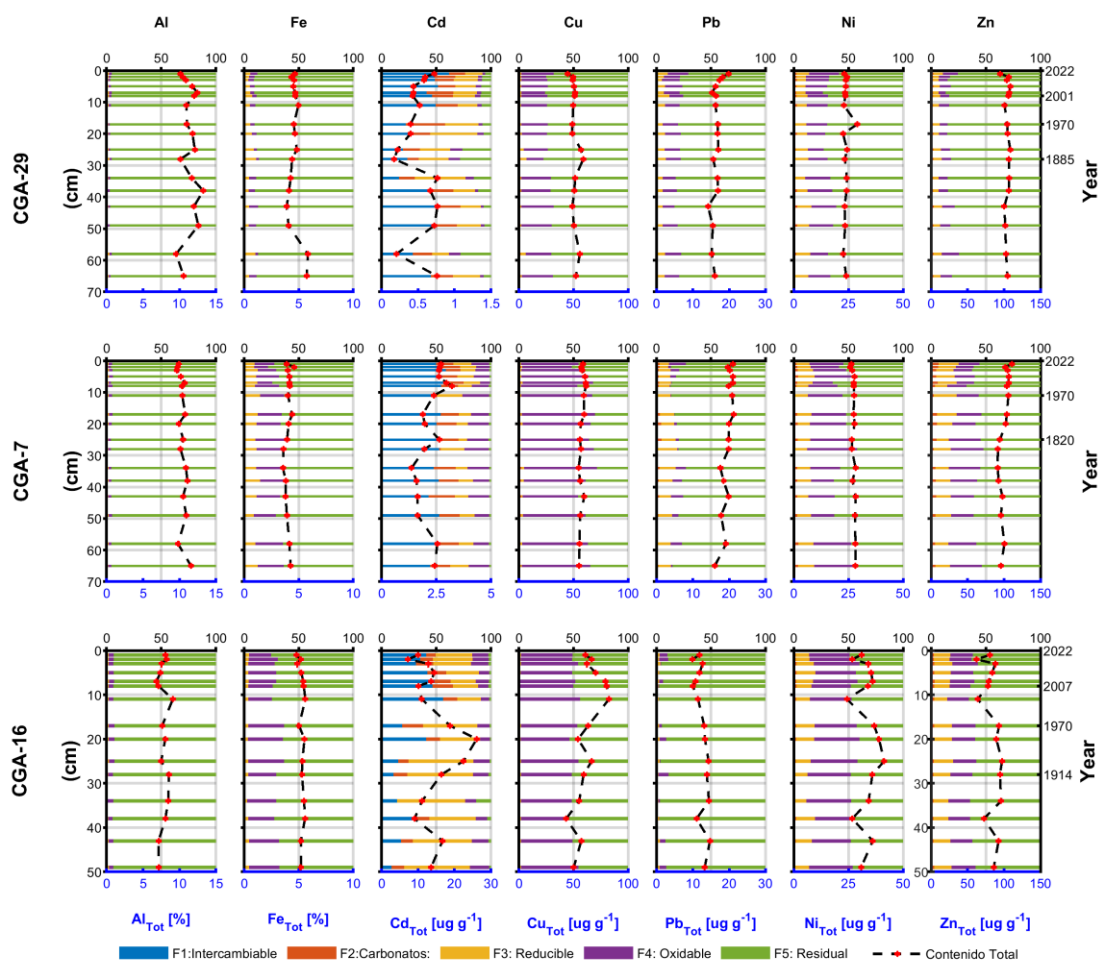


Fig. 8. Variación vertical de la especiación de metales en los testigos sedimentarios: CGA29, CGA7 y CGA16. Se presentan las fracciones geoquímicas (F1-F5) y la concentración total para cada uno de los metales analizados.

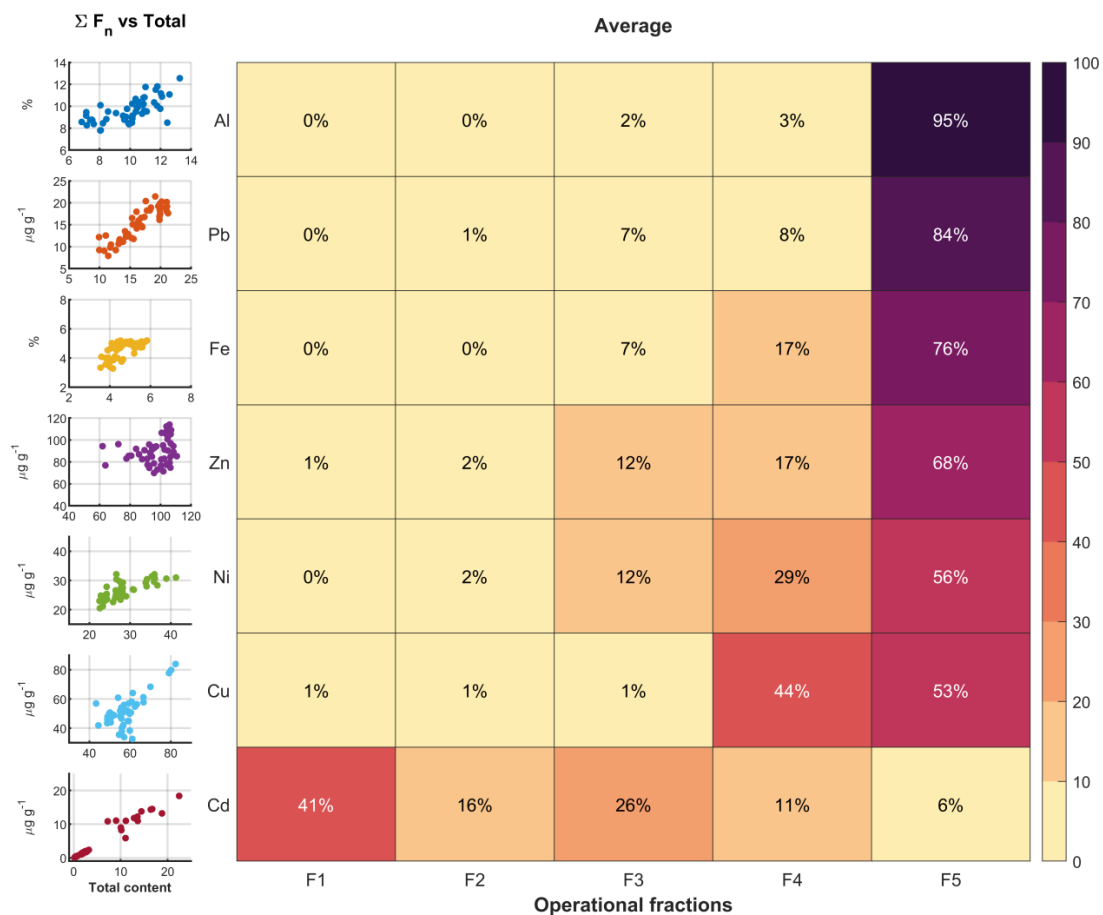


Fig. 9 Distribución de metales en fracciones geoquímicas. Relación entre la concentración total y la suma de fracciones extraídas ( $\Sigma F_n$  vs Total) (Izquierda). Promedio de distribución de cada metal en las fracciones extraídas (F1-F5) en los tres testigos sedimentarios (Derecha). Los valores indican el porcentaje de cada metal en cada fracción, y la intensidad del color refleja su abundancia relativa.

## **5. Discusión.**

### **5.1. Características geoquímicas y deposicionales de los testigos sedimentarios.**

Los testigos sedimentarios del GA presentan diferencias geoquímicas que permiten diferenciar los ambientes de depositación en los que se ubican. CGA29 se encuentra en la zona adyacente a la desembocadura del río Biobío. En esta zona predomina la descarga de material terrígeno proveniente desde la cuenca del río hasta el margen continental, con máximos de caudal y turbidez durante el invierno austral que pueden representar hasta el ~80% del aporte vertical de la acumulación de sedimentos (Böning et al., 2009; Hebbeln et al., 2000; Saldías et al., 2012). En contraste, CGA7 y CGA16 se ubican en la bahía de Coronel y en el centro del GA, respectivamente, donde la influencia de la pluma del río Biobío y el aporte terrígeno en la sedimentación vertical es menor. La coloración de los sedimentos en cada testigo está compuesto por lodos en su mayoría, permitiendo diferenciar tres ambientes de depositación 1) CGA29 coloración marrón dominado por material terrígeno que transporta principalmente metales traza en forma particulada asociada a óxidos y compuestos detríticos proveniente de los ríos que drenan las regiones montañosas de los Andes y la Cordillera de la Costa (Muñoz et al., 2004); 2) CGA7 sedimentos negros con un alto componente orgánico (TOC~4 a 7%) y material calcáreo posiblemente de origen biogénico; y 3) CGA16 coloración gris verdoso con una fuerte influencia de materia biogénico

producto de la producción primaria típicos de sedimentos diatomáceos (Barbara et al., 2016; Giosan et al., 2002; Li et al., 2022). El contenido de TOC en los testigos sedimentarios estuvo en el rango descrito para zonas de surgencia estacional con influencia la zona mínima de oxígeno (OMZ) como el margen continental de Chile (rango 3.6%-4.7%) y zona costera del Golfo de Arauco (rango 0.03% - 8.6%), pero menores que zonas de surgencia permanente como el margen del Perú (rango 14.4%-21.3%) (Bennett & Canfield, 2020; Böning et al., 2004, 2005, 2009; Chandía et al., 2024). En particular, los altos contenidos de TOC en CGA7 podrían estar relacionados con la presencia de fragmentos de carbón mineral (Hulla) típicos de la zona carbonífera de Coronel y Lota, los cuales son altamente resistentes a la degradación, incluso en ambientes altamente óxicos (Endlicher, 1986; Verardo, 1997).

El análisis geocronológico basado en  $^{210}\text{Pb}$  revela tasas de sedimentación que varían entre los testigos sedimentarios, pero con un incremento significativo común en la depositación a partir de 1970, acorde con registros históricos del desarrollo industrial y portuario en la zona (Aliste Almuna et al., 2012). El testigo CGA16 presentó la mayor tasa promedio de sedimentación ( $\sim 0.37 \text{ cm año}^{-1}$ ), con máximos de hasta  $0.6 \text{ cm año}^{-1}$  entre 2011 y 2016. No obstante, estas tasas deben interpretarse con cautela, ya que la posible mezcla de capas en los primeros centímetros de profundidad, producto de eventos de resuspensión, podría haber alterado la señal del  $^{210}\text{Pb}$ . En contraste, los testigos CGA29 y

CGA7 no evidencian mezcla significativa en la actividad en exceso o no soportada, mostrando decaimiento con tendencia exponencial. En CGA29, se observó un aumento significativo en la tasa de sedimentación ( $>0.5 \text{ cm año}^{-1}$ ) entre 2005 y 2006, posiblemente asociado con eventos extremos de precipitación (190 mm), un incremento en el caudal del río Biobío ( $14,347 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ ) y episodios de inundaciones en la región del Biobío (Falcón et al., 2010). Estudios previos han reportado tasas de sedimentación menores ( $\sim 0.17 \text{ cm año}^{-1}$  a  $0.24 \text{ cm año}^{-1}$ ) en zonas más profundas de la plataforma continental adyacente al Golfo de Arauco (Böning et al., 2009; Muñoz et al., 2004).

## **5.2. Disponibilidad ambiental, movilidad y tendencias en la acumulación de metales**

Las concentraciones totales para los metales estudiados siguieron el orden  $\text{Al} > \text{Fe} > \text{Zn} > \text{Cu} > \text{Ni} > \text{Pb} > \text{Cd}$ , con valores promedio de 9.9%, 4.6%,  $96.7 \mu\text{g g}^{-1}$ ,  $57.1 \mu\text{g g}^{-1}$ ,  $27.9 \mu\text{g g}^{-1}$ ,  $16.3 \mu\text{g g}^{-1}$  y  $5.3 \mu\text{g g}^{-1}$ , respectivamente (**¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**). En tanto que, el promedio de la fracción residual de los metales decrece en el siguiente orden  $\text{Al} (95\%) > \text{Pb} (84\%) > \text{Fe} (76\%) > \text{Zn} (68\%) > \text{Ni} (56\%) > \text{Cu} (53\%) > \text{Cd} (6\%)$ , fracción que se consideran un indicador de origen natural, ya que están fuertemente ligados a la matriz cristalina de minerales primarios y/o secundarios, lo que los hace menos disponibles ambientalmente para procesos de incorporación a organismos (Rubio et al.,

2000). De los sitios de estudio, CGA7, se encuentra en áreas adyacentes a actividades ligadas a la producción de energía, puertos, caletas de pescadores, emisarios submarinos, depuradora de aguas residuales, plantas termoeléctricas a carbón y centros urbanos que se podrían relacionan con aportes antrópicos de metales (Hernández et al., 2024). Entre las fuentes puntuales de mayor relevancia presentes en el GA se encuentran las emisiones atmosféricas, residuos sólidos y efluentes provenientes de las termoeléctricas y plantas de tratamiento de aguas residuales, que destacan como posibles responsables del enriquecimiento de metales en esta área (Ćujić et al., 2016; Linnik et al., 2020; Zhang et al., 2020).

El Fe presentó diferencias significativas entre todos los testigos ( $p > 0.05$ , **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**), con un incremento del ~20% en la fracción móvil de CGA7 y CGA16 principalmente asociada la fracción orgánica (F4) (Fig. 10, **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**). El testigo CGA16, Fe presenta correlaciones con Zn ( $r=0.70$ ) y Ni ( $r=0.78$ ) (Tabla 7), metales que, junto con el Fe, son utilizados por los productores primarios como cofactores esenciales en una amplia gama de enzimas clave para la fotosíntesis y la fijación de nutrientes (Morel & Price, 2003). La mayor proporción de Fe en la fracción móvil podría reflejar procesos de remineralización de materia orgánica y la alta demanda fisiológica de los microorganismos en zonas de alta productividad. El PCA de la fracción móvil muestra mayores concentraciones de Fe, Zn, Cu y Cd

asociaciones CGA16 Fig. 11b. En sistemas como el CGA16, caracterizados por la interacción entre procesos de surgencia y alta actividad biológica, la redistribución de metales traza como Fe, Ni y Zn a partir de la fracción móvil resulta crucial para sostener las necesidades metabólicas del fitoplancton y otros niveles tróficos (Shaked et al., 2024).

El Al y Pb presentaron una baja contribución de la fracción disponible (F1+F2) y móvil (F3+F4), con más del 80% en la fracción residual lo que indica que su riesgo ecológico es mínimo en estos sistemas (Al-Hashim et al., 2021). La baja solubilidad de estos minerales presentes principalmente a la forma de  $(\text{AlSi})_4\text{O}_8$ ,  $\text{PbS}$  y  $\text{PbCO}_3$ , los confiere una menor susceptible a cambios ambientales como la disminución de oxígeno y pH (Pizarro et al., 2003; Rubio et al., 2000). El plomo presentó correlaciones significativas en CGA29 con  $\text{CaCO}_3$  ( $r=-0.82$ ) y pH ( $r=-0.89$ ) (Tabla 5), indicando que un pequeño porcentaje estaría ligado a la fracción móvil, controlado por solubilidad de carbonatos y la acidez del medio. En cambio, en CGA7 Pb muestra una fuerte asociación con el TOC ( $r=0.70$ ) y Cu ( $r=0.78$ ) (Tabla 6), indicando que una parte de este metal se encuentra ligado a la fracción orgánica. El ACP ejecutado muestra que el Pb se asocia a mayores concentraciones en CGA7 en la fracción residual y total (Fig. 11c y d), lo cual puede deberse a la presencia de formas orgánicas tales como el tetrametilplomo  $(\text{CH}_3)_4\text{Pb}$ , que es insoluble en agua pudiendo ser transformado a ion trietilplomo

– $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3^+$  que es metabolizado en el hígado de los organismos vivos y se considera altamente tóxico y estable (Gallert & Winter, 2002).

El Cu y Ni presentaron fracciones móviles del 45% y 41%, respectivamente (Fig. 10, Tabla S4), lo que sugiere que ambos metales poseen un potencial de liberación significativo desde el sedimento bajo condiciones redox fluctuantes. Este comportamiento es especialmente evidente en CGA16, donde se observó una fuerte correlación entre Ni y Fe en las fracciones móviles ( $r=0.78$ ,  $p<0.01$ ) (Tabla 7), indicando que la dinámica de óxidos de hierro y la interacción con materia orgánica podrían regular la movilidad de Ni y, posiblemente, de Cu (Fernández & Nayak, 2015).

El zinc (Zn), aunque presente en fracciones móviles, mostró un mayor contenido (~68%) de sus fracciones residuales (Fig. 10), presentando baja movilidad en comparación con Cd, Cu y Ni. La fuerte correlación de Zn con Fe y Dx50 en las fracciones residuales (Fig. 11c), indica que parte de este metal podría encontrarse en fases mineralógicas con baja solubilidad bajo condiciones ambientales oxidantes (Calace et al., 2010).

El análisis de componentes principales (PCA) aplicado tanto a las fracciones móviles como al contenido total permitió explicar el 69% y 61% de la variabilidad de los datos, respectivamente (Fig. 11b y d). Este análisis reveló una asociación

significativa entre las concentraciones elevadas de Cu, Ni, Cd, Zn y Fe en el sitio CGA16, sugiriendo que dicho entorno presenta condiciones que favorecen la acumulación de estos metales. La distribución espacial de las muestras, según los ejes principales del PCA, permitió distinguir claramente tres ambientes de depositación. Por un lado, se identificó un entorno dominado por aportes litogénicos, caracterizado por una mayor influencia del tamaño de grano y la presencia predominante de aluminosilicatos, representado por CGA29. En segundo lugar, se reconoció un ambiente donde la acumulación de carbono orgánico total (TOC) y carbonatos ( $\text{CaCO}_3$ ) está asociada a mayores concentraciones de Pb, lo cual sugiere un posible origen antrópico de este metal. Finalmente, en CGA16, se observó una tendencia hacia la acumulación preferencial de metales esenciales como Cu, Ni, Zn y Fe, comúnmente considerados micronutrientes en sistemas acuáticos, probablemente regulada por condiciones redox y la presencia de fases oxi-hidróxidos y materia orgánica reactiva.

El testigo CGA16, situado en un área caracterizada por una elevada producción primaria, mostró las proporciones más altas de cadmio en las fracciones potencialmente biodisponible (F1+F2) y móvil (F3+F4), con valores de 43% y 54%, respectivamente (Fig. 10). Estos resultados sugieren que la remineralización de la materia orgánica constituye un factor determinante en la liberación del metal desde la matriz sedimentaria. Este patrón es consistente con la alta correlación observada entre el contenido de TOC y el contenido total de

Cd ( $r=-0.72$ ), ya que la degradación de la materia orgánica facilitará también la solubilización del metal (Chen et al., 2021). El PCA que agrupa todos los testigos sedimentarios logra explicar un 65% (F1+F2) y 71% (F3+F4) de la variabilidad e indica que el Cd ambientalmente disponible (F1+F2) muestra una relación positiva con el potencial redox (Eh) y una relación negativa con el pH para el testigo CGA16 (Fig. 11a). Por lo tanto, la disponibilidad ambiental aumenta en ambientes con fluctuaciones redox y disminuiría en condiciones estrictamente anóxicas (Rifaat, 2005). Por otra parte, Böning et al., (2009) menciona que en GA la probable reoxidación periódica de las capas superficiales de estos sedimentos, junto a las altas tasas de acumulación dificultan la eliminación de Cd. En condiciones reductoras extremas, el Cd debería inmovilizarse como sulfuro de cadmio (CdS); sin embargo, su asociación con fases móviles y lábiles indica que sigue disponible en ambientes con variabilidad redox (Ardestani & van Gestel, 2016). En la OMZ del margen peruano los flujos bentónicos de Cd desde la columna de aguas hacia los sedimentos son significativos en condiciones anóxicas, lo que sugiere un reciclaje eficiente en estos ecosistemas (Plass et al., 2020, 2021). Por otra parte, en la fracción intercambiable (F1), una parte del Cd se encuentra atrapada en el sedimento que actúa como una columna de retención, donde se puede mantener en solución formando pares iónicos con aniones como  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{CO}_3^{2-}$ , facilitando su movilidad y disponibilidad (Atkinson et al., 2007; Hansen et al., 1996; Nardi et al., 2018; Shi et al., 2016; Xu et al., 2012).

En el margen chileno y peruano, la surgencia costera podría actuar como una fuente adicional de metales, ya que el ascenso de aguas profundas enriquecidas en este metal favorece su transporte hacia la superficie, donde es remineralizado a partir de la degradación de materia orgánica antes de su eventual sedimentación (Little et al., 2015; Takesue et al., 2004). Metales como el Cd, Ni, V, Zn y Cu son comúnmente reconocidos como metales sensibles a las condiciones redox, y su concentración en los sedimentos marinos está influenciada por la intensidad de las condiciones hipóxicas en la columna de agua (Valdés et al., 2005). En este contexto, se ha sugerido que la fracción isotópicamente ligera de Cd en sedimentos marinos está relacionada con su asimilación por fitoplancton y su posterior remineralización (Chen et al., 2021). Además, la biota marina juega un rol importante en la disponibilidad de metales mediante la liberación de agentes complejantes y reacciones redox como la sulfato reducción (Morel & Price, 2003; Callbeck et al., 2021).

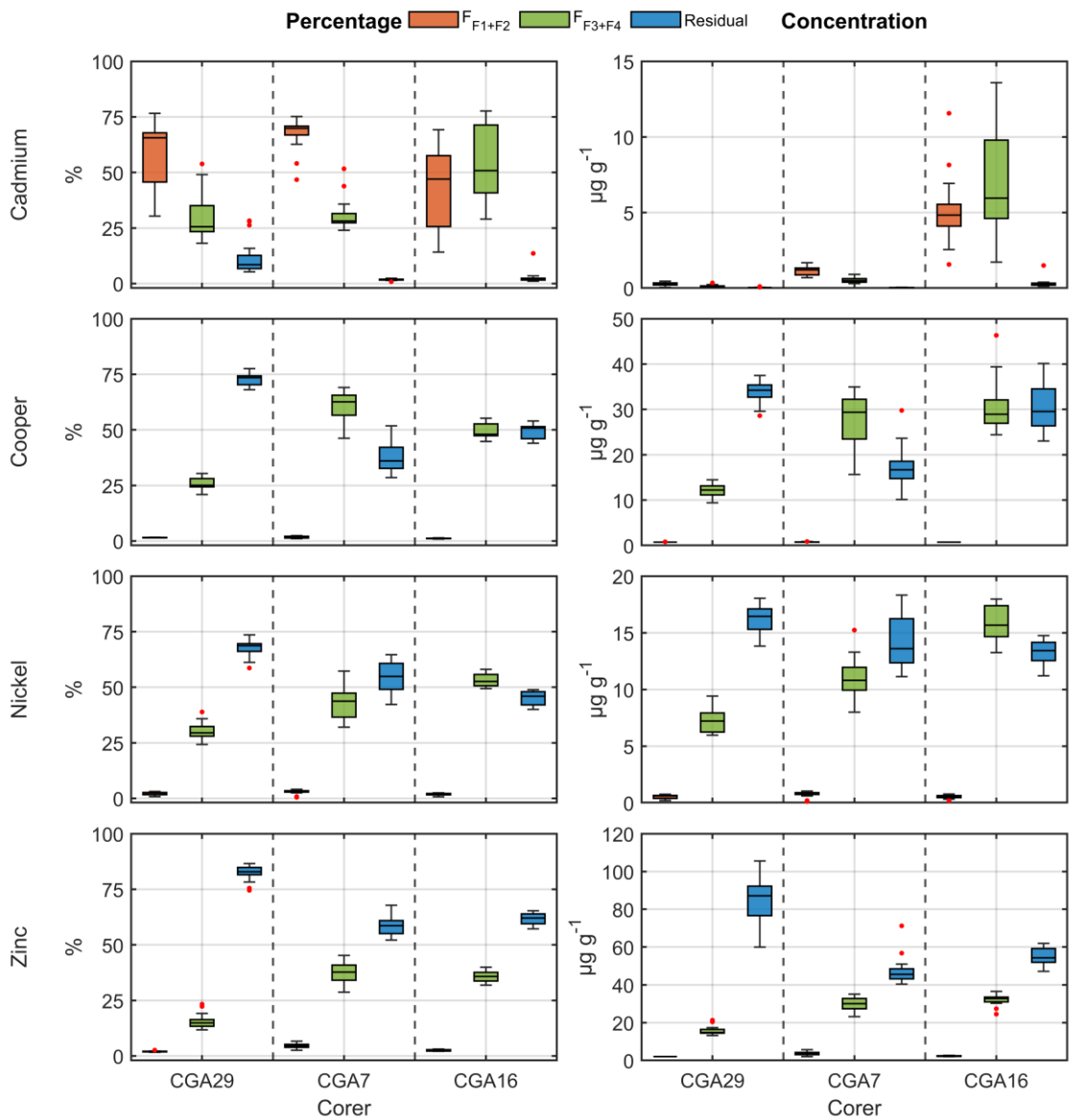


Fig. 10.- Distribución global de las fracciones de metales en los testigos sedimentarios. Izquierda: BoxPlot de las fracciones en porcentaje. Derecha: BoxPlot de las fracciones en concentración. Las fracciones se representan según su disponibilidad: F1+F2 (anaranjado), F3+F4 (verde) y residual (azul) para cada metal analizado.

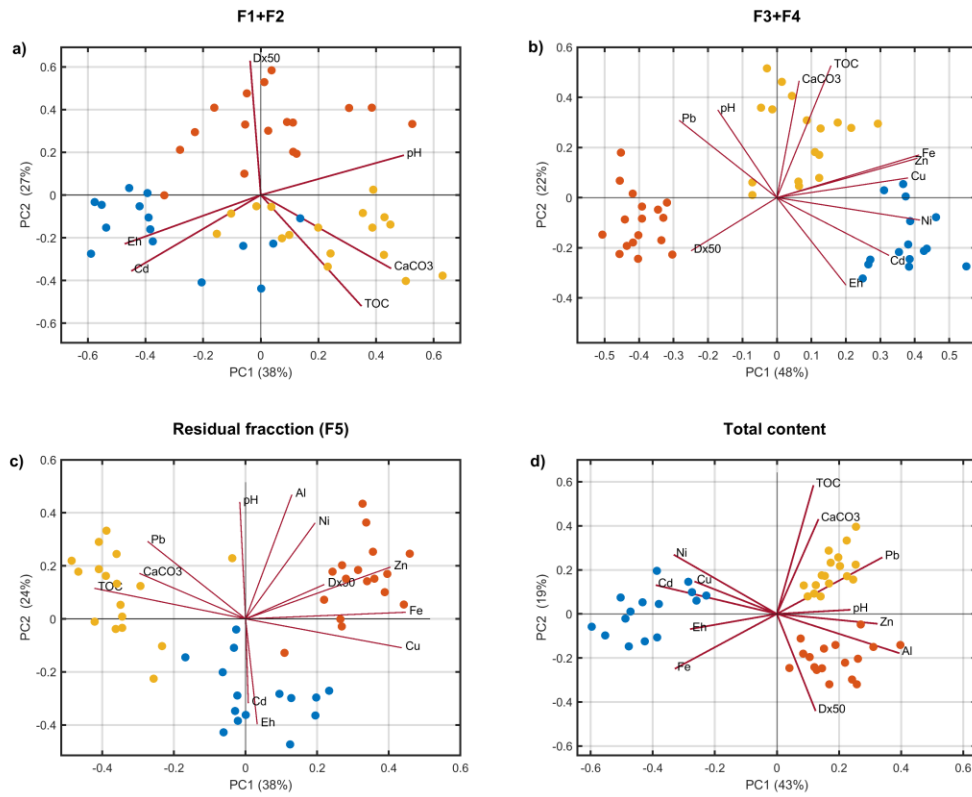


Fig. 11.- Gráfico biplot del PCA para metales en diferentes formas químicas: a) fracciones disponibles (F1+F2), b) fracciones móviles (F1+F2), c) fracción residual (F5) y d) contenido total. Los puntos rojos representan CGA29 (depósitos terrígenos), los amarillos CGA7 (zona antrópica) y los azules CGA16 (zona de producción primaria).

Tabla 5.- Matriz de correlaciones de Spearman para testigo CGA29 utilizando un nivel de significancia ( $\alpha < 0.01$ ). Correlaciones  $> 0.5$  se destacan en negrita. Resultados para contenido total superior derecha. Resultados para fracciones móviles inferior izquierda.

		Environmental variables					Total content					
Environmental	pH	-0,61	-0,40	0,17	<b>0,83</b>	0,07	-0,16	0,03	0,43	-0,56	-0,05	0,00
	-0,61	<b>Eh</b>	0,26	0,06	-0,49	-0,05	0,11	0,29	-0,46	0,11	-0,01	-0,37
	-0,40	0,26	<b>TOC</b>	0,11	-0,09	0,09	-0,34	<b>0,74</b>	-0,36	0,47	0,23	-0,09
	0,17	0,06	0,11	<b>Dx50</b>	0,25	0,37	-0,42	0,38	-0,32	-0,33	0,03	-0,17
	<b>0,83</b>	-0,49	-0,09	0,25	<b>CaCo3</b>	0,30	-0,19	0,30	0,38	-0,38	0,13	-0,03
Mobile fractions	-0,46	0,16	-0,13	-0,43	-0,59	<b>Al</b>	-0,33	0,16	-0,01	-0,10	0,21	0,27
	<b>0,78</b>	-0,49	-0,68	-0,30	0,58	-0,10	<b>Fe</b>	-0,43	0,34	-0,03	-0,23	-0,03
	0,14	0,05	0,40	0,31	0,35	-0,56	-0,10	<b>Cd</b>	-0,40	0,03	0,12	-0,35
	0,60	-0,13	0,21	0,24	<b>0,78</b>	-0,46	0,36	0,45	<b>Cu</b>	-0,35	0,18	0,60
	<b>-0,89</b>	0,50	0,35	-0,39	<b>-0,82</b>	0,57	-0,57	-0,13	-0,49	<b>Pb</b>	0,47	0,13
	0,11	0,13	0,66	0,25	0,33	-0,47	-0,18	0,57	0,56	-0,17	<b>Ni</b>	0,50
	-0,09	0,24	0,10	-0,33	-0,25	0,53	0,05	-0,33	0,01	0,18	0,17	<b>Zn</b>

Valores en la esquina superior derecha representan correlaciones con el contenido total, mientras que la esquina inferior izquierda muestra correlaciones con fracciones móviles.

Tabla 6.- Matriz de correlaciones de Spearman para testigo CGA7 utilizando un nivel de significancia ( $\alpha < 0.01$ ). Correlaciones  $> 0.5$  se destacan en negrita. Resultados para contenido total superior derecha. Resultados para fracciones móviles inferior izquierda.

		Environmental variables					Total content					
Environmental	pH	-0,26	0,56	-0,25	0,35	0,63	-0,23	<b>-0,74</b>	-0,53	-0,58	<b>0,71</b>	-0,62
	-0,26	<b>Eh</b>	-0,14	0,42	0,18	-0,26	0,07	0,18	-0,28	-0,20	-0,37	0,04
	0,56	-0,14	<b>TOC</b>	-0,22	0,07	0,32	<b>-0,83</b>	<b>-0,72</b>	-0,52	-0,43	0,31	-0,69
	-0,25	0,42	-0,22	<b>Dx50</b>	0,10	-0,31	0,04	0,11	-0,32	-0,03	-0,01	0,22
	0,35	0,18	0,07	0,10	<b>CaCo3</b>	0,04	0,01	-0,30	-0,26	-0,29	0,10	-0,16
Mobile fractions	0,03	-0,21	-0,19	0,01	-0,28	<b>Al</b>	-0,15	-0,49	-0,24	-0,36	0,39	-0,43
	0,61	-0,31	0,46	-0,38	0,15	-0,05	<b>Fe</b>	0,55	0,31	0,22	-0,12	0,46
	-0,27	0,11	-0,32	0,13	-0,17	0,17	0,15	<b>Cd</b>	0,46	0,39	-0,47	0,63
	-0,07	-0,12	0,02	-0,12	-0,42	0,42	0,55	0,55	<b>Cu</b>	<b>0,78</b>	-0,20	<b>0,74</b>
	0,29	-0,11	<b>0,70</b>	0,12	0,02	0,08	0,08	-0,30	-0,13	<b>Pb</b>	-0,35	<b>0,81</b>
	0,23	-0,05	0,21	-0,01	-0,23	0,08	<b>0,75</b>	0,40	<b>0,78</b>	0,04	<b>Ni</b>	-0,22
	0,10	-0,19	0,31	0,19	-0,30	0,16	0,57	0,45	<b>0,75</b>	0,17	0,69	<b>Zn</b>

Valores en la esquina superior derecha representan correlaciones con el contenido total, mientras que la esquina inferior izquierda muestra correlaciones con fracciones móviles.

Tabla 7.- Matriz de correlaciones de Spearman para testigo CGA16 utilizando un nivel de significancia ( $\alpha < 0.01$ ). Correlaciones  $> 0.5$  se destacan en negrita. Resultados para contenido total superior derecha. Resultados para fracciones móviles inferior izquierda.

		Environmental variables					Total content						
Environmental	pH	-0,13	0,11	-0,27	0,37	0,08	0,57	-0,13	-0,18	-0,22	-0,35	-0,28	
	Eh	-0,13	-0,04	-0,14	0,29	0,52	0,16	0,12	-0,06	0,26	0,20	0,41	
	TOC	0,11	-0,04	-0,37	<b>0,75</b>	0,11	-0,09	0,31	<b>-0,80</b>	0,66	0,23	0,55	
	Dx50	-0,27	-0,14	-0,37	<b>Dx50</b>	0,08	-0,10	0,02	0,37	-0,29	0,10	-0,15	
	CaCo3	0,37	0,29	<b>0,75</b>	-0,60	<b>CaCo3</b>	0,44	0,21	0,13	<b>-0,73</b>	0,63	-0,03	0,44
Mobile fractions	Al	-0,08	0,12	-0,18	-0,09	-0,29	<b>Al</b>	0,17	-0,29	-0,17	0,05	-0,37	-0,02
	Fe	-0,43	0,25	0,24	0,03	-0,08	0,59	<b>Fe</b>	-0,01	0,03	-0,06	-0,08	-0,15
	Cd	-0,12	0,24	<b>0,79</b>	-0,18	0,61	0,10	0,51	<b>Cd</b>	-0,08	0,69	<b>0,90</b>	<b>0,74</b>
	Cu	-0,04	-0,11	<b>-0,82</b>	0,42	<b>-0,79</b>	0,44	-0,04	-0,58	<b>Cu</b>	-0,48	-0,04	-0,32
	Pb	-0,29	-0,29	0,53	0,22	0,19	-0,21	0,36	0,55	-0,43	<b>Pb</b>	0,61	<b>0,90</b>
	Ni	-0,26	0,18	-0,10	0,16	-0,20	0,45	<b>0,78</b>	0,23	0,15	0,25	<b>Ni</b>	<b>0,77</b>
	Zn	-0,21	0,12	0,53	-0,05	0,30	0,40	<b>0,70</b>	<b>0,87</b>	-0,26	0,48	0,46	<b>Zn</b>

Valores en la esquina superior derecha representan correlaciones con el contenido total, mientras que la esquina inferior izquierda muestra correlaciones con fracciones

### 5.3. Evaluación ambiental mediante el uso de Factores de enriquecimiento de metales en los sedimentos del Golfo de Arauco.

Los factores de enriquecimiento (FE) de metales totales en los testigos sedimentarios CGA29, CGA7 y CGA16 fueron evaluados en relación con 3 referencias geoquímicas: el fondo geoquímico local (BL) de cada testigo, el promedio global de lutitas (Shale) y la corteza continental superior (Upper Continental Crust, UCC) (Tabla 8). La comparación de estos FE permite identificar tendencias espaciales y variaciones en la disponibilidad relativa de metales en los sedimentos, lo que puede proporcionar información clave sobre procesos de enriquecimiento.

Tabla 8.- Factores de Enriquecimiento de metales totales en los testigos sedimentarios CGA29, CGA7 y CGA16 respecto de fondo geoquímico local, corteza continental superior (*Upper continental crust*) y promedio global (*Shale*). **Nobs**: número de observaciones.

Testigo	Metal	Unidad	Nobs	GABL <sup>a</sup>	Shale <sup>b</sup>	UCC <sup>c</sup>
CGA29	Fe	%	17	1±0,2	0,8±0,1	1,3±0,2
	Cd	µg g <sup>-1</sup>	17	1±0,4	1,3±0,5	7,8±3,1
	Cu	µg g <sup>-1</sup>	17	1±0,1	1,6±0,2	2,5±0,3
	Pb	µg g <sup>-1</sup>	17	1±0,1	0,6±0,1	1,3±0,2
	Ni	µg g <sup>-1</sup>	17	1±0,1	0,3±0	0,7±0,1
	Zn	µg g <sup>-1</sup>	17	1±0,1	0,9±0,1	2,1±0,2
CGA7	Fe	%	17	1±0,1	0,7±0,1	1,2±0,1
	Cd	µg g <sup>-1</sup>	17	1,2±0,3	6,5±1,6	37,9±9,6
	Cu	µg g <sup>-1</sup>	17	1±0,1	2±0,1	3,1±0,2
	Pb	µg g <sup>-1</sup>	17	1±0,1	0,8±0,1	1,7±0,2
	Ni	µg g <sup>-1</sup>	15	1±0	0,3±0	0,9±0
	Zn	µg g <sup>-1</sup>	15	1,1±0,1	0,9±0,1	2,2±0,2
CGA16	Fe	%	15	1±0,1	1,3±0,1	2,1±0,2
	Cd	µg g <sup>-1</sup>	15	0,9±0,3	54,2±20,2	316,2±117,9
	Cu	µg g <sup>-1</sup>	15	1,1±0,2	2,9±0,6	4,5±0,9
	Pb	µg g <sup>-1</sup>	17	0,9±0,1	0,7±0,1	1,5±0,2
	Ni	µg g <sup>-1</sup>	17	1±0,2	0,6±0,1	1,4±0,3
	Zn	µg g <sup>-1</sup>	17	0,9±0,1	1±0,2	2,5±0,4

<sup>a</sup> Este estudio.

<sup>b</sup> Promedio global de lutitas, Wedepohl (1991)

<sup>c</sup> Corteza continental superior (*Upper continental crust*) (Rudnick & Gao, 2003)

Los FE referidos al fondo geoquímico local de cada testigo se muestran en la Fig. 12. Los elementos analizados muestran una distribución heterogénea entre los testigos sedimentarios, con tendencia al enriquecimiento mínimo. En CGA29, los FE de Fe, Cu, Pb, Ni y Zn se encuentran sistemáticamente por encima de 1, indicando una leve acumulación de estos metales en comparación con el fondo geoquímico local. Sin embargo, Cd presentan valores cercanos entre 0,5 y 1,5 en ciertas secciones del testigo, sugiriendo un empobrecimiento y enriquecimiento de  $\pm 50\%$  respecto de los niveles local del testigo. En CGA7, la distribución de los FE es más variable, destacándose un leve enriquecimiento de Fe, Cu, Pb y Zn, mientras que el Ni presenta valores más estables. En cuanto al Cd, se detectaron eventos de enriquecimiento de hasta el 50% en las secciones recientes del testigo (1-15 cm). CGA16 muestra una tendencia particular, con Cu mostrando los mayores valores de FE en sedimentos reciente, lo que sugiere una mayor disponibilidad relativa de este metal en este testigo. Cd, Pb, Ni y Zn tienden a mostrar empobrecimiento en las secciones hasta los 15 cm.

Es importante mencionar que estos valores fueron calculados con el fondo geoquímico preindustrial de cada testigo individualmente. A pesar de que testigos como CGA16 que presenta una distribución vertical con un alto contenido de Cd ( $\sim 14 \mu\text{g g}^{-1}$ ), no muestra enriquecimiento destacable ya que, los valores preindustriales (<1970) ya eran demasiado elevados.

### **Análisis de los Factores de Enriquecimiento respecto al promedio de lutitas.**

En la Fig. 13, se comparan los FE de los metales con el promedio global de lutitas, se observa un patrón más marcado de enriquecimiento incrementando incluso hasta valores extremos. En CGA16, los FE de Cd y Cu alcanzan valores de enriquecimiento extremo y moderado respectivamente, mientras que Fe, Pb, Ni y Zn exhiben un empobrecimiento mínimo, lo que implica una menor movilidad o disponibilidad ambiental de estos metales en comparación con la referencia Shale.

### **Análisis de los Factores de Enriquecimiento respecto a UCC.**

La Fig. 14 muestra la comparación con la corteza continental superior (UCC). En esta referencia, los FE de Cu y Zn en CGA29, CCGA7 y CGA16 superan los valores de 2, lo que confirma un enriquecimiento moderado. En tanto que, para CGA7 y CGA16 el Cd presenta los enriquecimientos muy altos y extremos, respectivamente. Mientras que el Fe mantiene un Fe bajo y constante, lo que da cuenta de su origen natural en los sedimentos. Cabe destacar que los FE de Cd más elevados se registraron en CGA16 (>200), lo que podría estar vinculado a procesos de acumulación naturales y antropogénicos sostenidos en el tiempo. Destaca el Ni en los testigos CGA29 y CGA7 mostrando un empobrecimiento al largo de todo el testigo debido a que muestra concentraciones menores a la referencia de corteza continental superior.

El análisis de los factores de enriquecimiento en contraste con las referencias geoquímicas utilizadas revela una mayor acumulación de Cd, Cu y Zn en los testigos sedimentarios, con valores más elevados en CGA7 y CGA16. La comparación con el fondo geoquímico local preindustrial, muestra un enriquecimiento leve, mientras que las comparaciones con Shale y UCC evidencian un mayor enriquecimiento en los testigos CGA16 y CGA7, principalmente en Cd y Cu. Estos resultados sugieren la posible influencia de procesos de movilización de metales y enriquecimiento diferencial, lo que puede estar relacionado con fuentes naturales de Cd (enriquecimiento autógeno). Debido a que se encontraron concentraciones altas de Cd en edades anteriores al desarrollo industrial de la zona, se refuerza la idea de que aportes naturales son el responsable del enriquecimiento.

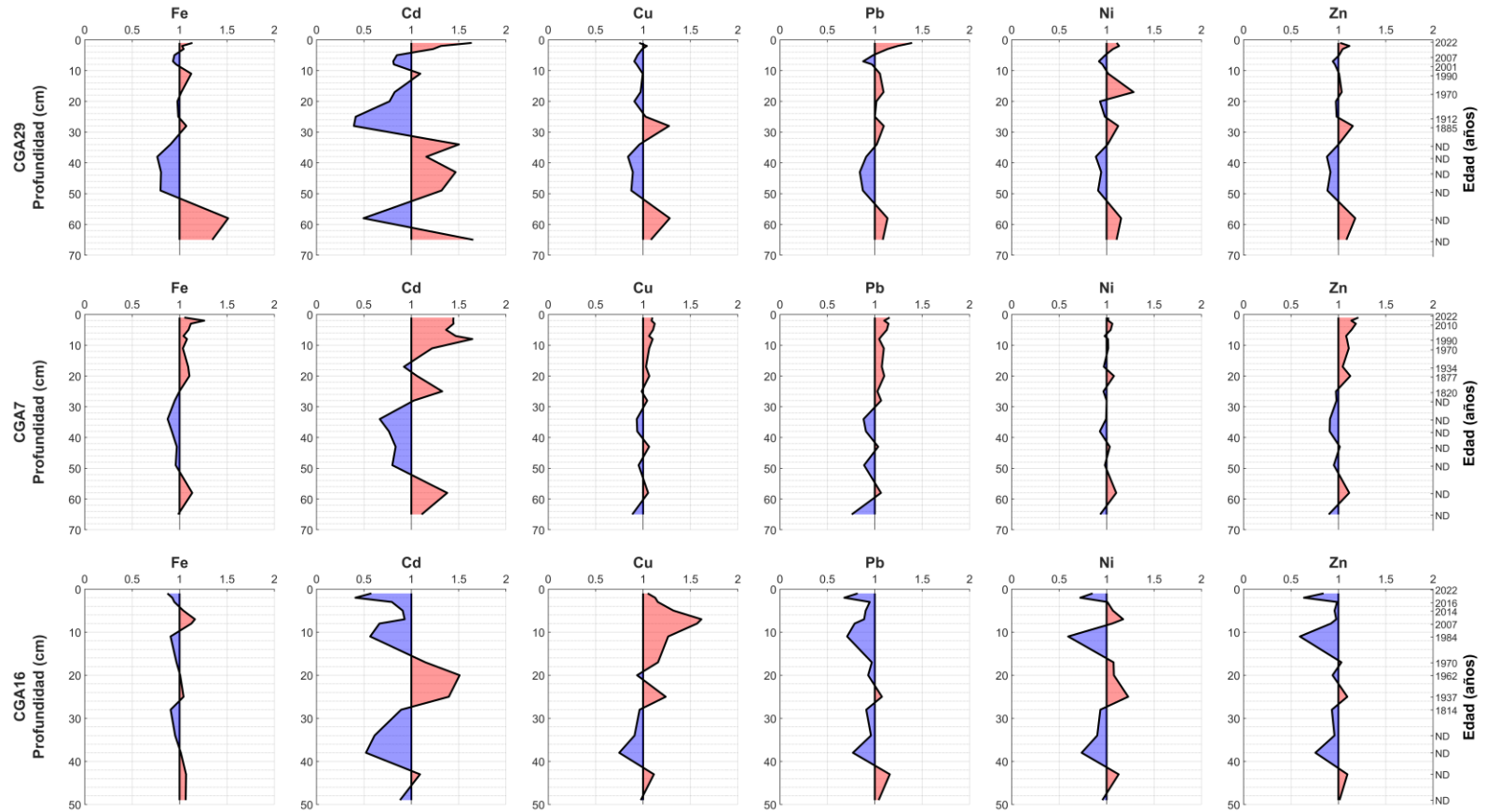


Fig. 12.- Factor de enriquecimiento (FE) de metales en los testigos sedimentarios respecto al fondo geoquímico local preindustrial en GA. FE ha sido normalizado con aluminio (Al) como elemento conservador. En azul se destaca el área donde los metales presentan un empobrecimiento, mientras que en rojo se destaca el área donde hubo enriquecimiento.

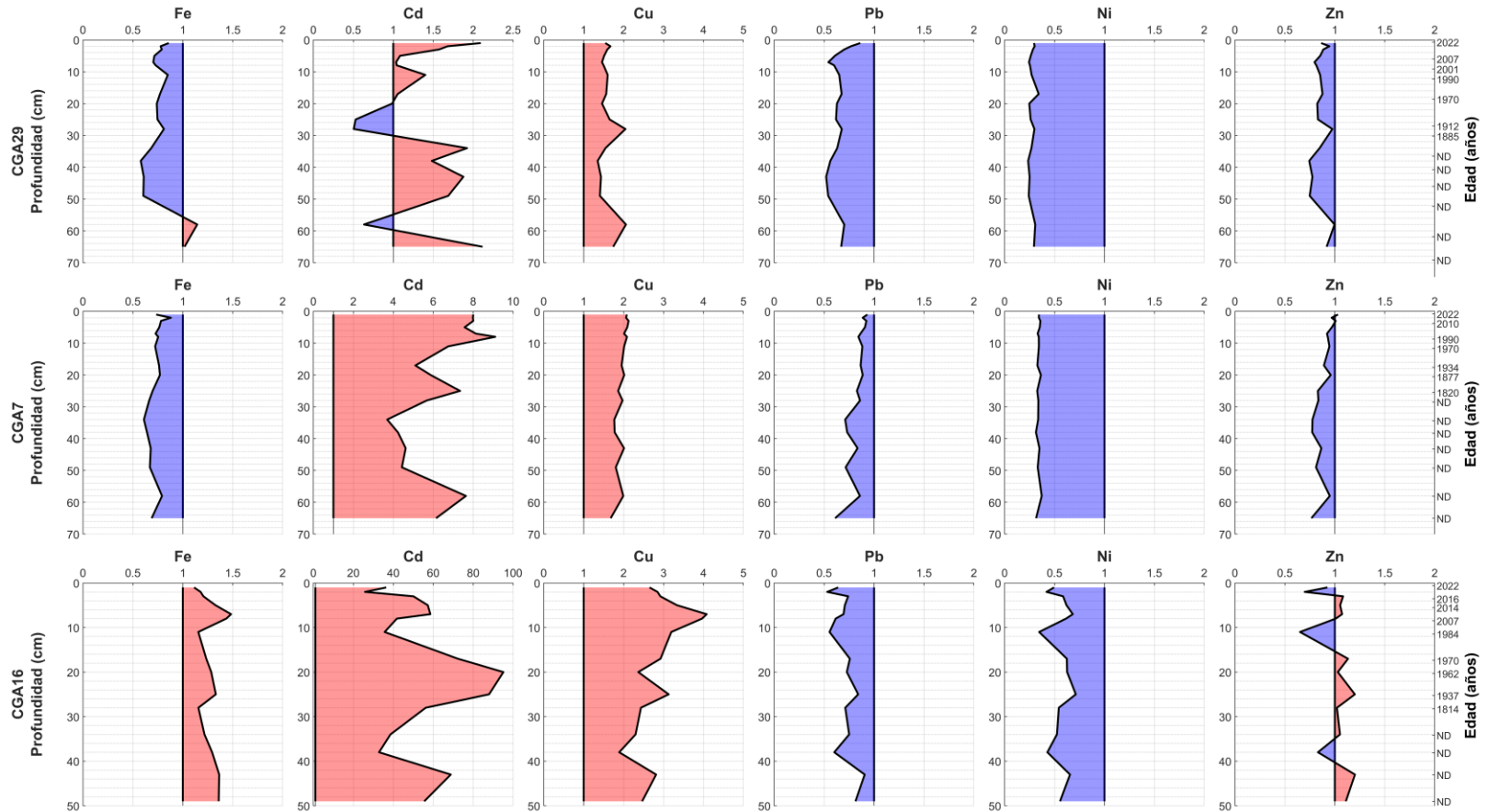


Fig. 13.- Factor de enriquecimiento (FE) de metales en los testigos sedimentarios respecto al promedio global de lutitas. FE ha sido normalizado con aluminio (Al) como elemento conservador. En azul se destaca el área donde los metales presentan un empobrecimiento, mientras que en rojo se destaca el área donde hubo enriquecimiento.

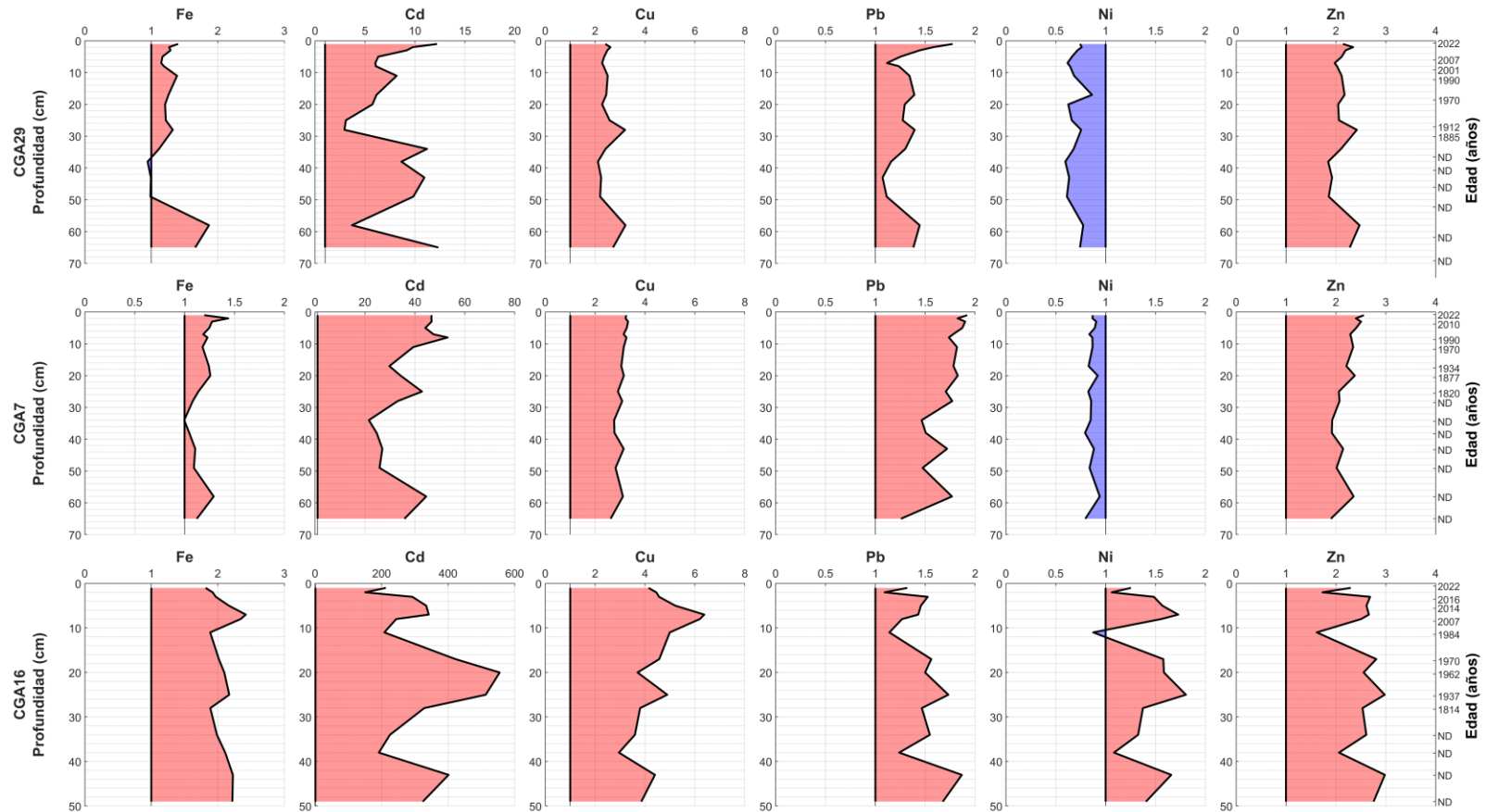


Fig. 14.- Factor de enriquecimiento (FE) de metales en los testigos sedimentarios respecto al UCC. FE ha sido normalizado con aluminio (Al) como elemento conservador. En azul se destaca el área donde los metales presentan un empobrecimiento, mientras que en rojo se destaca el área donde hubo enriquecimiento.

#### **5.4. Definiendo un nivel de referencia local para el golfo de Arauco.**

Dado que la selección del nivel de referencia afecta la interpretación de los factores de los FE (Böning et al., 2012), se utilizó CGA29 como referencia litogénica, al ser el testigo más cercano área fluvial y que representa la composición natural del material de origen terrestre. Esto evita los sesgos de referencias globales como promedio de lutitas (average Shale) y la corteza continental superior (UCC), que no reflejan las condiciones sedimentarias locales (Little et al., 2015).

Los factores de enriquecimiento (EF) calculados para Fe, Cd, Cu, Pb, Ni y Zn en los testigos CGA29, CGA7 y CGA16 evidencian diferencias significativas en la acumulación de estos metales en los sedimentos de la zona de estudio (Fig. 15). En general, los valores de EF sugieren un enriquecimiento menor en los sedimentos, lo que indica la posible influencia de fuentes naturales y antropogénicas en la composición geoquímica del área. Solo el cadmio mostro valores que alcanzan un enriquecimiento >40. El Fe presenta un enriquecimiento leve a moderado en los tres testigos, con los valores más altos en CGA16, lo que sugiere una mayor movilización o aporte de Fe en este sitio. El Cd, en cambio, exhibe los mayores EF, especialmente en CGA16, donde alcanza valores extremadamente altos, lo sugiere un fuerte enriquecimiento y una alta susceptibilidad a la movilización bajo cambios en las condiciones ambientales. El Cu muestra un patrón de enriquecimiento leve a moderado, con valores más altos

en CGA16 en comparación con CGA29 y CGA7. Esto sugiere una posible influencia de fuentes externas, como descargas industriales o urbanas, que pueden haber contribuido a su acumulación. De manera similar, el Ni presenta EF que varían desde leve hasta moderado, destacándose nuevamente CGA16 con los valores más altos (~2.5), lo que indica una fuente adicional de este metal en el área. El Pb presenta un enriquecimiento leve, con CGA7 mostrando los valores más altos (~1.4), lo que sugiere una posible menor contribución de emisiones atmosféricas o actividades humanas. Por su parte, el Zn exhibe un patrón de enriquecimiento leve, con valores más altos en CGA16, lo que indica un mayor enriquecimiento de este metal en los sedimentos de este sitio. En términos generales, los resultados indican que el Cd, Ni y Cu presentan los niveles de enriquecimiento más elevados, especialmente en CGA16, lo que sugiere una posible influencia significativa de fuentes antropogénicas en este sector. En contraste, el Fe, Pb y Zn muestran una distribución más homogénea, reflejando una mayor influencia de procesos naturales. Estos hallazgos destacan la importancia de evaluar los aportes externos y su impacto en la calidad ambiental de los sedimentos en la región del Golfo de Arauco.

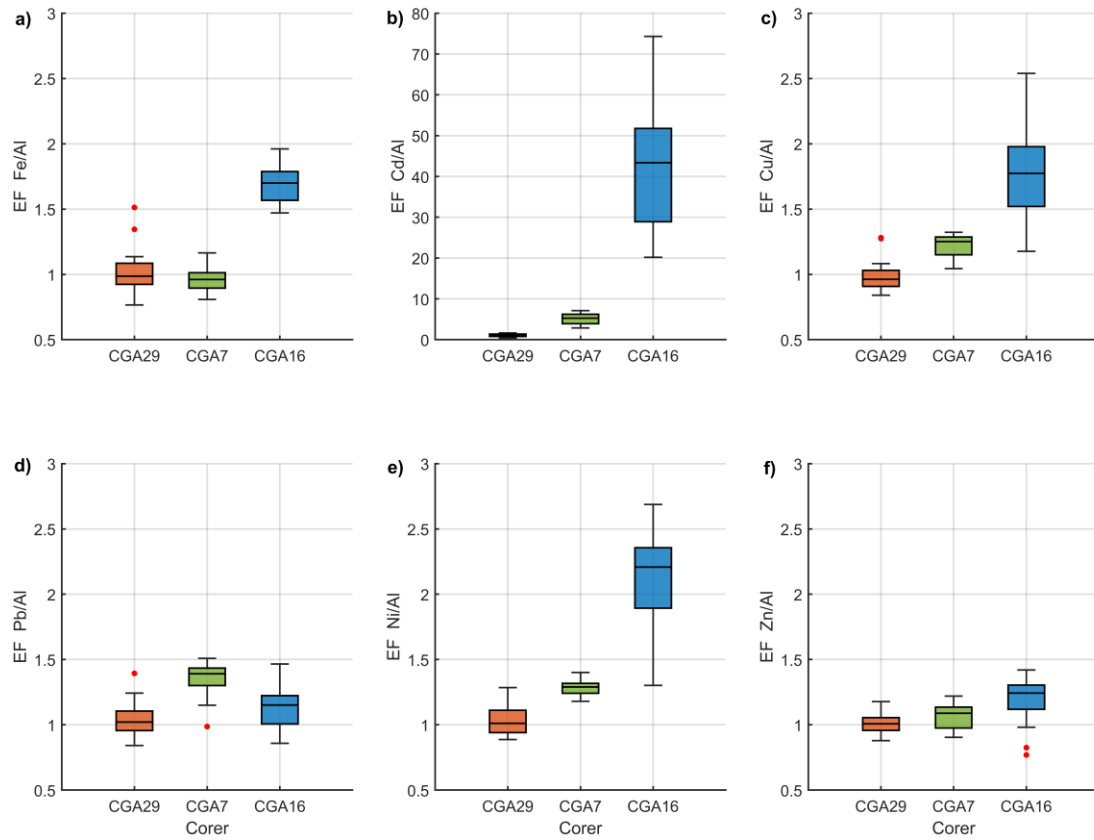


Fig. 15.- Factores de Enriquecimiento (EF) de metales normalizados al Aluminio en testigos sedimentarios. CGA29 (rojo), CGA7 (verde) y CGA16 (azul). Se consideró CGA 29 como fondo geoquímico representativo de la fracción litogénica.

## 5.5. Implicancias Ambientales.

Los niveles de concentración de metales en los sedimentos del GA fueron comparados con distintos valores de referencia, incluyendo el nivel de fondo litogénico determinado en este estudio, umbrales de toxicidad como el *Probable Effect Level* (PEL) y valores reportados para otras regiones con características geológicas y oceanográficas similares (Tabla 9).

El nivel de fondo litogénico determinado en este estudio muestra concentraciones de Al (11.46%), Fe (4.63%) y metales traza como Cd ( $0.5 \mu\text{g g}^{-1}$ ), Cu ( $52.3 \mu\text{g g}^{-1}$ ), Pb ( $16.1 \mu\text{g g}^{-1}$ ), Ni ( $23.5 \mu\text{g g}^{-1}$ ) y Zn ( $104.7 \mu\text{g g}^{-1}$ ). En comparación, los valores del margen continental chileno presentan concentraciones relativamente más altas de Cd ( $3.98 \mu\text{g g}^{-1}$ ) y Ni ( $35.26 \mu\text{g g}^{-1}$ ) (Böning, 2005; Böning et al., 2009). Por otro lado, en el margen peruano, los niveles de Cd ( $52.05 \mu\text{g g}^{-1}$ ), Cu ( $68.74 \mu\text{g g}^{-1}$ ), Pb ( $19.33 \mu\text{g g}^{-1}$ ), Ni ( $137.86 \mu\text{g g}^{-1}$ ) y Zn ( $121.86 \mu\text{g g}^{-1}$ ) son más altos que los registrados para en este estudio, producto de una mayor influencia e intensidad de procesos oceanográficos de surgencia que favorecen la movilización de los metales (Böning et al., 2004).

En comparación con los valores de *Average Shale* (Wedepohl, 1991) y la corteza continental superior (Rudnick & Gao, 2003), los sedimentos del GA presentan concentraciones de metales dentro del rango reportado por estas referencias, aunque con una mayor variabilidad en Cd, Cu y Zn, lo que puede el resultado de

fuentes principalmente naturales, y procesos biogeoquímicos y oceanográficos locales.

Los valores reportados en estudios previos para el GA y otras zonas costeras para Chile muestran diferencias en las concentraciones de los metales aquí analizados. En el sector de Bahía Concepción, se han reportado valores elevados de Cd ( $6.27 \mu\text{g g}^{-1}$ ), Cu ( $41.0 \mu\text{g g}^{-1}$ ), Pb ( $40.1 \mu\text{g g}^{-1}$ ), Ni ( $23.7 \mu\text{g g}^{-1}$ ) y Zn ( $91.8 \mu\text{g g}^{-1}$ ) (Salamanca et al., 1988). De manera similar, en Bahía San Vicente, las concentraciones de Cd ( $3.97 \mu\text{g g}^{-1}$ ), Cu ( $36.0 \mu\text{g g}^{-1}$ ), Pb ( $17.4 \mu\text{g g}^{-1}$ ), Ni ( $45.6 \mu\text{g g}^{-1}$ ) y Zn ( $77.6 \mu\text{g g}^{-1}$ ) reflejan una mayor influencia de actividades industriales y urbanas (Salamanca et al., 1988).

En relación con los valores del *Probable Effect Level* (PEL) establecidos por CCME (2001), los niveles de Cd en CGA16 del GA superan el umbral de  $4.2 \mu\text{g g}^{-1}$ , lo que indica un riesgo ecológico potencial. Aunque la mayoría de los metales se encuentran por debajo de los umbrales de efecto probable, la fracción disponible de algunos de ellos, particularmente Cd y Cu, podría representar un riesgo ecológico en condiciones ambientales cambiantes, tales como la pérdida de ambientes óxicos por la intensificación de la surgencia.

La distribución y concentración de metales en los sedimentos de GA responde a la interacción compleja entre procesos autigénicos, condiciones redox, y fuentes

externas de origen antrópico. En particular, los niveles elevados de Cd, Cu y Zn observados en los núcleos, especialmente en CGA16, reflejan no solo el efecto de procesos naturales como la surgencia estacional y la remineralización intensa de materia orgánica, sino también la posible acumulación histórica derivada de actividades industriales regionales. La surgencia costera, característica de sistemas de alta productividad como el GA, introduce aguas profundas enriquecidas en nutrientes y metales, lo cual intensifica la deposición de material particulado cargado con elementos traza durante eventos de alta productividad. Esta dinámica, acoplada a la degradación postdeposicional de materia orgánica, genera ambientes subóxicos que favorecen la liberación de metales asociados a fases oxi-hidróxidos y sulfuros, como se evidencia en la alta proporción de Cd en fracciones F1+F2 y F3+F4.

Además, la heterogeneidad espacial en los perfiles geoquímicos sugiere una contribución puntual de fuentes antrópicas. El núcleo CGA7, ubicado en una zona de alta actividad portuaria e industrial, mostró concentraciones mayores de Pb en las capas superficiales, así como una fuerte asociación con materia orgánica, lo que indica la posible presencia de compuestos organometálicos derivados de combustibles fósiles o emisiones atmosféricas. Esta firma geoquímica es consistente con procesos de deposición atmosférica de origen urbano-industrial, así como con descargas desde plantas de tratamiento, centrales termoeléctricas y faenas portuarias.

La comparación de estos resultados con otras márgenes continentales, como las costas de Perú o las bahías industriales de Chile central, sugiere que el GA presenta una firma mixta de enriquecimiento metálico. Esta se caracteriza por la superposición de procesos naturales intensos propios de márgenes de surgencia y fuentes difusas o localizadas de origen antrópico. Esta dualidad impone desafíos a la gestión ambiental de la zona, dado que los metales pueden exhibir comportamientos altamente móviles bajo condiciones fluctuantes de oxigenación, como se observa en CGA16, lo que podría derivar en pulsos de liberación hacia la columna de agua y potencial bioacumulación en organismos bentónicos.

Los resultados de este estudio revelan variabilidad en la distribución geoquímica de los metales traza en los sedimentos del GA, influenciada por procesos naturales y antropogénicos. En términos generales, el cadmio (Cd) se identificó como el metal con mayor riesgo ambiental debido a su elevada biodisponibilidad potencial y movilidad (~50-60%), lo que sugiere una alta susceptibilidad a ser liberado en la columna de agua ante cambios en el pH y las condiciones redox.

Tabla 9.- Los niveles de fondo litogénico de la concentración total en sedimentos del GA se presentan junto con las concentraciones de referencia para la matriz y los umbrales de efecto tóxico. El Al y el Fe se expresan en porcentajes, mientras que los demás metales se expresan en  $\mu\text{g g}^{-1}$ .

	Al	Fe	Cd	Cu	Pb	Ni	Zn	Referencia
Lithogenic background <sup>a</sup>	11.46	4.63	0.5	52.3	16.1	23.5	104.7	This work <sup>a</sup>
Probable efecto level (PEL) <sup>b</sup>	-	-	4.2	108	112	48.6*	271	(CCME, 2001)
Chilean Margin <sup>c</sup>	8.94	5.08	3.98	50.10	14.55	35.26	87.12	(Böning, 2005; Böning et al., 2009)
Peruvian Margin <sup>d</sup>	3.80	1.59	52.05	68.74	19.33	137.86	121.86	(Böning et al., 2004)
Average Shale	8.8	4.7	0.3	25	20	68	95	(Wedepohl, 1991)
Upper Continental Crust	15.40	5.04	0.09	28	17	47	67	(Rudnick & Gao, 2003)
Bahía Quintero			-					(Parra et al., 2015)
Golfo Arauco <sup>e</sup>	-	3.08	2.24	23.6	14.7	17.5	53.9	(M. Salamanca et al., 1988)
Bahía Concepción <sup>e</sup>	-	4.18	6.27	41.0	40.1	23.7	91.8	(M. Salamanca et al., 1988)
Bahía San Vicente <sup>e</sup>	-	3.97	3.06	27.7	17.4	45.6	77.6	(M. Salamanca et al., 1988)
Golfo Arauco <sup>f</sup>	9.5	-	6.5	-	19.6	-	-	(Chandía Cristian et al., 2024)

<sup>a</sup> Lithogenic background total content data pre-1970 of riverine sediment corer, calculated using the iterative 2 standard deviations technique.

<sup>b</sup> Probable effect level for individual metals

<sup>c</sup> Chilean margin with Seasonal-OMZ.

<sup>d</sup> Peruvian margin with Perennial-OMZ.

<sup>e</sup> Promedio diversas zonas del Golfo de Arauco.

<sup>f</sup> Valor máximo de zonas costeras del Golfo de Araco. Contenido extraíble.

\* (Muneer et al., 2022)

## **5.6. Cadmio y su relación con la biota.**

Entre los metales traza estudiados, el cadmio (Cd) destaca por su relevancia ecotoxicológica debido a su alta movilidad y su reconocida capacidad para bioacumularse en organismos marinos. En GA, la dinámica ambiental favorece la incorporación de Cd a las redes tróficas bentónicas y pelágicas, principalmente a través del seston y del fitoplancton, los cuales funcionan como rutas primarias de entrada del metal hacia organismos filtradores (Zhang & Reynolds, 2019). Las especies bentónicas como moluscos y crustáceos son altamente sensibles a la presencia de Cd en la columna de agua y sedimentos, acumulando este metal en tejidos blandos y órganos excretores. La exposición crónica al Cd no solo representa un riesgo para la fauna local, sino que también puede comprometer la seguridad alimentaria, dada la importancia comercial de estos organismos en la región centro-sur de Chile. Dado que nuestros resultados evidencian concentraciones elevadas de Cd en fracciones biodisponibles, es esencial discutir en detalle la relación entre la geoquímica del Cd en los sedimentos y su bioacumulación en la biota marina local (De Gregori et al., 1994). El cadmio (Cd) es un metal traza de alta preocupación ambiental debido a su toxicidad, movilidad y capacidad de bioacumulación en ecosistemas marinos costeros. En GA, la elevada disponibilidad potencial de Cd en sedimentos predominantemente en fracciones lábiles bajo condiciones reductoras plantea riesgos ecológicos

significativos, especialmente en ambientes bentónicos dominados por procesos de surgencia e hipoxia (Gonzalez et al., 1998).

A nivel regional, estudios como el de Blanc et al., (2023) demostraron que *Mytilus chilensis* acumula Cd principalmente a través del consumo de seston enriquecido en microzooplancton, destacando la importancia de las partículas en suspensión como vector de transferencia en ambientes costeros productivos. Por otro lado, el estudio de Tapia et al., (2010) reportó la superación de límites regulatorios de Cd en bivalvos de la región del Maule, evidenciando la exposición directa de especies de importancia comercial. Del mismo modo, Castro & Valdes, (2012) documentaron la persistencia de Cd en moluscos y crustáceos bentónicos en la bahía San Jorge, incluso tras medidas de intervención ambiental, mientras que Salamanca et al., (2019) identificaron a *Emerita analoga* y peces demersales como bioacumuladores crónicos de Cd en la costa centro-sur de Chile. Estos patrones también fueron observados por Pinochet et al., (1995) en la bahía de Corral, confirmando la larga data de la problemática de Cd en ecosistemas bentónicos industriales de Chile.

En cuanto al comportamiento trófico de Cd, Wang, (2002) demostró que las redes bentónicas son particularmente eficientes en acumular Cd debido a altas tasas de asimilación y bajas tasas de eliminación en sus depredadores, a diferencia de las redes pelágicas clásicas. Estas características podrían explicar la

bioacumulación significativa de Cd en especies bentónicas observadas en el Golfo de Arauco. Desde una perspectiva biogeoquímica, la revisión de Morel & Price, (2003) y el estudio de (Twining & Baines, 2013) aportan una visión complementaria clave. Ambos trabajos resaltan que, bajo condiciones de baja disponibilidad de Zn, el Cd es funcionalmente utilizado por fitoplancton marino, especialmente diatomeas, al sustituir al Zn en carbonato anhidrasa. Demostrando que las diatomeas de regiones de surgencia o de alta productividad, como las costas chilenas, presentan altas cuotas celulares de Cd en relación con su biomasa, favoreciendo su incorporación al seston.

De manera complementaria, Cullen et al., (1999) mostraron que la captación de Cd por fitoplancton está modulada por la concentración de Zn y las condiciones de  $p\text{CO}_2$ , aumentando la producción de una isoforma de carbonato anhidrasa dependiente de Cd en ambientes de baja disponibilidad de Zn y  $\text{CO}_2$ , como los asociados a surgencia costera. Este proceso intensifica la acumulación de Cd en el seston, que actúa como vía principal de transferencia hacia bivalvos y otros organismos filtradores. Por otro lado, Cullen et al., (2003) observaron que, bajo limitación de Fe, la relación Cd:P en fitoplancton aumenta, especialmente en sistemas de alta productividad como el Océano Austral, lo cual es extrapolable a condiciones similares en el margen costero chileno.

Este proceso bioquímico, junto a la liberación de Cd desde sedimentos reducidos hacia la columna de agua, establece una doble vía de exposición: la movilización del Cd hacia partículas orgánicas en suspensión y la transferencia directa a la red trófica bentónica. La liberación de quelantes orgánicos por fitoplancton y bacterias puede además modular la disponibilidad del Cd y facilitar su reciclaje rápido en la zona fótica, acentuando su papel como metal biodisponible en zonas costeras productivas. En el contexto internacional, Dietz et al., (1996), mostraron que estas rutas de transferencia trófica resultan en bioacumulación significativa de Cd en mamíferos y aves marinas del Ártico, confirmando la relevancia global del Cd como contaminante. Así, tanto la evidencia regional como la internacional coinciden en que los sistemas bentónicos altamente productivos, como el Golfo de Arauco, son particularmente vulnerables a la acumulación de Cd y sus efectos ecotoxicológicos.

En resumen, el Cd no solo representa un contaminante persistente en los sedimentos costeros del margen chileno, sino que también es un elemento dinámico que participa activamente en procesos biogeoquímicos y tróficos que promueven su transferencia a organismos de importancia ecológica y comercial.

## **6. Conclusiones.**

Los resultados obtenidos en este estudio permiten concluir que la movilidad y disponibilidad de metales traza en sedimentos del Golfo de Arauco (GA) están principalmente controladas por procesos geoquímicos naturales. El cadmio (Cd) destaca como el principal riesgo ambiental debido a su predominancia en fracciones geoquímicas potencialmente móviles y a su alta sensibilidad a cambios en las condiciones redox.

Esta conclusión es especialmente relevante para la gestión ambiental del Golfo de Arauco, una zona influenciada tanto por procesos naturales intensos, como la surgencia costera, como por presiones antropogénicas asociadas a actividades industriales y portuarias. El predominio de la fracción residual (F5) en la mayoría de los metales analizados (especialmente Al, Fe, Pb y Zn) confirma su origen litogénico y baja reactividad, indicando una amenaza ambiental limitada bajo las condiciones sedimentarias estables actuales. Sin embargo, el alto enriquecimiento observado para Cd y su asociación geoquímica con fracciones más lábiles (F1–F4) constituyen un punto crítico de vulnerabilidad en la calidad del sedimento y en la dinámica de los metales. El patrón espacial identificado, especialmente el extremo enriquecimiento en la estación CGA16, destaca la influencia predominante de condiciones ambientales locales, más que contaminación puntual directa, subrayando la importancia de realizar

evaluaciones más detalladas y orientadas a los procesos geoquímicos en el monitoreo de metales traza.

Los factores de enriquecimiento (FE) reflejan una señal elevada para el Cd en el testigo CGA16, indicando un enriquecimiento muy alto a extremo respecto del fondo geoquímico local. En contraste, otros metales como el Pb y el Al exhibieron baja movilidad, encontrándose mayoritariamente en la fracción residual, lo que sugiere un menor riesgo de liberación bajo las condiciones actuales del sistema. A pesar de ello, el comportamiento diferenciado de Cu y Ni, que presentaron fracciones móviles superiores al 40%, plantea la necesidad de considerar las fluctuaciones redox en la dinámica de liberación de estos elementos.

Desde una perspectiva temporal, la geocronología mediante  $^{210}\text{Pb}$  y el modelamiento bayesiano Age-Depth permitieron identificar un incremento sostenido en la tasa de sedimentación a partir de la década de 1970, coincidente con el auge industrial de la región. Esto respalda la hipótesis de que los procesos antrópicos han intensificado la deposición de metales traza, particularmente en las zonas adyacentes a Bahía Coronel. Asimismo, las correlaciones significativas entre metales y variables ambientales, como el TOC,  $\text{CaCO}_3$  y parámetros redox, reafirman la importancia de las condiciones sedimentarias locales en la movilidad y especiación de los metales.

En conjunto, estos hallazgos contribuyen al entendimiento de la dinámica geoquímica y la disponibilidad ambiental de metales traza en un sistema costero altamente productivo y sujeto a múltiples presiones antrópicas. Estos resultados constituyen una base sólida para la implementación de medidas de gestión ambiental que permitan alertar sobre el impacto del enriquecimiento de metales y su disponibilidad ambiental potencial para ayudar al entendimiento de la integridad ecológica del Golfo de Arauco.

Las investigaciones futuras deberían centrarse en dilucidar los mecanismos que controlan el comportamiento geoquímico del Cd en sedimentos costeros, especialmente bajo la influencia de la surgencia estacional y los procesos de diagénesis temprana. Se requieren esfuerzos de monitoreo a largo plazo para determinar si los actuales patrones de movilidad del Cd representan una amenaza crónica para los ecosistemas bentónicos o si podrían derivar en eventos episódicos de contaminación. Será fundamental profundizar en el acoplamiento entre los ciclos biogeoquímicos, la dinámica sedimentaria y las presiones antropogénicas para desarrollar modelos predictivos sobre el comportamiento de los metales en sistemas costeros similares. Además, la incorporación de evaluaciones de respuesta biológica bentónica podría perfeccionar la estimación del riesgo ecológico asociado a las distribuciones observadas de metales, particularmente bajo escenarios de fluctuaciones redox-pH y perturbaciones sedimentarias.

## 7. Referencias.

- Aerts, M., Bakker, M. I., Ferrari, P., Fuerst, P., Tressou, J., & Verger, P. J.-P. (2013). Reporting and Modeling of Results Below the Limit of Detection. In *Total Diet Studies* (pp. 169–177). Springer New York. [https://doi.org/10.1007/978-1-4419-7689-5\\_16](https://doi.org/10.1007/978-1-4419-7689-5_16)
- Aguirre-Martínez, G., Rudolph, A., Ahumada, R., Loyola, R., & Medina, V. (2009). Toxicidad no específica en sedimentos portuarios, una aproximación al contenido de contaminantes críticos: an approach to the content of critical pollutants. *Revista de Biología Marina y Oceanografía*, 44(3), 725–735. <https://doi.org/10.4067/s0718-19572009000300018>
- Ahumada, R. (1989). Producción y destino de la biomasa fitoplanctónica en un sistema de bahías en Chile central: una hipótesis. *Biol. Pesq.(Chile)*, 18, 53–66.
- Ahumada, R. (1995). Bahías: áreas de uso múltiple un enfoque holístico del problema de la contaminación. Ciencia y Tecnología del. *Mar, Número Especial*, 59–68.
- Ahumada, R., & Vargas, J. (2005). Trace metals: Inputs, sedimentation and accumulation in San Vicente Bay, Chile. *Environmental Monitoring and Assessment*, 100(1–3), 11–22. <https://doi.org/10.1007/s10661-005-7056-5>
- Al-Hashim, M. H., El-Sorogy, A. S., Al Qaisi, S., & Alharbi, T. (2021). Contamination and ecological risk of heavy metals in Al-Uqair coastal sediments, Saudi Arabia. *Marine Pollution Bulletin*, 171. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2021.112748>
- Ali, H., & Khan, E. (2017). Environmental chemistry in the twenty-first century. *Environmental Chemistry Letters*, 15(2), 329–346. <https://doi.org/10.1007/s10311-016-0601-3>
- Ali, H., Khan, E., & Ilahi, I. (2019). Environmental Chemistry and Ecotoxicology of Hazardous Heavy Metals: Environmental Persistence, Toxicity, and Bioaccumulation. *Journal of Chemistry*, 2019(Cd), 1–14. <https://doi.org/10.1155/2019/6730305>
- Aliste Almuna, E., Contreras Alonso, M., & Sandoval Manríquez, V. (2012). INDUSTRIALIZACIÓN, DESARROLLO Y CIUDAD: TRANSFORMACIONES SOCIO-DEMOGRÁFICAS Y ESPACIALES EN LA GEOGRAFÍA SOCIAL DEL GRAN CONCEPCIÓN (1950-2010). *Revista INVI*, 27(75), 21–71. <https://doi.org/10.4067/S0718-83582012000200002>
- Allen, H. E., Brisbin, T. D., & Hall, R. H. (1980). Metal Speciation. Effects on Aquatic Toxicity. *Environmental Science and Technology*, 14(4), 441–443. <https://doi.org/10.1021/es60164a002>
- Allen, H. E., & Janssen, C. R. (2001). INCORPORATING BIOAVAILABILITY INTO CRITERIA FOR METALS. In *Soil and Water Pollution Monitoring, Protection and Remediation* (Vol. 7, Issue 2, pp. 93–105). Springer Netherlands. [https://doi.org/10.1007/978-1-4020-4728-2\\_5](https://doi.org/10.1007/978-1-4020-4728-2_5)
- Alonso Castillo, M. L., Sánchez Trujillo, I., Vereda Alonso, E., García de Torres, A., & Cano Pavón, J. M. (2013). Bioavailability of heavy metals in water and

- sediments from a typical Mediterranean Bay (Málaga Bay, Region of Andalucía, Southern Spain). *Marine Pollution Bulletin*, 76(1–2), 427–434.  
<https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2013.08.031>
- Ansari, T. M., Marr, I. L., & Tariq, N. (2003). Heavy Metals in Marine Pollution Perspective—A Mini Review. *Journal of Applied Sciences*, 4(1), 1–20.  
<https://doi.org/10.3923/jas.2004.1.20>
- Appenroth, K.-J. (2010). What are “heavy metals” in Plant Sciences? *Acta Physiologiae Plantarum*, 32(4), 615–619. <https://doi.org/10.1007/s11738-009-0455-4>
- Appleby, P. G., & Oldfield, F. (1978). The calculation of lead-210 dates assuming a constant rate of supply of unsupported <sup>210</sup>Pb to the sediment. *Catena*, 5(1), 1–8. [https://doi.org/10.1016/S0341-8162\(78\)80002-2](https://doi.org/10.1016/S0341-8162(78)80002-2)
- Aquino-López, M. A., Blaauw, M., Christen, J. A., & Sanderson, N. K. (2018). Bayesian Analysis of <sup>210</sup>Pb Dating. *Journal of Agricultural, Biological and Environmental Statistics*, 23(3), 317–333. <https://doi.org/10.1007/s13253-018-0328-7>
- Ardestani, M. M., & van Gestel, C. A. M. (2016). Sorption and pH determine the long-term partitioning of cadmium in natural soils. *Environmental Science and Pollution Research*, 23(18), 18492–18501. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-7034-1>
- Atkinson, C. A., Jolley, D. F., & Simpson, S. L. (2007). Effect of overlying water pH, dissolved oxygen, salinity and sediment disturbances on metal release and sequestration from metal contaminated marine sediments. *Chemosphere*, 69(9), 1428–1437. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2007.04.068>
- Baby, J., Raj, J., Biby, E., Sankarganesh, P., Jeevitha, M., Ajisha, S., & Rajan, S. (2011). Toxic effect of heavy metals on aquatic environment. *International Journal of Biological and Chemical Sciences*, 4(4).  
<https://doi.org/10.4314/ijbcs.v4i4.62976>
- Barbara, L., Schmidt, S., Urrutia-Fucugauchi, J., & Pérez-Cruz, L. (2016). Fuerte River floods, an overlooked source of terrigenous sediment to the Gulf of California. *Continental Shelf Research*, 128, 1–9.  
<https://doi.org/10.1016/j.csr.2016.09.006>
- Bennett, W. W., & Canfield, D. E. (2020). Redox-sensitive trace metals as paleoredox proxies: A review and analysis of data from modern sediments. *Earth-Science Reviews*, 204(July 2019), 103175.  
<https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2020.103175>
- Bernhardt, A., Melnick, D., Jara-Muñoz, J., Argandoña, B., González, J., & Strecker, M. R. (2015). Controls on submarine canyon activity during sea-level highstands: The Biobío canyon system offshore Chile. *Geosphere*, 11(4), 1226–1255. <https://doi.org/10.1130/GES01063.1>
- Birch, G. F. (2017). Determination of sediment metal background concentrations and enrichment in marine environments – A critical review. *Science of The Total Environment*, 580, 813–831. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.12.028>

- Blanc, J. M., Subiabre, R., Duemler, J., Oyarzún, L. C., & Díaz, P. A. (2023). Nocturnal seston: A key to explain the cadmium transfer from seawater to mussels (*Mytilus chilensis*). *Marine Pollution Bulletin*, 195. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2023.115544>
- Blott, S. J., & Pye, K. (2001). Gradistat: A grain size distribution and statistics package for the analysis of unconsolidated sediments. *Earth Surface Processes and Landforms*, 26(11), 1237–1248. <https://doi.org/10.1002/esp.261>
- Böning, P. (2005). *Trace Element Signatures of Peruvian and Chilean Upwelling Sediments: Early Diagenesis and Environmental Reconstructions*.
- Böning, P., Brumsack, H.-J., Böttcher, M. E., Schnetger, B., Kriete, C., Kallmeyer, J., & Borchers, S. L. (2004). Geochemistry of Peruvian near-surface sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(21), 4429–4451. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2004.04.027>
- Böning, P., Brumsack, H.-J., Schnetger, B., & Grunwald, M. (2009). Trace element signatures of Chilean upwelling sediments at ~36°S. *Marine Geology*, 259(1–4), 112–121. <https://doi.org/10.1016/j.margeo.2009.01.004>
- Böning, P., Cuypers, S., Grunwald, M., Schnetger, B., & Brumsack, H.-J. (2005). Geochemical characteristics of Chilean upwelling sediments at ~36°S. *Marine Geology*, 220(1–4), 1–21. <https://doi.org/10.1016/j.margeo.2005.07.005>
- Böning, P., Fröllje, H., Beck, M., Schnetger, B., & Brumsack, H.-J. (2012). Underestimation of the authigenic fraction of Cu and Ni in organic-rich sediments. *Marine Geology*, 323–325, 24–28. <https://doi.org/10.1016/j.margeo.2012.07.004>
- Bouwer, H., & Chaney, R. L. (1974). Land Treatment of Wastewater. *Advances in Agronomy*, 26(C), 133–176. [https://doi.org/10.1016/S0065-2113\(08\)60870-6](https://doi.org/10.1016/S0065-2113(08)60870-6)
- Bradl, H. B. (2005). Vol. 6: Heavy Metals in the Environment. In *Interface Science and Technology*.
- Briffa, J., Sinagra, E., & Blundell, R. (2020). Heavy metal pollution in the environment and their toxicological effects on humans. *Heliyon*, 6(9), e04691. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e04691>
- Calace, N., Cardellicchio, N., Petronio, B. M., Pietrantonio, M., & Pietroletti, M. (2010). Metal distribution in sediments from the Adriatic Sea. *Toxicological & Environmental Chemistry*, 92(6), 1065–1081. <https://doi.org/10.1080/02772240903120982>
- Callbeck, C. M., Canfield, D. E., Kuypers, M. M. M., Yilmaz, P., Lavik, G., Thamdrup, B., Schubert, C. J., & Bristow, L. A. (2021). Sulfur cycling in oceanic oxygen minimum zones. *Limnology and Oceanography*, 66(6), 2360–2392. <https://doi.org/10.1002/lno.11759>
- Calderón, C., & Valdés, J. (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. <https://doi.org/10.4067/S0718-19572012000100011>
- Canadian Council of Ministers of the Environment. (2001). *Canadian Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life: Summary tables*. Canadian

- Council of Ministers of the Environment.  
[https://www.elaw.org/system/files/sediment\\_summary\\_table.pdf](https://www.elaw.org/system/files/sediment_summary_table.pdf)
- Caniupán, M., Villaseñor, T., Pantoja, S., Lange, C. B., Vargas, G., Muñoz, P., & Salamanca, M. (2009). Sedimentos laminados de la bahía mejillones como registro de cambios temporales en la productividad fitoplanctónica de los últimos ~200 años. *Revista Chilena de Historia Natural*, 82(1), 83–96.  
<https://doi.org/10.4067/s0716-078x2009000100006>
- Carrera, M., Rodríguez, V., Ahumada, R., & Valenta, P. (1993). Metales trazas en la columna de agua y sedimentos blandos en bahía de concepcion, Chile. Determinacion mediante voltametría de redisolucion. *Revista de Biología Marina y Oceanografía*, 28(1), 151–163.
- Castillo, A., Valdés, J., Sifeddine, A., Vega, S.-E., Díaz-Ochoa, J., & Marambio, Y. (2019). Evaluation of redox-sensitive metals in marine surface sediments influenced by the oxygen minimum zone of the Humboldt Current System, Northern Chile. *International Journal of Sediment Research*, 34(2), 178–190.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijsrc.2018.08.005>
- Castro, G., & Valdes, J. (2012). Concentracion de metales pesados (Cu, Ni, Zn, Cd, Pb) en la biota y sedimentos de una playa artificial, en la bahia San Jorge 23°S, norte de Chile. *Latin American Journal of Aquatic Research*, 40(2), 267–281.  
<https://doi.org/10.3856/vol40-issue2-fulltext-3>
- Castro, L. R., Troncoso, V. A., & Figueroa, D. R. (2007). Fine-scale vertical distribution of coastal and offshore copepods in the Golfo de Arauco, central Chile, during the upwelling season. *Progress in Oceanography*, 75(3), 486–500.  
<https://doi.org/10.1016/j.pocean.2007.08.012>
- Chandía, C., & Salamanca, M. (2012). Long-term monitoring of heavy metals in Chilean coastal sediments in the eastern South Pacific Ocean. *Marine Pollution Bulletin*, 64(10), 2254–2260. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2012.06.030>
- Chandia, C., Salamanca, M., Hernández, A., & Urrutia, R. (2022a). Sediment mercury concentration changes as a response to increased industrial activity in Coronel Bay, Chile. *Marine Pollution Bulletin*, 178.  
<https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2022.113630>
- Chandia, C., Salamanca, M., Hernández, A., & Urrutia, R. (2022b). Sediment mercury concentration changes as a response to increased industrial activity in Coronel Bay, Chile. *Marine Pollution Bulletin*, 178(January).  
<https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2022.113630>
- Chandía Cristian, Salamanca Marco, Hernández Aldo, Bermedo Luis, Hernández-Miranda Eduardo, & Inostroza-Michael Oscar. (2024). Spatial and seasonal variation of metals and organic compounds in the coastal sediments of the Gulf of Arauco. *Gayana*, 88(2), 195–214.  
<https://gayana.cl/index.php/gn/article/view/339>
- Chen, L., Little, S. H., Kreissig, K., Severmann, S., & McManus, J. (2021). Isotopically Light Cd in Sediments Underlying Oxygen Deficient Zones. *Frontiers in Earth Science*, 9(March), 1–17. <https://doi.org/10.3389/feart.2021.623720>

- Ćujić, M., Dragović, S., Dordević, M., Dragović, R., & Gajić, B. (2016). Environmental assessment of heavy metals around the largest coal fired power plant in Serbia. *Catena*, 139, 44–52. <https://doi.org/10.1016/j.catena.2015.12.001>
- Cullen, J. T., Coale, K. H., Fitzwater, S. E., & Sherrell, R. M. (2003). Effect of iron limitation on the cadmium to phosphorus ratio of natural phytoplankton assemblages from the Southern Ocean. In *Limnol. Oceanogr* (Vol. 48, Issue 3).
- Cullen, J. T., Lane, T. W., Morel, F. M. M., & Sherrell, R. M. (1999). Modulation of cadmium uptake in phytoplankton by seawater CO<sub>2</sub> concentration. *Nature*, 402(6758), 165–167. <https://doi.org/10.1038/46007>
- Dale, G., Schneider, G., & White, I. P. (1975). *Dynamics of Municipal Wastewater Renovation in a You & Conifer-Hardwood Plantation in Michigan* nkrl & amlysoml . wm . 72s.
- Daneri, G., Dellarossa, V., Quiñones, R., Jacob, B., Montero, P., & Ulloa, O. (2000). Primary production and community respiration in the Humboldt Current System off Chile and associated oceanic areas. *Marine Ecology Progress Series*, 197, 41–49. <https://doi.org/10.3354/meps197041>
- De Gregori, I., Pinochet C, H., Arancibia J, M., & Vidal B, A. (1996). Grain size effect on trace metals distribution in sediments from two coastal areas of Chile. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 57(1), 163–170. <https://doi.org/10.1007/s001289900170>
- De Gregori, I., Delgado, D., Pinochet, H., Gras, N., Muñoz, L., Bruhn, C., & Navarrete, G. (1994). Cadmium, lead, copper and mercury levels in fresh and canned bivalve mussels *Tagelus dombeii* (Navajuela) and *Semelle sólida* (Almeja) from the Chilean coast. *Science of the Total Environment*, The, 148(1), 1–10. [https://doi.org/10.1016/0048-9697\(94\)90367-0](https://doi.org/10.1016/0048-9697(94)90367-0)
- Della Croce, N., Parra, O., Stuardo, J., Arrizaga, A., Ahumada, R., Chong, J., & Oyarzun, C. (1992). *El río Biobío y el mar adyacente como unidad ambiental* (Serie Mono).
- Dietz, R., Riget, F., & Johansen, P. (1996). Lead, cadmium, mercury and selenium in Greenland marine animals. *Science of The Total Environment*, 186(1–2), 67–93. [https://doi.org/10.1016/0048-9697\(96\)05086-3](https://doi.org/10.1016/0048-9697(96)05086-3)
- El-Azim, H. A., & El-Moselhy, K. M. (2005). Determination and partitioning of metals in sediments along the Suez Canal by sequential extraction. *Journal of Marine Systems*, 56(3–4), 363–374. <https://doi.org/10.1016/j.jmarsys.2004.12.001>
- Encina Montoya, F., Oberti Grassau, C., Guerrero Almanzar, M., Aguayo Molina, M. F., Aguayo Arias, C., & Figueroa Hernández, D. (2015). *Informe final; Aplicación de los Lineamientos Metodológicos en la Evaluación de Riesgo Ecológico en la Bahía de Quintero, Región de Valparaíso*. <https://sqi.mma.gob.cl/wp-content/uploads/2018/07/E8-Evaluacion-Riesgo-Ecologico-Bahia-Quintero.pdf>
- Endlicher, W. (1986). Lota. Desarrollo histórico-genético y división funcional del centro carbonífero. *Revista de Geografía Norte Grande*, 13, 3–19. <https://revistanortegrande.uc.cl/index.php/RGNG/article/view/39749>

- Falcón, M. F., Ramírez, P., Marín, M., & Arenas, M. (2010). Evaluación preliminar de peligros geológicos: Área de Concepción-Talcahuano-Hualpén-Chiguayante, Región del Biobío. Mapa 12-4: Peligro de inundación por tsunami. In *Geología para la reconstrucción y la gestión del riesgo* (Vol. 1).
- Feng, C., Zhao, S., Wang, D., Niu, J., & Shen, Z. (2014). Sedimentary records of metal speciation in the Yangtze Estuary: Role of hydrological events. *Chemosphere*, *107*, 415–422.  
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.01.034>
- Fernandes, M. C., & Nayak, G. N. (2015). Speciation of metals and their distribution in tropical estuarine mudflat sediments, southwest coast of India. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, *122*, 68–75.  
<https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2015.07.016>
- Filzmoser, P., Garrett, R. G., & Reimann, C. (2005). Multivariate outlier detection in exploration geochemistry. *Computers & Geosciences*, *31*(5), 579–587.  
<https://doi.org/10.1016/j.cageo.2004.11.013>
- Flynn, W. W. (1968). The determination of low levels of polonium-210 in environmental materials. *Analytica Chimica Acta*, *43*(C), 221–227.  
[https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(00\)89210-7](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(00)89210-7)
- Fu, Z., Guo, W., Dang, Z., Hu, Q., Wu, F., Feng, C., Zhao, X., Meng, W., Xing, B., & Giesy, J. P. (2017). Refocusing on Nonpriority Toxic Metals in the Aquatic Environment in China. *Environmental Science & Technology*, *51*(6), 3117–3118.  
<https://doi.org/10.1021/acs.est.7b00223>
- Gallert, C., & Winter, J. (2002). Bioremediation of soil contaminated with alkyllead compounds. In *Water Research* (Vol. 36).
- Gałuszka, A., Migaszewski, Z. M., & Zalasiewicz, J. (2014). Assessing the Anthropocene with geochemical methods. *Geological Society, London, Special Publications*, *395*(1), 221–238. <https://doi.org/10.1144/SP395.5>
- Garrett, R. G. (2000). Natural Sources of Metals to the Environment. *Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal*, *6*(6), 945–963.  
<https://doi.org/10.1080/10807030091124383>
- Ghrefat, H. A., Abu-Rukah, Y., & Rosen, M. A. (2011). Application of geoaccumulation index and enrichment factor for assessing metal contamination in the sediments of Kafraïn Dam, Jordan. *Environmental Monitoring and Assessment*, *178*(1–4), 95–109. <https://doi.org/10.1007/s10661-010-1675-1>
- Giosan, L., Flood, R. D., & Aller, R. C. (2002). *Paleoceanographic significance of sediment color on western North Atlantic drifts: I. Origin of color.*  
[https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0025-3227\(02\)00321-3](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0025-3227(02)00321-3)  
3Getrightsandcontent
- Gleyzes, C., Tellier, S., & Astruc, M. (2002). Fractionation studies of trace elements in contaminated soils and sediments: A review of sequential extraction procedures. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, *21*(6–7), 451–467.  
[https://doi.org/10.1016/S0165-9936\(02\)00603-9](https://doi.org/10.1016/S0165-9936(02)00603-9)
- Gómez, M., Villagrán, M., Martínez, C., & Belmonte, A. (2018). Characterizing the Longshore Sediment Transport Pattern on Beaches in the Gulf of Arauco, Chile,

- to Assess Morphological Shoreline Evolution. *Journal of Coastal Research*, 85, 656–660. <https://doi.org/10.2112/SI85-132.1>
- Gonzalez, F., Schalscha, E., Becerra, J., & Silva, M. (2002). Mercury in a Marine Trophic Chain. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 68(3), 448–454. <https://doi.org/10.1007/s001280275>
- Gonzalez, F., Silva, M., Schalscha, E., & Alay, F. (1998). Cadmium and Lead in a Trophic Marine Chain. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 60(1), 112–118. <https://doi.org/10.1007/s001289900598>
- Guiñez, M., Valdés, J., & Castillo, A. (2015). Contenido de metales en sedimentos y en Emerita analoga (Stimpson, 1857), en bahía Mejillones del Sur, Chile. *Latin American Journal of Aquatic Research*, 43(1), 94–106. <https://doi.org/10.3856/vol43-issue1-fulltext-9>
- Guo, W., Huo, S., & Ding, W. (2015). Historical record of human impact in a lake of northern China: Magnetic susceptibility, nutrients, heavy metals and OCPs. *Ecological Indicators*, 57, 74–81. <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2015.04.019>
- Häder, D. P., Banaszak, A. T., Villafañe, V. E., Narvarte, M. A., González, R. A., & Helbling, E. W. (2020). Anthropogenic pollution of aquatic ecosystems: Emerging problems with global implications. In *Science of the Total Environment* (Vol. 713). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.136586>
- Hakanson, L., & Jansson, M. (1983). Principles of Lake Sedimentology. In *Principles of Lake Sedimentology*. Springer Berlin Heidelberg. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-69274-1>
- Hamelink J. L., Landrum P. F., Bergman H. L., & Benson W. H. (1994). *Bioavailability - Physical, chemical, and biological interactions*. CRC press.
- Hansen, D. J., Mahony, J. D., Berry, W. J., Benyi, S. J., Corbin, J. M., Pratt, S. D., Di Toro, D. M., & Abel, M. B. (1996). CHRONIC EFFECT OF CADMIUM IN SEDIMENTS ON COLONIZATION BY BENTHIC MARINE ORGANISMS: AN EVALUATION OF THE ROLE OF INTERSTITIAL CADMIUM AND ACID-VOLATILE SULFIDE IN BIOLOGICAL AVAILABILITY. In *Environmental Toxicology and Chemistry* (Vol. 15, Issue 12). <https://academic.oup.com/etc/article/15/12/2126/7862581>
- Harmsen, J. (2007). Measuring Bioavailability: From a Scientific Approach to Standard Methods. *Journal of Environmental Quality*, 36(5), 1420–1428. <https://doi.org/10.2134/jeq2006.0492>
- Hebbeln, D., Marchant, M., Freudenthal, T., & Wefer, G. (2000). Surface sediment distribution along the Chilean continental slope related to upwelling and productivity. *Marine Geology*, 164(3–4), 119–137. [https://doi.org/10.1016/S0025-3227\(99\)00129-2](https://doi.org/10.1016/S0025-3227(99)00129-2)
- Hernández, A., & Tapia, F. J. (2021). Connecting spatial structure in subtidal benthic communities with temporal variability in bottom temperature and dissolved oxygen along an upwelling coast. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 250(July 2020), 107166. <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2021.107166>
- Hernández Aldo, Inostroza-Michael Oscar, Salamanca Marco, Chandía Cristian, Hernández-Miranda Eduardo, Vergara Odette A., Bogdanovich José Miguel, &

- Leal González Carlos. (2024). Uses of the coastal zone in the Gulf of Arauco: environmental and ecological importance. *Gayana*, 88(2), 138–153. <https://gayana.cl/index.php/gn/article/view/339>
- Hornberger, M. I., Luoma, S. N., Van Geen, A., Fuller, C., & Anima, R. (1999). Historical trends of metals in the sediments of San Francisco Bay, California. *Marine Chemistry*, 64(1–2), 39–55. [https://doi.org/10.1016/S0304-4203\(98\)80083-2](https://doi.org/10.1016/S0304-4203(98)80083-2)
- Horowitz, A. J. (1991). A Primer on Sediment-Trace Element Chemistry. In *U.S.G.S. Open-File Report: Vol. 2nd Editio.*
- Ibrahim, H. A.-H. (2019). Fractionation. In H. Al- Haj Ibrahim (Ed.), *Fractionation*. IntechOpen. <https://doi.org/10.5772/intechopen.72270>
- Isla, F. I., Flory, J. Q., Martnez, C., Fernandez, A., & Jaque, E. (2012). The evolution of the Bío Bío delta and the coastal plains of the Arauco Gulf, Bío Bío region: The Holocene sea-level curve of Chile. *Journal of Coastal Research*, 28(1), 102–111. <https://doi.org/10.2112/JCOASTRES-D-10-00035.1>
- Jaishankar, M., Tseten, T., Anbalagan, N., Mathew, B. B., & Beeregowda, K. N. (2014). Toxicity, mechanism and health effects of some heavy metals. *Interdisciplinary Toxicology*, 7(2), 60–72. <https://doi.org/10.2478/intox-2014-0009>
- Kim, R. Y., Yoon, J. K., Kim, T. S., Yang, J. E., Owens, G., & Kim, K. R. (2015). Bioavailability of heavy metals in soils: definitions and practical implementation—a critical review. *Environmental Geochemistry and Health*, 37(6), 1041–1061. <https://doi.org/10.1007/s10653-015-9695-y>
- Kolarova, N., & Napiórkowski, P. (2021). Trace elements in aquatic environment. Origin, distribution, assessment and toxicity effect for the aquatic biota. *Ecohydrology and Hydrobiology*, 21(4), 655–668. <https://doi.org/10.1016/j.ecohyd.2021.02.002>
- Krishnaswami, S., & Lal, D. (1978). Radionuclide Limnology. In *Lakes* (pp. 153–177). Springer New York. [https://doi.org/10.1007/978-1-4757-1152-3\\_6](https://doi.org/10.1007/978-1-4757-1152-3_6)
- Krishnaswamy, S., Lal, D., Martin, J. M., & Meybeck, M. (1971). Geochronology of lake sediments. *Earth and Planetary Science Letters*, 11(1–5), 407–414. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(71\)90202-0](https://doi.org/10.1016/0012-821X(71)90202-0)
- Lanno, R., Wells, J., Conder, J., Bradham, K., & Basta, N. (2004). The bioavailability of chemicals in soil for earthworms. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 57(1), 39–47. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2003.08.014>
- Leniz, B., Vargas, C. A., & Ahumada, R. (2012). Characterization and comparison of microphytoplankton biomass in the lower reaches of the Biobío River and the adjacent coastal area off Central Chile during autumn winter conditions. *Latin American Journal of Aquatic Research*, 40(4), 847–857. <https://doi.org/10.3856/vol40-issue4-fulltext-3>
- Li, C., Clementi, V. J., Bova, S. C., Rosenthal, Y., Childress, L. B., Wright, J. D., & Jian, Z. (2022). The Sediment Green-Blue Color Ratio as a Proxy for Biogenic Silica Productivity Along the Chilean Margin. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 23(9). <https://doi.org/10.1029/2022GC010350>

- Linnik, V. G., Minkina, T. M., Bauer, T. V., Saveliev, A. A., & Mandzhieva, S. S. (2020). Geochemical assessment and spatial analysis of heavy metals pollution around coal-fired power station. *Environmental Geochemistry and Health*, 42(12), 4087–4100. <https://doi.org/10.1007/s10653-019-00361-z>
- Little, S. H., Vance, D., Lyons, T. W., & McManus, J. (2015). Controls on trace metal authigenic enrichment in reducing sediments: Insights from modern oxygen-deficient settings. *American Journal of Science*, 315(2), 77–119. <https://doi.org/10.2475/02.2015.01>
- López-Sánchez, J. F., Rubio, R., Samitier, C., & Rauret, G. (1996). Trace metal partitioning in marine sediments and sludges deposited off the coast of Barcelona (Spain). *Water Research*, 30(1), 153–159. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(95\)00129-9](https://doi.org/10.1016/0043-1354(95)00129-9)
- Luoma, S. N. (1983). Bioavailability of trace metals to aquatic organisms - A review. *Science of the Total Environment*, 28(1–3), 1–22. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(83\)80004-7](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(83)80004-7)
- Marasinghe Wadige, C. P. M., Taylor, A. M., Maher, W. A., & Krikowa, F. (2014). Bioavailability and toxicity of zinc from contaminated freshwater sediments: Linking exposure-dose-response relationships of the freshwater bivalve *Hyridella australis* to zinc-spiked sediments. *Aquatic Toxicology*, 156, 179–190. <https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2014.08.012>
- Matschullat, J., Ottenstein, R., & Reimann, C. (2000). Geochemical background - Can we calculate it? *Environmental Geology*, 39(9), 990–1000. <https://doi.org/10.1007/s002549900084>
- Maurelia, J., Cornejo, O., Tume, P., & Roca, N. (2022). Distribution of Heavy Metals in the Commune of Coronel, Chile. *Minerals*, 12(3). <https://doi.org/10.3390/min12030320>
- Morel, F. M. M., & Price, N. M. (2003). The Biogeochemical Cycles of Trace Metals in the Oceans. *Science*, 300(5621), 944–947. <https://doi.org/10.1126/science.1083545>
- Muneer, J., AlObaid, A., Ullah, R., Ur Rehman, K., & Erinle, K. O. (2022). Appraisal of toxic metals in water, bottom sediments and fish of fresh water lake. *Journal of King Saud University - Science*, 34(1). <https://doi.org/10.1016/j.jksus.2021.101685>
- Muñoz, P., Dezileau, L., Lange, C., Cardenas, L., Sellanes, J., Salamanca, M. A., & Maldonado, A. (2012). Evaluation of sediment trace metal records as paleoproductivity and paleoxygenation proxies in the upwelling center off Concepción, Chile (36°S). *Progress in Oceanography*, 92–95, 66–80. <https://doi.org/10.1016/j.pocean.2011.07.010>
- Muñoz, P., Hevia-Hormazabal, V., Araya, K., Maldonado, A., & Salamanca, M. (2022). Metal enrichment evolution in marine sediments influenced by oxygen-deficient waters in a mineral loading zone, Atacama, Chile (27° S). *Marine Environmental Research*, 177. <https://doi.org/10.1016/j.marenvres.2022.105619>
- Muñoz, P., Lange, C. B., Gutiérrez, D., Hebbeln, D., Salamanca, M. A., Dezileau, L., Reyss, J. L., & Benninger, L. K. (2004). Recent sedimentation and mass

- accumulation rates based on  $^{210}\text{Pb}$  along the Peru-Chile continental margin. *Deep-Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 51(20–21), 2523–2541. <https://doi.org/10.1016/j.dsr2.2004.08.015>
- Munõz, P. N., & Salamanca, M. A. (n.d.). *Input of atmospheric lead to marine sediments in a south-east Pacific coastal area ( 36 S)*. [www.elsevier.com/locate/marenvrev](http://www.elsevier.com/locate/marenvrev)
- Muñoz, P. N., & Salamanca, M. A. (2003). Input of atmospheric lead to marine sediments in a south-east Pacific coastal area (~36°S). *Marine Environmental Research*, 55(4), 335–357. [https://doi.org/10.1016/S0141-1136\(02\)00277-5](https://doi.org/10.1016/S0141-1136(02)00277-5)
- Muñoz, P. N. V., Garbe-Schönberg, C.-D., & Salamanca, M. A. (2004). Tracing the anthropogenic lead sources in coastal sediments of SE-Pacific (36° Lat. S) using stable lead isotopes. *Marine Pollution Bulletin*, 48(7–8), 688–697. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2003.10.012>
- Muñoz, R., Tapia, F. J., & Sobarzo, M. (2025). Temporal variability of bottom hypoxia in open and semi-enclosed coastal areas in an upwelling region. *Progress in Oceanography*, 233, 103435. <https://doi.org/10.1016/j.pocean.2025.103435>
- Namieśnik, J., & Rabajczyk, A. (2010). The speciation and physico-chemical forms of metals in surface waters and sediments. In *Chemical Speciation and Bioavailability* (Vol. 22, Issue 1, pp. 1–24). <https://doi.org/10.3184/095422910X12632119406391>
- Nammalwar, P. (1983). Heavy metal pollution in the marine environment. *Science Reporter, March*, 158–160.
- Nardi, A., Benedetti, M., Fattorini, D., & Regoli, F. (2018). Oxidative and interactive challenge of cadmium and ocean acidification on the smooth scallop *Flexopecten glaber*. *Aquatic Toxicology*, 196, 53–60. <https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2018.01.008>
- Nirel, P. M. V., & Morel, F. M. M. (1990). Pitfalls of sequential extractions. *Water Research*, 24(8), 1055–1056. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(90\)90129-T](https://doi.org/10.1016/0043-1354(90)90129-T)
- Nolting, R. F., Ramkema, A., & Everaarts, J. M. (1999). The geochemistry of Cu, Cd, Zn, Ni and Pb in sediment cores from the continental slope of the Banc d'Arguin (Mauritania). *Continental Shelf Research*, 19(5), 665–691. [https://doi.org/10.1016/S0278-4343\(98\)00109-5](https://doi.org/10.1016/S0278-4343(98)00109-5)
- Parra, S., Bravo, M. A., Quiroz, W., Querol, X., & Paipa, C. (2015). Distribution and pollution assessment of trace elements in marine sediments in the Quintero Bay (Chile). *Marine Pollution Bulletin*, 99(1–2), 256–263. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2015.07.066>
- Pavez, J., Silva, N., Cornejo-D'ottone, M., & Rivera, C. (2018). Laguna verde bay's sediments origin and its heavy metals content (Al, Fe, Cu, Mn, Pb, and Hg), valparaíso, Chile. *Latin American Journal of Aquatic Research*, 46(5), 1116–1122. <https://doi.org/10.3856/vol46-issue5-fulltext-24>
- Peijnenburg, W. J. G. M., Posthuma, L., Eijsackers, H. J. P., & Allen, H. E. (1997). A conceptual framework for implementation of bioavailability of metals for environmental management purposes. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 37(2), 163–172. <https://doi.org/10.1006/eesa.1997.1539>

- Pinochet, H., De Gregori, I., Delgado, D., Gras, N., Muñoz, L., Bruhn, C., & Navarrete, G. (1995). Cadmium and copper in bivalves mussels and associated bottom sediments and waters from corral bay-chile. *Environmental Technology (United Kingdom)*, 16(6), 539–548. <https://doi.org/10.1080/09593331608616295>
- Pizarro, J., Rubio, M. A., & Castillo, X. (2003). Study of chemical speciation in sediments: An approach to vertical metals distribution in rapel reservoir (Chile). *Journal of the Chilean Chemical Society*, 48(3), 45–50. <https://doi.org/10.4067/s0717-97072003000300009>
- Pizarro, O., Ramirez, N., Castillo, M. I., Cifuentes, U., Rojas, W., & Pizarro-Koch, M. (2016). Underwater glider observations in the oxygen minimum zone off central Chile. *Bulletin of the American Meteorological Society*, 97(10), 1783–1789. <https://doi.org/10.1175/BAMS-D-14-00040.1>
- Plass, A., Dale, A. W., & Scholz, F. (2021). Sedimentary cycling and benthic fluxes of manganese, cobalt, nickel, copper, zinc and cadmium in the Peruvian oxygen minimum zone. *Marine Chemistry*, 233(April), 103982. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2021.103982>
- Plass, A., Schlosser, C., Sommer, S., Dale, A. W., Achterberg, E. P., & Scholz, F. (2020). The control of hydrogen sulfide on benthic iron and cadmium fluxes in the oxygen minimum zone off Peru. *Biogeosciences*, 17(13), 3685–3704. <https://doi.org/10.5194/bg-17-3685-2020>
- Rahman, Z., & Singh, V. P. (2019). The relative impact of toxic heavy metals (THMs) (arsenic (As), cadmium (Cd), chromium (Cr)(VI), mercury (Hg), and lead (Pb)) on the total environment: an overview. In *Environmental Monitoring and Assessment* (Vol. 191, Issue 7). Springer International Publishing. <https://doi.org/10.1007/s10661-019-7528-7>
- Ramirez, M., Massolo, S., Frache, R., & Correa, J. A. (2005). Metal speciation and environmental impact on sandy beaches due to El Salvador copper mine, Chile. *Marine Pollution Bulletin*, 50(1), 62–72. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2004.08.010>
- Rand, G., Wells, P., & McCarty, L. (2020). Fundamentals of Aquatic Toxicology. In G. M. Rand (Ed.), *Fundamentals of aquatic toxicology: effects, environmental fate, and risk assessment*. CRC Press. <https://doi.org/10.1201/9781003075363>
- Rangel-Buitrago, N., Rizzo, A., Neal, W. J., & Mastronuzzi, G. (2023). Sediment pollution in coastal and marine environments. In *Marine Pollution Bulletin* (Vol. 192). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2023.115023>
- Rieuwerts, J., Thornton, I., Farago, M., & Ashmore, M. (1998). Quantifying the influence of soil properties on the solubility of metals by predictive modelling of secondary data. *Chemical Speciation and Bioavailability*, 10(3), 83–94. <https://doi.org/10.3184/095422998782775817>
- Rifaat, A. E. (2005). The Effect of Redox Potential on the Stability of Some The Effect of Redox Potential on the Stability of Some Heavy Metals in the Bottom Sediments of the Gulf of Suez, Egypt. In *JKAU: Mar. Sci* (Vol. 16).
- Rubio, B., Nombela, M. A., & Vilas, F. (2000). Geochemistry of Major and Trace Elements in Sediments of the Ria de Vigo (NW Spain): an Assessment of Metal

- Pollution. *Marine Pollution Bulletin*, 40(11), 968–980.  
[https://doi.org/10.1016/S0025-326X\(00\)00039-4](https://doi.org/10.1016/S0025-326X(00)00039-4)
- Rubio, R., & Ure, A. M. (1993). Approaches to sampling and sample pretreatments for metal speciation in soils and sediments. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 51(1–4), 205–217.  
<https://doi.org/10.1080/03067319308027626>
- Rudnick, R. L., & Gao, S. (2003). Composition of the Continental Crust. In *Treatise on Geochemistry* (pp. 1–64). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B0-08-043751-6/03016-4>
- Salamanca, M. A., Camaño, A., Jara, B., & Rodríguez, T. (2000). Cu, Pb AND Zn DISTRIBUTION IN NEARSHORE WATERS IN SAN JORGE BAY, NORTHERN CHILE. *Gayana (Concepción)*, 64(2). <https://doi.org/10.4067/s0717-65382000000200009>
- Salamanca, M., & Camaño, A. (1994). Historia De La Contaminacion por Metales En Traza En Dos Areas Costeras Del Norte Y Centro-Sur De Chile. *Gayana Oceanológica*, 2(2), 31–48.
- Salamanca, M., Camaño, A., Jara, B., & Rodríguez, T. (2000). Distribucion de Cu, Pb y Zn en aguas costeras de bahia San Jorge en el Norte de Chile. *Gayana (Concepción)*, 64(2), 195–204.
- Salamanca, M., Chandía, C., Hernández R., A., & Vargas, F. (2019). First long-term record of halogenated organic compounds (AOX, EOX, and PCDD/F) and trace elements (Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Pb, Ni, and Zn) in marine biota of the coastal zone of southcentral Chile. *Marine Pollution Bulletin*, 146, 442–453.  
<https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2019.06.074>
- Salamanca, M., Chuecas, L., & Carrasco, F. (1988). CONTENIDO Y DISTRIBUCION DE METALES PESADOS EN SEDIMENTOS SUPERFICIALES DE TRES AREAS DE LA COSTA DE CHILE. *Gayana Miscelanea*, 9(1–4), 3–16. <https://doi.org/10.29393/GM9-1CDMF30001>
- Salamanca, M., Jara, B., & Rodríguez, T. (2004). NIVELES DE Cu, Pb Y Zn EN AGUA Y PERUMYTILUS PURPURATUS EN BAHIA SAN JORGE, NORTE DE CHILE. *Gayana (Concepción)*, 68(1), 195–204. <https://doi.org/10.4067/s0717-65382004000100005>
- Saldías, G. S., Sobarzo, M., Largier, J., Moffat, C., & Letelier, R. (2012). Seasonal variability of turbid river plumes off central Chile based on high-resolution MODIS imagery. *Remote Sensing of Environment*, 123, 220–233.  
<https://doi.org/10.1016/j.rse.2012.03.010>
- Shaked, Y., Twining, B. S., Browning, T. J., Koedooder, C., & Kranzler, C. F. (2024). Trace metal biogeochemistry in the ocean: From chemical principles to biological complexity. In *Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences*. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/b978-0-323-99762-1.00115-7>
- Sharifuzzaman, S. M., Rahman, H., Ashekuzzaman, S. M., Islam, M. M., Chowdhury, S. R., & Hossain, M. S. (2015). Heavy metals accumulation in coastal sediments. In *Environmental Remediation Technologies for Metal-Contaminated Soils* (pp. 21–42). Springer Japan. [https://doi.org/10.1007/978-4-431-55759-3\\_2](https://doi.org/10.1007/978-4-431-55759-3_2)

- Shi, W., Zhao, X., Han, Y., Che, Z., Chai, X., & Liu, G. (2016). Ocean acidification increases cadmium accumulation in marine bivalves: A potential threat to seafood safety. *Scientific Reports*, 6. <https://doi.org/10.1038/srep20197>
- Silva, N., Haro, J., & Prego, R. (2009). Metals background and enrichment in the Chiloé Interior Sea sediments (Chile). Is there any segregation between fjords, channels and sounds? *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 82(3), 469–476. <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2009.02.005>
- Simpson, S. L., Ward, D., Strom, D., & Jolley, D. F. (2012). Oxidation of acid-volatile sulfide in surface sediments increases the release and toxicity of copper to the benthic amphipod *Melita plumulosa*. *Chemosphere*, 88(8), 953–961. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.03.026>
- Singh, R., Gautam, N., Mishra, A., & Gupta, R. (2011). Heavy metals and living systems: An overview. *Indian Journal of Pharmacology*, 43(3), 246. <https://doi.org/10.4103/0253-7613.81505>
- Slaveykova, V. I., & Wilkinson, K. J. (2005). Predicting the bioavailability of metals and metal complexes: Critical review of the biotic ligand model. *Environmental Chemistry*, 2(1), 9–24. <https://doi.org/10.1071/EN04076>
- Sobarzo, M., Bravo, L., Donoso, D., Garcés-Vargas, J., & Schneider, W. (2007). Coastal upwelling and seasonal cycles that influence the water column over the continental shelf off central Chile. *Progress in Oceanography*, 75(3), 363–382. <https://doi.org/10.1016/j.pocean.2007.08.022>
- Sobarzo, M., & Djurfeldt, L. (2004). Coastal upwelling process on a continental shelf limited by submarine canyons, Concepción, central Chile. *Journal of Geophysical Research C: Oceans*, 109(12), 1–20. <https://doi.org/10.1029/2004JC002350>
- Soliman, N. F., Elkady, E. M., & Younis, A. M. (2020). Chemical fractions and ecological risk of metals in sediments of the bitter lakes, Egypt. *Egyptian Journal of Aquatic Biology and Fisheries*, 24(6), 167–196. <https://doi.org/10.21608/ejabf.2020.110915>
- Stone, M., Collins, A. L., & Laceby, J. P. (2022). Natural and anthropogenic impacts on the geochemical composition and metal speciation of fine sediment in a glacier-fed Canadian river basin. *Journal of Soils and Sediments*, 22(1), 365–380. <https://doi.org/10.1007/s11368-021-03079-7>
- Strub, P. T., Mesías, M. J., Montecino, V., Rutllant, J., & Salinas, S. (1998). Coastal ocean circulation off western South America coastal segment. In *The Sea* (Vol. 11, pp. 273–313).
- Sutherland, R. A. (2000). Bed sediment-associated trace metals in an urban stream, Oahu, Hawaii. *Environmental Geology*, 39(6), 611–627. <https://doi.org/10.1007/s002540050473>
- Takesue, R. K., van Geen, A., Carriquiry, J. D., Ortiz, E., Godínez-Orta, L., Granados, I., Saldívar, M., Ortlieb, L., Escribano, R., Guzman, N., Castilla, J. C., Varas, M., Salamanca, M., & Figueroa, C. (2004). Influence of coastal upwelling and El Niño-Southern Oscillation on nearshore water along Baja California and

- Chile: Shore-based monitoring during 1997-2000. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 109(C3), 1–14. <https://doi.org/10.1029/2003JC001856>
- Tapia, J., Vargas-Chacoff, L., Bertrán, C., Carrasco, G., Torres, F., Pinto, R., Urzúa, S., Valderrama, A., & Letelier, L. (2010). Study of the content of cadmium, chromium and lead in bivalve molluscs of the Pacific Ocean (Maule Region, Chile). *Food Chemistry*, 121(3), 666–671. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2009.12.091>
- Tessier, A., & Campbell, P. G. C. (1987). Partitioning of trace metals in sediments: Relationships with bioavailability. *Hydrobiologia*, 149(1), 43–52. <https://doi.org/10.1007/BF00048645>
- Tessier, A., Campbell, P. G. C., & Bisson, M. (1979). Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals. *Analytical Chemistry*, 51(7), 844–851. <https://doi.org/10.1021/ac50043a017>
- Twining, B. S., & Baines, S. B. (2013). The trace metal composition of marine phytoplankton. *Annual Review of Marine Science*, 5, 191–215. <https://doi.org/10.1146/annurev-marine-121211-172322>
- Valdés, J. (2004). Evaluación de metales redox-sensitivos como proxies de paleoxigenación en un ambiente marino hipóxico del norte de Chile. *Revista Chilena de Historia Natural*, 77(1), 121–138. <https://doi.org/10.4067/s0716-078x2004000100010>
- Valdés, J., & Castillo, A. (2014). Assessment of environmental quality of marine sediments in the bay system Caldera (27° S), Chile. *Latin American Journal of Aquatic Research*, 42(3), 497–513. <https://doi.org/10.3856/vol42-issue3-fulltext-10>
- Valdés, J., Román, D., Alvarez, G., Ortlieb, L., & Guiñez, M. (2008). Metals content in surface waters of an upwelling system of the northern Humboldt Current (Mejillones Bay, Chile). *Journal of Marine Systems*, 71(1–2), 18–30. <https://doi.org/10.1016/j.jmarsys.2007.05.006>
- VALDÉS, J., ROMÁN, D., DÁVILA, P., ORTLIEB, L., & GUÍÑEZ, M. (2006). Variabilidad estacional de cadmio en un sistema de surgencia costera del norte de Chile (Bahía Mejillones del Sur, 23° S). *Revista Chilena de Historia Natural*, 79(4). <https://doi.org/10.4067/S0716-078X2006000400010>
- Valdés, J., & Sifeddine, A. (2009). Composición elemental y contenido de metales en sedimentos marinos de la bahía Mejillones de Sur, Chile. *Latin American Journal of Aquatic Research*, 37(2), 131–141. <https://doi.org/10.3856/vol37-issue2-fulltext-2>
- Valdés, J., & Tapia, J. S. (2019). Spatial monitoring of metals and As in coastal sediments of northern Chile: An evaluation of background values for the analysis of local environmental conditions. *Marine Pollution Bulletin*, 145(January), 624–640. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2019.06.036>
- Valdés, J., Vargas, G., Sifeddine, A., Ortlieb, L., & Guiñez, M. (2005). Distribution and enrichment evaluation of heavy metals in Mejillones Bay (23°S), Northern Chile: Geochemical and statistical approach. *Marine Pollution Bulletin*, 50(12), 1558–1568. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2005.06.024>

- Verardo, D. J. (1997). Charcoal analysis in marine sediments. *Limnology and Oceanography*, 42(1), 192–197. <https://doi.org/10.4319/lo.1997.42.1.0192>
- Wang, W. (2002). Interactions of trace metals and different marine food chains. *Marine Ecology Progress Series*, 243, 295–309. <https://doi.org/10.3354/meps243295>
- Wang, W. X., Yan, Q. L., Fan, W., & Xu, Y. (2002). Bioavailability of sedimentary metals from a contaminated bay. *Marine Ecology Progress Series*, 240, 27–38. <https://doi.org/10.3354/meps240027>
- Wedepohl, K. H. (1991). Chemical composition and fractionation of the continental crust. *Geologische Rundschau*, 80(2), 207–223. <https://doi.org/10.1007/BF01829361>
- Werlinger I., C., & Salamanca O., M. (2017). Contenido de metales en muestras biológicas de la isla Rocuant, bahía Concepción, Chile. *Gayana (Concepción)*, 81(1), 17–21. <https://doi.org/10.4067/s0717-65382017000100017>
- Wong, Z., Saldías, G. S., Largier, J. L., Strub, P. T., & Sobarzo, M. (2021). Surface Thermal Structure and Variability of Upwelling Shadows in the Gulf of Arauco, Chile. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 126(4), 1–21. <https://doi.org/10.1029/2020JC016194>
- Xu, Y., Shi, D., Aristilde, L., & Morel, F. M. M. (2012). The effect of pH on the uptake of zinc and cadmium in marine phytoplankton: Possible role of weak complexes. *Limnology and Oceanography*, 57(1), 293–304. <https://doi.org/10.4319/lo.2012.57.1.0293>
- Yeats, P. A., & Bewers, J. M. (1983). Potential Anthropogenic Influences on Trace Metal Distributions in the North Atlantic. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 40(S2), s124–s131. <https://doi.org/10.1139/f83-318>
- Zhang, Y., Wu, D., Wang, C., Fu, X., & Wu, G. (2020). Impact of coal power generation on the characteristics and risk of heavy metal pollution in nearby soil. *Ecosystem Health and Sustainability*, 6(1). <https://doi.org/10.1080/20964129.2020.1787092>
- Zhang, H., & Reynolds, M. (2019). Cadmium exposure in living organisms: A short review. In *Science of the Total Environment* (Vol. 678, pp. 761–767). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.04.395>

## 8. Apéndice.

Table S1.- Testigo CGA29. Datos para fechado geocronológico mediante modelo CRS.

ID	Depth (cm)	Density (g cm <sup>-3</sup> )	<sup>210</sup> Pb (Bq kg <sup>-1</sup> )	SD <sup>210</sup> Pb	ID	Depth (cm)	Density (g cm <sup>-3</sup> )	<sup>210</sup> Pb (Bq kg <sup>-1</sup> )	SD <sup>210</sup> Pb
CGA29_01	1	0,47	19,85	0,40	CGA29_23	23	0,76	7,63	0,15
CGA29_02	2	0,57	10,45	0,21	CGA29_24	24	0,98	5,31	0,11
CGA29_03	3	0,68	8,60	0,17	CGA29_25	25	1,03	6,09	0,12
CGA29_04	4	0,89	8,84	0,18	CGA29_26	26	0,88	5,55	0,11
CGA29_05	5	0,78	8,10	0,16	CGA29_27	27	1,44	6,10	0,12
CGA29_06	6	0,80	7,50	0,15	CGA29_28	28	1,05	5,71	0,11
CGA29_07	7	0,90	6,68	0,13	CGA29_29	29	0,96	5,73	0,11
CGA29_08	8	0,88	7,11	0,14	CGA29_30	30	0,91	5,21	0,10
CGA29_09	9	0,89	6,70	0,13	CGA29_32	32	1,12	5,45	0,11
CGA29_10	10	1,04	8,58	0,17	CGA29_34	34	0,80	5,98	0,12
CGA29_11	11	0,91	8,53	0,17	CGA29_36	36	0,75	6,13	0,12
CGA29_12	12	0,91	7,74	0,15	CGA29_38	38	0,85	6,18	0,12
CGA29_13	13	0,79	6,61	0,13	CGA29_40	40	0,83	5,22	0,10
CGA29_14	14	0,86	6,19	0,12	CGA29_43	43	0,79	4,88	0,10
CGA29_15	15	0,86	6,49	0,13	CGA29_46	46	0,88	5,59	0,11
CGA29_16	16	0,87	7,13	0,14	CGA29_49	49	1,15	5,19	0,10
CGA29_17	17	1,02	6,59	0,13	CGA29_53	53	1,02	5,39	0,11
CGA29_18	18	0,84	6,80	0,14	CGA29_57	57	0,83	5,22	0,10
CGA29_19	19	0,74	6,79	0,14	CGA29_60	60	0,99	5,52	0,11
CGA29_20	20	0,76	6,78	0,14	CGA29_63	63	1,05	6,73	0,13
CGA29_21	21	0,70	7,10	0,14	CGA29_66	66	0,94	5,14	0,10
CGA29_22	22	0,72	6,72	0,13	-	-	-	-	-

Table S2.- Testigo CGA7. Datos para fechado geocronológico mediante modelo CRS.

ID	Depth (cm)	Density (g cm <sup>-3</sup> )	<sup>210</sup> Pb (Bq kg <sup>-1</sup> )	SD <sup>210</sup> Pb	ID	Depth (cm)	Density (g cm <sup>-3</sup> )	<sup>210</sup> Pb (Bq kg <sup>-1</sup> )	SD <sup>210</sup> Pb
CGA7_01	1	0,47	37,46	0,75	CGA7_22	22	0,70	13,37	0,27
CGA7_02	2	0,42	78,95	1,58	CGA7_23	23	0,70	12,40	0,25
CGA7_03	3	0,44	28,10	0,56	CGA7_24	24	0,66	11,19	0,22
CGA7_04	4	0,56	34,87	0,70	CGA7_25	25	0,66	12,95	0,26
CGA7_05	5	0,51	30,06	0,60	CGA7_26	26	0,58	11,91	0,24
CGA7_06	6	0,50	29,65	0,59	CGA7_27	27	0,57	11,09	0,22
CGA7_07	7	0,53	27,18	0,54	CGA7_28	28	0,56	10,78	0,22
CGA7_08	8	0,47	30,34	0,61	CGA7_29	29	0,53	10,18	0,20
CGA7_09	9	0,52	32,89	0,66	CGA7_30	30	0,55	10,83	0,22
CGA7_10	10	0,59	24,78	0,50	CGA7_32	32	0,57	14,48	0,29
CGA7_11	11	0,67	22,52	0,45	CGA7_34	34	0,73	12,74	0,25
CGA7_12	12	0,51	21,56	0,43	CGA7_36	36	0,60	11,63	0,23
CGA7_13	13	0,54	18,18	0,36	CGA7_38	38	0,67	13,00	0,26
CGA7_14	14	0,61	19,74	0,39	CGA7_40	40	0,70	12,78	0,26
CGA7_15	15	0,58	17,05	0,34	CGA7_43	43	0,73	13,08	0,26
CGA7_16	16	0,60	14,82	0,30	CGA7_46	46	0,71	12,25	0,24
CGA7_17	17	0,54	18,13	0,36	CGA7_49	49	0,75	11,40	0,23
CGA7_18	18	0,58	16,62	0,33	CGA7_53	53	0,65	12,96	0,26
CGA7_19	19	0,60	18,44	0,37	CGA7_57	57	0,78	13,20	0,26
CGA7_20	20	0,57	15,36	0,31	CGA7_60	60	0,63	11,47	0,23
CGA7_21	21	0,84	11,76	0,24	CGA7_65	65	0,79	10,77	0,22

Table S3.- Testigo CGA16. Datos para fechado geocronológico mediante modelo CRS.

ID	Depth (cm)	Density (g cm <sup>-3</sup> )	210Pb (Bq kg <sup>-1</sup> )	SD <sup>210</sup> Pb	ID	Depth (cm)	Density (g cm <sup>-3</sup> )	210Pb (Bq kg <sup>-1</sup> )	SD <sup>210</sup> Pb
CGA16-01	1	0,56	13,55	0,27	CGA16-20	20	0,52	8,57	0,17
CGA16-02	2	0,66	12,95	0,26	CGA16-21	21	0,58	8,96	0,18
CGA16-03	3	0,72	16,20	0,32	CGA16-22	22	0,53	9,07	0,18
CGA16-04	4	0,61	10,89	0,22	CGA16-23	23	0,62	9,52	0,19
CGA16-05	5	0,65	12,28	0,25	CGA16-24	24	0,68	9,00	0,18
CGA16-06	6	0,60	10,75	0,22	CGA16-25	25	0,68	9,59	0,19
CGA16-07	7	0,59	10,20	0,20	CGA16-26	26	0,66	9,83	0,20
CGA16-08	8	0,68	19,11	0,38	CGA16-27	27	0,59	7,39	0,15
CGA16-09	9	0,55	15,95	0,32	CGA16-28	28	0,74	7,82	0,16
CGA16-10	10	0,86	24,64	0,49	CGA16-29	29	0,67	8,47	0,17
CGA16-11	11	1,02	16,41	0,33	CGA16-30	30	0,62	7,86	0,16
CGA16-12	12	0,65	10,71	0,21	CGA16-32	32	0,73	7,19	0,14
CGA16-13	13	0,54	9,14	0,18	CGA16-34	34	0,69	6,65	0,13
CGA16-14	14	0,58	9,86	0,20	CGA16-36	36	0,68	6,56	0,13
CGA16-15	15	0,59	9,73	0,19	CGA16-38	38	0,63	6,70	0,13
CGA16-16	16	0,57	9,05	0,18	CGA16-40	40	0,66	6,60	0,13
CGA16-17	17	0,61	8,64	0,17	CGA16-42	42	0,61	6,88	0,14
CGA16-18	18	0,60	8,85	0,18	CGA16-44	44	0,71	6,59	0,13
CGA16-19	19	0,56	9,26	0,19	CGA16-46	46	0,64	6,50	0,13

Table S4.- Estadística descriptiva del contenido de materia orgánica total (MOT), carbono orgánico total (TOC), carbonatos (CaCO<sub>3</sub>), pH, potencial redox (Eh) y tamaño medio de grano (TMG) en los testigos CGA29, CGA7 y CGA16. **Nobs**: número de observaciones; **Min**: mínimo; **Max**: máximo; **SD**: desviación estándar; **CV**: coeficiente de variación; **Shapiro-Wilk**: prueba de normalidad de Shapiro-Wilk; **valor-p**: probabilidad asociada a la prueba de normalidad. Parámetros con variabilidad superior al 30% están resaltados en gris.

Testigo	Parámetro	Unidades	Nobs	Min	Max	Media	SD	CV	Shapiro-Wilk	valor-p
CGA29	TOC	%	17	1,2	1,9	1,5	0,2	14	0,9638	0,0000
	CaCO3	%	17	0,1	5,7	3,0	1,6	54	0,9414	0,0000
	pH	-	17	7,2	7,6	7,5	0,1	2	0,7730	0,0000
	Eh	mV	17	-96	91	13	61	482	0,9578	0,0000
	Dx50	µm	17	8,3	17,1	12,3	2,3	19	0,9691	0,0000
CGA7	TOC	%	17	3,1	7,3	4,9	1,3	26	0,9250	0,0000
	CaCO3	%	17	2,1	10,0	5,9	2,5	42	0,9744	0,0000
	pH	-	17	7,0	7,7	7,4	0,2	3	0,9422	0,0000
	Eh	mV	17	-72	49	-8	43	-554	0,9166	0,0000
	Dx50	µm	17	8,2	12,9	10,0	1,2	12	0,9391	0,0000
CGA16	TOC	%	15	0,6	3,2	2,3	0,7	31	0,9060	0,0000
	CaCO3	%	15	0,8	7,9	3,6	2,3	64	0,9139	0,0000
	pH	-	15	7,0	7,6	7,3	0,1	2	0,8547	0,0000
	Eh	mV	15	-13	178	138	48	35	0,6880	0,0000
	Dx50	µm	15	6,5	11,4	9,9	1,4	14	0,8433	0,0000

Table S5.- Porcentajes de fracciones derivadas de la especiación química y concentraciones totales de metales en sedimentos marinos del Golfo de Arauco. desviación estándar ( $\pm$ ). F1: exchangeable, F2: Acid-soluble, F3: reducible, F4: oxidizable, F5: Residual.

Parámetro	Fracción	Unidad	CGA29 (n=17)				CGA7 (n=17)				CGA16 (n=15)			
			Mean $\pm$ SD	Min	Max	CV%	Mean $\pm$ SD	Min	Max	CV%	Mean $\pm$ SD	Min	Max	CV%
Arena	-	%	7,9 $\pm$ 2,3	4,8	12,5	28	4,9 $\pm$ 1,5	2,7	8	31	1,5 $\pm$ 0,6	0,8	2,6	43
Lodo	-	%	92,1 $\pm$ 2,3	87,5	95,2	2	95,1 $\pm$ 1,5	92	97,3	2	98,5 $\pm$ 0,6	97,4	99,2	1
Dx50	-	$\mu$ m	12,3 $\pm$ 2,3	8,3	17,1	19	10 $\pm$ 1,2	8,2	12,9	12	9,9 $\pm$ 1,4	6,5	11,4	14
TOC	-	%	1,5 $\pm$ 0,2	1,2	1,9	14	4,9 $\pm$ 1,3	3,1	7,3	26	2,3 $\pm$ 0,7	0,6	3,2	31
CaCO <sub>3</sub>	-	%	3 $\pm$ 1,6	0,1	5,7	54	5,9 $\pm$ 2,5	2,1	10	42	3,6 $\pm$ 2,3	0,8	7,9	64
Eh	-	mV	-13 $\pm$ 61	-96	91	-482	-8 $\pm$ 43	-72	49	-554	138 $\pm$ 48	-13	178	35
pH	-	-	7,5 $\pm$ 0,1	7,2	7,6	2	7,4 $\pm$ 0,2	7	7,7	3	7,3 $\pm$ 0,1	7	7,6	2
Al	F1	%	0 $\pm$ 0	0	0	12	0 $\pm$ 0	0	0	7	0 $\pm$ 0	0	0	7
	F2	%	0 $\pm$ 0	0	0,1	74	0 $\pm$ 0	0	0	49	0 $\pm$ 0	0	0	37
	F3	%	1,8 $\pm$ 0,4	1,2	2,4	23	1,8 $\pm$ 0,3	1,4	2,3	14	1,8 $\pm$ 0,3	1,3	2,2	14
	F4	%	2 $\pm$ 0,3	1,6	2,6	15	2,9 $\pm$ 0,5	2,1	3,8	16,5	4,6 $\pm$ 0,4	4	5,2	9
	F5	%	96,2 $\pm$ 0,7	95,2	97,2	1	95,3 $\pm$ 0,6	94,3	96,1	0,6	93,6 $\pm$ 0,5	92,6	94,4	1
Total	%	11,4 $\pm$ 1	9,5	13,3	9	10,4 $\pm$ 0,5	9,6	11,6	5	7,8 $\pm$ 0,6	6,8	9,1	8	
Fe	F1	%	0 $\pm$ 0	0	0	8	0 $\pm$ 0	0	0	7	0 $\pm$ 0	0	0	5
	F2	%	0,2 $\pm$ 0,2	0	1	161	0,1 $\pm$ 0	0	0	55	0 $\pm$ 0	0	0	35
	F3	%	5,7 $\pm$ 2	3,6	10,9	36	11,2 $\pm$ 1,6	8,7	14,4	14	3,8 $\pm$ 0,4	2,8	4,5	12
	F4	%	5 $\pm$ 1,6	2,6	8,1	32	21,1 $\pm$ 3,9	12,6	26,9	18,3	26,4 $\pm$ 4	19,9	33,1	15
	F5	%	89,1 $\pm$ 1,4	86,4	91,3	2	67,6 $\pm$ 4,4	63	78,2	6,5	69,8 $\pm$ 3,8	63,4	75,5	6
Total	%	4,6 $\pm$ 0,5	3,9	5,8	11	4 $\pm$ 0,3	3,6	4,6	7	5,3 $\pm$ 0,2	4,8	5,6	5	
Cd	F1	%	39,9 $\pm$ 13,7	16	61,7	34	51,3 $\pm$ 4,4	43	58,7	9	30,5 $\pm$ 15,2	9,1	56,4	50
	F2	%	18,8 $\pm$ 5,5	10,3	36	29	15,9 $\pm$ 6	1	24	38	12,7 $\pm$ 4,6	0,2	19,1	37
	F3	%	24,3 $\pm$ 8,8	15,4	46,5	36	14,5 $\pm$ 4,5	8,1	27,3	31	41,7 $\pm$ 14,7	21,5	62,2	35
	F4	%	5,2 $\pm$ 2,8	2,6	10,9	54	16,5 $\pm$ 3,9	9,1	24,4	24	12,4 $\pm$ 3	7,6	17,7	25
	F5	%	11,8 $\pm$ 7,9	5,3	28,3	66	1,7 $\pm$ 0,3	0,8	2,4	20	2,8 $\pm$ 3	1,1	13,6	109
Total	$\mu$ g g <sup>-1</sup>	0,5 $\pm$ 0,2	0,2	0,8	39	2,3 $\pm$ 0,5	1,4	3,2	23	14,2 $\pm$ 5,2	7,2	26,1	36	
Cu	F1	%	0,7 $\pm$ 0	0,7	0,8	5	0,8 $\pm$ 0,2	0,5	1,1	19	0,6 $\pm$ 0,1	0,4	0,7	15
	F2	%	0,8 $\pm$ 0,1	0,7	0,9	8	0,9 $\pm$ 0,3	1	1	29	0,6 $\pm$ 0,1	0,4	0,7	15
	F3	%	1,5 $\pm$ 1,5	0,7	5,3	99	1,3 $\pm$ 0,5	0,7	2,4	42	0,6 $\pm$ 0,1	0,4	0,7	15
	F4	%	24,5 $\pm$ 3,4	15,6	29,5	14	59,4 $\pm$ 6,3	45,1	66,7	11	48,9 $\pm$ 3,3	44,2	54,8	7
	F5	%	72,5 $\pm$ 2,8	68,1	77,5	4	37,7 $\pm$ 6,5	28,5	51,8	17	49,4 $\pm$ 3,2	44	54	7
Total	$\mu$ g g <sup>-1</sup>	51,1 $\pm$ 3,4	44,5	58,9	7	57,8 $\pm$ 2,2	54,6	61,3	4	63,4 $\pm$ 11,2	43,3	82,4	18	
Pb	F1	%	0,3 $\pm$ 0	0,3	0,4	13	0,3 $\pm$ 0	0,2	0,3	7	0,5 $\pm$ 0,1	0,4	0,6	15
	F2	%	0,5 $\pm$ 0,2	0,3	1	31	2 $\pm$ 1,1	0	4	53	0,5 $\pm$ 0,1	0,4	0,6	15
	F3	%	6,4 $\pm$ 1,7	4,1	11	26	11,9 $\pm$ 2,3	8,2	18,5	20	1,5 $\pm$ 0,6	0,6	2,3	40
	F4	%	14,1 $\pm$ 1,8	10,7	18,9	13	5,1 $\pm$ 4,6	0,3	15,4	91	3,6 $\pm$ 3,2	0,4	9,6	89
	F5	%	78,6 $\pm$ 2,9	70,8	83,6	4	80,8 $\pm$ 4,7	73,1	87	6	94 $\pm$ 3,2	88,9	97,6	3
Total	$\mu$ g g <sup>-1</sup>	16,5 $\pm$ 1,3	14,2	19,9	8	19,6 $\pm$ 1,4	16,1	21,2	7	12,4 $\pm$ 1,6	9,9	14,7	13	
Ni	F1	%	0,4 $\pm$ 0	0,4	0,5	6	0,4 $\pm$ 0	0,3	0,4	8	0,3 $\pm$ 0	0,3	0,4	6
	F2	%	1,7 $\pm$ 0,8	0,4	2,7	44	2,6 $\pm$ 1	0	4	38	1,5 $\pm$ 0,5	0,3	2,2	34
	F3	%	10,3 $\pm$ 1,6	8,2	13,3	16	12,5 $\pm$ 1,4	10,1	15,3	12	14,2 $\pm$ 2,2	10,6	17,2	16
	F4	%	19,8 $\pm$ 3,2	14,7	27,3	16	29,9 $\pm$ 6,7	18,3	45,7	23	39 $\pm$ 2,9	32,3	42,8	8
	F5	%	67,7 $\pm$ 3,8	58,7	73,6	6	54,6 $\pm$ 6,8	42,3	64,6	13	45 $\pm$ 3,3	40	48,9	7
Total	$\mu$ g g <sup>-1</sup>	23,9 $\pm$ 1,4	22,5	29	6	27,3 $\pm$ 0,8	25,8	28,2	3	33,4 $\pm$ 4,8	24,3	41,3	14	
Zn	F1	%	1 $\pm$ 0,1	0,8	1,3	12	1,2 $\pm$ 0,1	1	1,4	9	1,1 $\pm$ 0,1	1	1,3	7
	F2	%	1 $\pm$ 0,1	0,8	1,3	12	3,3 $\pm$ 1,2	1	6	36	1,4 $\pm$ 0,3	1	1,9	19
	F3	%	6,1 $\pm$ 1,1	4,8	8,4	18	14,9 $\pm$ 2,8	11	20,9	19	15 $\pm$ 1,5	11,9	17,7	10
	F4	%	9,6 $\pm$ 2,4	6,8	16	25	22,2 $\pm$ 4,8	15,8	30,1	22	20,8 $\pm$ 1,1	19	23,5	5
	F5	%	82,3 $\pm$ 3,4	74,5	86,6	4	58,4 $\pm$ 4	52,2	67,8	7	61,6 $\pm$ 2,4	57,1	65,4	4
Total	$\mu$ g g <sup>-1</sup>	104,4 $\pm$ 3,5	94,6	108,5	3	100,3 $\pm$ 6	91,2	110,7	6	83,7 $\pm$ 11,1	62	97,2	13	

**Table S6.- Pruebas de normalidad y tendencia para concentración total de metales en los testigos sedimentarios. Nobs:** Número de observaciones; **Normtest-W:** estadístico de la prueba de normalidad de Shapiro-Wilk; **valor-p:** probabilidad asociada; **Tau:** test Mann-Kendall ( $p < 0,05$ ). Los parámetros con una tendencia significativa están resaltados en gris (descendente (-); ascendente (+)).

Testigo	Parámetro	Unidades	Nobs	Shapiro-Wilk		Mann-Kendall		
				Normtest-W	valor-p	Tau	valor-p	
CGA29 (cerca río Biobío)	Al	%	17	0,9781	0,0000	-0,16	0,387	
	Fe	%	17	0,8773	0,0000	0,07	0,711	
	Cd	$\mu\text{g g}^{-1}$	17	0,9328	0,0000	0,05	0,805	
	Cu	$\mu\text{g g}^{-1}$	17	0,8824	0,0000	-0,26	0,149	
	Pb	$\mu\text{g g}^{-1}$	17	0,9228	0,0000	0,43	0,019	+
	Ni	$\mu\text{g g}^{-1}$	17	0,6184	0,0000	0,10	0,592	
	Zn	$\mu\text{g g}^{-1}$		0,8789	0,0000	0,07	0,711	
CGA7 (Frente Coronel)	Al	%	17	0,9738	0,0000	-0,44	0,015	-
	Fe	%	17	0,9768	0,0000	0,19	0,303	
	Cd	$\mu\text{g g}^{-1}$	17	0,9486	0,0000	0,46	0,012	+
	Cu	$\mu\text{g g}^{-1}$	17	0,9481	0,0000	0,43	0,019	+
	Pb	$\mu\text{g g}^{-1}$	17	0,8878	0,0000	0,51	0,004	+
	Ni	$\mu\text{g g}^{-1}$	17	0,9424	0,0000	-0,47	0,009	-
	Zn	$\mu\text{g g}^{-1}$		0,9565	0,0000	0,54	0,003	+
CGA16 (Centro Golfo de Arauco)	Al	%	15	0,9650	0,0000	0,05	0,843	
	Fe	%	15	0,9494	0,0000	-0,30	0,138	
	Cd	$\mu\text{g g}^{-1}$	15	0,9281	0,0000	-0,24	0,235	
	Cu	$\mu\text{g g}^{-1}$	15	0,9712	0,0000	0,37	0,060	
	Pb	$\mu\text{g g}^{-1}$	15	0,9627	0,0000	-0,49	0,013	-
	Ni	$\mu\text{g g}^{-1}$	15	0,9426	0,0000	-0,16	0,428	
	Zn	$\mu\text{g g}^{-1}$	15	0,9326	0,0000	-0,28	0,166	

**Table S7.- Determinación de diferencias significativas entre testigos mediante prueba de Kruskal-Wallis ( $p < 0,05$ ) y test post hoc 'dunn-sidak'.**

Parámetro	Nobs	Kruskal-Wallis	df	valor-p	post hoc
Al	49	34,5	2	3,19E-08	CGA29 vs CGA16; CGA7 vs CGA16
Fe	49	32,3	2	9,49E-08	CGA29 vs CGA7; CGA29 vs CGA16; CGA7 vs CGA16
Cd	49	42,6	2	5,52E-10	CGA29 vs CGA7; CGA29 vs CGA16; CGA7 vs CGA16
Cu	49	21,4	2	2,24E-05	CGA29 vs CGA7; CGA29 vs CGA16
Pb	49	38,7	2	3,86E-09	CGA29 vs CGA7; CGA29 vs CGA16; CGA7 vs CGA16
Ni	49	32,8	2	7,72E-08	CGA29 vs CGA7; CGA29 vs CGA16
Zn	49	28,5	2	6,53E-07	CGA29 vs CGA16; CGA7 vs CGA16

Table S8.- Estadística descriptiva fracciones agrupadas de metales en los testigos sedimentarios CGA29, CGA7 y CGA16 que mostraron tendencia significativa. **Nobs**: Número de observaciones; **Min**: valor mínimo; **Max**: valor máximo; **SD**: desviación estándar; **CV**: coeficiente de variación; **Tau**: test Mann-Kendall ( $p < 0,05$ ). B: Potencialmente biodisponible; M: móvil; A: ambientalmente disponible y F5 fracción residual

Corer	Metal	Fracción	Min	Max	Media	SD	CV	Tau	p_value
CGA29	Fe	M	8,6	13,6	10,7	1,3	12	0,40	0,029
	Fe	A	8,7	13,6	10,9	1,4	13	0,38	0,036
	Fe	F5	86,4	91,3	89,1	1,4	2	-0,38	0,036
	Cu	M	20,9	30,3	26,0	2,7	11	0,38	0,036
	Cu	A	22,5	31,9	27,5	2,8	10	0,37	0,044
	Cu	F5	68,1	77,5	72,5	2,8	4	-0,37	0,044
	Pb	M	15,7	27,9	20,5	2,8	13	-0,40	0,029
CGA7	Fe	M	21,8	36,9	32,4	4,4	14	0,40	0,029
	Fe	A	21,8	37,0	32,4	4,4	14	0,41	0,023
	Fe	F5	63,0	78,2	67,6	4,4	7	-0,41	0,023
	Zn	B	2,5	6,6	4,5	1,2	26	-0,40	0,029
CGA16	Cd	B	14,2	69,2	43,2	17,5	41	-0,41	0,038
	Cd	M	29,1	77,7	54,1	16,4	30	0,39	0,048
	Pb	B	0,8	1,3	0,9	0,1	15	-0,47	0,018
	Ni	B	0,7	2,5	1,8	0,5	27	-0,41	0,038

## Geochemical Fractionation and Environmental Availability of Trace Metals in Sediment Cores from the Gulf of Arauco: A Sequential Extraction Approach

Luis Bermedo<sup>a,b,\*</sup>, Marco Salamanca<sup>b,c</sup>, Cristian Chandia<sup>b,c</sup>

<sup>a</sup> Programa de Magíster en Ciencias con mención en Oceanografía, Departamento de Oceanografía, Facultad de Ciencias Naturales y Oceanográficas, Universidad de Concepción, Concepción, Chile.

<sup>b</sup> Laboratorio de Oceanografía Química LOQ, Departamento de Oceanografía, Universidad de Concepción, Concepción, Chile.

<sup>c</sup> Departamento de Oceanografía, Facultad de Ciencias Naturales y Oceanográficas, Universidad de Concepción, Concepción, Chile.

\*Corresponding author:

E-mail address: lbermedo@udec.cl (L. Bermedo).

Keywords: Gulf of Arauco, fractionation, metals, environmental availability, coastal sediments, sequential extraction.

Marine Pollution Bulletin

Title: Geochemical Fractionation and Environmental Availability of Trace Metals in Sediment Cores from the Gulf of Arauco: A Sequential Extraction Approach

Authors: Luis Nicolas Bermedo; Marco Antonio Salamanca; Cristian Mauricio Chandia

Dear Msc Oceanography Luis Nicolas Bermedo,

The PDF for your submission, "Geochemical Fractionation and Environmental Availability of Trace Metals in Sediment Cores from the Gulf of Arauco: A Sequential Extraction Approach" has now been built and is ready for your approval. Please view the submission before approving it, to be certain that it is free of any errors. If you have already approved the PDF of your submission, this e-mail can be ignored.

To approve the PDF please login to the Editorial Manager as an Author:

<https://www.editorialmanager.com/mpb/>

Your username is: lbermedo

Then click on the folder 'Submissions Waiting for Author's Approval' to view and approve the PDF of your submission. You may need to click on 'Action Links' to expand your Action Links menu.

You will also need to confirm that you have read and agree with the Elsevier Ethics in Publishing statement before the submission process can be completed. Once all of the above steps are done, you will receive an e-mail confirming receipt of your submission from the Editorial Office. For further information or if you have trouble completing these steps please go to: [http://help.elsevier.com/app/answers/detail/a\\_id/88/p/7923](http://help.elsevier.com/app/answers/detail/a_id/88/p/7923).

Please note that you are required to ensure everything appears appropriately in PDF and no change can be made after approving a submission. If you have any trouble with the generated PDF or completing these steps please go to: [http://help.elsevier.com/app/answers/detail/a\\_id/88/p/7923](http://help.elsevier.com/app/answers/detail/a_id/88/p/7923).

Your submission will be given a reference number once an Editor has been assigned to handle it.

Thank you for your time and patience.

Kind regards,

Editorial Office

Marine Pollution Bulletin

\*\*\*\*\*

For further assistance, please visit our customer support site at <http://help.elsevier.com/app/answers/list/p/7923>. Here you can search for solutions on a range of topics, find answers to frequently asked questions and learn more about EM via interactive tutorials. You will also find our 24/7 support contact details should you need any further assistance from one of our customer support representatives.

#AU\_MPB#

To ensure this email reaches the intended recipient, please do not delete the above code

---

*In compliance with data protection regulations, you may request that we remove your personal registration details at any time. ([Remove my information/details](#)). Please contact the publication office if you have any questions.*

**Marine Pollution Bulletin**  
**Geochemical Fractionation and Environmental Availability of Trace Metals in Sediment Cores from the Gulf of Arauco: A Sequential Extraction Approach**  
--Manuscript Draft--

<b>Manuscript Number:</b>	MPB-D-25-01240
<b>Article Type:</b>	Research Paper
<b>Keywords:</b>	Gulf of Arauco; fractionation; metals; environmental availability; coastal sediments; sequential extraction
<b>Corresponding Author:</b>	Luis Nicolas Bermedo Universidad de Concepcion Concepción, Biobío CHILE
<b>First Author:</b>	Luis Nicolas Bermedo
<b>Order of Authors:</b>	Luis Nicolas Bermedo Marco Antonio Salamanca, Doctor of Philosophy in Coastal Oceanography Cristian Mauricio Chandia, Doctor en Ciencias Ambientales
<b>Abstract:</b>	Metals in marine environments are a global concern due to their toxicity and persistence in ecosystems. Sediments act as reservoirs, retaining these metals; therefore, their geochemical fractionation is essential to assess the mobility and environmental availability of these contaminants. This study analyzed the distribution and speciation of trace metals (Al, Fe, Cd, Cu, Pb, Ni, and Zn) in sediment cores collected from three sites in the Gulf of Arauco, a region influenced by both natural processes and industrial activities. Through a sequential extraction procedure, it was observed that the residual fraction (F5) predominated for Al, Fe, Pb, and Zn, whereas Cd exhibited a high proportion in fractions F1+F2 and F3+F4, suggesting high mobility and potential environmental availability. The <sup>210</sup> Pb dating revealed an increase in sedimentation rates after 1970, associated with the industrial development of the region. Enrichment factors (EF) evidenced extreme enrichment of Cd at station CGA16, while Fe, Pb, and Zn showed slight enrichment levels and a homogeneous distribution, associated with a lithogenic origin. These results indicate that the dynamics and speciation of metals in the sediments of the Gulf of Arauco are mainly controlled by natural inputs of authigenic origin. The high mobility of Cd, especially under changing redox conditions, constitutes a potential risk to the environmental quality of the coastal ecosystem.

## **Resumen.**

Los metales en ambientes marinos son una preocupación global debido a su toxicidad y persistencia en los ecosistemas. Los sedimentos actúan como reservorios que retienen estos metales; por lo tanto, su fraccionamiento geoquímico es clave para evaluar la movilidad y disponibilidad ambiental de estos contaminantes. Este estudio analizó la distribución y especiación de metales traza (Al, Fe, Cd, Cu, Pb, Ni y Zn) en testigos sedimentarios de tres sitios en el Golfo de Arauco, una región influenciada por procesos naturales y actividades industriales. Mediante un procedimiento de extracción secuencial se observó que la fracción residual (F5) predominó para Al, Fe, Pb y Zn, mientras que el Cd mostró una alta proporción en las fracciones F1+F2 y F3+F4, sugiriendo una elevada movilidad y disponibilidad ambiental potencial. La datación mediante  $^{210}\text{Pb}$  reveló un aumento en las tasas de sedimentación posterior a 1970, asociado al desarrollo industrial de la región. Los factores de enriquecimiento (EF) evidenciaron un enriquecimiento extremo de Cd en la estación CGA16, mientras que Fe, Pb y Zn presentaron niveles leves de enriquecimiento con una distribución homogénea, asociados a un origen litogénico. Estos resultados indican que la dinámica y especiación de metales en los sedimentos del Golfo de Arauco están principalmente controladas por aportes naturales de origen autigénico. La alta movilidad del Cd, especialmente bajo condiciones redox cambiantes, constituye un riesgo potencial para la calidad ambiental del ecosistema costero.

## Geochemical Fractionation and Environmental Availability of Trace Metals in Sediment Cores from the Gulf of Arauco: A Sequential Extraction Approach

Luis Bermedo<sup>a,b,\*</sup>, Marco Salamanca<sup>b,c</sup>, Cristian Chandía<sup>b,c</sup>

<sup>a</sup> Programa de Magíster en Ciencias con mención en Oceanografía, Departamento de Oceanografía, Facultad de Ciencias Naturales y Oceanográficas, Universidad de Concepción, Concepción, Chile.

<sup>b</sup> Laboratorio de Oceanografía Química LOQ, Departamento de Oceanografía, Universidad de Concepción, Concepción, Chile.

<sup>c</sup> Departamento de Oceanografía, Facultad de Ciencias Naturales y Oceanográficas, Universidad de Concepción, Concepción, Chile.

\*Corresponding author:

E-mail address: lbermedo@udec.cl (L. Bermedo).

Keywords: Gulf of Arauco, fractionation, metals, environmental availability, coastal sediments, sequential extraction.

## **Abstract.**

Metals in marine environments are a global concern due to their toxicity and persistence in ecosystems. Sediments act as reservoirs, retaining these metals; therefore, their geochemical fractionation is essential to assess the mobility and environmental availability of these contaminants. This study analyzed the distribution and speciation of trace metals (Al, Fe, Cd, Cu, Pb, Ni, and Zn) in sediment cores collected from three sites in the Gulf of Arauco, a region influenced by both natural processes and industrial activities. Through a sequential extraction procedure, it was observed that the residual fraction (F5) predominated for Al, Fe, Pb, and Zn, whereas Cd exhibited a high proportion in fractions F1+F2 and F3+F4, suggesting high mobility and potential environmental availability. The  $^{210}\text{Pb}$  dating revealed an increase in sedimentation rates after 1970, associated with the industrial development of the region. Enrichment factors (EF) evidenced extreme enrichment of Cd at station CGA16, while Fe, Pb, and Zn showed slight enrichment levels and a homogeneous distribution, associated with a lithogenic origin. These results indicate that the dynamics and speciation of metals in the sediments of the Gulf of Arauco are mainly controlled by natural inputs of authigenic origin. The high mobility of Cd, especially under changing redox conditions, constitutes a potential risk to the environmental quality of the coastal ecosystem.

**Keywords:** Gulf of Arauco, fractionation, metals, environmental availability, coastal sediments, sequential extraction.

## **1. - Introduction.**

The accumulation of trace metals in marine ecosystems is a global environmental issue, as these elements tend to increase in concentration through enrichment processes derived from both natural and anthropogenic sources (Baby et al., 2011; Häder et al., 2020; Kolarova & Napiórkowski, 2021; Sharifuzzaman et al., 2015). Processes such as the weathering of metal-bearing rocks, volcanic activity, and, notably, industrial emissions, mining, and the use of phosphate fertilizers contribute to the input and accumulation of these elements in sediments (Rangel-Buitrago et al., 2023). Their presence at elevated concentrations poses a significant threat due to their toxicity, persistence, and bioaccumulation potential in the environment (Ali et al., 2019; Briffa et al., 2020; Jaishankar et al., 2014; Slaveykova & Wilkinson, 2005). In this context, marine sediments have been widely recognized as key reservoirs for the accumulation and retention of contaminants, including trace metals and other compounds derived from anthropogenic activities, with relevant ecological impacts (Rahman & Singh, 2019).

In the marine environment, sediments act as sinks for metals through processes such as adsorption, desorption, precipitation, diffusion, diagenesis, chemical reactions, and biological activity. These processes contribute both to the vertical transport (sedimentation) and storage of potentially hazardous metals (Alonso Castillo et al., 2013; Ansari et al., 2003; Bradl, 2005; Garrett, 2000; Kim et al., 2015; Nolting et al., 1999; Ramirez et al., 2005; Valdés & Castillo, 2014; Wang et al., 2002; Yeats & Bowers, 1983). Metals in marine environments may originate from natural or anthropogenic sources, and it is common to find elevated concentrations that significantly exceed natural levels in coastal areas near industrial discharges, mine tailings, power plants, urban waste, agricultural runoff, phosphate fertilization, and wastewater effluents (Kim et al., 2015; Parra et al., 2015a; Salamanca & Camaño, 1994; Valdés, 2012). Traditionally, studies on

metals in sediments have focused on determining their total and extractable concentrations; however, this information is insufficient to adequately assess their mobility and environmental availability (Simpson & Batley, 2007; Traina & Laperche, 1999). These properties depend on the interaction of metals with various sedimentary factors, including pH, redox potential (Eh), organic matter content, grain size distribution, and the chemical forms in which metals are present within the sediment matrix (Ibrahim, 2019; Luoma, 1983, 1989; Simpson & Batley, 2007; Zhang et al., 2014).

In sediments of lithogenic origin, a large proportion of metals are found in relatively immobile forms, such as silicates and primary minerals, which reduce their environmental availability (Du Laing et al., 2009). However, as weathering progresses, these metals can gradually transform into more bioavailable forms (Martin et al., 1987; Salazar, 2019). In contrast, in sediments where metals are associated with chemical forms such as exchangeable organic and inorganic complexes, soluble Fe-Mn oxides, and organic matter, their mobility and availability tend to be higher (Borgmann & Norwood, 2002; Hering, 2009; Hlavay et al., 2004; Lu et al., 2005; O'day et al., 2000; Peijnenburg et al., 1997; Scott et al., 2012; Wang et al., 2002). Environmental availability is defined as the total amount of a metal, including its fractions and forms, that can be solubilized in the sediment matrix, and it can be assessed through sequential extraction procedures, which allow for the differentiation of metal forms associated with distinct sedimentary components or phases (El-Azim & El-Moselhy, 2005; Kim et al., 2015; Tessier et al., 1979; Tessier & Campbell, 1987). This method provides insights into the origin and mobility of metals by separating them into operationally defined fractions: F1 (exchangeable), F2 (carbonate-bound), F3 (bound to Fe and Mn oxides), F4 (bound to organic matter and sulfides), and F5 (residual fraction, bound to the crystalline mineral matrix). The grouping of these fractions in relation to environmental availability (F1+F2) and mobility (F3+F4) enables the evaluation

of the proportion of metals in marine sediments that are available for biological uptake in each environmental context (Chen et al., 2023; National Research Council, 2003).

In this study, we investigate how the environmental availability of Al, Fe, Cd, Cu, Pb, Ni, and Zn in recent coastal sediments of the Gulf of Arauco has been influenced by anthropogenic activities and/or local biogeochemical processes. The accumulation of metals in marine sediments is strongly regulated by sediment composition, redox conditions, and external inputs of industrial and continental origin. However, the specific role of these factors in the mobility of metals in the Gulf of Arauco has not yet been fully defined. To address this issue, a sequential extraction procedure was applied to three sediment cores representing a spatial gradient of continental and anthropogenic influence. This approach allows for the differentiation of the geochemical fractions of metals and the assessment of their mobility and potential bioavailability. Additionally, we analyze the temporal trend in metal deposition and its possible link to industrial activities and natural geochemical processes. Ultimately, this study aims to identify the factors controlling the composition of trace metals in these coastal sediments and to establish their implications for the environmental quality of the Gulf of Arauco.

## **2.- Materials and Methods.**

### **2.1 Study Area.**

The Gulf of Arauco (GA) is a coastal plain located in south-central Chile (37.10° S, 73.3° W). It covers an area of 500 km<sup>2</sup>, with seabed's composed of sands and silts primarily supplied by the Biobío River (Chandía et al., 2024). The bathymetry of the gulf is relatively gentle, with isobaths that parallel the coastline reaching depths between 50 and 100 meters. The presence of the Biobío Canyon alters

the continental shelf depth, producing a slope break down to approximately 150 to 170 meters (Bernhardt et al., 2015; Sobarzo & Djurfeldt, 2004). The GA is part of the Peru-Chile Current System, which generally flows northward. From early spring to late summer, conditions favorable to coastal upwelling are recurrent (Strub et al., 1998). The continental shelf adjacent to the GA frequently experiences seasonal oxygen fluctuations due to the intrusion of suboxic water masses originating from low-oxygen intermediate-depth waters known as the Oxygen Minimum Zone (OMZ) (Muñoz et al., 2025; Pizarro et al., 2016; Srain et al., 2015). The dynamics of the Biobío River are also crucial for the transport of terrigenous material and runoff from watersheds adjacent to the GA, generating a brackish water plume that spreads to coastal sites within the gulf, particularly in winter, increasing the dispersion of particulate matter in the water column (Saldías et al., 2012). These characteristics, along with high primary productivity within the GA ( $20 \text{ g C m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  in spring) (Daneri et al., 2000), configure a diverse environment to study the mobility and availability of metals. Historically, following the decline of coal mining and the subsequent industrial diversification during the 1970s, the Gulf of Arauco has developed economic activities related to energy production, fishing ports, industrial cargo terminals, artisanal fishing villages, effluents from fish-processing plants, wastewater treatment facilities, and two major coal-fired power plants (Aliste Almuna et al., 2012; Chandia et al., 2022; Hernández et al., 2024).

## **2.2 Sample Collection, Measurement, and Analysis.**

In January 2022, a total of three sediment cores were collected from different sectors of the GA. The sampling sites were as follows: (i) CGA29, located in the area influenced by the Biobío River, characterized by a predominant input of terrigenous and fluvial material; (ii) CGA7, located in a zone with high industrial and port activity; and (iii) CGA16, situated in the central region of the gulf, with lower influence from continental discharges and predominantly natural conditions

(Fig. 1 and Table 1). Each core was collected using a gravity core measuring 100 cm in length and 8 cm in diameter, equipped with a Plexiglass® core liner tube (100 cm in length and 7 cm in diameter). The sediment cores were sectioned into 1 cm intervals under an inert atmosphere (nitrogen) inside a sealed glove box with continuous N<sub>2</sub> injection (Rubio & Ure, 1993). This setup allowed for pH and redox potential (Eh) measurements without altering the nature of reduced sediments, using a Thermo Scientific™ Orion™ Star A321 portable meter. A glass-body electrode with a conical tip, ceramic junction, and Ag/AgCl reference cell was used for pH measurements, and a gel-filled platinum-tipped electrode was used for Eh measurements. The samples were transferred to 50 ml polyethylene vials previously decontaminated with 3M nitric acid. The weight of each sample was recorded before storage at -20°C and subsequent freeze-drying.

### **2.3 Grain Size, Total Organic Carbon, and Carbonate Determination.**

A total of 49 sections were obtained from the three sediment cores for the analysis of total organic carbon (TOC), carbonates (CaCO<sub>3</sub>), and grain size. The particle size distribution was determined by laser diffraction using a Malvern Master Sizer 3000 coupled with a Hydro EV unit, allowing for wet dispersion within a detection range of 0.01–3500 µm. Approximately 200 mg of dry sediment were weighed and previously treated following a cleaning protocol to remove impurities, organic matter (30% hydrogen peroxide), carbonates (10% hydrochloric acid), and biogenic silica (2N NaOH). The results were processed using Gradistat software version 8.0 (Blott & Pye, 2001). Additionally, bulk density was determined for each section solely for use in the <sup>210</sup>Pb dating models. Bulk density was calculated based on the difference between wet and dry weight of each section, expressed as a percentage. Bulk density was also estimated considering the dry weight and the volume of each sediment core section (Håkanson & Jansson, 1983).

Total Organic Carbon (TOC) content was determined by decalcifying 1 g of dry sediment with 15% HCl, followed by drying at 80°C in an oven for 2 hours. TOC was then measured using a Vector CHN/O elemental analyzer. Total Carbon (TC) content was obtained using the same analyzer on untreated samples. The carbonate content (%) was calculated from the difference between Total Carbon and TOC according to the formula  $\text{CaCO}_3 = (\text{C}_{\text{total}} - \text{C}_{\text{org}}) \times 8.33$ , assuming that all inorganic carbon is present as  $\text{CaCO}_3$  (8.33 corresponds to the stoichiometric ratio of  $\text{CaCO}_3/\text{C}$ ).

#### **2.4 Metal Analysis in Sediments.**

Sediment samples for total metal analysis were digested using a 5:1 mixture of hydrofluoric acid (HF) and perchloric acid ( $\text{HClO}_4$ ) following the method described by Tessier et al. (1979). Approximately 1 g of dry sediment was placed into Teflon vessels previously decontaminated with 3M hydrochloric acid, then digested with 2 ml of  $\text{HClO}_4$  and 10 ml of HF until near dryness. Subsequently, an additional 1 ml of  $\text{HClO}_4$  and 10 ml of HF were added, and the mixture was evaporated again to near dryness. Finally, 1 ml of  $\text{HClO}_4$  was added until the appearance of white fumes. The residue was dissolved in 12N hydrochloric acid (HCl) and diluted to 25 ml with Milli-Q® ultrapure water (Type I) in vials previously decontaminated with 3M hydrochloric acid. Al and Fe concentrations were determined using a Flame Atomic Absorption Spectrophotometer, Thermo Scientific ICE 3500 AA System. Cd, Cu, Pb, Ni, and Zn concentrations were determined using Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS), Thermo Fisher Scientific iCAP RQ model. Results were expressed as  $\mu\text{g g}^{-1}$  of freeze-dried sediment dry weight.

Selective metal extraction was performed using a series of extractants, following the method developed by Tessier (1979). The procedure consisted of performing a series of sequential extractions on approximately 1 g of sediment, according to the scheme presented in Table 2, to isolate the geochemical phases (fractions) to which the metals are associated. Metal concentrations were determined using Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS), Thermo Fisher Scientific iCAP RQ model. Results were expressed as  $\mu\text{g g}^{-1}$  of freeze-dried sediment dry weight.

## **2.5 Analytical Quality Control and Assurance (QC/QA).**

To ensure the precision, accuracy, and reliability of trace metal analyses, strict quality control measures were implemented during the extraction and quantification processes. Reagent blanks were included to assess potential contamination from reagents, and analytical blanks were incorporated into each series to detect instrumental contamination. All containers were pre-cleaned with 3M HNO<sub>3</sub>. Accuracy was verified using certified reference materials (CRMs), comparing the obtained values with the certified values of MESS-4 and PACS-3, selected due to their similarity to the analyzed sediments. A recovery range of  $\pm 12\%$  relative to the certified values of the CRMs was established to ensure the reliability of the method (Table 3).

## **2.6 Background Levels and Enrichment Factor Determination.**

The local geochemical background was calculated for each sediment core considering the pre-industrial period (prior to 1970). The 2-standard deviation technique was employed to estimate background values by removing outliers and more precisely defining natural concentrations (Birch, 2017; Filzmoser et al., 2005). This reference allows for the identification of geochemical anomalies associated with anthropogenic influences or unusual geological processes

(Matschullat et al., 2000). Since the selection of the reference level affects the interpretation of enrichment factors (EF) (Böning et al., 2012), CGA29 was used as the lithogenic reference, as it is the core closest to the river mouth and represents the natural composition of terrigenous material. This approach avoids biases associated with global references such as average shale or the upper continental crust (UCC), which do not reflect local sedimentary conditions (Little et al., 2015). The EF was calculated based on the following equation:

$$EF_{element} = \frac{\left(\frac{element}{normalizer}\right)_{sample}}{\left(\frac{element}{normalizer}\right)_{Background}}$$

The classification of EF values was based on (Sutherland, 2000), where: EF ~2 indicates minimal enrichment; EF 2–5: moderate enrichment; EF 5–20: significant enrichment; EF 20–40: very high enrichment; EF >40: extreme enrichment.

## 2.7 <sup>210</sup>Pb Sediment Core Geochronology.

The activity of <sup>210</sup>Pb was determined from 0.5 g of dry sediment, which was subjected to total acid digestion using a mixture of HNO<sub>3</sub>, HCl, and HF, following the methodology proposed by Flynn (1968). The detection of <sup>210</sup>Pb was performed through its granddaughter isotope <sup>210</sup>Po, which is in secular equilibrium with <sup>210</sup>Pb, using a <sup>209</sup>Po tracer (0.037 Bq g<sup>-1</sup>). Measurements were carried out using an alpha spectrometer (CANBERRA Alpha Analyst, model S509), and the <sup>210</sup>Pb and <sup>209</sup>Po spectra were processed with Analyst GENIE 2000 software.

For age and sedimentation rate estimations, the CRS (Constant Rate of Supply) geochronological model was applied using the R package *rplum* (*Bayesian Age-Depth Modelling of <sup>210</sup>Pb Dated Cores*) (Aquino-López et al., 2018). This Bayesian approach allows for the reconstruction of sedimentation rates based on an excess

of  $^{210}\text{Pb}$ . Considering that the half-life of this isotope is 22.3 years, its application for dating is limited to a range of up to 200 years.

## **2.8 Statistical Analyses.**

The data were analyzed using the MATLAB R2024a Update 6 programming and numerical computing platform, where specific algorithms were developed for statistical analysis. Descriptive statistics were performed, including measures of central tendency and dispersion (minimum, maximum, mean, standard deviation, and coefficient of variation).

The normality of the data was assessed using the Shapiro-Wilk test, which indicated that none of the analyzed variables followed a normal distribution ( $p < 0.05$ ). Consequently, statistical differences between sediment cores were evaluated using the non-parametric Kruskal-Wallis test, followed by a Dunn-Sidak post-hoc analysis for multiple comparisons ( $p < 0.05$ ).

To explore relationships between metals and environmental variables, Spearman correlation matrices were calculated, considering a significance level of  $p < 0.01$ . Additionally, the Mann-Kendall test ( $p < 0.01$ ) was applied to detect temporal trends in metal concentrations along sediment profiles. This non-parametric test is suitable for environmental data series due to its robustness against non-normal data and the presence of outliers.

Before performing the Principal Component Analysis (PCA), the data were transformed to reduce the influence of skewed distributions. Specifically, for variables with negative values, such as redox potential (Eh), a shift log transformation was applied, adding the absolute value of the minimum plus a constant prior to applying the smoothed logarithmic function ( $\log_{10}$ ). Subsequently, all variables were standardized using z-score normalization to ensure comparability across variables. In cases where data were below the limit

of quantification (LOQ), the limit value was used as the analyzable data point in the statistical calculations (Aerts et al., 2013).

### 3.- Results.

#### 3.1 Sediment Core Geochronology.

The  $^{210}\text{Pb}$  activity profiles show maximum values in the surface sections (0–2 cm), with a progressive decrease toward the base of each core. CGA7 exhibited the highest activity ( $\sim 80 \text{ Bq kg}^{-1}$ ), while CGA29 and CGA16 reached maximum values of  $\sim 20 \text{ Bq kg}^{-1}$  (0–1 cm) and  $\sim 16\text{--}25 \text{ Bq kg}^{-1}$  (7–11 cm), respectively. In CGA29, the activity decreased to a minimum of  $\sim 5 \text{ Bq kg}^{-1}$  at the base (42–43 cm) (Fig. 2a), while in CGA7 it gradually declined from 20–21 cm down to the base ( $\sim 14 \text{ Bq kg}^{-1}$ ) (Fig. 2b). In CGA16, a mixed layer of 11 cm was identified, followed by exponential activity decay ( $\sim 7 \text{ Bq kg}^{-1}$ ) and stabilization from 33–34 cm downward (Fig. 2c).

Core ages were estimated from excess  $^{210}\text{Pb}$  ( $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ ) using a Bayesian model implemented in *rplum* (RStudio), with 95% confidence intervals. For CGA29, the model converged at 27 cm, yielding a maximum age of 148 years (1874–2022). The sedimentation rate ranged from 0.1 to 0.6  $\text{cm year}^{-1}$ , with an increase observed in 2006, reaching a maximum of 0.6  $\text{cm year}^{-1}$  (Fig. 2a). For core CGA7, convergence occurred at 26 cm, indicating the presence of unsupported  $^{210}\text{Pb}$  below this depth. A maximum age of 211 years (1810–2022) was estimated, with sedimentation rates between 0.04 and 0.5  $\text{cm year}^{-1}$ , peaking in 2010–2011 (Fig. 2b). For core CGA16, the model indicated a maximum age of 159 years (1863–2022), converging at 33 cm. The average sedimentation rate was  $0.37 \pm 0.24 \text{ cm year}^{-1}$ , with maximum values of 0.6  $\text{cm year}^{-1}$  between 2011 and 2016 (Fig. 2c).

#### 3.2 Physicochemical Characteristics of the Sediment Cores.

The vertical variations of sedimentological parameters in the three cores (CGA29, CGA7, and CGA16) are shown in Fig. 3. CGA29 is primarily composed of brown-colored silts with a mean grain size of 12  $\mu\text{m}$ . CGA7 contains black sediments

with a mean grain size of 10  $\mu\text{m}$ , whereas CGA16 exhibits greenish-gray muds with a similar grain size (10  $\mu\text{m}$ ). A color discontinuity was observed at the 10–11 cm section of CGA16, where gray sediments coincided with a marked decrease in TOC (<1%). Despite depth variations, all sections were classified as silts. TOC content showed a clear differentiation between the sampling sites, with CGA7 recording the highest values (4.9%), suggesting a greater influence of organic matter in this area. In comparison, CGA16 presented a TOC of 2.3%, while CGA29 showed the lowest content (1.5%), indicating lower accumulation of organic material.  $\text{CaCO}_3$  content exhibited greater variability in CGA7, with values ranging from 2.1% to 10.0%. In contrast, CGA16 and CGA29 displayed relatively more stable values (3.6% and 3.0%, respectively), reflecting more homogeneous depositional conditions and lower carbonate mobility. The pH remained notably stable in CGA29 and CGA7, with values between 7.0 and 7.7, indicating a chemically balanced environment in terms of acidity and alkalinity. Conversely, redox potential (Eh) revealed differences in redox conditions among sites. In CGA29 and CGA7, negative Eh values reflect a predominantly reducing environment, associated with decomposing organic matter and suboxic sediment conditions (Table 1). In contrast, CGA16 exhibited positive Eh values, suggesting less reducing conditions.

### **3.3 Distribution of Metal Fractions in Sediments.**

The spatial and temporal distribution of total metal concentrations and their partitioning into geochemical fractions (F1, F2, F3, F4, and F5) in sediment cores CGA29, CGA7, and CGA16 are shown in Fig. 4. The Kruskal-Wallis test revealed significant differences ( $p < 0.05$ ) in total metal concentrations among the sediment cores.

In general terms, CGA16 exhibits the highest concentrations of Cd ( $14.2 \pm 5.2 \mu\text{g g}^{-1}$ ), Cu ( $63.4 \pm 11.2 \mu\text{g g}^{-1}$ ), and Ni ( $33.4 \pm 4.8 \mu\text{g g}^{-1}$ ), compared to CGA29,

which shows the lowest values for these metals (Cd  $0.5 \pm 0.2 \mu\text{g g}^{-1}$ ; Cu  $51.1 \pm 3.4 \mu\text{g g}^{-1}$ ; Ni  $23.9 \pm 1.4 \mu\text{g g}^{-1}$ ). CGA7 displays intermediate values for most metals, with lower variability in concentrations, reflected in its low coefficient of variation (CV), particularly for Ni ( $27.3 \mu\text{g g}^{-1}$ , CV = 3%), Cd ( $2.3 \mu\text{g g}^{-1}$ , CV = 23%), and Cu ( $57.8 \mu\text{g g}^{-1}$ , CV = 4%) (Table S1). Vertical profiles show an increase in surface layer concentrations, particularly for Pb and Zn (since 1820), and Cu (since 1970) in CGA7, where the Mann-Kendall test indicates a significant upward trend ( $p < 0.05$ ) (Table S2). In contrast, Pb concentrations in CGA16 show a decreasing trend since 1970, while Cu concentrations exhibit an increasing trend starting in the same period, later stabilizing ( $p > 0.05$ , not significant; Table S2). In CGA29, only Pb showed a significant increasing trend beginning in 2001. Notably, Cd in CGA16 shows a marked increase between 1914 and 1970, followed by stabilization at levels comparable to historical values in the core. This behavior may be related to variations in the environmental availability of this metal in the sedimentary system (Fig. 4). In all cores, Al and Fe concentrations remain stable with little vertical variation. However, in CGA16, a 25–30% reduction in Al was observed, showing significant differences compared to the other cores (Fig. 4, Table S3).

The geochemical fractionation of metals in sediment cores CGA29, CGA7, and CGA16 reveals substantial differences in the distribution of their fractions, suggesting variations in geochemical dynamics among the sampling sites (Fig. 4 and Fig. 5). Specifically, the oxidizable (F4) and reducible (F3) fractions exhibit a heterogeneous distribution, indicating a stronger affinity of Fe, Cu, Ni, and Zn for organic matter, particularly in CGA7 and CGA16, while Pb tends to be associated with more stable oxide-bound forms in CGA7 and with organic forms in CGA29. For Al, Fe, Cu, Pb, Ni, and Zn, the exchangeable (F1) and carbonate-bound (F2) fractions contribute less than 5%, accounting for only a minor portion of the total concentration (Fig. 5). Cd displays high variability among the cores. CGA16 is

notable for its elevated concentration in F1 (~30%, 1.1  $\mu\text{g g}^{-1}$  to 8.8  $\mu\text{g g}^{-1}$ ) and F3 (~42%, 1.3  $\mu\text{g g}^{-1}$  to 10.8  $\mu\text{g g}^{-1}$ ). In contrast, in CGA7 and CGA29, the exchangeable fraction is dominant (~40% and 51%, respectively), though with lower concentrations (<1.3  $\mu\text{g g}^{-1}$ ). The representation of F3 in these cores is lower (~15% in CGA7 and ~24% in CGA29) (Table S1). Furthermore, total Cd concentrations in CGA16 exceed those in CGA29 and CGA7 by 1.0 to 1.7 orders of magnitude, highlighting the importance of this site in terms of environmental availability (Fig. 4).

Cu (44%), Ni (29%), Fe, and Zn (17%) are predominantly found in F4, whereas the F1 and F2 fractions contain less than 2% of these metals (Fig. 5). Cu exhibits notable differences among cores: in CGA7, the F4 fraction is dominant (~59%), indicating a strong association with organic matter. In CGA29, although F4 remains relevant (~25%), a larger proportion is found in the residual fraction (F5, ~73%), suggesting lower metal availability. In CGA16, F4 and F5 show intermediate values (~49%), indicating that approximately half of the Cu could be mobilized under oxidizing conditions (Table S1). Ni also shows a strong association with the oxidizable fraction (F4), particularly in CGA16 (~39%), where its presence in this fraction is higher than in the other cores (~20% in CGA29 and ~30% in CGA7). In CGA29 and CGA7, Ni is predominantly found in the residual fraction (~67% and 54%, respectively), suggesting lower mobility (Fig. 4, Fig. 5, and Table S1). Fe shows greater mobility in CGA7 and CGA16, where the oxidizable (F4, ~21%) and reducible (F3, ~26%) fractions are more prominent. In CGA29, however, Fe is mostly present in the residual fraction (~89%), with lower proportions in F3 and F4 (~5% and 6%, respectively). This Fe distribution in CGA7 and CGA16 is more prone to release under anoxic conditions, favoring the dissolution of Fe/Mn oxides. Regarding Pb, the F5 fraction is predominant in all cores, although its proportion is lower in CGA29 (79%). Finally, Al is predominantly found in the residual fraction (>90%), reflecting its detrital character (Table S1).

## **4.- Discussion.**

### **4.1 Geochemical and Depositional Characteristics of the Sediment Cores.**

The sediment cores from the GA exhibit geochemical differences that reflect the distinct depositional environments in which they are located. CGA29 is positioned adjacent to the Biobío River mouth, where terrigenous material discharge dominates, transporting sediments from the river basin to the continental margin. Peak discharge and turbidity during the austral winter can account for up to ~80% of the vertical sediment accumulation (Hebbeln et al., 2000; Saldías et al., 2012). In contrast, CGA7 and CGA16 are in Coronel Bay and the central region of the GA, respectively, where the influence of the Biobío River plume and terrigenous input in vertical sedimentation is lower. The sediment color in each core, composed mostly of muds, allows for the differentiation of three depositional environments: (1) CGA29 is characterized by brown-colored sediments dominated by terrigenous material, mainly transporting trace metals in particulate form associated with oxides and detrital compounds originating from rivers draining the Andes and the coastal range (Muñoz et al., 2004); (2) CGA7 exhibits black sediments with a high organic component (TOC ~4 to 7%) and calcareous material likely of biogenic origin; and (3) CGA16 shows greenish-gray sediments strongly influenced by biogenic matter typical of diatomaceous deposits resulting from primary production (Barbara et al., 2016; Giosan et al., 2002; Li et al., 2022).

TOC concentrations in the cores fall within the range reported for seasonal upwelling zones influenced by the Oxygen Minimum Zone (OMZ), such as the Chilean continental margin (range 3.6%–4.7%) and coastal zones of the Gulf of Arauco (range 0.03%–8.6%), but are lower than those in permanent upwelling zones such as the Peruvian margin (range 14.4%–21.3%) (Bennett & Canfield, 2020; Böning et al., 2004, 2005, 2009; Chandía et al., 2024). In particular, the high TOC content in CGA7 may be related to the presence of small fragments of

coal typical of the coal-mining regions of Coronel and Lota, which are highly resistant to degradation, even in highly oxic environments (Endlicher, 1986; Verardo, 1997).

The  $^{210}\text{Pb}$ -based geochronological analysis allowed for the determination of sedimentation rates, which showed a significant increase in deposition after 1970, consistent with historical records of industrial and port development in the area (Aliste Almuna et al., 2012). CGA16 exhibited the highest average sedimentation rate ( $\sim 0.37 \text{ cm year}^{-1}$ ), with peaks up to  $0.6 \text{ cm year}^{-1}$  between 2011 and 2016. However, these rates should be interpreted with caution, as potential layer mixing within the upper 12 cm, caused by resuspension events, may have altered the  $^{210}\text{Pb}$  signal. In contrast, cores CGA29 and CGA7 did not show significant mixing in excess or unsupported  $^{210}\text{Pb}$  activity, instead displaying an exponential decay trend. In CGA29, a significant increase in sedimentation rate ( $> 0.5 \text{ cm year}^{-1}$ ) was observed between 2005 and 2006, possibly associated with extreme precipitation events (190 mm), increased Biobío River discharge ( $14,347 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ ), and flooding episodes in the Biobío region (Falcón et al., 2010). Previous studies have reported lower sedimentation rates ( $\sim 0.17 \text{ cm year}^{-1}$  to  $0.24 \text{ cm year}^{-1}$ ) in deeper zones of the continental shelf adjacent to the Gulf of Arauco (Böning et al., 2009; Muñoz et al., 2004).

#### **4.2 Environmental Availability, Mobility, and Accumulation Trends of Metals.**

Total concentrations for the studied metals followed the order  $\text{Al} > \text{Fe} > \text{Zn} > \text{Cu} > \text{Ni} > \text{Pb} > \text{Cd}$ , with average values of 9.9%, 4.6%,  $96.7 \mu\text{g g}^{-1}$ ,  $57.1 \mu\text{g g}^{-1}$ ,  $27.9 \mu\text{g g}^{-1}$ ,  $16.3 \mu\text{g g}^{-1}$ , and  $5.3 \mu\text{g g}^{-1}$ , respectively (Table S1). Meanwhile, the average residual fraction of metals decreased in the following order: Al (95%) > Pb (84%) > Fe (76%) > Zn (68%) > Ni (56%) > Cu (53%) > Cd (6%) (Fig. 5). This

fraction is considered an indicator of natural origin, as these metals are strongly bound to the crystalline matrix of primary and/or secondary minerals, rendering them less environmentally available for biological uptake processes (Rubio et al., 2000). Among the study sites, CGA7 is adjacent to activities related to energy production, ports, fishing coves, submarine outfalls, wastewater treatment plants, coal-fired power plants, and urban centers, potentially contributing anthropogenic metal inputs (Hernández et al., 2024). Significant point sources in GA include atmospheric emissions, solid waste, and liquid effluents from power plants and wastewater treatment facilities, which act as potential vectors for metal enrichment in the area (Ćujić et al., 2016; Linnik et al., 2020; Zhang et al., 2020).

Iron (Fe) showed significant differences among all cores ( $p > 0.05$ , Table S3), with an increase of ~20% in the mobile fraction at CGA7 and CGA16, mainly associated with the organic fraction (F4) (Fig. 6, Table S1). In core CGA16, Fe correlated with Zn ( $r=0.70$ ) and Ni ( $r=0.78$ ) (Table 6). These metals, including Fe, are used by primary producers as essential cofactors in enzymes critical for photosynthesis and nutrient fixation (Morel & Price, 2003). The higher proportion of Fe in the mobile fraction likely reflects organic matter remineralization processes and elevated physiological demands by microorganisms in high-productivity zones. PCA results for the mobile fraction indicate higher concentrations of Fe, Zn, Cu, and Cd associated with CGA16 (Fig. 7b). In systems such as CGA16, characterized by the interaction between upwelling processes and high biological activity, the redistribution of trace metals like Fe, Ni, and Zn from the mobile fraction is crucial to support phytoplankton and higher trophic levels' metabolic requirements (Shaked et al., 2024).

Aluminum (Al) and lead (Pb) showed low contributions from available (F1+F2) and mobile (F3+F4) fractions, with over 80% in the residual fraction, indicating minimal ecological risk (Al-Hashim et al., 2021). The low solubility of these minerals,

mainly as  $(\text{AlSi})_4\text{O}_8$ ,  $\text{PbS}$ , and  $\text{PbCO}_3$ , makes them less susceptible to environmental changes like decreased oxygen and pH (Pizarro et al., 2003; Rubio et al., 2000). Pb showed significant correlations in CGA29 with  $\text{CaCO}_3$  ( $r=-0.82$ ) and pH ( $r=-0.89$ ) (Table 4), indicating that the minor percentage associated with the mobile fraction is controlled by carbonate solubility and environmental acidity. In contrast, Pb in CGA7 strongly correlated with TOC ( $r=0.70$ ) and Cu ( $r=0.78$ ) (Table 5). PCA results indicate higher Pb concentrations at CGA7 within residual and total fractions (Fig. 7c and d). Organic forms of Pb, mainly alkyl derivatives like tetramethyl lead  $(\text{CH}_3)_4\text{Pb}$ , are insoluble in water but can transform into triethyl lead ions  $(\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3^+)$ , metabolized by organisms and considered highly toxic and stable (Gallert & Winter, 2002).

Copper (Cu) and nickel (Ni) showed mobile fractions of 45% and 41%, respectively (Fig. 6, Table S4), suggesting significant potential for release under fluctuating redox conditions. This is particularly evident at CGA16, where a strong correlation between Ni and Fe in mobile fractions ( $r=0.78$ ,  $p<0.01$ ) (Table 6) indicates that iron oxides dynamics and interactions with organic matter may regulate Ni and possibly Cu mobility (Fernández & Nayak, 2015). In bicarbonate-rich environments, Cu likely forms insoluble  $\text{CuCO}_3$  complexes. In water, Cu predominantly occurs as sulfides, hydroxides, and carbonates, with insoluble forms representing 40%-90% of total Cu in aquatic ecosystems. Cu transport primarily occurs adsorbed on silt particles or as hydroxides (Namieśnik & Rabajczyk, 2010).

Zinc (Zn), although present in mobile fractions, showed a higher affinity (~68%) for residual fractions (Figs. 5 and 6), indicating lower mobility compared to Cd, Cu, and Ni. Strong correlations of Zn with Fe and Dx50 in residual fractions (Fig. 7c) suggest Zn is partly associated with mineral phases having low solubility under normal environmental conditions (Calace et al., 2010). However, in redox-

fluctuating systems like CGA16, organic matter decomposition and dissolution of Fe/Mn oxides could enhance Zn mobility and subsequent availability in pore water (Fig. 7b), increasing potential toxicity (Shi et al., 2016).

The PCA applied to both mobile fractions and total content explained 69% and 61% of the data variability, respectively. This analysis revealed a significant association between elevated concentrations of Cu, Ni, Cd, Zn, and Fe at site CGA16 (Fig. 7b and 7d), suggesting conditions favoring metal accumulation. The spatial distribution of samples according to PCA principal axes clearly differentiated three depositional environments. First, CGA29 was characterized by lithogenic inputs, predominantly influenced by grain size and aluminosilicates. Second, an environment with elevated TOC and CaCO<sub>3</sub> accumulation associated with higher Pb concentrations, indicating a potential anthropogenic source. Finally, CGA16 exhibited preferential accumulation of essential metals such as Cu, Ni, Zn, and Fe, commonly recognized as micronutrients in aquatic systems, likely regulated by redox conditions, oxy-hydroxide phases, and reactive organic matter.

Core CGA16, situated in an area characterized by high primary productivity, exhibited the highest proportions of cadmium (Cd) in the potentially bioavailable (F1+F2) and mobile (F3+F4) fractions, with values of 43% and 54%, respectively (Fig. 6). These results suggest that organic matter remineralization significantly influences the metal's release from the sedimentary matrix. This pattern aligns with the strong correlation observed between total organic carbon (TOC) content and total Cd content ( $r=-0.72$ ), indicating that organic matter degradation facilitates Cd solubilization. PCA combining all sediment cores explained 65% (F1+F2) and 71% (F3+F4) of variability, indicating that environmentally available Cd (F1+F2) positively correlates with redox potential (Eh) and negatively correlates with pH at core CGA16 (Fig. 7a). Consequently, environmental

availability increases under redox fluctuations and decreases under strictly anoxic conditions (Rifaat, 2005). Under extreme reducing conditions, Cd is expected to immobilize as cadmium sulfide (CdS); however, its association with mobile and labile phases indicates continued availability despite redox variability (Ardestani & van Gestel, 2016). In the OMZ of the Peruvian margin, benthic Cd fluxes from the water column to sediments are significant under anoxic conditions, suggesting efficient recycling in these ecosystems (Plass et al., 2020, 2021). Additionally, in the exchangeable fraction (F1), part of the Cd remains trapped in sediment acting as a retention column, maintaining Cd in solution through ion pairs with anions such as  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , and  $\text{CO}_3^{2-}$ , enhancing mobility and availability in the absence of sulfides (Atkinson et al., 2007; Hansen et al., 1996; Nardi et al., 2018; Shi et al., 2016; Xu et al., 2012).

In the Chilean and Peruvian margins, coastal upwelling may act as an additional source of metals, as the ascent of deep waters enriched in these metals promotes their transport to the surface, where they are remineralized through organic matter degradation before eventual sedimentation (Little et al., 2015; Takesue et al., 2004). Metals such as Cd, Ni, V, Zn, and Cu are commonly recognized as redox-sensitive, and their concentrations in marine sediments are influenced by the intensity of hypoxic conditions in the water column (Valdés et al., 2005). In this context, recent studies suggest that the isotopically light fraction of Cd in marine sediments is linked to phytoplankton assimilation and subsequent remineralization (Chen et al., 2021). Additionally, marine biota plays a significant role in metal availability through the release of complexing agents and redox reactions (Morel & Price, 2003).

#### **4.3 Enrichment factors.**

The enrichment factors (EF) calculated for Fe, Cd, Cu, Pb, Ni, and Zn in cores CGA29, CGA7, and CGA16 revealed differences in the accumulation of these

metals in the study area's sediments (Fig. 8). Overall, EF values indicate low-to-moderate enrichment in the sediments, suggesting possible contributions from both natural and anthropogenic sources affecting the area's geochemical composition. Only cadmium showed values reaching extreme enrichment (>40).

Iron displayed minimal enrichment across the three cores, with the highest values observed in CGA16, indicative of greater Fe mobilization or inputs at this site. In contrast, cadmium exhibited the highest EF values, especially in CGA16, reaching extreme enrichment levels and demonstrating high susceptibility to mobilization into available fractions under changing environmental conditions. Copper presented minimal enrichment in cores CGA29 and CGA7, whereas CGA16 showed values above the 75th percentile, indicating moderate enrichment. Similarly, nickel EF ranged from slight to moderate, with CGA16 again exhibiting the highest values (~2.3), suggesting an additional source of Ni in this area. Lead demonstrated slight enrichment, with CGA7 exhibiting the highest values (~1.4), reflecting atmospheric emissions from industrial and human activities in the adjacent coastal zone. Zinc content showed slight enrichment overall, with higher values in CGA16, indicating greater enrichment at this site.

In general, results indicate that Cd, Ni, and Cu exhibit the highest enrichment levels, particularly in CGA16, suggesting a possible influence from natural drivers such as coastal upwelling and predominantly dysoxic conditions throughout much of the year (authigenic enrichment). In contrast, Fe, Pb, and Zn displayed more homogeneous distributions, reflecting a greater influence from natural processes (lithogenic inputs).

#### **4.5 Comparative evaluation of Trace Metals in Sediments.**

The concentrations of metals in the sediments of the Gulf of Arauco were compared with various reference values, including the lithogenic background level

determined in this study, toxicity thresholds such as the Probable Effect Level (PEL), and values reported for other regions with similar geological and oceanographic characteristics (Table 7).

The lithogenic background level determined in this study shows concentrations of Al (11.46%), Fe (4.63%), and trace metals such as Cd ( $0.5 \mu\text{g g}^{-1}$ ), Cu ( $52.3 \mu\text{g g}^{-1}$ ), Pb ( $16.1 \mu\text{g g}^{-1}$ ), Ni ( $23.5 \mu\text{g g}^{-1}$ ), and Zn ( $104.7 \mu\text{g g}^{-1}$ ). In comparison, values from the Chilean continental margin exhibit relatively higher concentrations of Cd ( $3.98 \mu\text{g g}^{-1}$ ) and Ni ( $35.26 \mu\text{g g}^{-1}$ ) (Böning, 2005; Böning et al., 2009). Conversely, in the Peruvian margin, levels of Cd ( $52.05 \mu\text{g g}^{-1}$ ), Cu ( $68.74 \mu\text{g g}^{-1}$ ), Pb ( $19.33 \mu\text{g g}^{-1}$ ), Ni ( $137.86 \mu\text{g g}^{-1}$ ), and Zn ( $121.86 \mu\text{g g}^{-1}$ ) are higher than those recorded in this study, due to a greater influence and intensity of upwelling processes that enhance metal mobilization (Böning et al., 2004).

In comparison with the values of Average Shale (Wedepohl, 1991) and the upper continental crust (Rudnick & Gao, 2003), the sediments of the Gulf of Arauco exhibit metal concentrations within the ranges reported by these references, although with greater variability in Cd, Cu, and Zn. This variability may result primarily from natural sources and local biogeochemical and oceanographic processes. Values reported in previous studies for the GA and other coastal zones in Chile show differences in metal concentrations. In Concepción Bay, elevated levels of Cd ( $6.27 \mu\text{g g}^{-1}$ ), Cu ( $41.0 \mu\text{g g}^{-1}$ ), Pb ( $40.1 \mu\text{g g}^{-1}$ ), Ni ( $23.7 \mu\text{g g}^{-1}$ ), and Zn ( $91.8 \mu\text{g g}^{-1}$ ) have been reported (Salamanca et al., 1988b). Similarly, in San Vicente Bay, concentrations of Cd ( $3.97 \mu\text{g g}^{-1}$ ), Cu ( $36.0 \mu\text{g g}^{-1}$ ), Pb ( $17.4 \mu\text{g g}^{-1}$ ), Ni ( $45.6 \mu\text{g g}^{-1}$ ), and Zn ( $77.6 \mu\text{g g}^{-1}$ ) reflect a greater influence of industrial and urban activities (Salamanca et al., 1988). Nevertheless, the potential authigenic effect in these study areas should not be ruled out.

In relation to the Probable Effect Level (PEL) values established by the CCME (2001), Cd levels at CGA16 in the GA exceed the threshold of  $4.2 \mu\text{g g}^{-1}$ , indicating a potential ecological risk. Although most metals remain below the probable effect thresholds, the available fraction of some, particularly Cd and Cu, could pose an ecological risk under changing environmental conditions, such as the loss of oxic environments due to intensified upwelling.

## **5.- Conclusions.**

The results obtained in this study allow us to conclude that the mobility and availability of trace metals in the sediments of the GA are primarily controlled by natural geochemical processes, with cadmium (Cd) representing the most significant environmental risk due to its predominance in potentially mobile geochemical fractions and its high susceptibility to redox changes.

This conclusion is particularly relevant for the environmental management of the Gulf of Arauco, a region subject to both intense natural processes such as upwelling and anthropogenic pressures from industrial and port activities. The predominance of the residual fraction (F5) for most trace metals, especially Al, Fe, Pb, and Zn confirms their lithogenic origin and low reactivity, implying a limited environmental threat under current stable sedimentary conditions. However, the identification of high Cd enrichment and its geochemical association with more labile fractions (F1–F4) underscores a critical point of vulnerability in sediment quality and metal dynamics. The spatial pattern observed, particularly the extreme enrichment at station CGA16, highlights the influence of local environmental conditions rather than direct point-source contamination, pointing toward a need for more nuanced, process-oriented assessments in trace metal monitoring.

Future research should focus on elucidating the mechanisms driving the geochemical behavior of Cd in coastal sediments, especially under the influence of seasonal upwelling and early diagenetic processes. Long-term monitoring

efforts are required to determine whether the current patterns of Cd mobility pose a chronic threat to benthic ecosystems or could potentially lead to episodic contamination events. Further investigation into the coupling between biogeochemical cycles, sediment dynamics, and anthropogenic pressures will be essential to develop predictive models of metal behavior in similar coastal systems. Additionally, incorporating benthic biological response assessments could refine the ecological risk associated with the observed metal distributions, particularly under scenarios of redox fluctuation and sediment disturbance.

### **Author Contributions.**

**Luis Bermedo:** Conceptualization, methodology, investigation, writing, review, original draft preparation, statistical analysis, editing, and visualization. **Marco Salamanca:** supervision, writing, review, and editing. **Cristian Chandia:** writing, reviewing, and editing.

### **Conflict of Interest.**

The authors declare no financial interests or personal relationships that could have influenced the work reported in this study.

### **Acknowledgments.**

The authors would like to thank the staff of the Chemical Oceanography Laboratory at the Universidad de Concepción for their support in the analyses. Luis Bermedo acknowledges the National Agency for Research and Development of the Government of Chile (ANID) for the 2019 National Master's Scholarship, Grant No. 22190273, and Roberto Urrutia for funding the granulometric analysis using the Mastersizer 3000.

### **References.**

Aerts, M., Bakker, M. I., Ferrari, P., Fuerst, P., Tressou, J., & Verger, P. J.-P. (2013). Reporting and Modeling of Results Below the Limit of Detection. In *Total Diet Studies* (pp. 169–177). Springer New York. [https://doi.org/10.1007/978-1-4419-7689-5\\_16](https://doi.org/10.1007/978-1-4419-7689-5_16)

Al-Hashim, M. H., El-Sorogy, A. S., Al Qaisi, S., & Alharbi, T. (2021). Contamination and ecological risk of heavy metals in Al-Uqair coastal sediments, Saudi Arabia. *Marine Pollution Bulletin*, 171. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2021.112748>

Ali, H., Khan, E., & Ilahi, I. (2019). Environmental Chemistry and Ecotoxicology of Hazardous Heavy Metals: Environmental Persistence, Toxicity, and Bioaccumulation. *Journal of Chemistry*, 2019(Cd), 1–14. <https://doi.org/10.1155/2019/6730305>

Aliste Almuna, E., Contreras Alonso, M., & Sandoval Manríquez, V. (2012). INDUSTRIALIZACIÓN, DESARROLLO Y CIUDAD: TRANSFORMACIONES SOCIO-DEMOGRÁFICAS Y ESPACIALES EN LA GEOGRAFÍA SOCIAL DEL GRAN CONCEPCIÓN (1950-2010). *Revista INVI*, 27(75), 21–71. <https://doi.org/10.4067/S0718-83582012000200002>

Alonso Castillo, M. L., Sánchez Trujillo, I., Vereda Alonso, E., García de Torres, A., & Cano Pavón, J. M. (2013). Bioavailability of heavy metals in water and sediments from a typical Mediterranean Bay (Málaga Bay, Region of Andalucía, Southern Spain). *Marine Pollution Bulletin*, 76(1–2), 427–434. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2013.08.031>

Ansari, T. M., Marr, I. L., & Tariq, N. (2003). Heavy Metals in Marine Pollution Perspective—A Mini Review. *Journal of Applied Sciences*, 4(1), 1–20. <https://doi.org/10.3923/jas.2004.1.20>

Aquino-López, M. A., Blaauw, M., Christen, J. A., & Sanderson, N. K. (2018). Bayesian Analysis of <sup>210</sup>Pb Dating. *Journal of Agricultural, Biological and Environmental Statistics*, 23(3), 317–333. <https://doi.org/10.1007/s13253-018-0328-7>

Ardestani, M. M., & van Gestel, C. A. M. (2016). Sorption and pH determine the long-term partitioning of cadmium in natural soils. *Environmental Science and Pollution Research*, 23(18), 18492–18501. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-7034-1>

Atkinson, C. A., Jolley, D. F., & Simpson, S. L. (2007). Effect of overlying water pH, dissolved oxygen, salinity and sediment disturbances on metal release and sequestration from metal contaminated marine sediments. *Chemosphere*, 69(9), 1428–1437. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2007.04.068>

Baby, J., Raj, J., Biby, E., Sankarganesh, P., Jeevitha, M., Ajisha, S., & Rajan, S. (2011). Toxic effect of heavy metals on aquatic environment. *International Journal of Biological and Chemical Sciences*, 4(4). <https://doi.org/10.4314/ijbcs.v4i4.62976>

Barbara, L., Schmidt, S., Urrutia-Fucugauchi, J., & Pérez-Cruz, L. (2016). Fuerte River floods, an overlooked source of terrigenous sediment to the Gulf of California. *Continental Shelf Research*, 128, 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.csr.2016.09.006>

Bennett, W. W., & Canfield, D. E. (2020). Redox-sensitive trace metals as paleoredox proxies: A review and analysis of data from modern sediments. *Earth-Science Reviews*, 204(July 2019), 103175. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2020.103175>

Bernhardt, A., Melnick, D., Jara-Muñoz, J., Argandoña, B., González, J., & Strecker, M. R. (2015). Controls on submarine canyon activity during sea-level highstands: The Biobío canyon system offshore Chile. *Geosphere*, 11(4), 1226–1255. <https://doi.org/10.1130/GES01063.1>

Birch, G. F. (2017). Determination of sediment metal background concentrations and enrichment in marine environments – A critical review. *Science of The Total Environment*, 580, 813–831. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.12.028>

Blott, S. J., & Pye, K. (2001). Gradistat: A grain size distribution and statistics package for the analysis of unconsolidated sediments. *Earth Surface Processes and Landforms*, 26(11), 1237–1248. <https://doi.org/10.1002/esp.261>

Böning, P., Brumsack, H.-J., Böttcher, M. E., Schnetger, B., Kriete, C., Kallmeyer, J., & Borchers, S. L. (2004). Geochemistry of Peruvian near-surface sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(21), 4429–4451. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2004.04.027>

Böning, P., Brumsack, H.-J., Schnetger, B., & Grunwald, M. (2009). Trace element signatures of Chilean upwelling sediments at ~36°S. *Marine Geology*, 259(1–4), 112–121. <https://doi.org/10.1016/j.margeo.2009.01.004>

Böning, P., Cuypers, S., Grunwald, M., Schnetger, B., & Brumsack, H.-J. (2005). Geochemical characteristics of Chilean upwelling sediments at ~36°S. *Marine Geology*, 220(1–4), 1–21. <https://doi.org/10.1016/j.margeo.2005.07.005>

Böning, P., Fröllje, H., Beck, M., Schnetger, B., & Brumsack, H.-J. (2012). Underestimation of the authigenic fraction of Cu and Ni in organic-rich sediments. *Marine Geology*, 323–325, 24–28. <https://doi.org/10.1016/j.margeo.2012.07.004>

Borgmann, U., & Norwood, W. P. (2002). Metal bioavailability and toxicity through a sediment core. *Environmental Pollution (Barking, Essex: 1987)*, 116(1), 159–168. [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(01\)00190-7](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(01)00190-7)

Bradl, H. B. (2005). Vol. 6: Heavy Metals in the Environment. In *Interface Science and Technology*.

Briffa, J., Sinagra, E., & Blundell, R. (2020). Heavy metal pollution in the environment and their toxicological effects on humans. *Heliyon*, 6(9), e04691. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e04691>

Calace, N., Cardellicchio, N., Petronio, B. M., Pietrantonio, M., & Pietroletti, M. (2010). Metal distribution in sediments from the Adriatic Sea. *Toxicological & Environmental Chemistry*, 92(6), 1065–1081. <https://doi.org/10.1080/02772240903120982>

Canadian Council of Ministers of the Environment. (2001). *Canadian Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life: Summary tables*. Canadian Council of Ministers of the Environment. [https://www.elaw.org/system/files/sediment\\_summary\\_table.pdf](https://www.elaw.org/system/files/sediment_summary_table.pdf)

Chandia, C., Salamanca, M., Hernández, A., & Urrutia, R. (2022). Sediment mercury concentration changes as a response to increased industrial activity in Coronel Bay, Chile. *Marine Pollution Bulletin*, 178(January). <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2022.113630>

Chandía Cristian, Salamanca Marco, Hernández Aldo, Bermedo Luis, Hernández-Miranda Eduardo, & Inostroza-Michael Oscar. (2024). Spatial and seasonal variation of metals and organic compounds in the coastal sediments of the Gulf of Arauco. *Gayana*, 88(2), 195–214. <https://gayana.cl/index.php/gn/article/view/339>

Chen, C.-F., Lim, Y. C., Ju, Y.-R., Albarico, F. P. J. B., Chen, C.-W., & Dong, C.-D. (2023). A novel pollution index to assess the metal bioavailability and ecological risks in sediments. *Marine Pollution Bulletin*, 191(November 2022), 114926. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2023.114926>

- Chen, L., Little, S. H., Kreissig, K., Severmann, S., & McManus, J. (2021). Isotopically Light Cd in Sediments Underlying Oxygen Deficient Zones. *Frontiers in Earth Science*, 9(March), 1–17. <https://doi.org/10.3389/feart.2021.623720>
- Ćujić, M., Dragović, S., Dordević, M., Dragović, R., & Gajić, B. (2016). Environmental assessment of heavy metals around the largest coal fired power plant in Serbia. *Catena*, 139, 44–52. <https://doi.org/10.1016/j.catena.2015.12.001>
- Daneri, G., Dellarossa, V., Quiñones, R., Jacob, B., Montero, P., & Ulloa, O. (2000). Primary production and community respiration in the Humboldt Current System off Chile and associated oceanic areas. *Marine Ecology Progress Series*, 197, 41–49. <https://doi.org/10.3354/meps197041>
- Du Laing, G., Rinklebe, J., Vandecasteele, B., Meers, E., & Tack, F. M. G. (2009). Trace metal behaviour in estuarine and riverine floodplain soils and sediments: A review. *Science of the Total Environment*, 407(13), 3972–3985. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.07.025>
- El-Azim, H. A., & El-Moselhy, K. M. (2005). Determination and partitioning of metals in sediments along the Suez Canal by sequential extraction. *Journal of Marine Systems*, 56(3–4), 363–374. <https://doi.org/10.1016/j.jmarsys.2004.12.001>
- Endlicher, W. (1986). Lota. Desarrollo histórico-genético y división funcional del centro carbonífero. *Revista de Geografía Norte Grande*, 13, 3–19. <https://revistanortegrande.uc.cl/index.php/RGNG/article/view/39749>
- Falcón, M. F., Ramírez, P., Marín, M., & Arenas, M. (2010). Evaluación preliminar de peligros geológicos: Área de Concepción-Talcahuano-Hualpén-Chiguayante, Región del Biobío. Mapa 12-4: Peligro de inundación por tsunami. In *Geología para la reconstrucción y la gestión del riesgo* (Vol. 1).
- Fernandes, M. C., & Nayak, G. N. (2015). Speciation of metals and their distribution in tropical estuarine mudflat sediments, southwest coast of India. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 122, 68–75. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2015.07.016>
- Filzmoser, P., Garrett, R. G., & Reimann, C. (2005). Multivariate outlier detection in exploration geochemistry. *Computers & Geosciences*, 31(5), 579–587. <https://doi.org/10.1016/j.cageo.2004.11.013>
- Flynn, W. W. (1968). The determination of low levels of polonium-210 in environmental materials. *Analytica Chimica Acta*, 43(C), 221–227. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(00\)89210-7](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(00)89210-7)

Gallert, C., & Winter, J. (2002). Bioremediation of soil contaminated with alkyllead compounds. In *Water Research* (Vol. 36).

Garrett, R. G. (2000). Natural Sources of Metals to the Environment. *Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal*, 6(6), 945–963. <https://doi.org/10.1080/10807030091124383>

Giosan, L., Flood, R. D., & Aller, R. C. (2002). *Paleoceanographic significance of sediment color on western North Atlantic drifts: I. Origin of color.* [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0025-3227\(02\)00321-3](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0025-3227(02)00321-3)  
[Getrightsandcontent](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0025-3227(02)00321-3)

Häder, D. P., Banaszak, A. T., Villafañe, V. E., Narvarte, M. A., González, R. A., & Helbling, E. W. (2020). Anthropogenic pollution of aquatic ecosystems: Emerging problems with global implications. In *Science of the Total Environment* (Vol. 713). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.136586>

Hakanson, L., & Jansson, M. (1983). Principles of Lake Sedimentology. In *Principles of Lake Sedimentology*. Springer Berlin Heidelberg. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-69274-1>

Hansen, D. J., Mahony, J. D., Berry, W. J., Benyi, S. J., Corbin, J. M., Pratt, S. D., Di Toro, D. M., & Abel, M. B. (1996). chronic effect of cadmium in sediments on colonization by benthic marine organisms: an evaluation of the role of interstitial cadmium and acid-volatile sulfide in biological availability. In *Environmental Toxicology and Chemistry* (Vol. 15, Issue 12). <https://academic.oup.com/etc/article/15/12/2126/7862581>

Hebbeln, D., Marchant, M., Freudenthal, T., & Wefer, G. (2000). Surface sediment distribution along the Chilean continental slope related to upwelling and productivity. *Marine Geology*, 164(3–4), 119–137. [https://doi.org/10.1016/S0025-3227\(99\)00129-2](https://doi.org/10.1016/S0025-3227(99)00129-2)

Hering, J. G. (2009). *Metal speciation and bioavailability: revisiting the 'big questions.'* 290–293. <https://doi.org/10.1071/EN09021>

Hernández Aldo, Inostroza-Michael Oscar, Salamanca Marco, Chandía Cristian, Hernández-Miranda Eduardo, Vergara Odette A., Bogdanovich José Miguel, & Leal González Carlos. (2024). Uses of the coastal zone in the Gulf of Arauco: environmental and ecological importance. *Gayana*, 88(2), 138–153. <https://gayana.cl/index.php/gn/article/view/339>

Hlavay, J., Prohaska, T., Weisz, M., Wenzel, W., & Stingeder, G. J. (2004). Determination of trace elements bound to soil and sediment fractions (IUPAC

Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 76(2), 415–442. <https://doi.org/10.1351/pac200476020415>

Ibrahim, H. A.-H. (2019). Fractionation. In H. Al- Haj Ibrahim (Ed.), *Fractionation*. IntechOpen. <https://doi.org/10.5772/intechopen.72270>

Jaishankar, M., Tseten, T., Anbalagan, N., Mathew, B. B., & Beeregowda, K. N. (2014). Toxicity, mechanism and health effects of some heavy metals. *Interdisciplinary Toxicology*, 7(2), 60–72. <https://doi.org/10.2478/intox-2014-0009>

Kim, R. Y., Yoon, J. K., Kim, T. S., Yang, J. E., Owens, G., & Kim, K. R. (2015). Bioavailability of heavy metals in soils: definitions and practical implementation—a critical review. *Environmental Geochemistry and Health*, 37(6), 1041–1061. <https://doi.org/10.1007/s10653-015-9695-y>

Kolarova, N., & Napiórkowski, P. (2021). Trace elements in aquatic environment. Origin, distribution, assessment and toxicity effect for the aquatic biota. *Ecohydrology and Hydrobiology*, 21(4), 655–668. <https://doi.org/10.1016/j.ecohyd.2021.02.002>

Li, C., Clementi, V. J., Bova, S. C., Rosenthal, Y., Childress, L. B., Wright, J. D., & Jian, Z. (2022). The Sediment Green-Blue Color Ratio as a Proxy for Biogenic Silica Productivity Along the Chilean Margin. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 23(9). <https://doi.org/10.1029/2022GC010350>

Linnik, V. G., Minkina, T. M., Bauer, T. V., Saveliev, A. A., & Mandzhieva, S. S. (2020). Geochemical assessment and spatial analysis of heavy metals pollution around coal-fired power station. *Environmental Geochemistry and Health*, 42(12), 4087–4100. <https://doi.org/10.1007/s10653-019-00361-z>

Little, S. H., Vance, D., Lyons, T. W., & McManus, J. (2015). Controls on trace metal authigenic enrichment in reducing sediments: Insights from modern oxygen-deficient settings. *American Journal of Science*, 315(2), 77–119. <https://doi.org/10.2475/02.2015.01>

Lu, X. Q., Werner, I., & Young, T. M. (2005). Geochemistry and bioavailability of metals in sediments from northern San Francisco Bay. *Environment International*, 31(4), 593–602. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2004.10.018>

Luoma, S. N. (1983). Bioavailability of trace metals to aquatic organisms - A review. *Science of the Total Environment*, 28(1–3), 1–22. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(83\)80004-7](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(83)80004-7)

Luoma, S. N. (1989). Can we determine the biological availability of sediment-bound trace elements? *Sediment/Water Interactions. Proc 4th Symposium, Melbourne, 1987*, 379–396. [https://doi.org/10.1007/978-94-009-2376-8\\_35](https://doi.org/10.1007/978-94-009-2376-8_35)

Martin, J. M., Nirel, P., & Thomas, A. J. (1987). Sequential extraction techniques: Promises and problems. *Marine Chemistry*, 22(2–4), 313–341. [https://doi.org/10.1016/0304-4203\(87\)90017-X](https://doi.org/10.1016/0304-4203(87)90017-X)

Matschullat, J., Ottenstein, R., & Reimann, C. (2000). Geochemical background - Can we calculate it? *Environmental Geology*, 39(9), 990–1000. <https://doi.org/10.1007/s002549900084>

Morel, F. M. M., & Price, N. M. (2003). The Biogeochemical Cycles of Trace Metals in the Oceans. *Science*, 300(5621), 944–947. <https://doi.org/10.1126/science.1083545>

Muneer, J., AlObaid, A., Ullah, R., Ur Rehman, K., & Erinle, K. O. (2022). Appraisal of toxic metals in water, bottom sediments and fish of freshwater lake. *Journal of King Saud University - Science*, 34(1). <https://doi.org/10.1016/j.jksus.2021.101685>

Muñoz, P., Lange, C. B., Gutiérrez, D., Hebbeln, D., Salamanca, M. A., Dezileau, L., Reyss, J. L., & Benninger, L. K. (2004). Recent sedimentation and mass accumulation rates based on <sup>210</sup>Pb along the Peru-Chile continental margin. *Deep-Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 51(20–21), 2523–2541. <https://doi.org/10.1016/j.dsr2.2004.08.015>

Muñoz, R., Tapia, F. J., & Sobarzo, M. (2025). Temporal variability of bottom hypoxia in open and semi-enclosed coastal areas in an upwelling region. *Progress in Oceanography*, 233, 103435. <https://doi.org/10.1016/j.pocean.2025.103435>

Namieśnik, J., & Rabajczyk, A. (2010). The speciation and physico-chemical forms of metals in surface waters and sediments. In *Chemical Speciation and Bioavailability* (Vol. 22, Issue 1, pp. 1–24). <https://doi.org/10.3184/095422910X12632119406391>

Nardi, A., Benedetti, M., Fattorini, D., & Regoli, F. (2018). Oxidative and interactive challenge of cadmium and ocean acidification on the smooth scallop *Flexopecten glaber*. *Aquatic Toxicology*, 196, 53–60. <https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2018.01.008>

National Research Council. (2003). Bioavailability of Contaminants in Soils and Sediments. In *Bioavailability of Contaminants in Soils and Sediments*. National Academies Press. <https://doi.org/10.17226/10523>

Nolting, R. F., Ramkema, A., & Everaarts, J. M. (1999). The geochemistry of Cu, Cd, Zn, Ni and Pb in sediment cores from the continental slope of the Banc d'Arguin (Mauritania). *Continental Shelf Research*, 19(5), 665–691. [https://doi.org/10.1016/S0278-4343\(98\)00109-5](https://doi.org/10.1016/S0278-4343(98)00109-5)

O'day, P. A., Carroll, S. A., Randall, S., Martinelli, R. E., Anderson, S. L., Jelinski, J., & Knezovich, J. P. (2000). Metal speciation and bioavailability in contaminated estuary sediments. *Environmental Science & Technology*, 34, 3665–3673.

Parra, S., Bravo, M. A., Quiroz, W., Querol, X., & Paipa, C. (2015a). Distribution and pollution assessment of trace elements in marine sediments in the Quintero Bay (Chile). *Marine Pollution Bulletin*, 99(1–2), 256–263. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2015.07.066>

Parra, S., Bravo, M. A., Quiroz, W., Querol, X., & Paipa, C. (2015b). Distribution and pollution assessment of trace elements in marine sediments in the Quintero Bay (Chile). *Marine Pollution Bulletin*, 99(1–2), 256–263. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2015.07.066>

Peijnenburg, W. J. G. M., Posthuma, L., Eijsackers, H. J. P., & Allen, H. E. (1997). A conceptual framework for implementation of bioavailability of metals for environmental management purposes. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 37(2), 163–172. <https://doi.org/10.1006/eesa.1997.1539>

Pizarro, J., Rubio, M. A., & Castillo, X. (2003). Study of chemical speciation in sediments: An approach to vertical metals distribution in rapel reservoir (Chile). *Journal of the Chilean Chemical Society*, 48(3), 45–50. <https://doi.org/10.4067/s0717-97072003000300009>

Pizarro, O., Ramirez, N., Castillo, M. I., Cifuentes, U., Rojas, W., & Pizarro-Koch, M. (2016). Underwater glider observations in the oxygen minimum zone off central Chile. *Bulletin of the American Meteorological Society*, 97(10), 1783–1789. <https://doi.org/10.1175/BAMS-D-14-00040.1>

Plass, A., Dale, A. W., & Scholz, F. (2021). Sedimentary cycling and benthic fluxes of manganese, cobalt, nickel, copper, zinc and cadmium in the Peruvian oxygen minimum zone. *Marine Chemistry*, 233(April), 103982. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2021.103982>

Plass, A., Schlosser, C., Sommer, S., Dale, A. W., Achterberg, E. P., & Scholz, F. (2020). The control of hydrogen sulfide on benthic iron and cadmium fluxes in the

oxygen minimum zone off Peru. *Biogeosciences*, 17(13), 3685–3704. <https://doi.org/10.5194/bg-17-3685-2020>

Rahman, Z., & Singh, V. P. (2019). The relative impact of toxic heavy metals (THMs) (arsenic (As), cadmium (Cd), chromium (Cr)(VI), mercury (Hg), and lead (Pb)) on the total environment: an overview. In *Environmental Monitoring and Assessment* (Vol. 191, Issue 7). Springer International Publishing. <https://doi.org/10.1007/s10661-019-7528-7>

Ramirez, M., Massolo, S., Frache, R., & Correa, J. A. (2005). Metal speciation and environmental impact on sandy beaches due to El Salvador copper mine, Chile. *Marine Pollution Bulletin*, 50(1), 62–72. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2004.08.010>

Rangel-Buitrago, N., Rizzo, A., Neal, W. J., & Mastronuzzi, G. (2023). Sediment pollution in coastal and marine environments. In *Marine Pollution Bulletin* (Vol. 192). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2023.115023>

Rifaat, A. E. (2005). The Effect of Redox Potential on the Stability of Some the Effect of Redox Potential on the Stability of Some Heavy Metals in the Bottom Sediments of the Gulf of Suez, Egypt. In *JKAU: Mar. Sci* (Vol. 16).

Rubio, B., Nombela, M. A., & Vilas, F. (2000). Geochemistry of Major and Trace Elements in Sediments of the Ria de Vigo (NW Spain): an Assessment of Metal Pollution. *Marine Pollution Bulletin*, 40(11), 968–980. [https://doi.org/10.1016/S0025-326X\(00\)00039-4](https://doi.org/10.1016/S0025-326X(00)00039-4)

Rubio, R., & Ure, A. M. (1993). Approaches to sampling and sample pretreatments for metal speciation in soils and sediments. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 51(1–4), 205–217. <https://doi.org/10.1080/03067319308027626>

Rudnick, R. L., & Gao, S. (2003). Composition of the Continental Crust. In *Treatise on Geochemistry* (pp. 1–64). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B0-08-043751-6/03016-4>

Salamanca, M., & Camaño, A. (1994). Historia De La Contaminacion por Metales En Traza En Dos Areas Costeras Del Norte Y Centro-Sur De Chile. *Gayana Oceanológica*, 2(2), 31–48.

Salamanca, M., Chuecas, L., & Carrasco, F. (1988a). Contenido y distribución de metales pesados en sedimentos superficiales de tres areas de la costa de chile. *Gayana Miscelanea*, 9(1–4), 3–16. <https://doi.org/10.29393/GM9-1CDMF30001>

Salamanca, M., Chuecas, L., & Carrasco, F. (1988b). Heavy metal content and distribution in surface sediments from three areas of Chilean coast. *Gayana (Concepción)*, 9(1–4), 3–16.

Salazar, J. P. (2019). Application of the Geochemical Fractionation of Metals in Sediments for Environmental Analysis of a Water Reservoir. Case Riogrande li (Antioquia - Colombia). In *Fractionation*. IntechOpen. <https://doi.org/10.5772/intechopen.76223>

Saldías, G. S., Sobarzo, M., Largier, J., Moffat, C., & Letelier, R. (2012). Seasonal variability of turbid river plumes off central Chile based on high-resolution MODIS imagery. *Remote Sensing of Environment*, 123, 220–233. <https://doi.org/10.1016/j.rse.2012.03.010>

Scott, C., Planavsky, N. J., Dupont, C. L., Kendall, B., Gill, B. C., Robbins, L. J., Husband, K. F., Arnold, G. L., Wing, B. A., Poulton, S. W., Bekker, A., Anbar, A. D., Konhauser, K. O., & Lyons, T. W. (2012). Bioavailability of zinc in marine systems through time. *Nature Geoscience* 2012 6:2, 6(2), 125–128. <https://doi.org/10.1038/ngeo1679>

Shaked, Y., Twining, B. S., Browning, T. J., Koedooder, C., & Kranzler, C. F. (2024). Trace metal biogeochemistry in the ocean: From chemical principles to biological complexity. In *Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences*. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/b978-0-323-99762-1.00115-7>

Sharifuzzaman, S. M., Rahman, H., Ashekuzzaman, S. M., Islam, M. M., Chowdhury, S. R., & Hossain, M. S. (2015). Heavy metals accumulation in coastal sediments. In *Environmental Remediation Technologies for Metal-Contaminated Soils* (pp. 21–42). Springer Japan. [https://doi.org/10.1007/978-4-431-55759-3\\_2](https://doi.org/10.1007/978-4-431-55759-3_2)

Shi, W., Zhao, X., Han, Y., Che, Z., Chai, X., & Liu, G. (2016). Ocean acidification increases cadmium accumulation in marine bivalves: A potential threat to seafood safety. *Scientific Reports*, 6. <https://doi.org/10.1038/srep20197>

Simpson, S. L., & Batley, G. E. (2007). Predicting metal toxicity in sediments: a critique of current approaches. *Integrated Environmental Assessment and Management*, 3(1), 18–31. [https://doi.org/10.1897/1551-3793\(2007\)3\[18:PMTISA\]2.0.CO;2](https://doi.org/10.1897/1551-3793(2007)3[18:PMTISA]2.0.CO;2)

Slaveykova, V. I., & Wilkinson, K. J. (2005). Predicting the bioavailability of metals and metal complexes: Critical review of the biotic ligand model. *Environmental Chemistry*, 2(1), 9–24. <https://doi.org/10.1071/EN04076>

Sobarzo, M., & Djurfeldt, L. (2004). Coastal upwelling process on a continental shelf limited by submarine canyons, Concepción, central Chile. *Journal of Geophysical Research C: Oceans*, 109(12), 1–20. <https://doi.org/10.1029/2004JC002350>

Srain, B., Pantoja, S., Sepúlveda, J., Lange, C. B., Muñoz, P., Summons, R. E., McKay, J., & Salamanca, M. (2015). Interdecadal changes in intensity of the oxygen minimum zone off Concepción, Chile (~ 36° S), over the last century. *Biogeosciences*, 12(20), 6045–6058. <https://doi.org/10.5194/bg-12-6045-2015>

Strub, P. T., Mesías, M. J., Montecino, V., Rutllant, J., & Salinas, S. (1998). Coastal ocean circulation off western South America coastal segment. In *The Sea* (Vol. 11, pp. 273–313).

Sutherland, R. A. (2000). Bed sediment-associated trace metals in an urban stream, Oahu, Hawaii. *Environmental Geology*, 39(6), 611–627. <https://doi.org/10.1007/s002540050473>

Takesue, R. K., van Geen, A., Carriquiry, J. D., Ortiz, E., Godínez-Orta, L., Granados, I., Saldívar, M., Ortlieb, L., Escribano, R., Guzman, N., Castilla, J. C., Varas, M., Salamanca, M., & Figueroa, C. (2004). Influence of coastal upwelling and El Niño-Southern Oscillation on nearshore water along Baja California and Chile: Shore-based monitoring during 1997-2000. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 109(C3), 1–14. <https://doi.org/10.1029/2003JC001856>

Tessier, A., & Campbell, P. G. C. (1987). Partitioning of trace metals in sediments: Relationships with bioavailability. *Hydrobiologia*, 149(1), 43–52. <https://doi.org/10.1007/BF00048645>

Tessier, A., Campbell, P. G. C., & Bisson, M. (1979). Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals. *Analytical Chemistry*, 51(7), 844–851. <https://doi.org/10.1021/ac50043a017>

Traina, S. J., & Laperche, V. (1999). Contaminant bioavailability in soils, sediments, and aquatic environments. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 96(7), 3365–3371. <https://doi.org/10.1073/pnas.96.7.3365>

Valdés, J. (2012). Heavy metal distribution and enrichment in sediments of Mejillones Bay (23° S), Chile: a spatial and temporal approach. *Environmental Monitoring and Assessment*, 184(9), 5283–5294. <https://doi.org/10.1007/s10661-011-2339-5>

Valdés, J., & Castillo, A. (2014). Assessment of environmental quality of marine sediments in the bay system Caldera (27° S), Chile. *Latin American Journal of*

*Aquatic Research*, 42(3), 497–513. <https://doi.org/10.3856/vol42-issue3-fulltext-10>

Valdés, J., Vargas, G., Sifeddine, A., Ortlieb, L., & Guiñez, M. (2005). Distribution and enrichment evaluation of heavy metals in Mejillones Bay (23°S), Northern Chile: Geochemical and statistical approach. *Marine Pollution Bulletin*, 50(12), 1558–1568. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2005.06.024>

Verardo, D. J. (1997). Charcoal analysis in marine sediments. *Limnology and Oceanography*, 42(1), 192–197. <https://doi.org/10.4319/lo.1997.42.1.0192>

Wang, W. X., Yan, Q. L., Fan, W., & Xu, Y. (2002). Bioavailability of sedimentary metals from a contaminated bay. *Marine Ecology Progress Series*, 240, 27–38. <https://doi.org/10.3354/meps240027>

Wedepohl, K. H. (1991). Chemical composition and fractionation of the continental crust. *Geologische Rundschau*, 80(2), 207–223. <https://doi.org/10.1007/BF01829361>

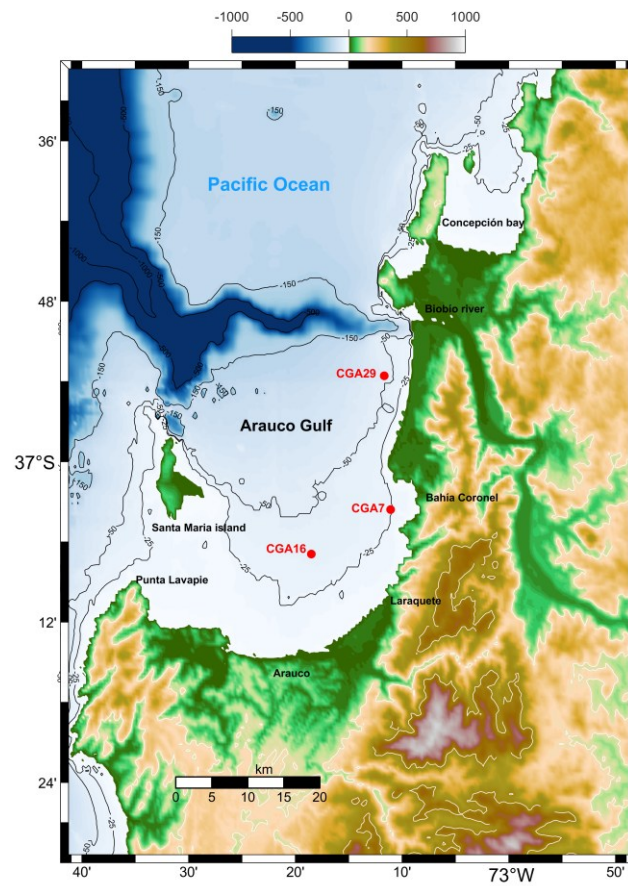
Xu, Y., Shi, D., Aristilde, L., & Morel, F. M. M. (2012). The effect of pH on the uptake of zinc and cadmium in marine phytoplankton: Possible role of weak complexes. *Limnology and Oceanography*, 57(1), 293–304. <https://doi.org/10.4319/lo.2012.57.1.0293>

Yeats, P. A., & Bewers, J. M. (1983). Potential Anthropogenic Influences on Trace Metal Distributions in the North Atlantic. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 40(S2), s124–s131. <https://doi.org/10.1139/f83-318>

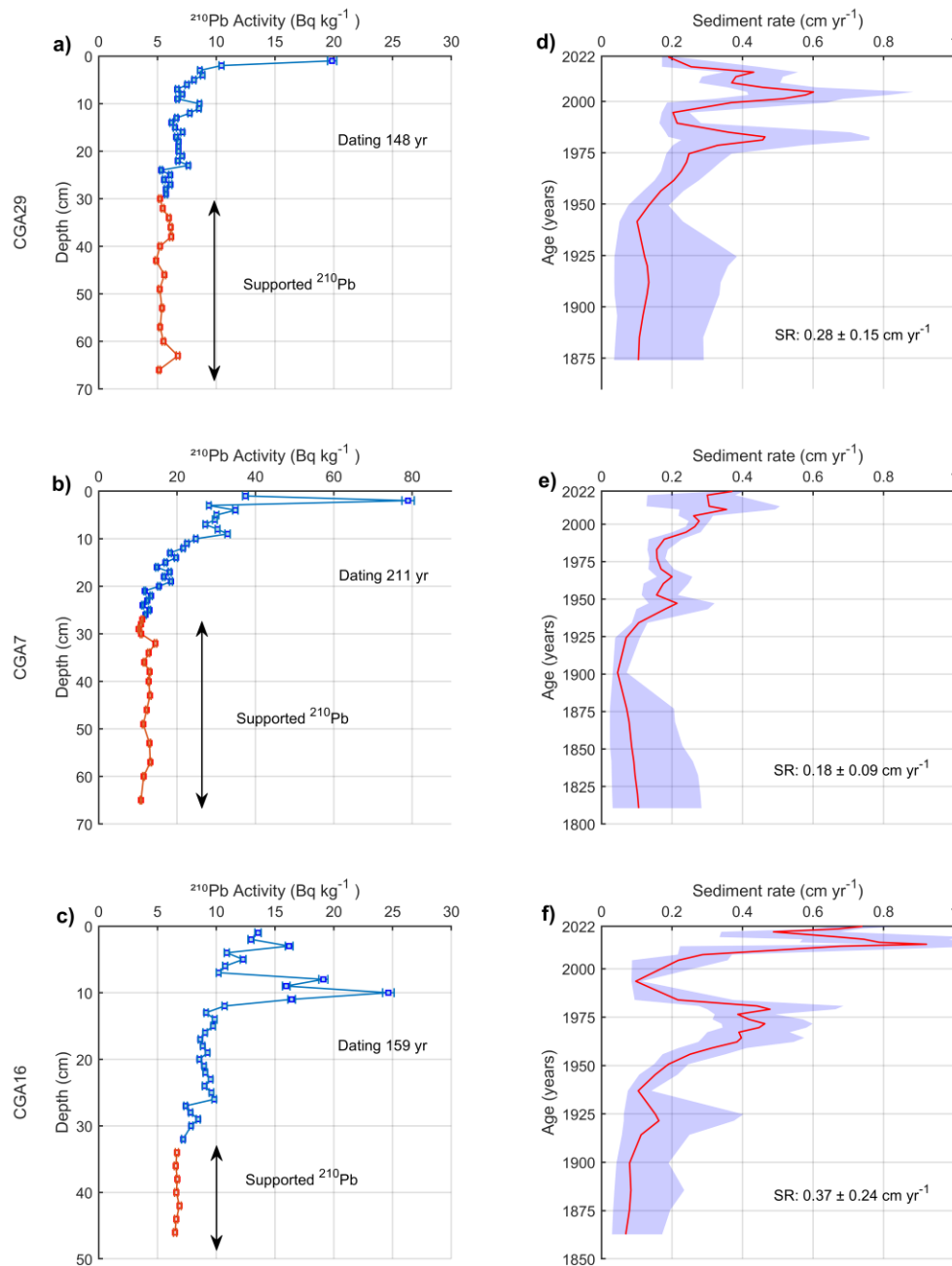
Zhang, C., Yu, Z. gang, Zeng, G. ming, Jiang, M., Yang, Z. zhu, Cui, F., Zhu, M. ying, Shen, L. qing, & Hu, L. (2014). Effects of sediment geochemical properties on heavy metal bioavailability. In *Environment International* (Vol. 73, pp. 270–281). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2014.08.010>

Zhang, Y., Wu, D., Wang, C., Fu, X., & Wu, G. (2020). Impact of coal power generation on the characteristics and risk of heavy metal pollution in nearby soil. *Ecosystem Health and Sustainability*, 6(1). <https://doi.org/10.1080/20964129.2020.1787092>

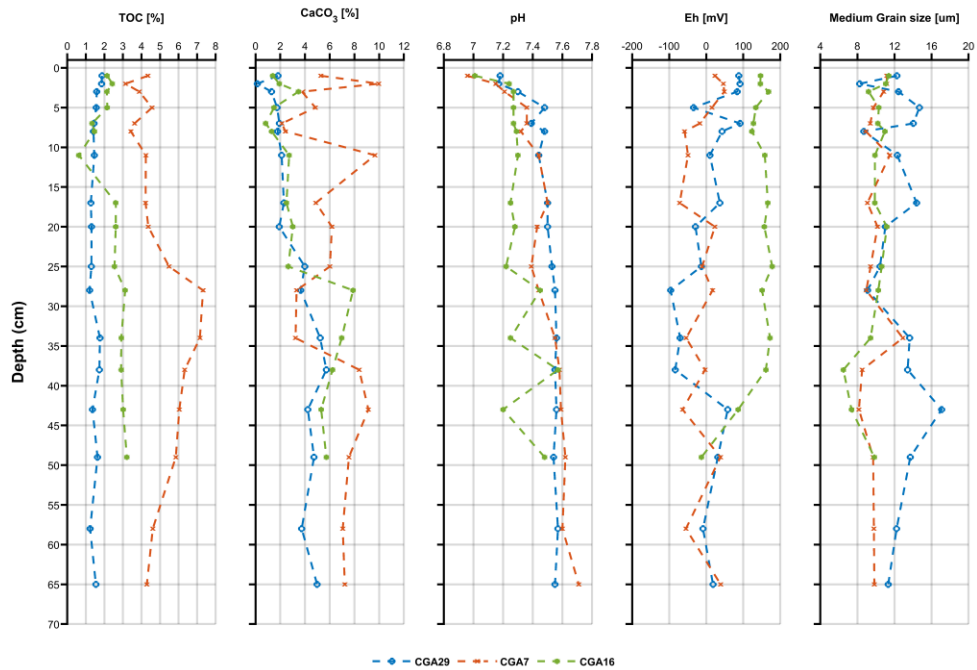
## Figures



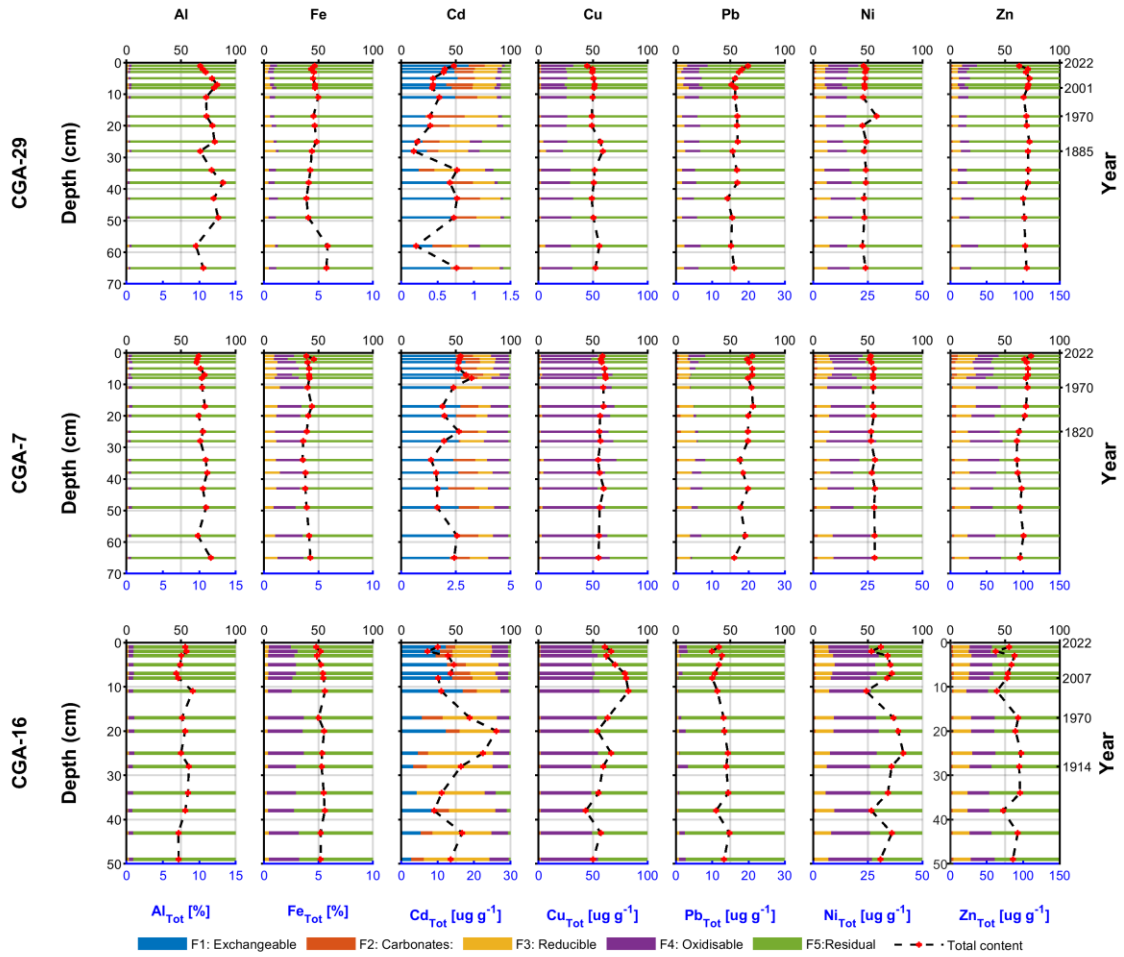
**Fig. 1.** Study area and sampling sites within the study area. Sediment cores collected using a gravity corer (Red dots).



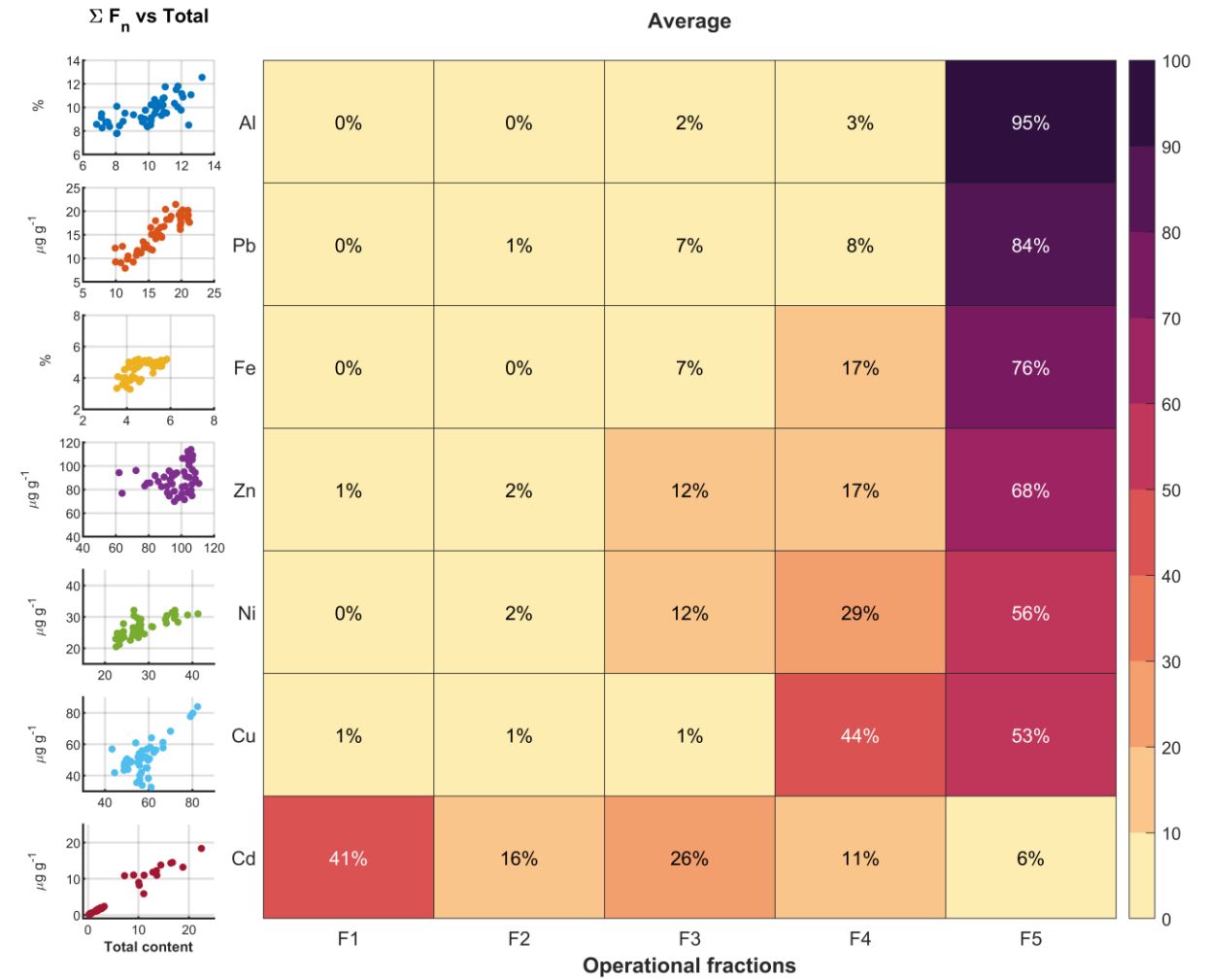
**Fig. 2.** Distribution of  $^{210}\text{Pb}$  activity (red: supported  $^{210}\text{Pb}$ ; blue: excess  $^{210}\text{Pb}$ ) and sedimentation rates for sediment cores CGA29 (a, d), CGA7 (b, e), and CGA16 (c, f). The shaded areas indicate the 95% confidence interval.



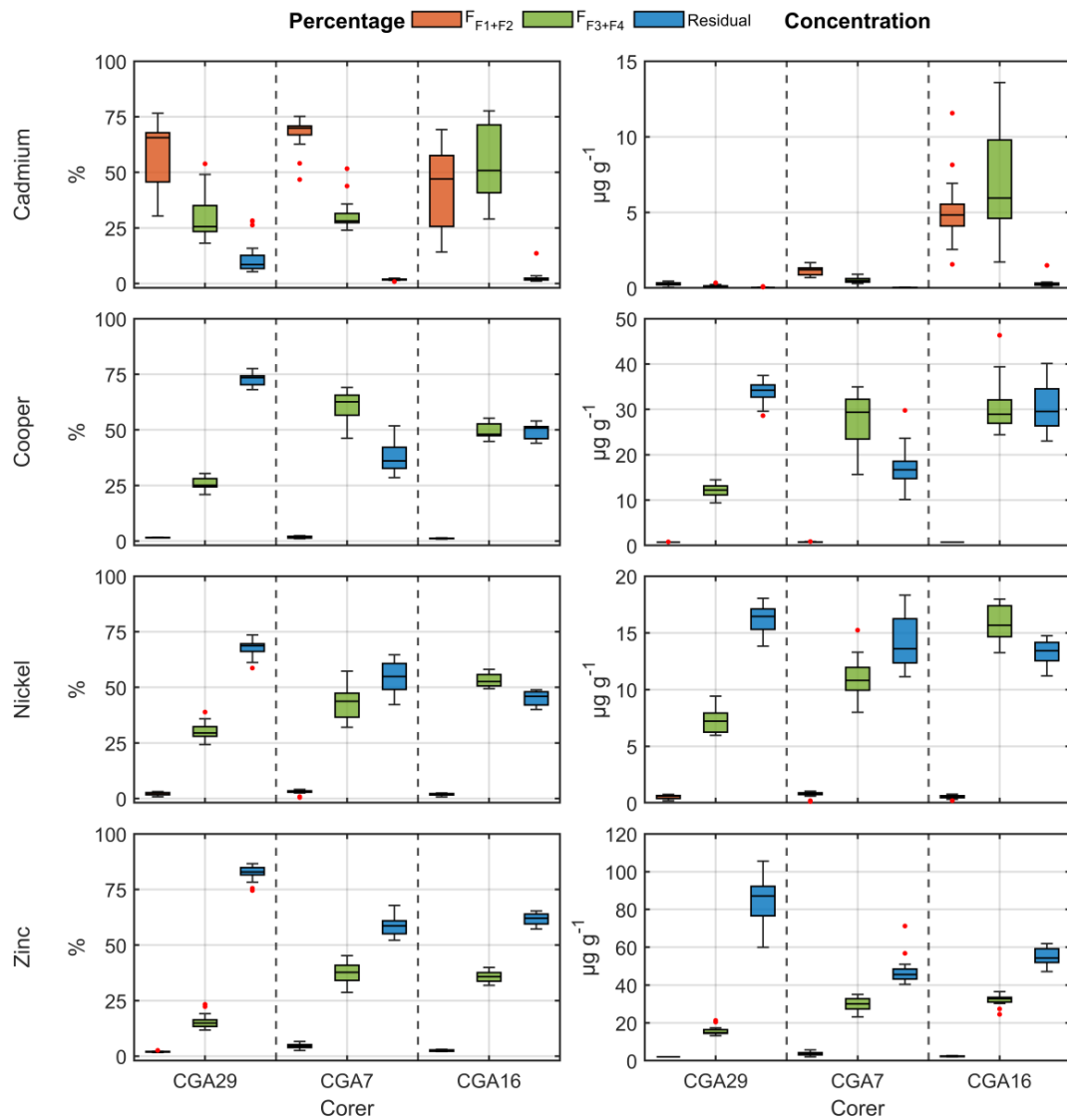
**Fig. 3.** Vertical profiles of physico-chemical parameters in sediment cores CGA29 (blue), CGA7 (red), and CGA16 (green). Profiles of total organic carbon (TOC), carbonates (CaCO<sub>3</sub>), pH, redox potential (Eh), and mean grain size (Dx50) are shown.



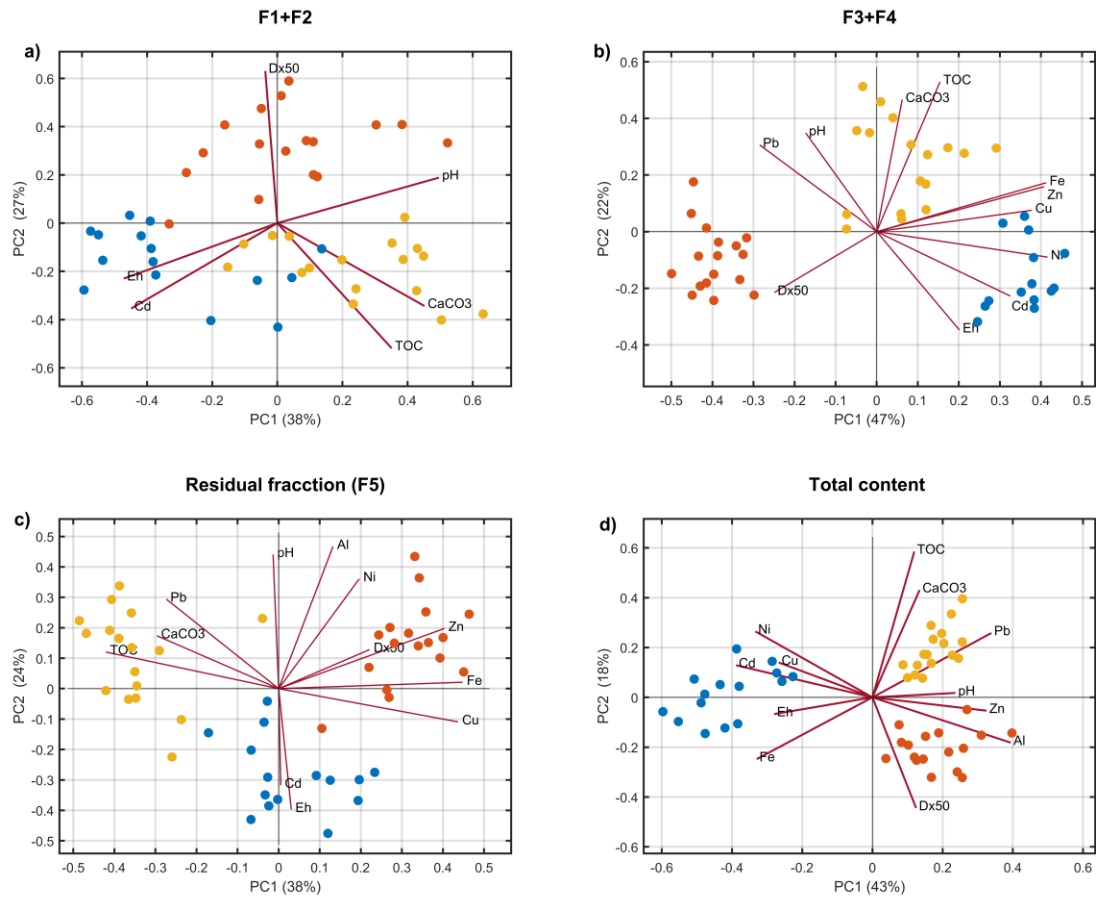
**Fig. 4.** Vertical variation of metal geochemical fractionation in sediment cores CGA29, CGA7, and CGA16. Geochemical fractions (F1–F5) and total concentrations are shown for each of the analyzed metals.



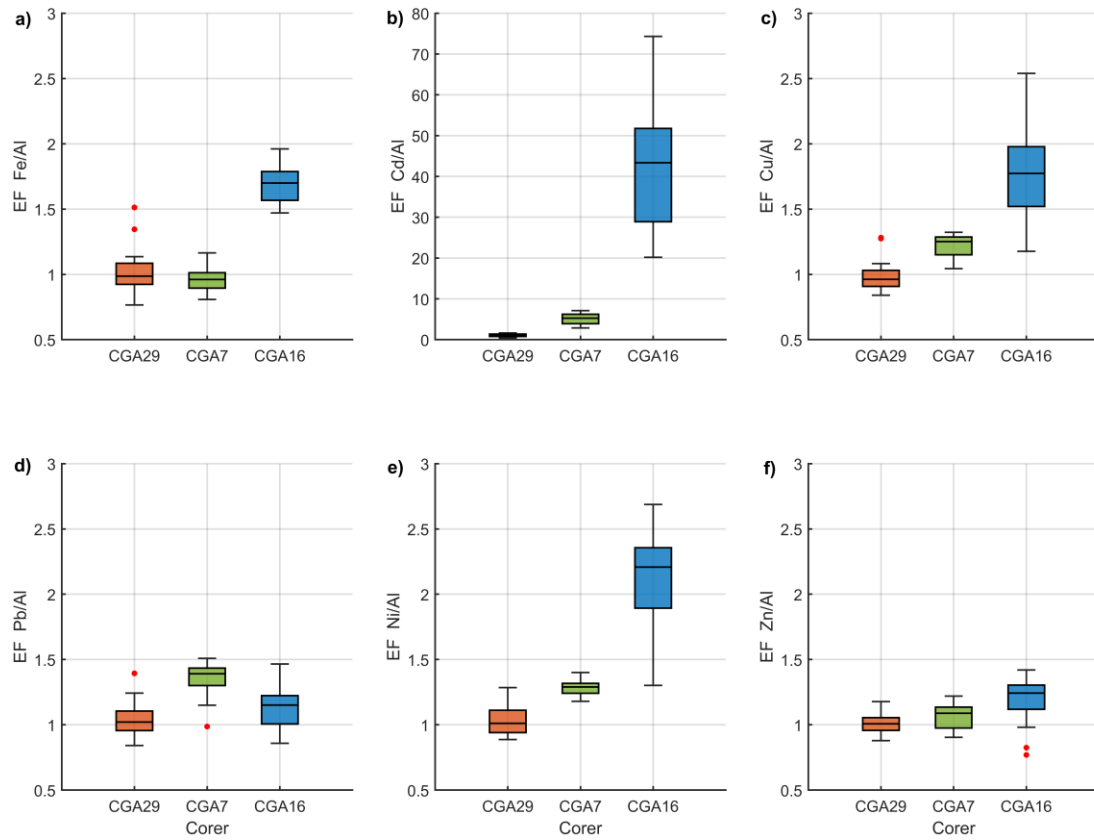
**Fig. 5.** Distribution of metals in geochemical fractions. Relationship between total concentration and the sum of extracted fractions ( $\Sigma F_n$  vs Total) (left). Average distribution of each metal across the extracted fractions (F1–F5) in the three sediment cores (right). Values indicate the percentage of each metal in each fraction, and color intensity reflects their relative abundance.



**Fig. 6.** Global distribution of metal fractions in sediment cores. Left: Boxplot of fractions expressed as percentages. Right: Boxplot of fractions expressed as concentrations. Fractions are categorized according to their availability: F1+F2 (orange), F3+F4 (green), and Residual (blue) for each analyzed metal.



**Fig. 7.** Principal Component Analysis (PCA) biplot for metals in different chemical forms: (a) available fractions (F1+F2), (b) mobile fractions (F3+F4), (c) residual fraction (F5), and (d) total content. Red points represent CGA29 (terrigenous deposits), yellow points correspond to CGA7 (anthropic zone), and blue points represent CGA16 (primary production zone). Parameters exhibiting a coefficient of variation below 2% were excluded from the PCA due to their minimal contribution to the variance structure.



**Fig. 8.** Enrichment Factors (EF) of metals (Al-normalized) in sediment cores. CGA29 (orange), CGA7 (green), and CGA16 (blue). CGA29 served as the lithogenic background reference.

## Table

Table 1.- Sampling sites and general characteristics of bottom conditions in the study area.

Site	Latitude	Longitude	Depth (m)	Core length (cm)	Oxygenation regime	Depositional environment*
CGA29	36°53.571	73°11.667	52	65	Dysoxic-Oxic	Within Seasonal OMZ, river mouth
CGA7	37°03.580	73°11.071	26	65	Dysoxic-Oxic	Within Seasonal OMZ, urban zone
CGA16	37°08.690	73°17.490	29	49	Dysoxic-Oxic	Within Seasonal OMZ, primary productivity zone

\*(Bennett & Canfield, 2020)

Table 2.- Sequential extraction procedure for metal fractionation.

Fraction	Opetational description	Reagents	Mayor phases	References
F1	Exchangeable	8 ml of 1 mol l <sup>-1</sup> Mg Cl <sub>2</sub> at pH 7.0, with continuous agitation	Weakly-sorbed metal species.	Tessier et al., 1979
F2	Acid-soluble	8 ml of 1 mol l <sup>-1</sup> CH <sub>3</sub> COOHNa adjusted to pH 5 whit CH <sub>3</sub> COOH continuous agitation	Carbonates	Tessier et al., 1979
F3	Reducible	20 ml 0,04mol l <sup>-1</sup> NH <sub>2</sub> OH-HCl in 25%(v/v) in 25% CH <sub>3</sub> COOH at 96°C, occasional agitation for 6 h	Bound to Fe-Mn oxides.	Tessier et al., 1979
F4	Oxidisable	3 ml of 0,002 mol l <sup>-1</sup> HNO <sub>3</sub> + 5 ml of 30% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (pH 2 with NHO <sub>3</sub> ), heated to 85°C for 2 h with occasional agitation. Then, 3 ml of 30% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (pH 2 with NHO <sub>3</sub> ), with occasional agitation. After cooling, 5 ml 3,2 mol l <sup>-1</sup> CH <sub>3</sub> COONH <sub>4</sub> in 20% (v/v) HNO <sub>3</sub> . The sample was diluted to 20 ml and agitated continuously for 30 min.	Bound to organic matter and sulfides.	Tessier et al., 1979
F5	Residual	2 ml HClO <sub>4</sub> (38%) + 10 ml HF (70%) evaporated to 85°C to near dryness. Then, 1 ml HClO <sub>4</sub> (38%) + 10 ml HF (70%) heated to 85°C evaporated to 85°C to near dryness. Finally, 1 ml HClO <sub>4</sub> (38%) evaporated to 85°C until the appearance of white fumes. The residue was dissolved in 2 ml 12 N HCl.	Residual	Tessier et al., 1979
TMC	Total		Total metal content.	

Table 3.- Reference materials used for quality control in metal analysis of GA samples. Acceptability limit  $\pm 12\%$ .

Metal	LOQ $\mu\text{g g}^{-1}$	Method	Mess-4 ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Pacs 3 ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	CGA29 ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	CGA7 ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	CGA16 ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	All data RSD%
Fe	0.5	FASS	37900 $\pm$ 1600	-	38022 $\pm$ 1717	37040 $\pm$ 1295	38417.3 $\pm$ 1999	5%
		ICP-MS	-	-	-	-	-	-
Al	0.07	FASS	79100 $\pm$ 2000	-	75712 $\pm$ 3982	79395 $\pm$ 1101	75636.2 $\pm$ 4112	5%
		ICP-MS	-	-	-	-	-	-
Cd	0.015	ICP-MS	0.28 $\pm$ 0.04	-	0.27 $\pm$ 0.01	0.27 $\pm$ 0.01	0.26 $\pm$ 0.01	2%
			-	2.23 $\pm$ 0.16	2.24 $\pm$ 0.07	2.29 $\pm$ 0.07	2.19 $\pm$ 0.02	3%
Cu	0.35	ICP-MS	32.9 $\pm$ 1.8	-	33.0 $\pm$ 1.2	32.6 $\pm$ 1.9	32.8 $\pm$ 0.8	4%
			-	326 $\pm$ 10	322.5 $\pm$ 13.3	321.3 $\pm$ 1.6	329.1 $\pm$ 6.1	3%
Pb	0.015	ICP-MS	21.5 $\pm$ 1.2	-	22.3 $\pm$ 1.1	195.5 $\pm$ 1.8	22.2 $\pm$ 0.8	4%
			-	188 $\pm$ 7.4	195.1 $\pm$ 1.4	22.5 $\pm$ 0.7	195.6 $\pm$ 1.2	1%
Ni	0.1	ICP-MS	42.8 $\pm$ 1.6	-	43.7 $\pm$ 0.9	43.7 $\pm$ 0.9	42.4 $\pm$ 1.5	3%
			-	39.5 $\pm$ 2.2	42.2 $\pm$ 1.8	40.9 $\pm$ 2.5	43.2 $\pm$ 1.8	5%
Zn	1.0	ICP-MS	147 $\pm$ 6	-	143.2 $\pm$ 8.7	141.3 $\pm$ 6.1	144.2 $\pm$ 6.5	5%
			-	376 $\pm$ 12	374.7 $\pm$ 9.6	373.4 $\pm$ 11.5	376.3 $\pm$ 5.2	3%

Mess-4 Marine Sediment Certified Reference Material for total and extractable metal content

Pacs 3: Marine Sediment Certified Reference Material for total and extractable metal content

LOQ: Limite de cuantificación.

Tabla 4.- Spearman correlation matrix for core CGA29 using a significance level ( $\alpha < 0.01$ ). Correlations  $> 0.7$  are highlighted in bold. Results for total content are shown in the upper right, and results for mobile fractions are shown in the lower left.

		Environmental variables					Total content						
Environmental variables	pH	-0,61	-0,40	0,17	<b>0,83</b>	0,07	-0,16	0,03	0,43	-0,56	-0,05	0,00	
	-0,61	<b>Eh</b>	0,26	0,06	-0,49	-0,05	0,11	0,29	-0,46	0,11	-0,01	-0,37	
	-0,40	0,26	<b>TOC</b>	0,11	-0,09	0,09	-0,34	<b>0,74</b>	-0,36	0,47	0,23	-0,09	
	0,17	0,06	0,11	<b>Dx50</b>	0,25	0,37	-0,42	0,38	-0,32	-0,33	0,03	-0,17	
	<b>0,83</b>	-0,49	-0,09	0,25	<b>CaCo3</b>	0,30	-0,19	0,30	0,38	-0,38	0,13	-0,03	
Mobile fractions	-0,46	0,16	-0,13	-0,43	-0,59	<b>Al</b>	-0,33	0,16	-0,01	-0,10	0,21	0,27	
	<b>0,78</b>	-0,49	-0,68	-0,30	0,58	-0,10	<b>Fe</b>	-0,43	0,34	-0,03	-0,23	-0,03	
	0,14	0,05	0,40	0,31	0,35	-0,56	-0,10	<b>Cd</b>	-0,40	0,03	0,12	-0,35	
	0,60	-0,13	0,21	0,24	<b>0,78</b>	-0,46	0,36	0,45	<b>Cu</b>	-0,35	0,18	0,60	
	<b>-0,89</b>	0,50	0,35	-0,39	<b>-0,82</b>	0,57	-0,57	-0,13	-0,49	<b>Pb</b>	0,47	0,13	
	0,11	0,13	0,66	0,25	0,33	-0,47	-0,18	0,57	0,56	-0,17	<b>Ni</b>	0,50	
	-0,09	0,24	0,10	-0,33	-0,25	0,53	0,05	-0,33	0,01	0,18	0,17	<b>Zn</b>	

Values in the upper right corner represent correlations with total metal content, whereas the lower left corner displays correlations with geochemical fractions.

Table 5.- Spearman correlation matrix for core CGA7 using a significance level ( $\alpha < 0.01$ ). Correlations  $> 0.7$  are highlighted in bold. Results for total content are shown in the upper right, and results for mobile fractions are shown in the lower left.

		Environmental variables					Total content						
Environmental variables	pH	-0,26	0,56	-0,25	0,35	0,63	-0,23	<b>-0,74</b>	-0,53	-0,58	<b>0,71</b>	-0,62	
	-0,26	<b>Eh</b>	-0,14	0,42	0,18	-0,26	0,07	0,18	-0,28	-0,20	-0,37	0,04	
	0,56	-0,14	<b>TOC</b>	-0,22	0,07	0,32	<b>-0,83</b>	<b>-0,72</b>	-0,52	-0,43	0,31	-0,69	
	-0,25	0,42	-0,22	<b>Dx50</b>	0,10	-0,31	0,04	0,11	-0,32	-0,03	-0,01	0,22	
	0,35	0,18	0,07	0,10	<b>CaCo3</b>	0,04	0,01	-0,30	-0,26	-0,29	0,10	-0,16	
Mobile fractions	0,03	-0,21	-0,19	0,01	-0,28	<b>Al</b>	-0,15	-0,49	-0,24	-0,36	0,39	-0,43	
	0,61	-0,31	0,46	-0,38	0,15	-0,05	<b>Fe</b>	0,55	0,31	0,22	-0,12	0,46	
	-0,27	0,11	-0,32	0,13	-0,17	0,17	0,15	<b>Cd</b>	0,46	0,39	-0,47	0,63	
	-0,07	-0,12	0,02	-0,12	-0,42	0,42	0,55	0,55	<b>Cu</b>	<b>0,78</b>	-0,20	<b>0,74</b>	
	0,29	-0,11	<b>0,70</b>	0,12	0,02	0,08	0,08	-0,30	-0,13	<b>Pb</b>	-0,35	<b>0,81</b>	
	0,23	-0,05	0,21	-0,01	-0,23	0,08	<b>0,75</b>	0,40	<b>0,78</b>	0,04	<b>Ni</b>	-0,22	
	0,10	-0,19	0,31	0,19	-0,30	0,16	0,57	0,45	<b>0,75</b>	0,17	0,69	<b>Zn</b>	

Values in the upper right corner represent correlations with total metal content, whereas the lower left corner displays correlations with geochemical fractions.

Table 6.- Spearman correlation matrix for core CGA16 using a significance level ( $\alpha < 0.01$ ). Correlations  $> 0.7$  are highlighted in bold. Results for total content are shown in the upper right, and results for mobile fractions are shown in the lower left.

		Environmental variables					Total content						
Environmental variables	pH	-0,13	0,11	-0,27	0,37	0,08	0,57	-0,13	-0,18	-0,22	-0,35	-0,28	
	-0,13	<b>Eh</b>	-0,04	-0,14	0,29	0,52	0,16	0,12	-0,06	0,26	0,20	0,41	
	0,11	-0,04	<b>TOC</b>	-0,37	<b>0,75</b>	0,11	-0,09	0,31	<b>-0,80</b>	0,66	0,23	0,55	
	-0,27	-0,14	-0,37	<b>Dx50</b>	-0,60	0,08	-0,10	0,02	0,37	-0,29	0,10	-0,15	
	0,37	0,29	<b>0,75</b>	-0,60	<b>CaCo3</b>	0,44	0,21	0,13	<b>-0,73</b>	0,63	-0,03	0,44	
Mobile fractions	-0,08	0,12	-0,18	-0,09	-0,29	<b>Al</b>	0,17	-0,29	-0,17	0,05	-0,37	-0,02	
	-0,43	0,25	0,24	0,03	-0,08	0,59	<b>Fe</b>	-0,01	0,03	-0,06	-0,08	-0,15	
	-0,12	0,24	<b>0,79</b>	-0,18	0,61	0,10	0,51	<b>Cd</b>	-0,08	0,69	<b>0,90</b>	<b>0,74</b>	
	-0,04	-0,11	<b>-0,82</b>	0,42	<b>-0,79</b>	0,44	-0,04	-0,58	<b>Cu</b>	-0,48	-0,04	-0,32	
	-0,29	-0,29	0,53	0,22	0,19	-0,21	0,36	0,55	-0,43	<b>Pb</b>	0,61	<b>0,90</b>	
	-0,26	0,18	-0,10	0,16	-0,20	0,45	<b>0,78</b>	0,23	0,15	0,25	<b>Ni</b>	<b>0,77</b>	
	-0,21	0,12	0,53	-0,05	0,30	0,40	<b>0,70</b>	<b>0,87</b>	-0,26	0,48	0,46	<b>Zn</b>	

Values in the upper right corner represent correlations with total metal content, whereas the lower left corner displays correlations with geochemical fractions.

Table 7.- Lithogenic background levels of total concentrations in GA sediments are presented, along with reference concentrations for the matrix and toxic effect thresholds. Al and Fe are expressed as percentages, while the remaining metals are expressed in  $\mu\text{g g}^{-1}$ .

	Al	Fe	Cd	Cu	Pb	Ni	Zn	Referencia
Lithogenic background <sup>a</sup>	11.46	4.63	0.5	52.3	16.1	23.5	104.7	This work <sup>a</sup>
Golfo Arauco (corer)	6.8 - 13.3	3.6 - 5.8	0.2 - 26.1	43.3 - 82.4	9.9 - 22.2	22.5 - 41.3	62.0 - 110.7	This work
Probable efecto level (PEL) <sup>b</sup>	-	-	4.2	108	112	48.6*	271	(CCME, 2001)
Chilean Margin <sup>c</sup>	8.94	5.08	3.98	50.10	14.55	35.26	87.12	(Böning, 2005; Böning et al., 2009)
Peruvian Margin <sup>d</sup>	3.80	1.59	52.05	68.74	19.33	137.86	121.86	(Böning et al., 2004)
Average Shale	8.8	4.7	0.3	25	20	68	95	(Wedepohl, 1991)
Upper Continental Crust	15.40	5.04	0.09	28	17	47	67	(Rudnick & Gao, 2003)
Bahía Quintero	-	-	-	-	-	-	-	(Parra et al., 2015b)
Golfo Arauco	-	3.08	2.24	23.6	14.7	17.5	53.9	(Salamanca et al., 1988a)
Bahía Concepción	-	4.18	6.27	41.0	40.1	23.7	91.8	(Salamanca et al., 1988a)
Bahía San Vicente	-	3.97	3.06	27.7	17.4	45.6	77.6	(Salamanca et al., 1988a)
Golfo Arauco <sup>f</sup>	9.5	-	6.5	-	19.6	-	-	(Chandía Cristian et al., 2024)

<sup>a</sup> Lithogenic background total content data pre-1970 from riverine sediment cores, calculated using the iterative 2-standard deviation technique.

<sup>b</sup> Probable effect level for individual metals

<sup>c</sup> Chilean margin within the Seasonal-OMZ.

<sup>d</sup> Peruvian margin within the Perennial-OMZ.

<sup>f</sup> Maximum value from coastal zones of the Gulf of Arauco (extractable content).

\* (Muneer et al., 2022)

## Supplementary Material.

Table S1.- Percentages of fractions derived from chemical speciation and total metal concentrations in marine sediments from the Gulf of Arauco. Standard deviation ( $\pm$ ). F1: exchangeable, F2: acid-soluble, F3: reducible, F4: oxidizable, F5: residual.

Parameters	Fraction	Unit	CGA29 (n=17)				CGA7 (n=17)				CGA16 (n=15)			
			Mean $\pm$ SD	Min	Max	CV%	Mean $\pm$ SD	Min	Max	CV%	Mean $\pm$ SD	Min	Max	CV%
Sand	-	%	7,9 $\pm$ 2,3	4,8	12,5	28	4,9 $\pm$ 1,5	2,7	8	31	1,5 $\pm$ 0,6	0,8	2,6	43
Mud	-	%	92,1 $\pm$ 2,3	87,5	95,2	2	95,1 $\pm$ 1,5	92	97,3	2	98,5 $\pm$ 0,6	97,4	99,2	1
Dx50	-	$\mu$ m	12,3 $\pm$ 2,3	8,3	17,1	19	10 $\pm$ 1,2	8,2	12,9	12	9,9 $\pm$ 1,4	6,5	11,4	14
TOC	-	%	1,5 $\pm$ 0,2	1,2	1,9	14	4,9 $\pm$ 1,3	3,1	7,3	26	2,3 $\pm$ 0,7	0,6	3,2	31
CaCO <sub>3</sub>	-	%	3 $\pm$ 1,6	0,1	5,7	54	5,9 $\pm$ 2,5	2,1	10	42	3,6 $\pm$ 2,3	0,8	7,9	64
Eh	-	mV	-13 $\pm$ 61	-96	91	-482	-8 $\pm$ 43	-72	49	-554	138 $\pm$ 48	-13	178	35
pH	-	-	7,5 $\pm$ 0,1	7,2	7,6	2	7,4 $\pm$ 0,2	7	7,7	3	7,3 $\pm$ 0,1	7	7,6	2
Al	F1	%	0 $\pm$ 0	0	0	12	0 $\pm$ 0	0	0	7	0 $\pm$ 0	0	0	7
	F2	%	0 $\pm$ 0	0	0,1	74	0 $\pm$ 0	0	0	49	0 $\pm$ 0	0	0	37
	F3	%	1,8 $\pm$ 0,4	1,2	2,4	23	1,8 $\pm$ 0,3	1,4	2,3	14	1,8 $\pm$ 0,3	1,3	2,2	14
	F4	%	2 $\pm$ 0,3	1,6	2,6	15	2,9 $\pm$ 0,5	2,1	3,8	16,5	4,6 $\pm$ 0,4	4	5,2	9
	F5	%	96,2 $\pm$ 0,7	95,2	97,2	1	95,3 $\pm$ 0,6	94,3	96,1	0,6	93,6 $\pm$ 0,5	92,6	94,4	1
	Total	%	11,4 $\pm$ 1	9,5	13,3	9	10,4 $\pm$ 0,5	9,6	11,6	5	7,8 $\pm$ 0,6	6,8	9,1	8
Fe	F1	%	0 $\pm$ 0	0	0	8	0 $\pm$ 0	0	0	7	0 $\pm$ 0	0	0	5
	F2	%	0,2 $\pm$ 0,2	0	1	161	0,1 $\pm$ 0	0	0	55	0 $\pm$ 0	0	0	35
	F3	%	5,7 $\pm$ 2	3,6	10,9	36	11,2 $\pm$ 1,6	8,7	14,4	14	3,8 $\pm$ 0,4	2,8	4,5	12
	F4	%	5 $\pm$ 1,6	2,6	8,1	32	21,1 $\pm$ 3,9	12,6	26,9	18,3	26,4 $\pm$ 4	19,9	33,1	15
	F5	%	89,1 $\pm$ 1,4	86,4	91,3	2	67,6 $\pm$ 4,4	63	78,2	6,5	69,8 $\pm$ 3,8	63,4	75,5	6
	Total	%	4,6 $\pm$ 0,5	3,9	5,8	11	4 $\pm$ 0,3	3,6	4,6	7	5,3 $\pm$ 0,2	4,8	5,6	5
Cd	F1	%	39,9 $\pm$ 13,7	16	61,7	34	51,3 $\pm$ 4,4	43	58,7	9	30,5 $\pm$ 15,2	9,1	56,4	50
	F2	%	18,8 $\pm$ 5,5	10,3	36	29	15,9 $\pm$ 6	1	24	38	12,7 $\pm$ 4,6	0,2	19,1	37
	F3	%	24,3 $\pm$ 8,8	15,4	46,5	36	14,5 $\pm$ 4,5	8,1	27,3	31	41,7 $\pm$ 14,7	21,5	62,2	35
	F4	%	5,2 $\pm$ 2,8	2,6	10,9	54	16,5 $\pm$ 3,9	9,1	24,4	24	12,4 $\pm$ 3	7,6	17,7	25
	F5	%	11,8 $\pm$ 7,9	5,3	28,3	66	1,7 $\pm$ 0,3	0,8	2,4	20	2,8 $\pm$ 3	1,1	13,6	109
	Total	$\mu$ g g <sup>-1</sup>	0,5 $\pm$ 0,2	0,2	0,8	39	2,3 $\pm$ 0,5	1,4	3,2	23	14,2 $\pm$ 5,2	7,2	26,1	36
Cu	F1	%	0,7 $\pm$ 0	0,7	0,8	5	0,8 $\pm$ 0,2	0,5	1,1	19	0,6 $\pm$ 0,1	0,4	0,7	15
	F2	%	0,8 $\pm$ 0,1	0,7	0,9	8	0,9 $\pm$ 0,3	1	1	29	0,6 $\pm$ 0,1	0,4	0,7	15
	F3	%	1,5 $\pm$ 1,5	0,7	5,3	99	1,3 $\pm$ 0,5	0,7	2,4	42	0,6 $\pm$ 0,1	0,4	0,7	15
	F4	%	24,5 $\pm$ 3,4	15,6	29,5	14	59,4 $\pm$ 6,3	45,1	66,7	11	48,9 $\pm$ 3,3	44,2	54,8	7
	F5	%	72,5 $\pm$ 2,8	68,1	77,5	4	37,7 $\pm$ 6,5	28,5	51,8	17	49,4 $\pm$ 3,2	44	54	7
	Total	$\mu$ g g <sup>-1</sup>	51,1 $\pm$ 3,4	44,5	58,9	7	57,8 $\pm$ 2,2	54,6	61,3	4	63,4 $\pm$ 11,2	43,3	82,4	18
Pb	F1	%	0,3 $\pm$ 0	0,3	0,4	13	0,3 $\pm$ 0	0,2	0,3	7	0,5 $\pm$ 0,1	0,4	0,6	15
	F2	%	0,5 $\pm$ 0,2	0,3	1	31	2 $\pm$ 1,1	0	4	53	0,5 $\pm$ 0,1	0,4	0,6	15
	F3	%	6,4 $\pm$ 1,7	4,1	11	26	11,9 $\pm$ 2,3	8,2	18,5	20	1,5 $\pm$ 0,6	0,6	2,3	40
	F4	%	14,1 $\pm$ 1,8	10,7	18,9	13	5,1 $\pm$ 4,6	0,3	15,4	91	3,6 $\pm$ 3,2	0,4	9,6	89
	F5	%	78,6 $\pm$ 2,9	70,8	83,6	4	80,8 $\pm$ 4,7	73,1	87	6	94 $\pm$ 3,2	88,9	97,6	3
	Total	$\mu$ g g <sup>-1</sup>	16,5 $\pm$ 1,3	14,2	19,9	8	19,6 $\pm$ 1,4	16,1	21,2	7	12,4 $\pm$ 1,6	9,9	14,7	13
Ni	F1	%	0,4 $\pm$ 0	0,4	0,5	6	0,4 $\pm$ 0	0,3	0,4	8	0,3 $\pm$ 0	0,3	0,4	6
	F2	%	1,7 $\pm$ 0,8	0,4	2,7	44	2,6 $\pm$ 1	0	4	38	1,5 $\pm$ 0,5	0,3	2,2	34
	F3	%	10,3 $\pm$ 1,6	8,2	13,3	16	12,5 $\pm$ 1,4	10,1	15,3	12	14,2 $\pm$ 2,2	10,6	17,2	16
	F4	%	19,8 $\pm$ 3,2	14,7	27,3	16	29,9 $\pm$ 6,7	18,3	45,7	23	39 $\pm$ 2,9	32,3	42,8	8
	F5	%	67,7 $\pm$ 3,8	58,7	73,6	6	54,6 $\pm$ 6,8	42,3	64,6	13	45 $\pm$ 3,3	40	48,9	7
	Total	$\mu$ g g <sup>-1</sup>	23,9 $\pm$ 1,4	22,5	29,0	6	27,3 $\pm$ 0,8	25,8	28,2	3	33,4 $\pm$ 4,8	24,3	41,3	14
Zn	F1	%	1 $\pm$ 0,1	0,8	1,3	12	1,2 $\pm$ 0,1	1	1,4	9	1,1 $\pm$ 0,1	1	1,3	7
	F2	%	1 $\pm$ 0,1	0,8	1,3	12	3,3 $\pm$ 1,2	1	6	36	1,4 $\pm$ 0,3	1	1,9	19
	F3	%	6,1 $\pm$ 1,1	4,8	8,4	18	14,9 $\pm$ 2,8	11	20,9	19	15 $\pm$ 1,5	11,9	17,7	10
	F4	%	9,6 $\pm$ 2,4	6,8	16	25	22,2 $\pm$ 4,8	15,8	30,1	22	20,8 $\pm$ 1,1	19	23,5	5
	F5	%	82,3 $\pm$ 3,4	74,5	86,6	4	58,4 $\pm$ 4	52,2	67,8	7	61,6 $\pm$ 2,4	57,1	65,4	4
	Total	$\mu$ g g <sup>-1</sup>	104,4 $\pm$ 3,5	94,6	108,5	3	100,3 $\pm$ 6	91,2	110,7	6	83,7 $\pm$ 11,1	62	97,2	13

**Table S2.- Normality and trend tests for total metal concentrations in sediment cores. Nobs: number of observations; Normtest-W: Shapiro-Wilk normality test statistic; p-value: associated probability; Tau: Mann-Kendall trend test ( $p < 0.05$ ). Parameters showing a significant trend are highlighted in gray (decreasing (-); increasing (+)).**

Testigo	Parámetro	Unidades	Nobs	Shapiro-Wilk		Mann-Kendall			
				Normtest-W	valor-p	Tau	valor-p		
CGA29	Al	%	17	0,9781	0,0000	-	0,16	0,387	
	Fe	%	17	0,8773	0,0000	0,07	0,711		
	Cd	$\mu\text{g g}^{-1}$	17	0,9328	0,0000	0,05	0,805		
	Cu	$\mu\text{g g}^{-1}$	17	0,8824	0,0000	-	0,26	0,149	
	Pb	$\mu\text{g g}^{-1}$	17	0,9228	0,0000	0,43	0,019		+
	Ni	$\mu\text{g g}^{-1}$	17	0,6184	0,0000	0,10	0,592		
	Zn	$\mu\text{g g}^{-1}$		0,8789	0,0000	0,07	0,711		
CGA7	Al	%	17	0,9738	0,0000	-	0,44	0,015	-
	Fe	%	17	0,9768	0,0000	0,19	0,303		
	Cd	$\mu\text{g g}^{-1}$	17	0,9486	0,0000	0,46	0,012		+
	Cu	$\mu\text{g g}^{-1}$	17	0,9481	0,0000	0,43	0,019		+
	Pb	$\mu\text{g g}^{-1}$	17	0,8878	0,0000	0,51	0,004		+
	Ni	$\mu\text{g g}^{-1}$	17	0,9424	0,0000	-	0,47	0,009	-
	Zn	$\mu\text{g g}^{-1}$		0,9565	0,0000	0,54	0,003		+
CGA16	Al	%	15	0,9650	0,0000	0,05	0,843		
	Fe	%	15	0,9494	0,0000	-	0,30	0,138	
	Cd	$\mu\text{g g}^{-1}$	15	0,9281	0,0000	-	0,24	0,235	
	Cu	$\mu\text{g g}^{-1}$	15	0,9712	0,0000	0,37	0,060		
	Pb	$\mu\text{g g}^{-1}$	15	0,9627	0,0000	-	0,49	0,013	-
	Ni	$\mu\text{g g}^{-1}$	15	0,9426	0,0000	-	0,16	0,428	
	Zn	$\mu\text{g g}^{-1}$	15	0,9326	0,0000	-	0,28	0,166	

**Table S3.- Determination of significant differences between cores using the Kruskal-Wallis test ( $p < 0.05$ ) and post hoc Dunn-Sidak test.**

Metal	Nobs	Kruskal-Wallis	df	p-value	post hoc
Al	49	34,5	2	3,19E-08	CGA29 vs CGA16; CGA7 vs CGA16
Fe	49	32,3	2	9,49E-08	CGA29 vs CGA7; CGA29 vs CGA16; CGA7 vs CGA16
Cd	49	42,6	2	5,52E-10	CGA29 vs CGA7; CGA29 vs CGA16; CGA7 vs CGA16
Cu	49	21,4	2	2,24E-05	CGA29 vs CGA7; CGA29 vs CGA16
Pb	49	38,7	2	3,86E-09	CGA29 vs CGA7; CGA29 vs CGA16; CGA7 vs CGA16
Ni	49	32,8	2	7,72E-08	CGA29 vs CGA7; CGA29 vs CGA16
Zn	49	28,5	2	6,53E-07	CGA29 vs CGA16; CGA7 vs CGA16

**Table S4.- Descriptive statistics of grouped metal fractions in sediment cores CGA29, CGA7, and CGA16 showed a significant trend. Nobs: number of observations; Min: minimum value; Max: maximum value; SD: standard deviation; CV: coefficient of variation; Tau: Mann-Kendall trend test ( $p < 0.05$ ). B: potentially bioavailable; M: mobile; A: environmentally available; and F5: residual fraction.**

Corer	Metal	Fracción	Min	Max	Media	SD	CV	Tau	p_value
CGA29	Fe	F3+F4	8,6	13,6	10,7	1,3	12	0,40	0,029
	Fe	F1+F2	8,7	13,6	10,9	1,4	13	0,38	0,036
	Fe	F5	86,4	91,3	89,1	1,4	2	-0,38	0,036
	Cu	F3+F4	20,9	30,3	26,0	2,7	11	0,38	0,036
	Cu	F1+F2	22,5	31,9	27,5	2,8	10	0,37	0,044
	Cu	F5	68,1	77,5	72,5	2,8	4	-0,37	0,044
	Pb	F3+F4	15,7	27,9	20,5	2,8	13	-0,40	0,029
CGA7	Fe	F3+F4	21,8	36,9	32,4	4,4	14	0,40	0,029
	Fe	F1+F2	21,8	37,0	32,4	4,4	14	0,41	0,023
	Fe	F5	63,0	78,2	67,6	4,4	7	-0,41	0,023
	Zn	F1+F2	2,5	6,6	4,5	1,2	26	-0,40	0,029
CGA16	Cd	F1+F2	14,2	69,2	43,2	17,5	41	-0,41	0,038
	Cd	F3+F4	29,1	77,7	54,1	16,4	30	0,39	0,048
	Pb	F1+F2	0,8	1,3	0,9	0,1	15	-0,47	0,018
	Ni	F1+F2	0,7	2,5	1,8	0,5	27	-0,41	0,038