



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR
DEPARTAMENTO DE GEOGRAFÍA Y
TURISMO

TESIS DE LICENCIATURA EN
OCEANOGRAFÍA

**Metales en sedimentos de fondo marino en el área
El Rincón: concentración y distribución**

Baggio, Romina Belén

Directora: Botté, Sandra Elizabeth

BAHIA BLANCA, 2019

Agradecimientos

Quiero expresar mi agradecimiento a mi directora, la Dra. Botté Sandra, por iniciarme en el campo de la investigación y brindarme su apoyo para obtener hoy el título de grado. Durante la elaboración de mi tesis aportó su conocimiento, ideas, información. Gracias por su continua motivación a estar siempre en constante superación y por la confianza ofrecida desde que llegué a la institución.

A todo el personal del Laboratorio de Química Marina; Valeria, Analia, Pitu, Noelia, Fabián, por su buena disposición, por guiarme y dedicarme parte de su tiempo personal durante el análisis de las muestras.

A todo el personal de Geología por el material facilitado y las sugerencias recibidas durante el análisis granulométrico.

A la Dirección del Instituto Argentino de Oceanografía, por permitirme utilizar sus instalaciones.

A todos los docentes de la carrera, agradecer su apoyo y consejos y por formarme en esta profesión que tanto me gusta.

A mis amigos, por estar siempre presentes a lo largo de la carrera, por sus palabras de aliento, su apoyo y paciencia.

Y especialmente, a mi amada familia, por sentirse orgullosos de mis logros y escuchar tanto quejas como alegrías durante todos estos años, y porque gracias al sacrificio de muchos años hoy puedo alcanzar mi meta.

A todos ustedes, mi mayor reconocimiento y gratitud.

Resumen

Los metales se encuentran entre los contaminantes ambientales más importantes debido a su toxicidad, permanencia y tendencia a acumularse en los organismos acuáticos, por lo que su estudio es necesario al momento de evaluar la calidad ambiental de un determinado ecosistema. Los metales ingresan al medio marino a través de diferentes vías y su destino final son los sedimentos de fondo que actúan como sumideros, pero que bajo ciertas circunstancias pueden funcionar como potenciales fuentes de metales al medio acuático. El área de estudio comprende el sector sur de la Provincia de Buenos Aires denominada El Rincón y es de particular importancia dada su alta biodiversidad y relevancia ecológica y socioeconómica, con la presencia de áreas frontales altamente productivas. Esta zona representa un hábitat importante para la alimentación y reproducción de peces de interés comercial, calamares y aves. En el presente trabajo se analizaron la concentración y distribución de metales pesados (Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb, Zn) en sedimentos del fondo marino del área El Rincón, durante tres campañas oceanográficas realizadas en los meses de primavera (2015-2016-2017); y en sedimentos del área plataforma externa (transecta hasta zona de talud) durante el 2017. El trabajo también incluyó el análisis granulométrico de los sedimentos para cada sitio de muestreo y obtención de valores de pH en el agua durante la campaña 2015.

Los sedimentos se caracterizaron por un alto porcentaje de arena (mayor 50 %), especialmente arena fina, en la mayoría de los muestreos realizados. La composición limo-arcilla resultó ser muy baja e incluso en muchos casos no superó el 5 %. Los resultados de pH indicaron una distribución homogénea.

Los estudios realizados determinaron la existencia de variaciones temporales y espaciales en la concentración de metales. Las diferencias halladas estarían asociadas a la dinámica del lugar (corrientes oceanográficas), influencia del estuario de Bahía Blanca, al aporte de los ríos Colorado y Negro, y el alto tráfico de embarcaciones. Casi todos los metales mostraron una mayor concentración sobre las áreas costeras, con máximos en proximidad a la boca del estuario, seguido por los sitios ubicados en la costa norte. Sobre la región sur resultaron importantes las concentraciones de Mn, Pb y Cr. La plataforma media y externa presentó las concentraciones más elevadas para los metales Cd y Cr durante el 2017. La presente tesina presenta los primeros resultados de

metales en sedimento y constituyen una importante información de base para el área de estudio seleccionada.

Palabras claves: El Rincón, sedimentos, metales

Abstract

Metals are among the most important environmental pollutants due to their toxicity, pertinence and tendency to accumulate in aquatic organisms, so their study is necessary when evaluating the environmental quality of a given ecosystem. Metals enter the marine environment from different sources and their final destination are the bottom sediments that act as sinks, but which under certain circumstances can function as potential sources of metals to the aquatic environment. The study area includes the southern sector of the Province of Buenos Aires called El Rincón and is of particular importance given its high biodiversity and ecological and socioeconomic relevance, with the presence of highly productive frontal areas. This zone represents an important habitat for the feeding and reproduction of fish of commercial interest, squid and birds. In the present work, the concentration and distribution of metals (Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb, Zn) in the marine bottom sediments were analyzed during three oceanographic campaigns carried out in the Spring months (2015-2016-2017); and in sediments from the external platform area (up to the slope area) during 2017. The work also included the granulometric analysis of the sediments for each sampling site and obtaining pH values in the water during the 2015 campaign.

The sediments were characterized by a high percentage of sand (greater 50 %), especially fine sand, in most of the samplings carried out. The silt-clay composition turned out to be very low and even in many cases it did not exceed 5 %. The pH results indicated a homogeneous distribution.

The studies showed the existence of temporal and spatial variations in the metal concentrations. The differences found would be associated to the dynamics of the place (oceanographic currents), influence of the Bahía Blanca Estuary, the contribution of the Colorado and Negro rivers, and the high traffic of vessels. Almost all the metals showed a greater concentration on the coastal areas, with maxima in proximity to the mouth of the estuary, followed by the sites located on the north coast. The concentrations of Mn, Pb and Cr were important in the southern region. The medium and external platform presented the highest concentrations for Cd and Cr metals during 2017. This thesis presents the first results of metals in sediments and it is important basic information for the selected study area.

Key words: El Rincon, sediments, heavy metal.

Índice

I. Introducción.....	1
I.1. Definición del problema.....	1
I.1.1 Impacto antrópico.....	1
I.1.2 Dinámica sedimentaria pendiente costa-plataforma.....	2
I.2. Antecedentes.....	4
I.3. Hipótesis de trabajo.....	5
I.4. Objetivos.....	6
II. Área de estudio.....	6
III. Materiales y métodos.....	10
III.1 Obtención de muestras.....	10
III.2 Procesamiento de las muestras.....	12
III.3 Metodología analítica específica.....	13
III.3.1 Determinación de Hg total.....	13
III.3.2 Determinación de los otros metales.....	13
III.3.3 Granulometría.....	14
III.4 Pautas de control generales en la determinación de metales.....	14
III.5 Equipamiento.....	14
III.6 Limite de detección.....	16
III.7 Análisis de datos.....	16
IV. Resultados.....	18
IV.1 Granulometría de los sedimentos.....	18
IV.2 Distribución y concentración de metales en el sedimento de fondo marino.....	21
IV.2.1 Cadmio.....	23
IV.2.2 Cromo.....	24
IV.2.3 Cobre.....	27
IV.2.4 Hierro.....	30
IV.2.5 Mercurio.....	33
IV.2.6 Manganeseo.....	35
IV.2.7 Níquel.....	38
IV.2.8 Plomo.....	41
IV.2.9 Zinc.....	43

IV.3 Relación entre variables.....	46
IV.3.1 Campaña 2015:pH.....	46
IV.3.2 Coeficiente de Correlación Spearman.....	47
IV.3.3 Análisis de Componentes Principales (ACP).....	48
IV.3.4 Normalización de los contenidos de metales en los sedimentos marinos y los factores de enriquecimiento.....	49
IV.3.5 Índice de Geo acumulación (Igeo).....	51
V. Discusión	53
V.1 Granulometría de los sedimentos.....	53
V.2 Distribución y concentración de metales pesados en sedimentos del fondo marino.....	56
V.2.1 Costa Norte.....	58
V.2.2 Costa Sur.....	60
V.2.3 Plataforma Interna.....	61
V.2.4 Plataforma Media-Externa.....	63
V.3 Relación entre variables.....	64
VI. Conclusión.....	66
VII. Referencias.....	68

1. Introducción

1.1 Definición del problema.

Impacto Antrópico

Los sistemas marinos costeros constituyen ambientes fuertemente influenciados por el desarrollo socioeconómico, el crecimiento demográfico y los asentamientos industriales (La Colla et al., 2015). Esto determina la influencia directa de las diferentes actividades humanas (centros urbanos, puertos, industrias) sobre la zona litoral marina inmediatamente adyacente y, por lo tanto, estas pueden registrar de manera más precisa los impactos de dichas actividades (Wang et al., 2015). A ello se suma la descarga de distintos tipos de efluentes con diferente grado de tratamiento, así como también los tributarios de agua dulce que drenan extensas áreas agrícolas-ganaderas. Por otra parte, la zona marina abierta y, en particular, la plataforma están mucho más influenciadas por la explotación pesquera y como ruta de un número cada vez mayor de embarcaciones de gran calado, lo cual ha implicado un aumento de la basura descargada a las aguas marinas. Es así que, con el incremento del tráfico marítimo y de la velocidad de descarga de los contaminantes al medio marino, se podría producir alteraciones en las condiciones naturales de los diferentes ecosistemas que pueden estar causando una disminución sensible en los recursos pesqueros, afectando las principales fuentes de producción (Martínez, 2002).

Todos los cambios que se vienen produciendo en el ambiente marino como consecuencia de las actividades del hombre han llevado a que se produzcan alteraciones en los ciclos biogeoquímicos naturales de los elementos tanto mayoritarios como minoritarios (Salomons y Förstner, 1984). Estos ciclos son controlados por la interacción de procesos químicos, físicos, biológicos y geológicos de los océanos con los de la corteza terrestre y la atmósfera. Entre estos elementos los metales son de particular importancia y constituyen uno de los tópicos más estudiados no solo en las zonas costeras sino también en las zonas neríticas adyacentes. Los metales se caracterizan por su persistencia en el ambiente y su no biodegradabilidad (Botté et al., 2013). Son componentes naturales del agua de mar, se los encuentra a niveles traza y son requeridos por la biota en cantidades muy pequeñas. Sus concentraciones, en notorio aumento durante las últimas décadas, son motivo de preocupación debido a la alta toxicidad y efectos sobre la biota, en particular aquellos que son bioacumulados y

biomagnificados en la cadena trófica, como por ejemplo Hg, Cd, Pb (Wang y Rainbow, 2008; Cai et al., 2011; Hu et al., 2013; Wang et al., 2015).

Los metales en su recorrido desde los continentes hacia los sistemas marinos costeros y, en última instancia, hacia los océanos están sujetos a un gran número de procesos fisicoquímicos (variaciones en el pH, potencial redox, aumento de la salinidad, adsorción/desorción), que pueden afectar a la vez su distribución entre las fases disueltas y particulada (Ip et al., 2007; Marcovechio et al., 2013; La Colla et al., 2015.). Modificaciones en el pH del agua de mar (acidificación) como consecuencia del incremento en las concentraciones de CO₂ en la atmósfera, alteran la sorción de los metales e intensifican la transferencia de los mismos desde las matrices sólidas a la fase líquida (Wang et al., 2015; de Orte et al., 2018).

Dinámica sedimentaria de la pendiente costa-plataforma.

Los cambios y modificaciones en el ambiente marino como consecuencia del impacto antrópico a partir de diferentes actividades también afectan las características geoquímicas del sedimento del fondo marino. Los sedimentos actúan como reservorio final de los metales que ingresan al sistema acuático a partir de variadas vías (escorrentía superficial, ríos, arroyos, depositación atmosférica, etc.) (Botté et al., 2010, 2013). Sus patrones sedimentarios registran la variabilidad en espacio y tiempo de los procesos biogeoquímicos actuales y pasados; y desempeñan un papel significativo en el transporte y almacenamiento de metales potencialmente nocivos (Zhang et al., 2014). Dependiendo de las variaciones físicas y químicas del ambiente de depositación, los sedimentos también pueden actuar como fuente de una serie de sustancias que modifican las propiedades naturales de la columna de agua y la trama trófica marina (Valdés y Sifeddine, 2009).

El carácter de los sedimentos marinos no se determina solo por la fuente de la que derivan, sino que hay factores (físicos, químicos y biológicos) que controlan la naturaleza de estos depósitos. En la costa, los factores físicos se relacionan con la pendiente, la forma y tamaño de la playa (franja intermareal), la velocidad y dirección de las corrientes y la energía de las olas que la alcanzan. En estos ambientes, la distribución de las partículas de sedimento es producto del transporte diferencial, el cual depende del tamaño de grano, de la acción de las olas, de las corrientes litorales y de fondo (Ip et al., 2007). El tamaño de partícula del sedimento es uno de los principales

factores de control para la distribución de metales en las áreas costeras. El área superficial de adsorción de las partículas aumenta a medida que disminuye el tamaño de grano. Según estudios de diversos autores, en la fracción limo (2-63 μm)-arcilla (< 2 μm) se concentra prácticamente la totalidad de la materia orgánica y de los metales (Salomons y Förstner, 1984).

Los procesos de erosión y depositación, y los mecanismos de transporte que se dan en una región costera (Salazar et al., 2004) influyen de igual manera en el ecosistema marino adyacente a la costa ya que son ambientes dinámicos con una gran variedad de sedimentos según sus distintos hábitats biológicos. Los agentes transportadores determinan en gran parte el sitio donde se depositan los sedimentos, siendo los ríos, acción de las olas y las corrientes marinas las que mueven grandes cantidades de sedimentos. La presencia de metales pesados en los sedimentos marinos en las costas, son especialmente relevantes para interpretar la contaminación que se presenta por la actividad que se realiza en el mar cercano a las costas y por los desechos en los ríos que desembocan en el mar (Salazar et al., 2004). Los sedimentos finos y gruesos se encuentran mezclados en proporciones variables en los depósitos sedimentarios dependiendo de la hidrodinámica del ambiente (Ip et al., 2007). En general existe una velocidad crítica de la corriente por sobre la cual la partícula es transportada, siendo depositada cuando esta velocidad disminuye y, también, por debajo de un valor crítico de depositación. Es importante destacar que la suspensión es la forma más significativa de transporte de las partículas, aunque también se deslizan en la pendiente oceánica. Las corrientes profundas del océano y cualquier otro factor que influencia el movimiento del agua, afectan el movimiento de los sedimentos (Salomons y Forstner, 1984; Perillo, 2003). En áreas de alta energía cercanas a las costas, como lo son las playas, los sedimentos gruesos (arenas) están compuestos principalmente de granos de silicatos, cuya concentraciones de metales es relativamente baja. Por otro lado, en las áreas de menor energía ubicadas fuera de la costa, así como estuarios y costas protegidas, las partículas finas pueden sedimentar dando lugar a sedimentos con niveles de metales más elevados (Ip et al. 2007).

A la vez, el tamaño de las partículas es fundamental para entender aspectos dinámicos durante el transporte y sedimentación de las mismas. Las plataformas continentales están cubiertas principalmente por sedimentos del tamaño de las arenas (> 50 %), con diámetro medio entre 100 y 300 μm ; debido a ello Wilson et al. (2008)

proponen que, en general, este diámetro de partícula produce una ventilación de los sedimentos y, en consecuencia, una mejor interacción sedimento-agua del fondo marino sedimentario. Tal efecto tiene implicaciones en los procesos biogeoquímicos de los sedimentos superficiales y de la columna sedimentaria. El diámetro promedio de las arenas, de acuerdo a los mismos autores, también favorece su transporte por los flujos de fondo.

Algunas características geoquímicas y fisicoquímicas de los sedimentos marinos pueden ayudar a comprender el sistema de corrientes, el estado de la condición óxido-reductora en el fondo, la densidad de la población de la fauna bentónica, la actividad de los microorganismos y la naturaleza del depósito sedimentario (Martínez-Campos., 2016). Más aún, la relativa estabilidad físico-química de los sedimentos costeros favorece la evaluación de la presencia de metales que persisten en los ecosistemas bajo diferentes formas químicas (García-Céspedes et al., 2004).

1.2 Antecedentes

El principal ingreso de metales al ambiente marino es a través de ríos y arroyos, a partir de diferentes tipos de efluentes que descargan en la zona costera. Por ello, los niveles costeros de los mismos son significativamente más elevados en razón de la proximidad a las fuentes terrestres de contaminación (Roberts, 2012; Xu et al., 2015). Una vez en el medio acuático, los metales pueden permanecer como iones libres, iones acomplejados, flocular y precipitar desde la columna de agua o bien ser adsorbidos a partículas en suspensión (La Colla et al., 2015). Cuando los metales alcanzan la región de las mareas y/o del agua salobre quedan sujetos a cambios pronunciados por las condiciones hidrográficas y químicas del sistema.

La geoquímica de los metales en los ecosistemas acuáticos es dominada por las reacciones químicas de solución, complejación, oxidación y reducción, y por los procesos de precipitación y remobilización (Botté et al., 2010). Sin embargo, cambios en las condiciones ambientales (corrientes de marea, olas, vientos), actividades de los organismos bentónicos o bioturbación, los procesos de mineralización en la interfase sedimento-agua y las actividades humanas (transporte marítimo) que afectan la geoquímica de metales pueden causar a su vez, la resuspensión del sedimento estratificado (óxido-reductor), la mezcla con el agua de columna oxigenada (Marcovecchio et al., 2013) y, por lo tanto, la movilización de los metales acumulados

(Salomons y Förstner, 1984), con la consecuente redistribución de dichos metales en el ecosistema, la alteración en la fase disuelta y la posterior incorporación biológica (Atkinson et al., 2007).

El mercurio y el cadmio son considerados los metales con mayor riesgo de contaminación ambiental. Algunos, como el hierro y el manganeso, son necesarios para la vida en bajas cantidades; pero en general, cuando aumentan sus concentraciones en los ecosistemas, muchos organismos experimentan un estrés que les resta posibilidades de sobrevivir; otros, por el contrario, han desarrollado mecanismos de detoxificación fisiológica. La cuantificación de metales en sedimentos permite establecer los niveles característicos en ese ambiente. De esto modo, se pretende revelar situaciones anómalas de concentraciones que podrían afectar a los organismos de ese ecosistema o convertirse en una amenaza para la salud humana si se liberan a la columna de agua (García-Céspedes et al., 2004).

1.3 Hipótesis de trabajo

En base a los antecedentes surge la siguiente hipótesis de trabajo: los estudios espaciales y temporales de las concentraciones y distribuciones de metales en los sedimentos en el área El Rincón se relacionan con la dinámica del lugar lo que permitirá evaluar la condición de los ambientes marinos en la zona El Rincón. Los mismos son útiles para reconocer eventuales perturbaciones derivadas de la acumulación de sustancias antropogénicas y naturales que puedan constituir riesgos para la calidad del ecosistema.

1.4 Objetivos

Objetivo General

El objetivo principal del presente plan de trabajo es el estudio cuali-cuantitativo de señales químicas (metales, pH) en la plataforma continental (zona nerítica) y en particular en el área El Rincón, sur de la Provincia de Buenos Aires a partir de muestras obtenidas durante tres campañas oceanográficas.

Objetivos Específicos

- Evaluar en el sedimento del fondo marino la concentración de metales (Cd, Cu, Cr, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb, Zn), su distribución entre los diferentes puntos de muestreo y su variación interanual. .
- Estudiar las posibles correlaciones entre los metales evaluados en los sedimentos y diferentes sectores dentro del área de estudio.
- Determinar el factor de enriquecimiento a partir de niveles de base.
- Determinar la constitución granulométrica de los sedimentos de fondo como condicionante en la distribución de metales.
- Evaluar el pH en la columna de agua como condicionante en la distribución de metales.
- Analizar, a partir de la bibliografía existente los posibles procesos dinámicos que influyen en el transporte y distribución de sedimentos, y, por lo tanto, en la distribución de metales.

De esta forma, se pretende aportar valores de concentración de elementos traza en sedimentos marinos que sirvan de referencias y además poder determinar zonas que son más susceptibles a ser contaminadas.

2. Área de estudio

El margen continental argentina representa un ejemplo único de un margen continental totalmente abierto y significativamente afectado por dos importantes corrientes oceánicas como son las de Malvinas y Brasil, y sistemas frontales y vientos continentales (Perillo y Kostadinoff, 2005). Se considera que es una de las más grandes, planas y poco profunda del mundo. Su gran extensión y compleja interacción de masas de agua y forzantes climáticos permiten la formación de varios sistemas frontales. Los regímenes oceanográficos de la plataforma continental se derivan de aguas advectivas de origen subantártico (Guerrero y Piola, 1997; Piola y Rivas, 1997). Las masas de aguas que se observan sobre la plataforma argentina deben analizarse en función de las características de las aguas que ingresan desde áreas adyacentes, de las modificaciones debidas a los insumos costeros locales, el ciclo anual térmico, los vientos dominantes, fuentes locales de escorrentía continental y la acción de las mareas (Lucas et al., 2005).

La corriente de Malvinas (MC) es una rama rápida, barotrópica, y estrecha de la corriente circumpolar antártica que fluye hacia el norte transportando aguas ricas en nutrientes a lo largo del talud continental de Argentina hasta aproximadamente 38 °S (Matano et al., 1993). La corriente de Brasil (BC) es una corriente fronteriza occidental altamente baroclínica, es más salina y pobre en nutrientes, y se dirige hacia el sur (Piola et al., 2000; Palma et al., 2008; Matano et al., 2010). La colisión de estas dos corrientes, conocida como la Confluencia Brasil / Malvinas, ocurre cerca de los 39 °S, y constituyen una de las regiones más energéticas a nivel global (Piola y Matano, 2001). La importancia de esta confluencia es que la misma no solo controla parte de los procesos climáticos a los que se ve sometida la provincia de Buenos Aires, sino que es clave en los procesos biológicos y la formación de sedimentos biogénicos del fondo atlántico.

El área cubierta por el presente trabajo comprende el sector sur de la plataforma bonaerense denominada “El Rincón”, que se extiende entre las latitudes 38° 30'S y 41 °S en el Océano Atlántico sudoccidental (Figura 1), así como la zona de plataforma externa hasta la isobata 1000 m. La misma se caracteriza por una elevada complejidad oceanográfica (Guerrero y Piola, 1997); y se encuentra definida por una alta producción biológica vinculada a la presencia de áreas frontales (Acha et al., 2004). El Rincón es de particular relevancia ecológica porque representa un hábitat importante para la alimentación y reproducción de peces, calamares y aves, y es un área de invernada para especies migratorias, así como también para el mantenimiento de colonias de leones marinos de América del Sur (Garibotti et al., 2011).

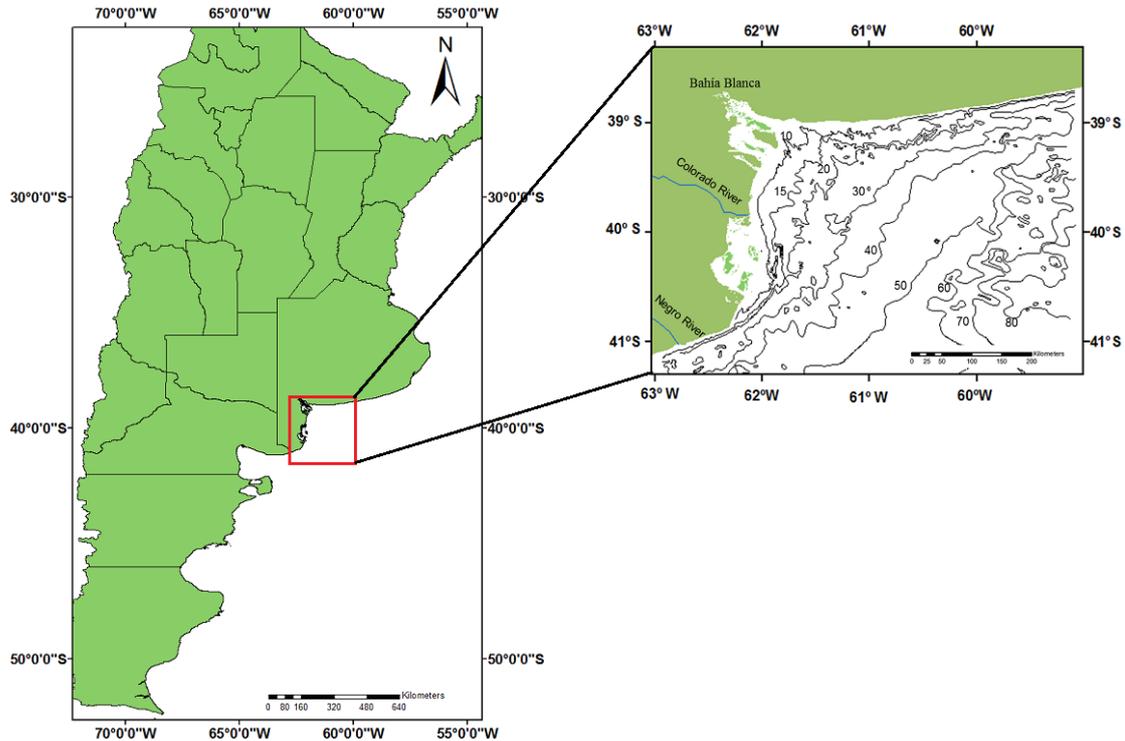


Figura 1: Área de estudio, zona El Rincón.

Geomorfológicamente, la plataforma es de muy bajo relieve con una pendiente general menor a $0,01^\circ$. No existen estructuras que superen los 20 m en relieve relativo (Perillo y Kostadinoff, 2005). Asimismo, la plataforma interior es la más activa dinámicamente, tanto por los procesos que allí ocurren como por la influencia continental que sufre.

Tres de las cuatro masas de agua descritas por Guerrero y Piola (1997) para la plataforma continental argentina se pueden hallar en esta zona: aguas diluidas por la descarga continental, aguas de alta salinidad del golfo San Matías y aguas típicas de plataforma. Al sur de los 38°S , Palma et al. (2008) describen un flujo general con dirección norte en plataforma media y externa, controlado por vientos locales y el gradiente de presión asociado a la Corriente de Malvinas.

Es así que se decidió agrupar los sitios de muestreo en cuatro sectores. El sector Costa Norte (CN) en base a la influencia del estuario de Bahía Blanca, en cuya zona media-interna se encuentra varias ciudades, industrias y puertos. El estuario ha sido ampliamente estudiado a lo largo de varias décadas en relación al aporte de metales al sistema, como así también la distribución de los mismos y los efectos que ellos

producen sobre la biota (La Colla et al., 2015). Hacia el norte la zona recibe la influencia de dos asentamientos urbanos turísticos correspondientes a Pehuen C6 y Monte Hermoso, esta 6ltima con un gran incremento en la poblaci6n durante la 6poca estival. Algunos estudios en estas zonas indican que tambi6n existir6a un aporte de metales desde ellas (Labudia et al., 2009, 2013). Este sector comprende sitios de muestreo entre la l6nea de costa y la isobata de 15 m. El otro sector analizado en el presente estudio se defini6 como Costa Sur, cuyos sitios de muestreo se encuentran ubicados entre ambos r6os, Colorado y Negro. Toda la zona costera est6 influenciada por los suministros de agua dulce continental, principalmente a trav6s del r6o Negro, que proporciona el 90 % del agua dulce que ingresa al sistema (Lucas et al., 2005), con una descarga m6xima en la primavera ($1210 \text{ m}^3/\text{s}$) y en invierno ($1130 \text{ m}^3/\text{s}$) (Guerrero, 1998; Lucas et al., 2005.). El r6o Colorado es la segunda fuente de agua dulce, con una descarga m6xima a fines de la primavera ($215 \text{ m}^3/\text{s}$) (Piccolo, 1998; Guerrero, 1998). Cuadrado et al. (2002), describi6 la propagaci6n hacia el norte de la pluma del r6o Colorado, desde la desembocadura del r6o hasta la desembocadura del estuario de Bah6a Blanca. Ambos r6os que caracterizan la regi6n presentan una extensa cuenca hidrogr6fica, lo cual favorece de alguna manera la llegada al mar de al menos una parte de lo que se produce en el continente.

Por otro lado, se defini6 el sector Plataforma Interna (PI), entre isobatas 15 m y 50m, en cuya zona se desarrolla un giro anticicl6nico en el invierno y decae hacia el verano. Este giro genera un ambiente de retenci6n que permite la intrusi6n de las aguas salinas ($S > 33,7$) del golfo San Mat6as. Hacia el verano, el colapso del giro y el fortalecimiento del flujo en plataforma media facilita la advecci6n de aguas subant6rticas ($33,5 < \text{Salinidad} < 33,7$) provenientes de la regi6n sur de plataforma. Luego, el sector Plataforma Media-Externa (PM-E), abarco sitios de muestreos realizados 6nicamente durante la campaa 2017 entre la isobata 50 m incluyendo el talud continental hasta la isobata 1000 m para determinar la influencia de las corrientes marinas, el tr6fico de embarcaciones y operaciones pesqueras en el aporte de metales al sistema.

Tabla 1: Sectores en que fue agrupados los sitios de muestreo para cada una de las campañas con sus respectivos números de datos.

AÑO	SECTOR	n
2015	CN	4
	CS	4
	PI	3
2016	CN	4
	CS	4
	PI	6
2017	CN	5
	CS	4
	PI	9
	PM-E	11

Desde hace varios años y, en particular desde los nuevos enfoques en investigaciones a nivel nacional, el mar Argentino ha recibido mucha más atención. Sin embargo, para el área de estudio propuesta se cuenta con muy pocos datos sobre la influencia antrópica en la concentración y distribución de metales en el fondo marino correspondiente. La mayor información respecto del comportamiento de metales corresponde a las zonas costeras. Es así, que la presente tesis se desarrolla con datos pioneros de metales sobre sedimentos en la plataforma continental argentina.

3. Materiales y Métodos

3.1 Obtención de muestras

Se realizaron campañas anuales (2015-2016-2017) en los meses de primavera en la zona de El Rincón y adyacencia hasta talud (sólo campaña 2017) a bordo del motovelero Dr. B. Houssay. Se obtuvieron muestras de sedimento de fondo mediante rastra o draga Van Veen, en diversos puntos en el área de estudio.

Campañas realizadas (Figura 2)

- A) Del 22 al 25 de Septiembre 2015 (11 estaciones).
- B) Del 23 al 25 de Septiembre 2016 (15 estaciones).
- C) Del 30 de Septiembre al 3 de Octubre 2017 (29 estaciones).

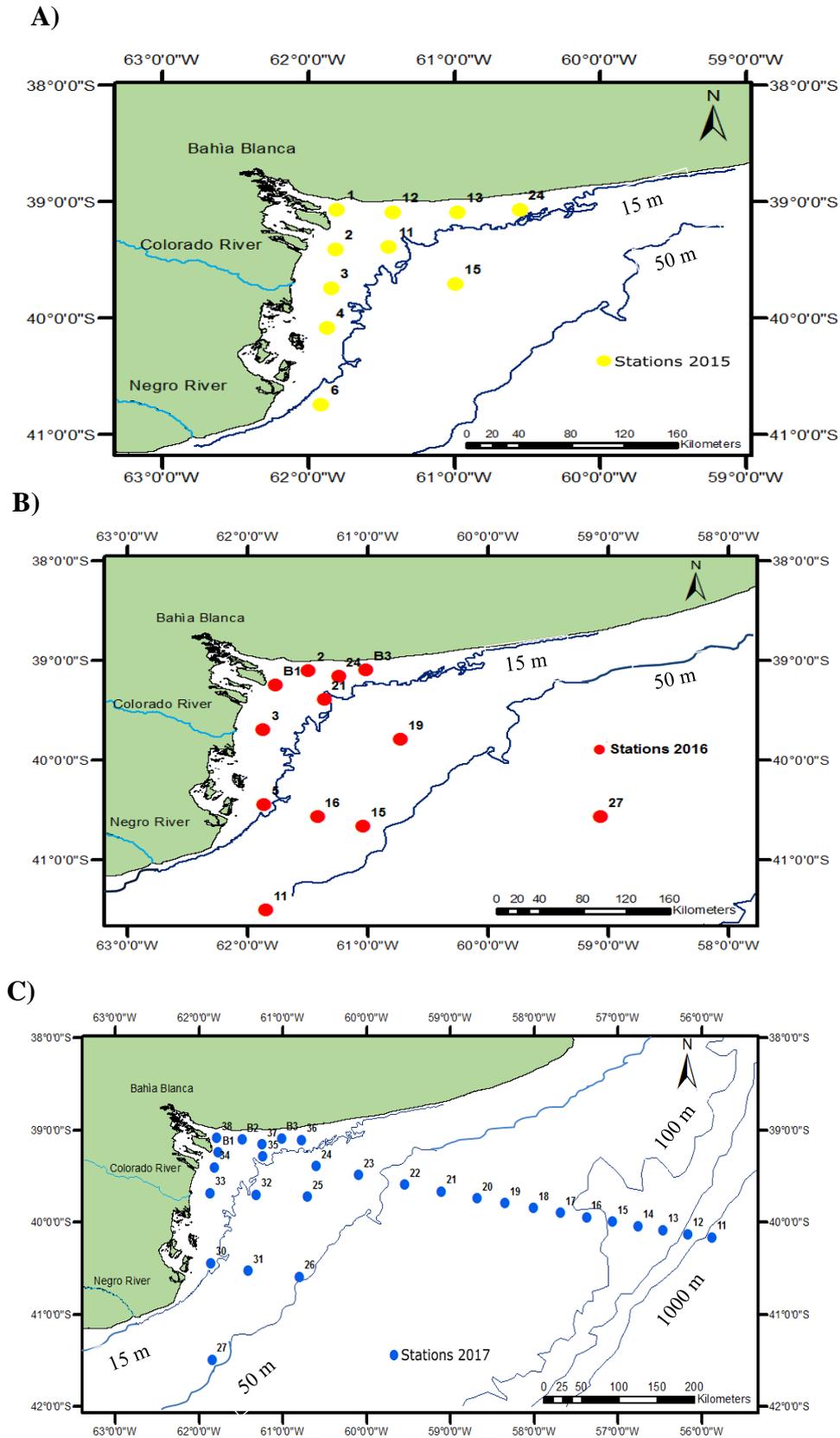


Figura 2: Sitios de muestreo en cada campaña en la zona El Rincón y adyacencia hasta talud. A) Septiembre 2015, B) Septiembre 2016 y C) Septiembre-Octubre 2017.

Así mismo, como fue mencionado en área de estudio los sitios de muestreo fueron agrupados en sectores (Figura 3) tomando como punto de partida la boca del estuario de Bahía Blanca en: costa norte (CN), costa sur (CS), plataforma interna (PI) y plataforma media-externa hasta isobata 1000 m (PM-E).

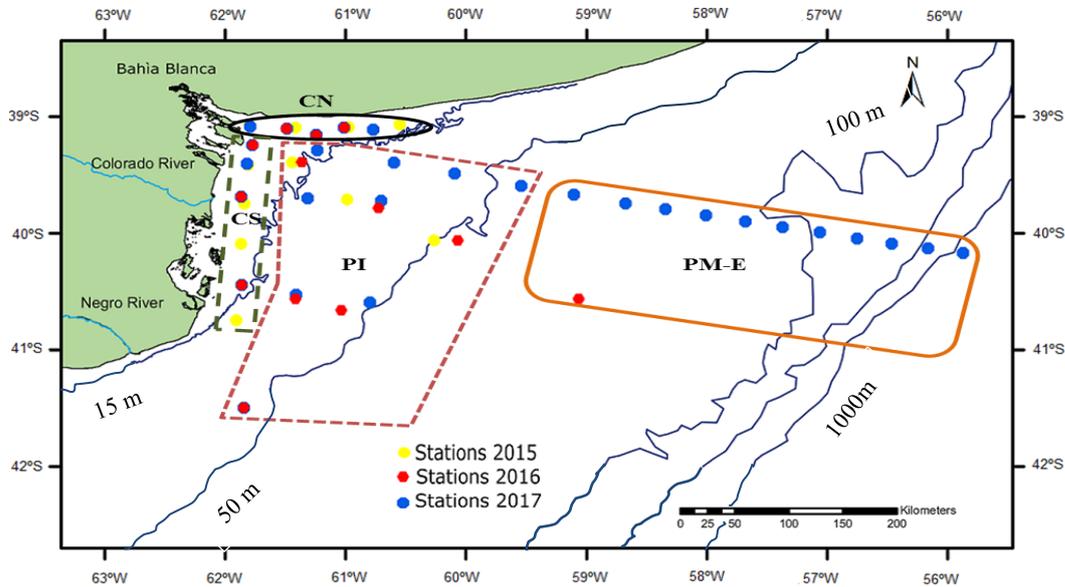


Figura 3: Sitios de muestreo agrupados en Sectores: CN (Costa Norte), CS (Costa Sur), PI (Plataforma Interna) y PM-E (Plataforma Media-Externa).

3.2 Procesamiento de las muestras

- **Determinación de metales:** Las muestras una vez obtenidas fueron guardadas en bolsas, en oscuridad y frío hasta su traslado al Laboratorio de Química Marina en el IADO. Se mantuvieron en freezer a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ hasta su preprocesamiento. Luego se separó una porción de cada una de las muestras y secó a temperatura ambiente para la determinación de Hg. El resto del sedimento fue primero observado macroscópicamente para eliminar clastos grandes y luego puestos en pequeños cristalizadores y liofilizados por 48 hs (servicio solicitado a PLAPIQUI). Una vez liofilizadas, las muestras se homogeneizaron en mortero de porcelana previamente acondicionado. Finalmente se guardaron en doble bolsas de polietileno y en desecadores hasta la aplicación de la metodología analítica para la determinación de metales en la fracción total del sedimento.
- **Determinación granulométrica:** De cada muestra de sedimento obtenido se separó una parte para la determinación de la composición según tamaño de grano.

- Con los resultados obtenidos se calculó el factor de enriquecimiento y el índice de geoacumulación, como indicadores de la calidad del medio marino.

3.3 Metodología analítica específica

Los métodos empleados para la determinación de metales fueron elegidos según lo sugerido por la literatura y considerando además que estuvieran internacionalmente convalidados. Así mismo, se tuvo en cuenta la factibilidad presupuestaria y de equipamiento del Laboratorio de Química Marina del Instituto Argentino de Oceanografía (LQM-IADO), donde se llevaron a cabo la totalidad de las tareas de laboratorio.

- a) Determinación de mercurio total:** Para la determinación de Hg se les agregó a cada muestra 4 ml de ácido sulfúrico y 1 ml de ácido nítrico, ambos concentrados. Los tubos se incubaron en un baño de agua a 60 °C. Luego, se les añadió 15 ml de permanganato de potasio. Al día siguiente la solución resultante fue aclarada con una cantidad suficiente de cloruro de sodio-clorhidrato de hidroxilamina. Justo antes de la lectura se agregó a la solución de muestra en cada erlenmeyer, 5 ml del reductor cloruro estannoso. Las absorbancias fueron leídas en un espectrofotómetro de absorción atómica. Entre lecturas el sistema se limpió con agua destilada. Se trabajó con tandas de 38 tubos (todas las muestras por duplicado) más cinco estándares de concentración conocida y dos blancos de reactivo. Estos últimos se trataron de igual manera que las muestras.
- b) Determinación metales no Hg (Zn, Fe, Cu, Cr, Mn, Pb, Cd, Ni):** la mineralización de las muestras de sedimentos se realizó con una mezcla de ácidos fuertes (8 ml nítrico- 1 ml perclórico) en baño de glicerina a 120° C, hasta casi sequedad y coloración amarillo claro; finalmente se llevo a volumen final de 10 m con nítrico diluido (Botté et al., 2010). Las concentraciones de cada metal se determinaron por ICP OES con doble observación axial y radial, usando un espectrómetro de plasma Perkin Elmer Optima 2100 DV. Para testear la calidad analítica se analizaron Materiales de Referencia Internacional (European Center for Reference Materials, Bruselas, Bélgica).

- c) **Granulometría:** dada la textura de los sedimentos marinos y teniendo en cuenta la bibliografía consultada, se determinaron mediante la técnica de tamizado.

A partir del método del tamizado, se clasificó la composición del sedimento en limo-arcilloso y tres tipos de arena, agrupando luego en fracción fina y gruesa. Para ello se usó diferentes tamices según número de malla correspondiente a tamaños de poro entre 63 y 362 micras (Tabla 1). Los resultados del análisis granulométrico se muestran en la Tabla 4 y Figura 5, para las tres campañas realizadas.

Tabla 2: Clasificación del sedimento de acuerdo al tamaño de malla.

Nº de malla	Apertura μm			
45	362 μm	500 - 250 μm	Arena mediana	Fracción Gruesa
60	250 μm	250 - 125 μm	Arena fina	
80	180 μm			
120	125 μm	125 - 63 μm	Arena muy fina	
170	90 μm			
230	63 μm	< 63 μm	limo + arcilla	Fracción Fina

3.4 Pautas de control generales en la determinación de metales

- Todo el material utilizado durante la aplicación de las técnicas de muestreo para determinación de metales en sedimentos, fue sometido previamente a un exhaustivo acondicionamiento. El mismo incluye lavado con solución detergente no-iónica, enjuague con agua corriente seguido de al menos tres enjuagues con agua destilada calidad-laboratorio, inmersión en solución acuosa de ácido nítrico al 5 % v/v durante 24 horas a temperatura ambiente, y enjuague final en agua destilada (basado en APHA, 1998).
- Se trabajó en ambientes cerrados sin corrientes de aire para evitar los contaminantes procedentes del mismo, y con indumentaria apropiada.
- En todos los análisis se incluyeron duplicados de las muestras para evaluar precisión y exactitud de los resultados obtenidos.

3.5 Equipamiento

Espectrofotómetro de Absorción Atómica (EAA), Perkin Elmer Modelo 2380: para la determinación de Hg, se empleó una lámpara de Hg de cátodo hueco y una celda

con extremos de cuarzo, asociados a un sistema de aireación y flujo controlado. Se siguió con las condiciones de lectura dadas por el manual del equipo (Tabla 2).

Plasma de Acoplamiento Inductivo con Espectrómetro de Emisión Óptica ICP-OES Perkin Elmer Óptima 2100 DV: para determinar la concentración de Cd, Cu, Zn, Cr, Pb, Ni, Fe y Mn, con las condiciones de lectura dadas en la Tabla 3.

Tabla 3: Condiciones estándar del Hg para lectura por absorción atómica.

Elemento	Longitud de onda (λ) nm	Energía de la lámpara (mA)	Hendidura o Slit (nm)
Hg	253.7	7	0,7

Tabla 4: Condiciones de lectura para metales para lectura en ICP.

Elemento	Cd	Cu	Zn	Cr	Pb	Ni	Mn	Fe
λ(nm)	214.438	324.754	206.200	205.552	220.353	231.604	259.373R	259.940
	228,802	327,393	202,200	205,560	220,353	231,604	257,610	302,107
Flujo	1 ml/min							
Enjuague								
Antorcha	Una ranura							
Argón	Calidad 99,9998 %							

Nota: R (para manganeso) indica lectura radial. Para Fe último estándar concentración 194 $\mu\text{g/ml}$, se asume linealidad para concentraciones mayores.

Se usaron durante el pre-tratamiento y procesamiento de las muestras, los siguientes equipos e instrumentos:

- Heladera
- Freezer (-20°C)
- Estufas de Laboratorio
- Baños Termostáticos
- Planchas Calentadoras
- Agitador Magnético
- Centrífuga (3800 rpm)
- Balanza Analítica
- Liofilizador

➤ Tamiz (Geología)

3.6. Límite de detección

Los límites de detección son parámetros que determinan la capacidad de análisis de un método analítico en unas condiciones de mayor sensibilidad que permite el sistema informático. El límite de detección es la mínima concentración de analito en una muestra que se puede detectar en un proceso de análisis con un nivel aceptable de confianza, pero no necesariamente cuantificada (Rosas-Rodríguez, 2001).

Para los elementos estudiados los límites de detección fueron los siguientes:

Tabla 4: Límite de detección para los metales estudiados (concentraciones en ppm).

	Cd	Pb	Zn	Mn	Cu	Fe	Cr	Ni	Hg
LMD	0,0028	0,0374	0,1606	0,0715	0,0385	1,2809	0,0301	0,0317	0,018

3.7. Análisis de los Datos

Los datos obtenidos fueron en su mayoría evaluados gráficamente a fin de detectar posibles tendencias tanto espaciales y temporales. Se utilizó el programa Argis 10.1 para realizar los mapas esquemáticos. Se alimentó la base de datos de Arcmap con la tabla concentraciones para cada elemento en estudio, incluyendo su ubicación espacial dentro del área El Rincón y plataforma externa.

Se realizó un análisis estadístico meramente descriptivo, resumiendo la siguiente información: valor medio, desvío estándar, rango (en términos de mínimos y máximos), el número de datos, y el número de muestras con valores de metales no detectables. En todos los casos se trabajó incluyendo los resultados no detectables.

Con la finalidad de comprobar la dependencia espacial y temporal de los elementos con respecto al ambiente de depósito se analizaron los datos a través de diferentes test estadísticos (análisis de varianza –ANOVA- de una y doble vía, test de comparación de medias, correlación de Pearson) para establecer si existen diferencias significativas entre campañas y sectores. Previo a la aplicación de los mismos se comprobó que se cumplan con los supuestos de normalidad y homocedasticidad (Bartlett y Levene). De

ser necesario, los datos se transformaron previamente para cumplir con los supuestos requeridos y sino se aplicaron test no-paramétricos (Kruskal-Wallis).

Asimismo, se analizó los contenidos de los metales en los sedimentos marinos y los factores de enriquecimiento. Para inferir la procedencia de las concentraciones de los metales en los sedimentos, eliminar el efecto de la dilución de sus concentraciones por los materiales inertes (cuarzo, sílice biogénico o carbonatos), disminuir la influencia del tamaño de grano, mineralogía específica de un área y otras heterogeneidades del material sedimentario se aplica la normalización de las concentraciones de los metales, utilizando un elemento de referencia (en este estudio fue el Fe), asociado fuertemente a los aluminosilicatos (Loring, 1991). Éste procedimiento permite distinguir enriquecimientos y empobrecimientos de los elementos en el ambiente sedimentario. Las concentraciones de metales en los sedimentos son normalizadas calculando sus factores de enriquecimiento (FE) (Loring, 1991) a partir de la siguiente ecuación:

$$FE = \frac{\frac{El}{Fe} \text{ sedimento}}{\frac{El}{Fe} \text{ corteza}}$$

[El] es el contenido del metal en la muestra de sedimento y en la corteza terrestre en mg/kg y [Fe] es el contenido de hierro en la muestra de sedimento y en la corteza en mg/kg.

Por su parte, el índice de Geoacumulación muestra en una escala cualitativa el grado de contaminación de metales en sedimentos comparando valores obtenidos y valores de fondo. Para ello se utiliza la fórmula propuesta por Müller (1979):

$$I_{geo} = \log_2 \left(\frac{C_n}{1,5 \cdot B_n} \right)$$

C_n es la concentración medida del metal evaluado en las muestras de sedimento, B_n es el valor background del metal evaluado y 1,5 es el factor de corrección de la matriz de fondo debido a los efectos litogénicos.

Resultados

Se analizaron las muestras (cada una por duplicado) obtenidas durante las tres campañas en el área El Rincón y la transecta de plataforma externa (sólo 2017), en las cuales se estudiaron las concentraciones de 9 elementos (Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb, y Zn), además de la textura del sedimento y pH del agua en la campaña 2015. Los resultados son presentados por año y agrupados por sectores como se explicó en materiales y métodos.

4.1 Granulometría de los sedimentos

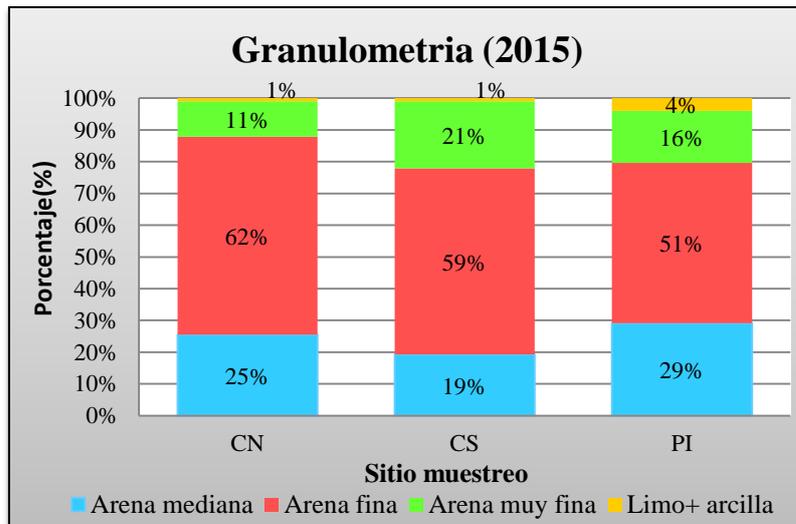
Tabla 5: Distribución granulométrica para cada sector (CN: Costa Norte, CS: Costa Sur, PI: Plataforma Interna, PM-E: Plataforma Media-Externa) en cada una de las campañas (2015-2016-2017), con sus respectivos promedios (P) (gramos), desvió estándar (DS), número de muestra analizada en cada sector (n).

SECTOR	FRACCIÓN	2015			2016			2017		
		P	DS	n	P	DS	n	P	DS	n
CN	FG	5,938	0,150	4	6,149	0,781	4	5,178	0,812	4
	FF	0,081	0,083		0,124	0,244		0,757	0,812	
CS	FG	5,893	0,072	4	6,235	0,116	4	5,686	0,418	3
	FF	0,020	0,014		0,117	0,098		0,282	0,307	
PI	FG	5,750	0,250	3	6,233	0,517	5	5,528	0,750	8
	FF	0,239	0,384		0,004	0,002		0,093	0,099	
PM-E	FG							5,111	1,661	11
	FF							0,200	0,152	

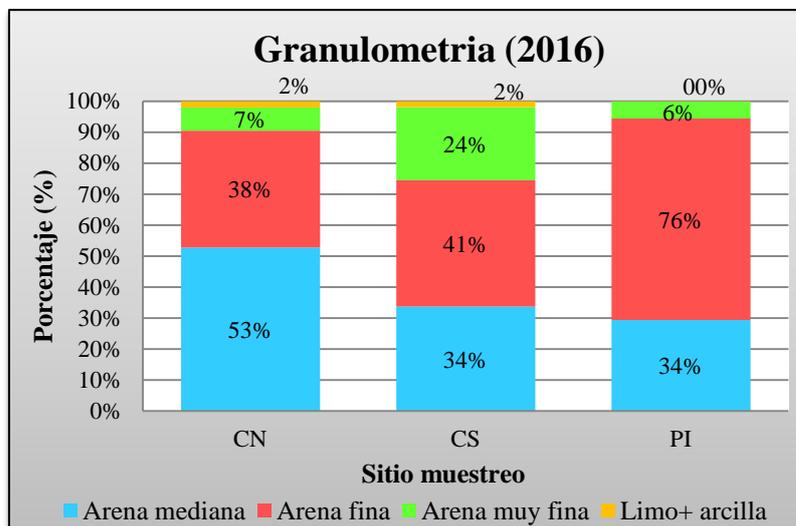
La fracción gruesa es mayor que la fracción fina del sedimento en cada uno de los sectores muestreados (Tabla 5). La campaña 2016 es la que presenta un promedio levemente superior en la fracción gruesa respecto de las otras campañas. Sin embargo, en la CN campaña 2017 la textura fina del sedimento (13 %) (Figura 5) se destaca en comparación con los otros sectores y las restantes campañas. Los sedimentos en el área de El Rincón se clasifican en su mayoría como arenosos, donde el 50% en todos los sectores corresponde a arena fina, seguida en porcentaje por arena mediana (Figura 5).

El porcentaje limo-arcilla es relativamente bajo en todos los sectores respecto al total, y en el caso de PI (2016) no se detectó sedimento de grano fino.

A)



B)



C)

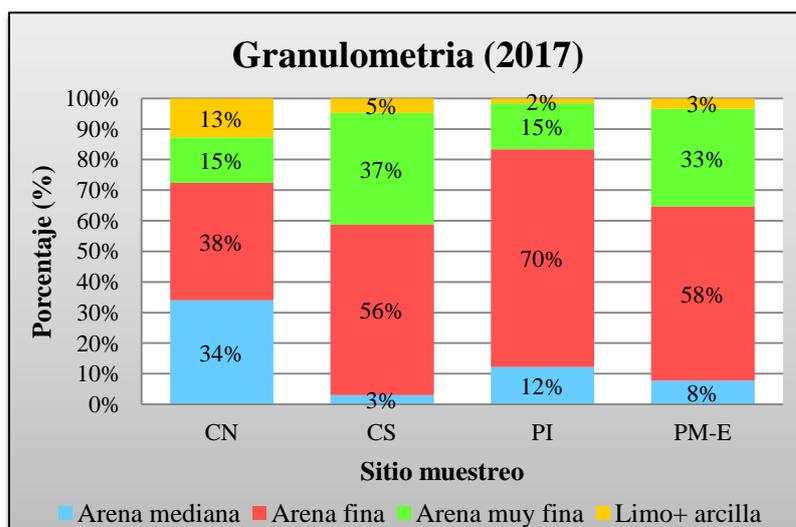


Figura 5: Composición granulométrica del sedimento marino en cada sector del área evaluada. A) año 2015, B) año 2016, C) año 2017

4.2 Distribución y concentración de metales en el sedimento de fondo marino

Los metales evaluados (Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb, Zn) en los sedimentos del fondo marino en la zona El Rincón y plataforma adyacente hasta isobata 1000 m mostraron diferencias tanto entre sitios de muestreo como entre campañas correspondientes a diferentes años (Figuras 6 a 30).

La Tabla 6 muestra los resultados del análisis estadístico descriptivo por año y por metal. A continuación también se analiza el comportamiento de cada metal por separado para todo el área, expresando diferencias entre sectores y campañas. A su vez, se realizó un ANOVA (de una y doble vía) para cada metal. El ANOVA doble se llevó a cabo comparando los datos entre campañas y entre sectores CN-CS-PI. Para la campaña 2017 se realizó además un ANOVA simple para comparar entre sitios dado que sólo durante dicho año pudo realizarse el muestreo en el sector PM-E.

Se observó del análisis estadístico diferencias entre campañas (Tabla 6). Durante el periodo 2015, se destacaron los metales Fe y Mn, con concentraciones medias y máximas superiores durante dicho año. Cabe mencionar, que el máximo valor del Fe en esta campaña resultó ser sobresaliente respecto de años posteriores. Por su parte, las concentraciones de ocho de los metales analizados durante la campaña 2016 resultaron con medias inferiores a las registradas durante las campañas 2015 y 2017. La excepción resultó para el Hg, cuya media y valor máximo se destacan en este periodo de muestreo. Finalmente, la campaña 2017 es la que registró las mayores concentraciones para seis de los metales estudiados (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn).

Tabla 6: Análisis descriptivo de los metales evaluados en los diferentes sitios de muestreo por campaña (A: 2015; B: 2016; C: 2017) en la zona El Rincón y Plataforma externa hasta Talud. Número de datos (N), concentración media (mg/kg), desvío estándar (DS), rango de concentración (mínimo y máximo), número de muestras no detectables (ND, por debajo del límite de detección de la metodología). Círculo violeta: concentración de metal más alta entre las tres campañas. Círculo naranja: máxima concentración registrada entre campañas.

A) Campaña 2015

Elemento	N	Promedio (mg/kg)	DS	Mínimo	Máximo	ND
<i>Cd</i>	11	0,033*	0,021	0,012	0,068	6
<i>Cr</i>	11	9,72	5,11	2,52	20,98	
<i>Cu</i>	11	3,87	1,52	1,60	6,68	
<i>Fe</i>	11	19174	9825	9422	43895	
<i>Hg</i>	11	Un solo dato		nd	0,02	10
<i>Mn</i>	11	300,62	125,10	91,38	585,55	
<i>Ni</i>	11	6,14	3,13	2,48	13,43	
<i>Pb</i>	11	3,45	1,26	1,41	5,29	
<i>Zn</i>	11	16,93	7,74	7,38	31,48	

B) Campaña 2016

Elemento	N	Promedio (mg/kg)	DS	Mínimo	Máximo	ND
<i>Cd</i>	15	0,141*	0,230	0,005	0,548	10
<i>Cr</i>	15	9,20	5,84	2,46	23,89	
<i>Cu</i>	15	3,86	2,39	2,01	11,81	
<i>Fe</i>	15	15155	5478	9409	28375	
<i>Hg</i>	15	1,422	0,837	nd	2,58	4
<i>Mn</i>	15	260,57	154,63	109,15	637,55	
<i>Ni</i>	15	4,90	1,58	2,02	7,51	
<i>Pb</i>	15	3,36	1,41	1,72	5,89	
<i>Zn</i>	15	12,69	4,97	5,85	21,53	

C) Campaña 2017

Elemento	N	Promedio (mg/kg)	DS	Mínimo	Máximo	ND
<i>Cd</i>	29	0,162*	0,206	0,005	0,650	4
<i>Cr</i>	29	13,92	6,11	4,46	26,9	
<i>Cu</i>	29	5,60	2,77	0,44	13,9	
<i>Fe</i>	29	12611	3436	8319	20825	
<i>Hg</i>	29	0,574	0,643	nd	1,789	16
<i>Mn</i>	29	175,40	96,69	24,09	381,1	
<i>Ni</i>	29	6,31	1,53	3,65	9,5	
<i>Pb</i>	29	4,22	1,26	2,24	6,5	
<i>Zn</i>	29	19,69	5,67	13,87	36,0	

*Promedio calculado con el n° de muestras detectables.

CADMIO

El Cd en los dos primeros años de muestreo presentó un elevado de número de valores no detectables (más del 50%). En el 2017 solo 4 de las 29 determinaciones fueron menores al LDM, con un valor promedio y un máximo de 0,162 y 0,650 mg/kg, respectivamente (Tabla 6).

La distribución de este metal entre los diferentes sectores evaluados fue variable. La concentración promedio del último período para CN fue de $0,085 \pm 0,07$ mg/kg y el máximo se observó hacia el norte de la desembocadura del estuario Bahía Blanca (0,193 mg/kg) (Figura 6). Tanto en CS como PI los niveles medios de Cd fueron inferiores a los obtenidos en CN, y resultaron iguales en ambos sectores (0,020 mg/kg). Luego, la concentración de Cd en el sedimento comienza a aumentar desde PI hacia PM-E, más precisamente hacia la isobata 200 m. Es en este último ambiente donde se concentra la mayor cantidad de metal en el sedimento, alcanzando un valor promedio de $0,320 \pm 0,22$ mg/kg y donde se midió el máximo valor de todos los sectores 0,650 mg/kg. Es importante resaltar que durante el 2016 también se registró un máximo elevado de 0,548 mg/kg en PM-E.

De los pocos resultados detectables obtenidos para el 2015 y 2016 se puede decir que en PI el máximo registrado fue de 0,068 mg/kg para el primer año y menor al año siguiente. En CN el rango de concentración para la campaña 2015 fue entre nd y 0,036 mg/kg, la campaña 2016 registró valores no detectables en este sector. Luego, ambas campañas (2015-2016) presentan también valores no detectables en CS.

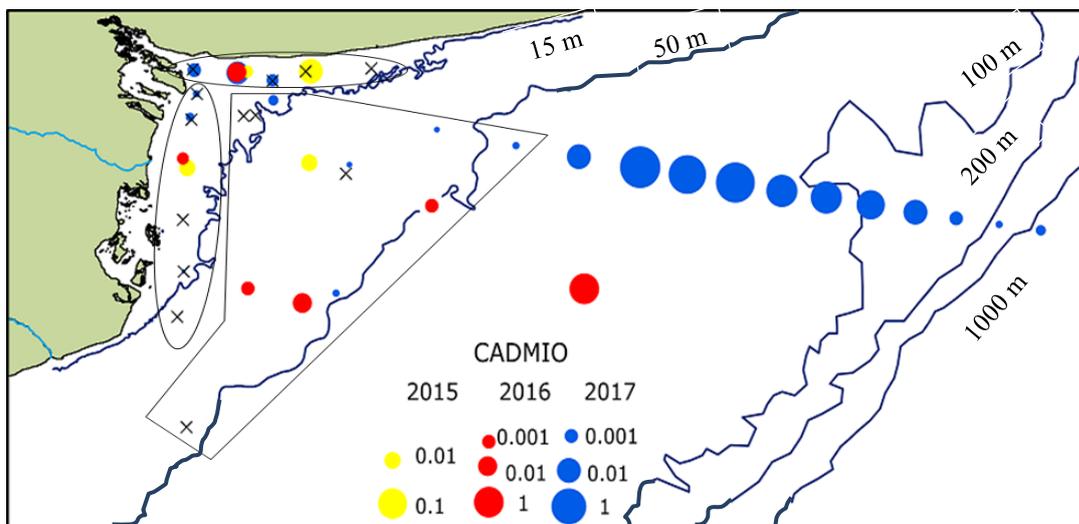


Figura 6: Distribución espacial y temporal de la concentración de Cd (mg/kg) para el área de estudio. x= estación con valores no detectados (ND).

Dado que más del 40 % de los datos obtenidos durante las campañas 2015 y 2016 se encuentran por debajo del límite de detección solo se realizó ANOVA Simple para comparar los 4 sectores durante el 2017. A partir de los resultados puede mencionarse que existen diferencias altamente significativas entre los 4 Sectores ($F = 4,4329$, $p = 0,009979$). Dado la existencia de variación entre sectores se realizó un test de contraste a posteriori (Bonferroni) y el mismo mostro que PM-E ($0,320 \pm 0,22$) se diferencia de los sectores CN, CS y PI ($p = 0,05$) ((Figura 7). Entre estos 3 últimos sectores no se encontraron diferencias estadísticas, sin embargo se observa que las concentraciones de Cd en CN ($0,085 \pm 0,07$) son más altas que en CS y PI.

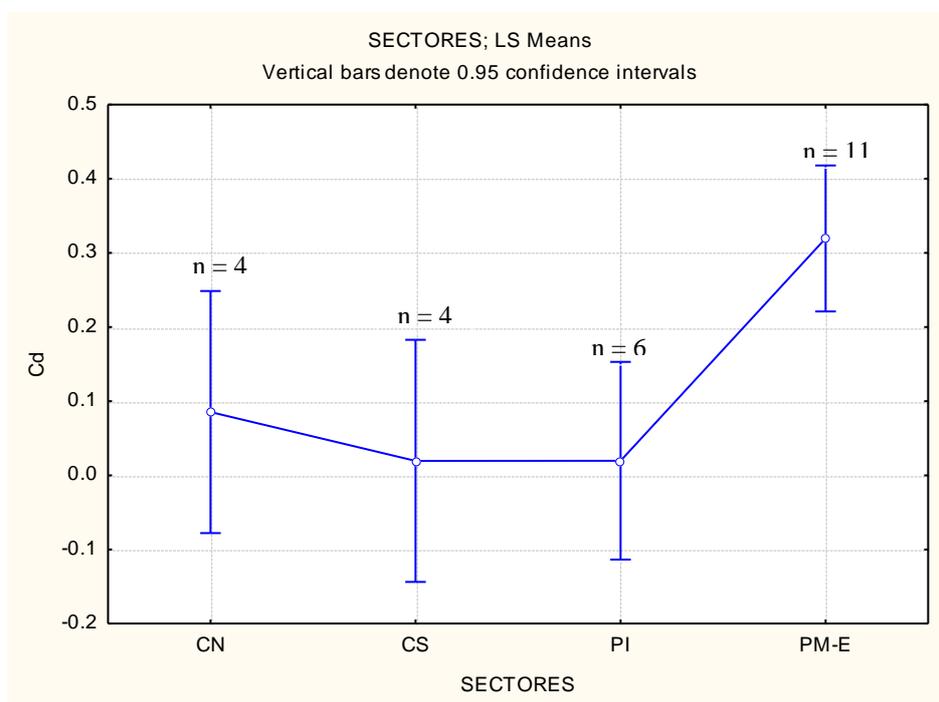


Figura 7: Valores promedios (mg/kg) y DS de Cd en cada Sector, para los resultados correspondientes a la campaña 2017.

CROMO

En cuanto a la distribución del Cr entre campañas los promedios fueron similares en el 2015 y 2016 y más alto en el 2017 con una media de 13,92 mg/kg. (Tabla 6). El rango de variación de este elemento estuvo comprendido entre 2,46 mg/kg (valor mínimo en el 2016) y 26,90 mg/kg (valor máximo en el 2017).

En la Figura 8 puede observarse la mayor concentración de cromo en la CN en la campaña 2015, respecto los otros años, con un máximo de 20,98 mg/kg en cercanías de Pehuén-Co y una media de $10,09 \pm 8,204$ mg/kg, seguido por el 2017 y 2016 ($9,13 \pm$

3,52 y $7,27 \pm 2,92$ mg/kg, respectivamente). Nuevamente, en CS el máximo valor fue registrado durante el 2015 (14,12 mg/kg). Sin embargo, la concentración promedio de Cr fue más alto en el 2017 ($9,70 \pm 1,20$ mg/kg) respecto de las otras campañas ($8,95 \pm 3,90$ mg/kg 2015 y $6,26 \pm 2,54$ mg/kg 2016). Durante el 2016, en general las concentraciones fueron similares o incluso más bajas en todos los sitios en comparación con los otros años. Es en PI donde se registra el valor más alto para toda la campaña 2016, el cual fue de 20,02 mg/kg. Luego, se observa en este mismo sector que las medias fueron similares los tres años ($10,25 \pm 2,19$; $10,01 \pm 5,70$ y $11,09 \pm 4,38$ mg/kg), pero resultan mayores a las obtenidas en los sectores costeros. Finalmente, se presenta un aumento del metal hacia PM-E (2017) donde el promedio fue el mayor registrado de todas las campañas ($19,86 \pm 4,44$ mg/kg), esta tendencia se mantiene hasta la isobata 200 m, luego decae levemente la concentración del metal en el sedimento.

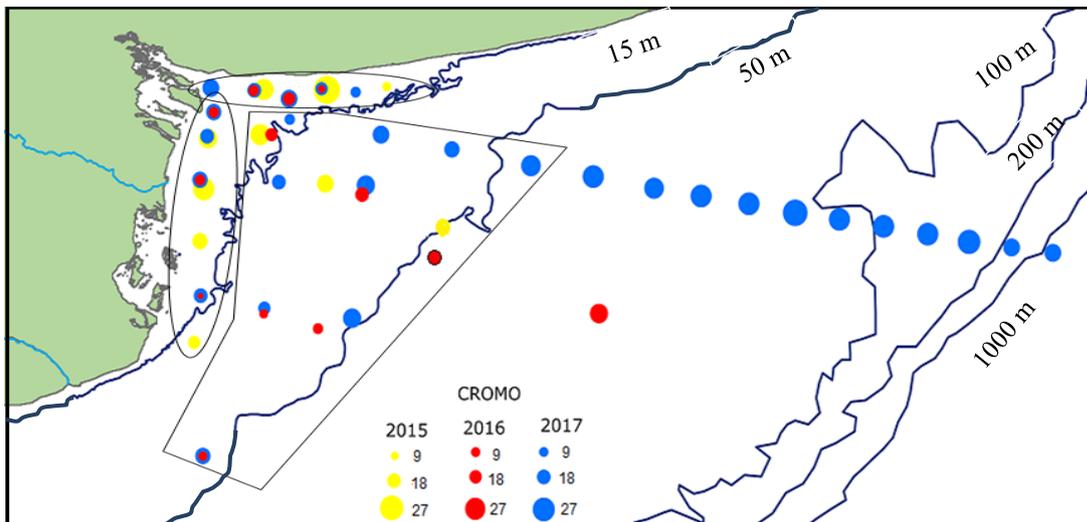


Figura 8: Distribución espacial y temporal de la concentración de Cr (mg/kg) para el área de estudio.

Del análisis del ANOVA Doble resulta que no existen diferencias significativas en las concentraciones de cromo entre campañas ni entre sectores (AÑO: $F = 0,9754$, $p = 0,387343$, SECTORES, $F = 0,8954$, $p = 0,417849$) (Figura 9). A pesar de no encontrar diferencias estadísticas entre sectores existe una tendencia a aumentar la concentración de Cr en los sedimentos en el sector de PI, dado que se excluye de este análisis a PM-E, y una disminución en todos los años de muestreo hacia el sector CS.

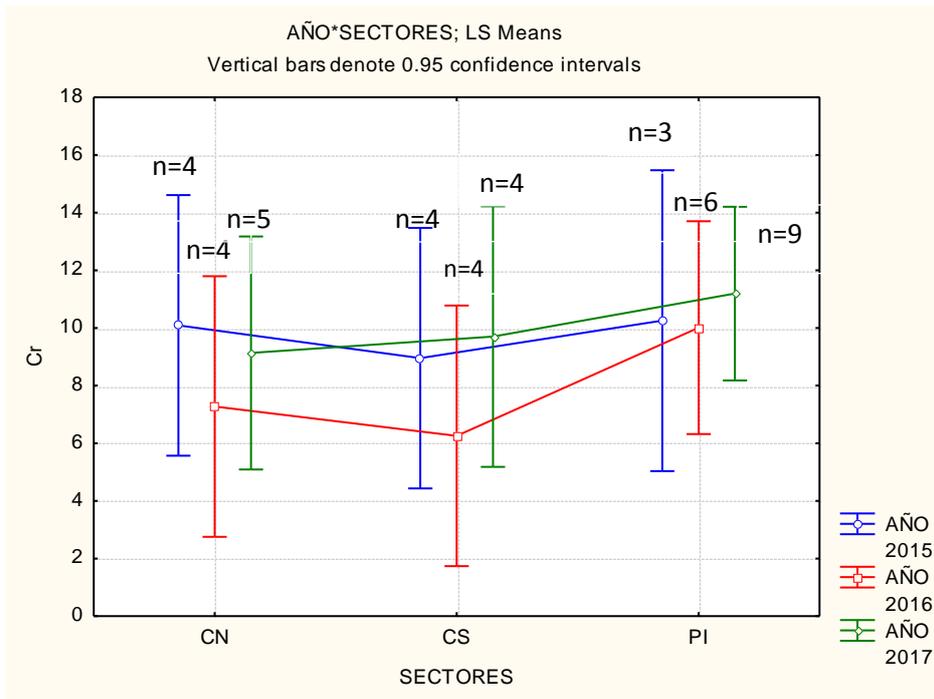


Figura 9: Valores promedio (mg/kg) y DS de Cr en cada Sector, para los resultados correspondientes a las campañas 2015, 2016 y 2017.

En el Anova Simple correspondiente al año 2017 se encontraron diferencias estadísticamente significativas entre sectores ($F = 13,1941$ $p = 0,00002$) (Figura 10). Las diferencias según el test de Bonferroni (también LSD) ($p=0,05$) surgen de la mayor concentración de Cr hallada en PM-E respecto de CN-CS-PI. La tendencia se desprende de los datos y se observa en la figura un aumento en la concentración de Cr en sedimento desde las zonas costeras hacia la PME. Es en este último sector donde se obtuvo el máximo valor de Cr (26,90 mg/kg).

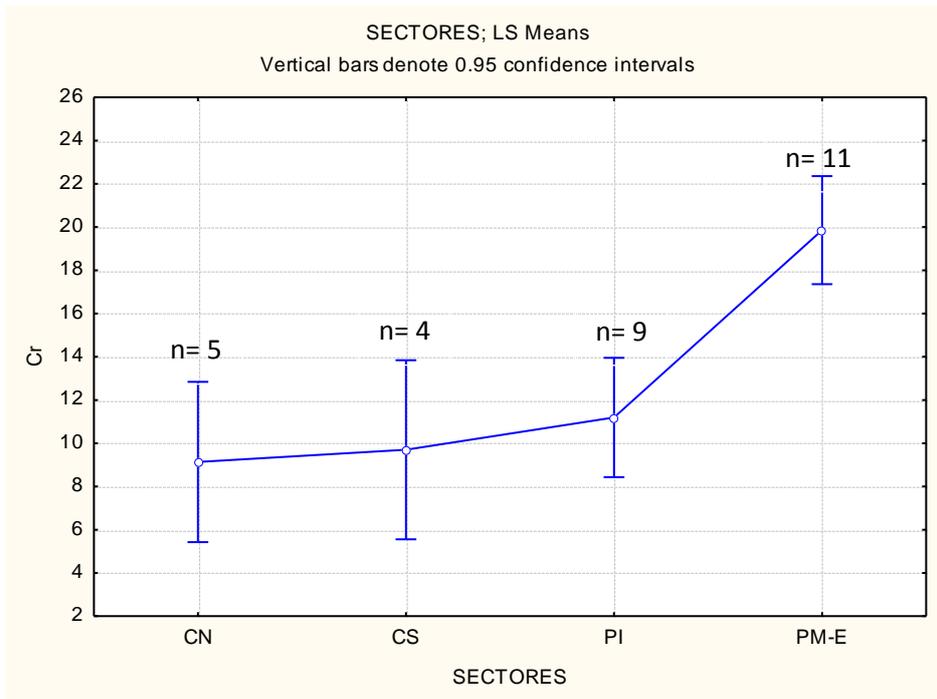


Figura 10: Valores promedios (mg/kg) y DS de Cr en cada Sector, para los resultados correspondientes a la campaña 2017.

COBRE

En la zona costera y plataforma interna y exterior el Cu mostró una concentración promedio relativamente constante en las campañas del 2015 y 2016 ($3,87 \pm 1,52$ y $3,86 \pm 2,39$ mg/kg) y un aumento en el 2017 ($5,60 \pm 2,77$ mg/kg), campaña en la cual se obtuvo el valor más alto ($13,9$ mg/kg) (Tabla 6).

Se observó que existen diferentes tendencias espaciales (Figura 11). Para los tres años las mayores concentraciones se dan en la CN del área de estudio, especialmente cerca de la boca del estuario de Bahía Blanca, con un promedio de $9,36 \pm 4,33$ mg/kg en el 2017 y un máximo previamente mencionado; en el 2016 el valor medio fue de $6,28 \pm 3,78$ mg/kg, y el máximo $11,81$ mg/kg. Una concentración media más baja se registró en el 2015 ($4,41 \pm 1,34$ mg/kg). La concentración de Cu en el sedimento es menor en la CS si se lo compara con la CN, con el valor medio más alto en la última campaña ($6,29 \pm 1,85$ mg/kg) y valores similares para los años 2015 y 2016 ($3,41 \pm 0,84$ y $3,42 \pm 0,84$ mg/kg, respectivamente). En PI, la concentración media del Cu fue levemente mayor en la campaña del 2017 ($4,20 \pm 0,85$ mg/kg) con un máximo de $6,19$ mg/kg. En PM-E la media registrada ($4,79 \pm 1,60$ mg/kg) es superior en este sector respecto de PI y respecto de años anteriores, sin embargo, los valores obtenidos en las estaciones

muestreadas en esta transecta son inferiores a los obtenidos en la zona costera para el mismo año y para las campañas 2015 y 2017.

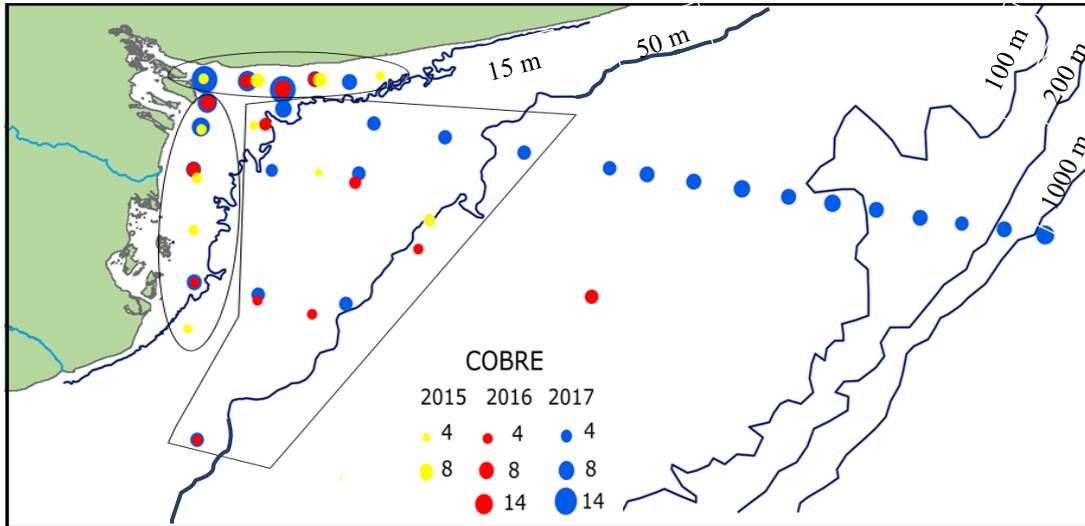


Figura 11: Distribución espacial y temporal de la concentración de Cu (mg/kg) para el área de estudio.

Los datos analizados (campañas y sectores) presentaron una distribución normal pero no se cumplió con el supuesto de homocedastidad, por ello se transformó los datos antes de aplicar un ANOVA Doble para ver si hay diferencias entre sectores y entre años. La comparación muestra que existen diferencias significativas ($p < 0,05$) entre sectores ($F=9,621$ $p=0,000488$). El test Bonferroni y LSD ($p=0,05$) indican que CN difiere de los sectores restantes.

De la figura 12 se destaca que los mayores niveles se registraron para CN en las tres campañas. Luego, se observa que la campaña 2017 es la que registro mayores concentraciones en CN, CS y PI respecto de años anteriores. Para la PI los valores decaen, en comparación a los otros dos sectores.

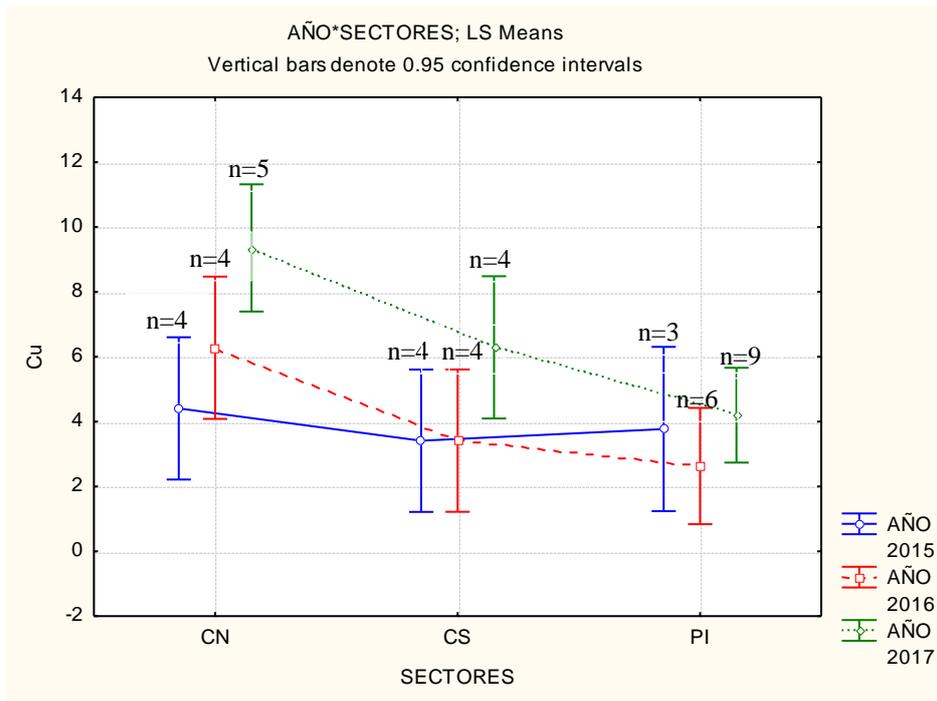


Figura 12: Valores promedios (mg/kg) y DS de Cu en cada Sector, para los resultados correspondientes a las campañas 2015, 2016 y 2017.

Las muestras de sedimento para el 2017 se analizaron mediante la prueba no paramétrica de Kruskal-Wallis dado que no se cumplió el supuesto de homocedasticidad. Se obtuvo a partir de la misma, que existen diferencias significativas ($F=15,67333$ $p = 0,0035$) entre sectores (Figura 13). A partir de los test de Bonferroni y LSD el sector CN se diferencia del resto con un $p= 0,05$. Acá es donde resultan las mayores concentraciones con una disminución hacia la plataforma adyacente.

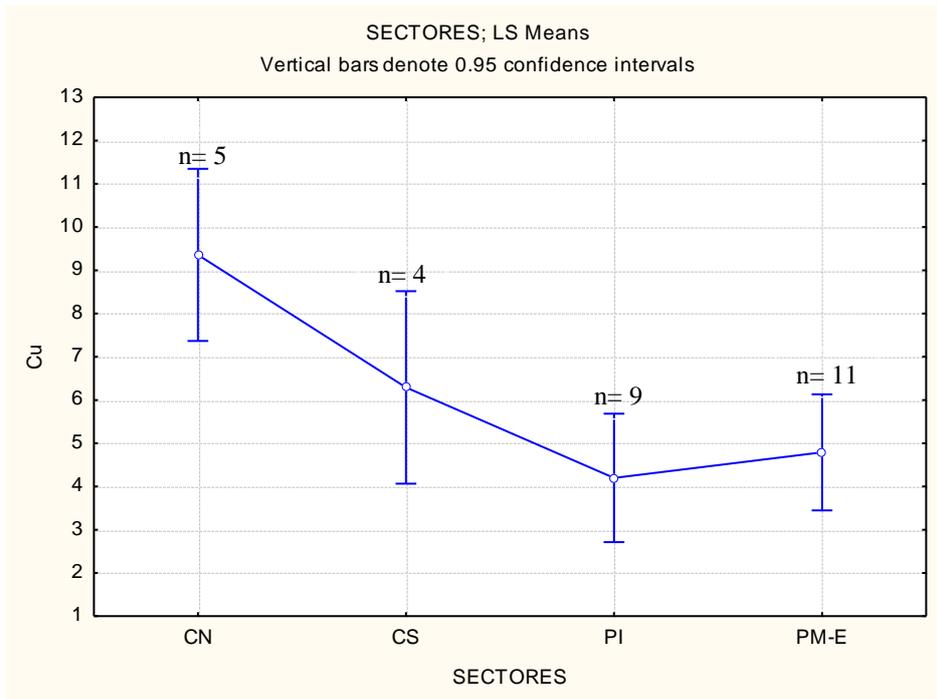


Figura 13: Valores promedio (mg/kg) y DS de Cu en cada Sector, para los resultados correspondientes a la campaña 2017.

HIERRO

El Fe mostró un comportamiento inverso al observado para los otros elementos. Este metal presenta las mayores concentraciones promedio durante el 2015 (19174 ± 9825 mg/kg). El máximo valor de Fe para todo el periodo de estudio se obtuvo también durante la primera campaña, muy superior al resto de los años, 43895 mg/kg (Tabla 6).

La distribución de Fe mostró diferencias tanto entre sectores como entre años (Figura 14). En la CN las concentraciones fueron mayores durante el 2015 (22804 ± 15138 mg/kg), registrando el valor máximo previamente mencionado, seguido por el 2016, cuyo contenido fue de 20604 ± 7715 mg/kg. Nuevamente, en CS y en PI los valores más altos se presentaron durante el 2015 (17852 ± 6539 y 16097 ± 5542 mg/kg). La campaña 2016 mostró una concentración menor de Fe en sedimento, con una media de 15096 ± 2451 mg/kg para CS y 12197 ± 2747 para PI.

A diferencia de los otros metales analizados, las concentraciones del Fe para el año 2017 fueron bajas y se mantuvieron constante en todos los ambientes muestreados. La concentración más alta se dio en la CN (16564 ± 4448 mg/kg) con un máximo de 20825 mg/kg, valor por debajo del registrado durante el 2015 en el mismo sector. Luego, el

contenido medio fue disminuyendo de manera significativa desde las áreas costeras hacia la plataforma adyacente.

De manera distinta a las distribuciones de otros elementos, no se registra una acumulación muy marcada en la desembocadura del estuario de Bahía Blanca o en cercanías de los ríos Colorado o Negro. Sólo se muestra un descenso progresivo en la concentración desde la línea de costa hacia el ambiente marino adyacente, evidenciándose tal disminución sobre la plataforma media y externa.

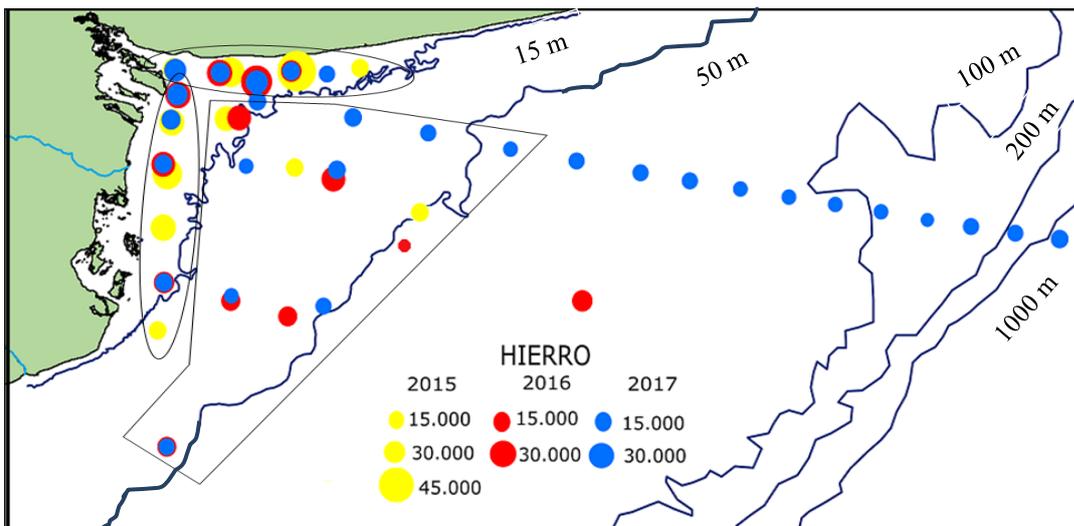


Figura 14: Distribución espacial y temporal de la concentración de Fe (mg/kg) para el área de estudio.

Debido a que el conjunto de datos de las tres campañas no cumplen con los supuestos de homocedasticidad se realizó el test de Kruskal-Wallis. Al comparar concentración entre sectores ($F= 10,5964$; $p=0,2303$) y concentración entre años ($F= 2,040805$; $p=0,3605$) se evidenció que no existen diferencias significativas, lo que concuerda con lo observado de la figura 15.

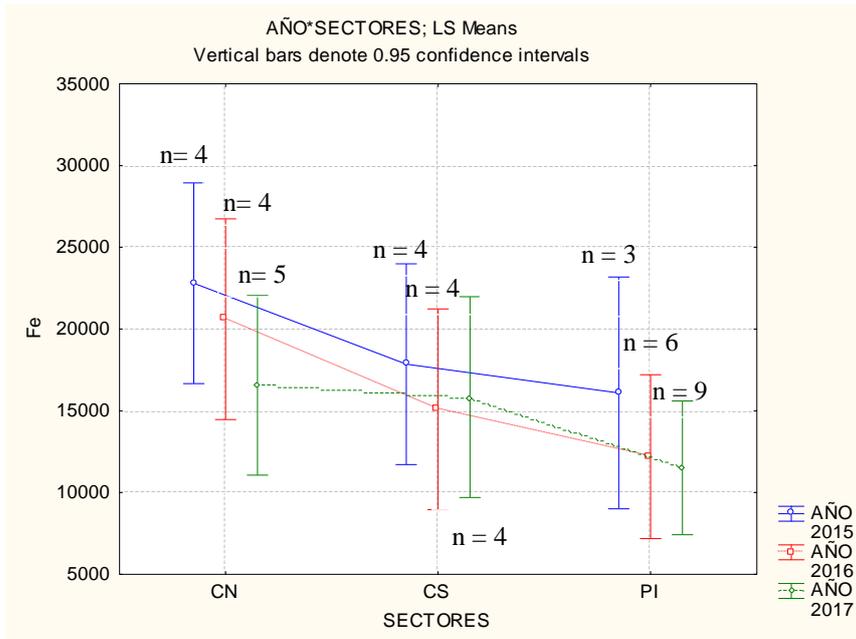


Figura 15: Valores promedios (mg/kg) y DS de Fe en cada Sector, para los resultados correspondientes a las campañas 2015, 2016 y 2017.

Por otro lado, se analizaron los datos de 2017 por medio de una ANOVA Simple y se obtuvo la existencia de variación entre sectores ($F=9,7445$ $p=0,000194$). Mediante el test de Bonferroni ($\alpha=0,05$) y como puede observarse en la figura 16 las diferencias se deben a que las estaciones cercanas a la costa (CN y CS) resultaron significativamente mayores, es decir, con concentraciones superiores respecto de los muestreos correspondientes a plataforma.

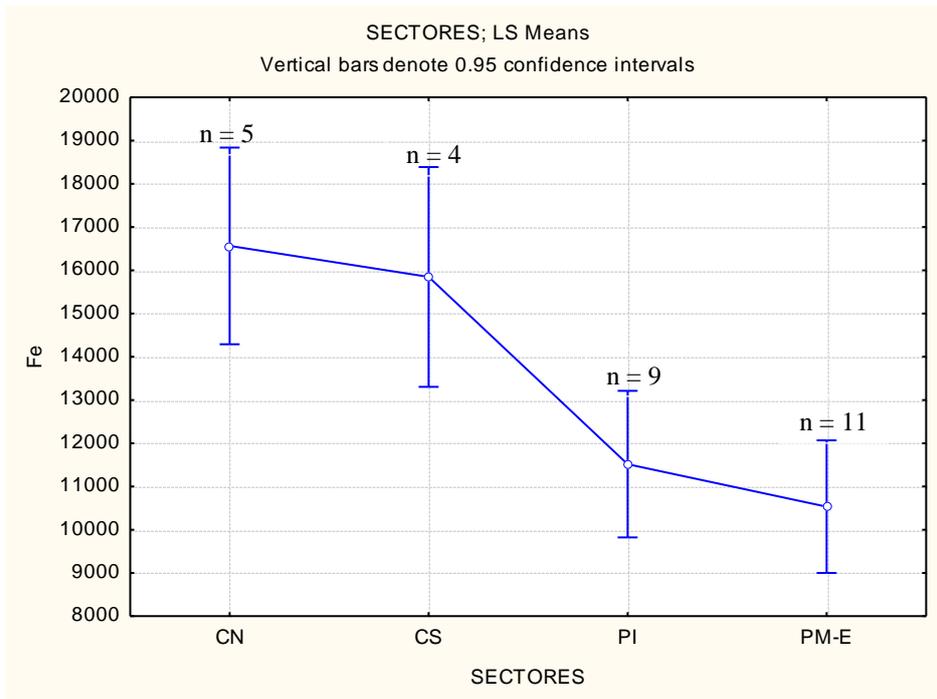


Figura 16: Valores promedios (mg/kg) y DS de Fe en cada Sector, para los resultados correspondientes a la campaña 2017.

MERCURIO

El Hg se encuentra en todos los ambientes naturales en concentraciones relativamente bajas. Tanto la campaña 2015 como la campaña 2017 presentaron un porcentaje muy alto de valores no detectados (90 % valores nd en la primer campaña, y un 55% valores nd en la última). Por su parte, la campaña 2016, presentó un menor número de valores no detectables respecto de los otros muestreos (26%). Es durante este año, donde el contenido medio de metal resultó superior si se lo compara con la campaña 2017 ($1,42 \pm 0,837$ mg/kg). La máxima concentración para la campaña 2016 fue de 2,58 mg/kg (Tabla 6).

El Hg presenta una distribución bastante homogénea en todos los sectores estudiados para el 2016 y se registran niveles más bajos para el 2017 (Figura 17). En la CN del área El Rincón, se encuentran valores altos en los sedimentos de la campaña 2016, la media para este sector resultó de $1,37 \pm 1,05$ mg/kg. Al analizar la variación espacial del Hg, se resalta un leve enriquecimiento del metal desde las playas de Pehuén-Co y estuario de Bahía Blanca (o sea desde CN) hacia la desembocadura del río Colorado, donde se registra en la CS un valor máximo de 2,57 mg/kg y una media mayor que CN, de $1,52 \pm 0,91$ mg/kg. Se observa también un aumento hacia PI donde la concentración promedio

de Hg en sedimento fue de $1,2 \pm 0,88$ mg/kg, con un máximo de 2,144 mg/kg. Puede observarse, una clara diferencia (Figura 17) entre los sitios hacia el norte de PI, específicamente frente a la desembocadura del estuario de BB, con concentraciones en el sedimento mayores que las registradas para los sitios hacia el sur de PI, donde la mayoría fueron valores bajos e incluso no detectables.

De los pocos resultados obtenidos para el 2017, se puede decir que las concentraciones de Hg fueron más bajas que el año anterior en la CN, incluso no detectables en tres sitios de este sector. Sin embargo, al igual que en el 2016 las concentraciones aumentan desde la CN hacia el sur del área de estudio y hacia el centro de la plataforma continental (PI). El valor máximo obtenido de esta campaña se registra hacia el norte de PI (1,79 mg/kg).

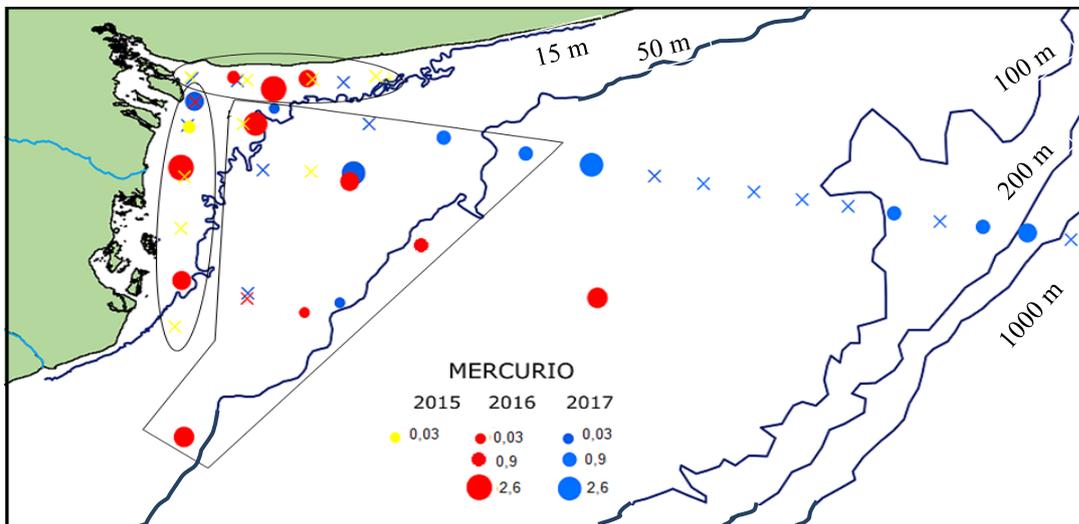


Figura 17: Distribución espacial y temporal de la concentración de Hg (mg/kg) para el área de estudio.

x= estación con concentraciones de Hg no detectadas.

En cuanto al análisis de ANOVA, solo se hizo sobre la base de datos del 2016, dado que el conjunto de datos no detectables para el 2015 y 2017 fueron superiores al 40% respecto al total.

Los resultados obtenidos del tratamiento estadístico indican que no existen diferencias significativas entre sectores ($F= 0,10038$; $p= 0,905771$). Esto se debe a que las concentraciones medias en toda el área de estudio resultan similares entre sectores (Figura 18).

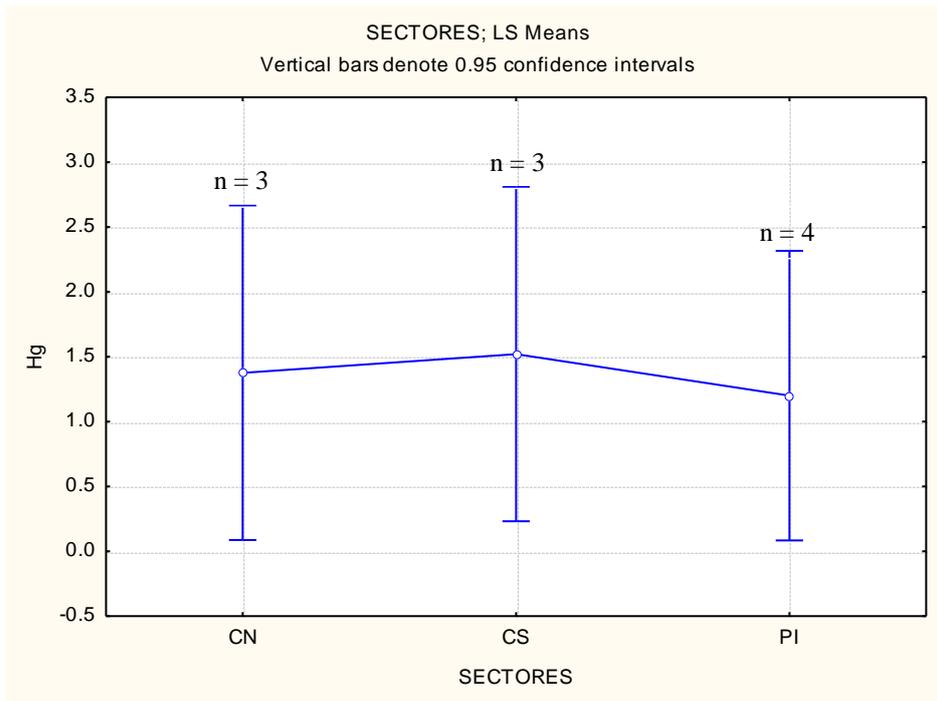


Figura 18: Valores promedio (mg/kg) y DS de Hg en cada Sector, para los resultados correspondientes a la campaña 2016.

MANGANESO

El Mn, al igual que el Fe, manifestó la mayor concentración promedio durante el 2015 ($300,62 \pm 125,10$ mg/kg). Sin embargo, el máximo valor registrado se obtuvo en la campaña 2016, $637,55$ mg/kg (Tabla 6).

Este metal mostro un rango de amplitud variable para el periodo de estudio, $24,1-637,6$ mg/kg; y se observa en la Figura 19 que durante la última campaña los niveles registrados fueron, en general menores respecto de años anteriores.

Las concentraciones más altas en promedio de este metal se encontraron en sedimentos de la CS, más precisamente en cercanías del Río Colorado para el 2015 ($348 \pm 174,5$ mg/kg), y entre río Colorado y río Negro para el 2016 ($425 \pm 185,3$ mg/kg). Ambos años muestran el mismo patrón de distribución durante todo el muestreo. En la CN, los valores de Mn fueron máximos fuera del estuario ($368,3$ y $364,1$ mg/kg, respectivamente). Luego, los niveles decaen hacia las playas de Monte Hermoso. A su vez, en PI durante la campaña 2015 la concentración de manganeso fue comparable a la registrada en la CN para ese mismo año y menor para el 2016 ($272,8 \pm 48,8$ y $224,5 \pm 87,3$ mg/kg).

Con respecto al 2017, el máximo valor se registró en la CN y se mantuvo cerca de la boca del estuario (381,1 mg/kg). En esta área la media fue muy similar a las obtenidas en años anteriores. Seguidamente, los niveles decrecen hacia las playas de Monte Hermoso. A su vez, le corresponden a la CS las concentraciones más altas de manganeso en sedimentos para tal campaña con una media de $318,7 \pm 58,32$ mg/kg y un máximo de 370,8mg/kg. Luego, la concentración de Mn decae fuertemente sobre la plataforma adyacente a la costa donde la media para PI fue de $155,5 \pm 32,72$ mg/kg y más aún hacia la isobata 1000 m donde se registró la media más baja de todas las campañas $100,2 \pm 28,98$ mg/kg.

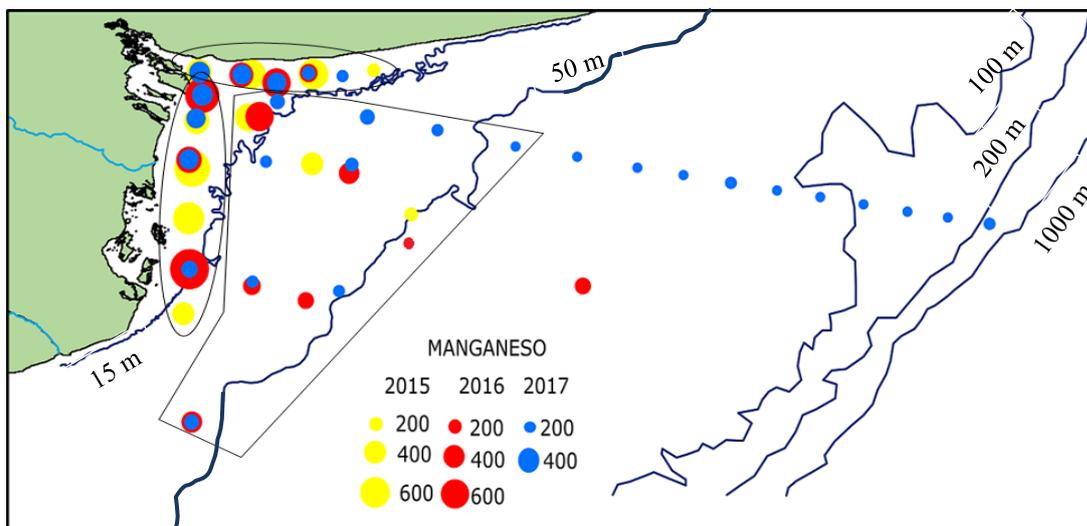


Figura 19: Distribución espacial y temporal de la concentración de Mn (mg/kg) para el área de estudio.

Luego de una transformación de datos se cumplen los supuestos de homocedasticidad y normalidad para el manganeso. La comparación del conjunto de datos (campañas y sectores) nos permite aceptar que la variación existente se debe a los sectores y no a los años ($F=6,046$, $p=0,006386$). Mediante el test LSD ($p=0,05$) se corrobora que CS difiere de CN y PI.

En general los tres años se comportan de manera similar (Figura 20), con la diferencia que el 2017 es el que presenta las concentraciones más bajas respecto de muestreos anteriores. Sin embargo, se evidencia una superposición de los datos en la CS que es el sitio donde se registró en promedio los niveles más altos de Mn en comparación al resto los sectores estudiados. En CN y PI, la media es ligeramente superior durante el 2015.

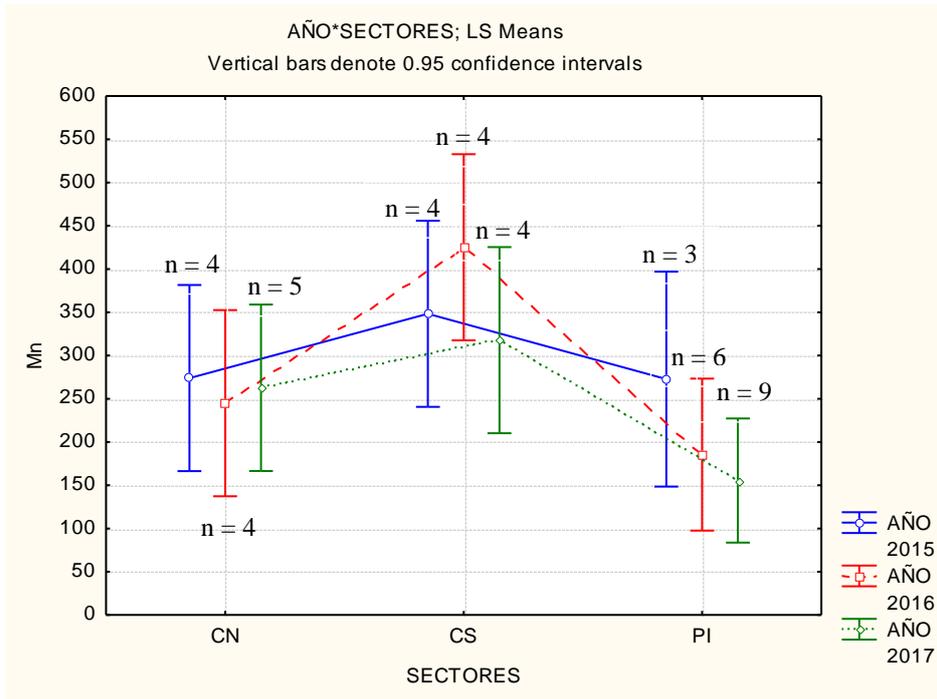


Figura 20: Valores promedios (mg/kg) y DS de Mn en cada Sector, para los resultados correspondientes a las campañas 2015, 2016 y 2017.

Posteriormente, se aplicó ANOVA Simple para el conjunto de datos del 2017 y se comprobó que existen diferencias significativas ($p < 0,05$) entre sectores. Los resultados mostraron variaciones entre sectores (CN, CS, PI, PM-E) ($F = 20,0644$ $p = 0,000001$). Tales discrepancias se deben a que CN y CS (Bonferroni) se diferencian de los sectores muestreados en la plataforma adyacente (PI, PM-E) con $p = 0,05$. La Figura 21 muestra que los sitios cercanos a la costa son los que registraron mayores concentraciones de Mn.

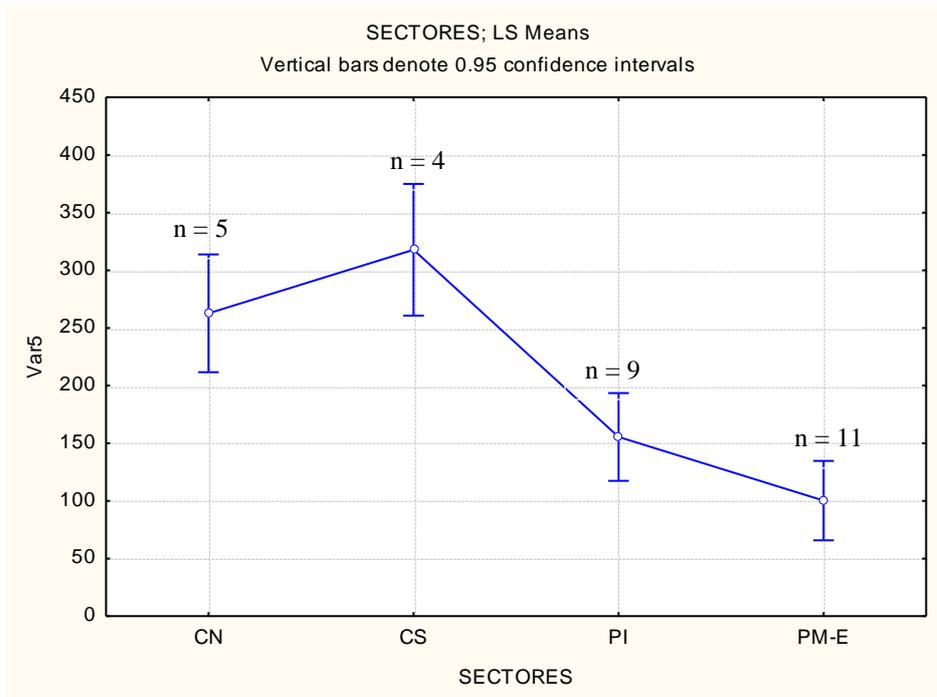


Figura 21: Valores promedios (mg/kg) y DS de Mn en cada Sector, para los resultados correspondientes a la campaña 2017.

NIQUEL

El Ni presenta una acumulación media mayor durante la última campaña 2017 ($6,31 \pm 1,53$ mg/kg) aunque es similar al promedio del 2015 ($6,14 \pm 3,13$ mg/kg), año en que se registró el valor máximo de 13,43 mg/Kg (Tabla 6).

La comparación entre valores medios indica que existen pequeñas diferencias entre sectores para los años de estudio (Figura 22). El rango de amplitud de este metal estuvo comprendido entre 2,02 y 13,43 mg/kg. En la CN, la concentración promedio durante el 2015 fue mayor que para el 2017 ($7,25 \pm 4,78$ y $6,66 \pm 1,83$ mg/kg, respectivamente) y mayor que para el 2016 ($6,15 \pm 1,60$ mg/kg), año en donde las concentraciones de Ni fueron bajas respecto de las campañas 2015 y 2017. En este sector, se registró un pico en la zona de Pehuén-Co en el 2015, que fue el máximo alcanzado durante los tres muestreos (13,43 mg/kg), mientras que para el 2016 y 2017 la concentración máxima fue de 7,28 y 8,73 mg/kg, respectivamente. A su vez, en la CS los niveles de níquel en el sedimento fueron algo superior en el 2017 con una media de $6,26 \pm 0,64$ mg/kg. Los valores más altos en dicho sector no superaron a los hallados sobre la CN del área de estudio, los mismos fueron 7,28 mg/kg para la campaña 2015; 6,12 mg/kg para el 2016 y 6,99 mg/kg para la campaña 2017. Alejándonos de la costa, en PI, las tres campañas

se comportan de manera muy similar en cuanto a la concentración promedio de Ni en sedimentos de fondo ($5,22 \pm 2,39$; $4,15 \pm 0,97$ y $5,05 \pm 0,88$ mg/kg, respectivamente). Cabe destacar que existe una leve diferencia en la concentración de Ni durante el 2016 en las estaciones hacia el sur en la PI, donde resultan más bajas que las obtenidas para el mismo periodo en los sitios al norte de PI. En el 2017 no se observaron variaciones entre sitios en toda la PI. Se aprecia un incremento en el contenido de Ni desde PI hacia PM-E particularmente hacia los sitios más próximos a la zona de talud donde se alcanzan las concentraciones más elevadas con un máximo de 9,54 mg/kg y valor medio de $7,18 \pm 1,45$ mg/kg. Esta tendencia se mantiene hasta la isobata 1000 m.

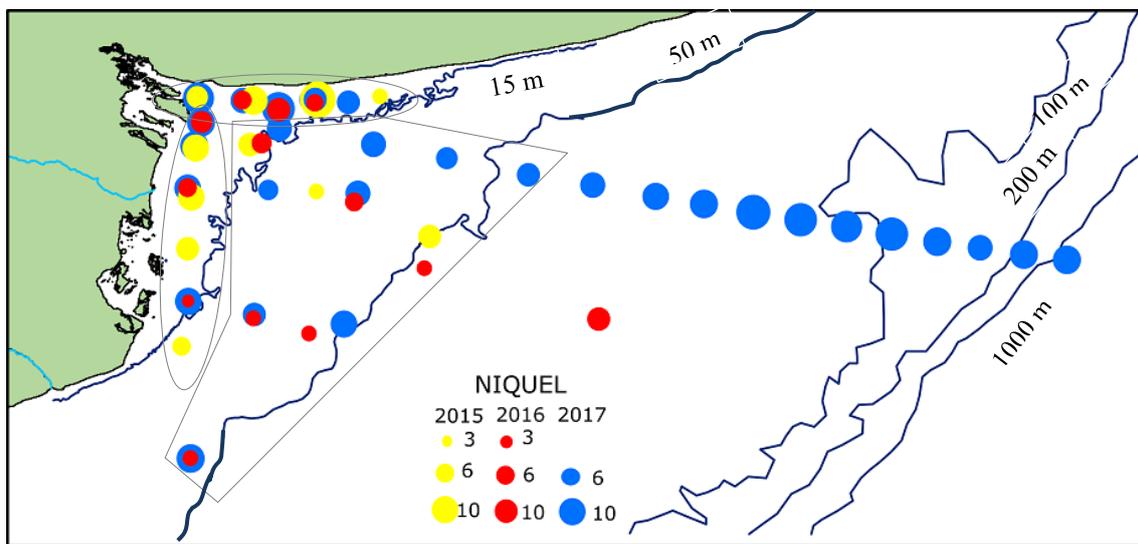


Figura 22: Distribución espacial y temporal de la concentración de Ni (mg/kg) para el área de estudio.

En el caso del Níquel, se aplicó la prueba no paramétrica de Kruskal-Wallis dado que no se cumplieron los supuestos bajo ninguna transformación. Se probaron las campañas anuales de muestreo y sectores. Para ninguno de los casos se hallaron diferencias significativas.

Luego, los resultados del 2017 (ANOVA Simple) mostraron diferencias significativas entre sectores ($F=4.7211$, $p=0.005932$) (Figura 24). El test de Bonferroni ($p<0,05$) indica que PI difiere (menor concentración) de los sectores CN, CS y PM-E.

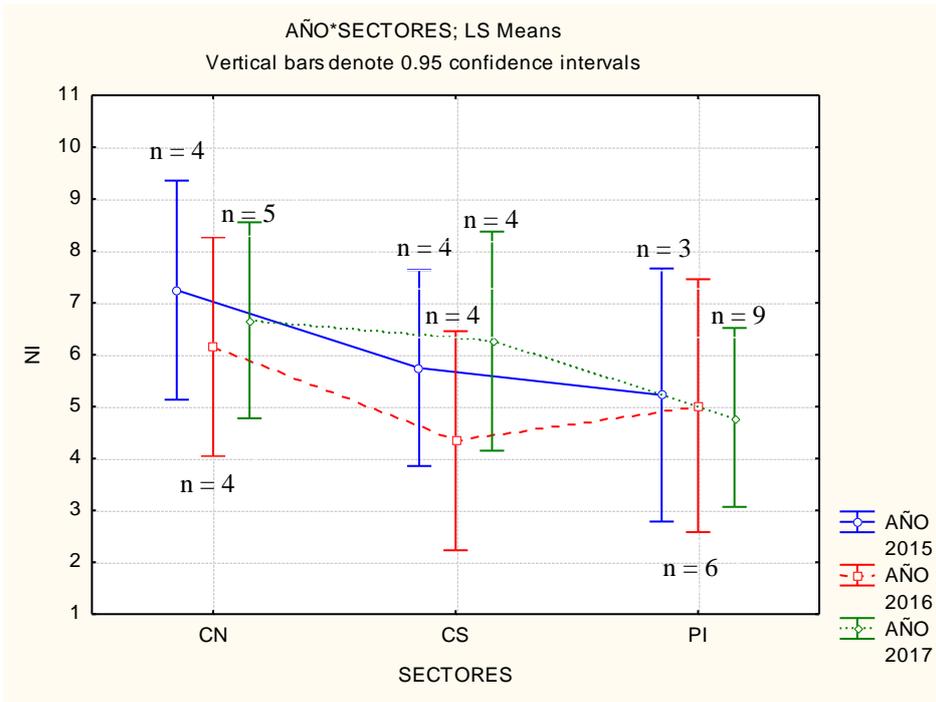


Figura 23: Valores promedio (mg/kg) y DS de Ni en cada Sector, para los resultados correspondientes a las campañas 2015, 2016 y 2017.

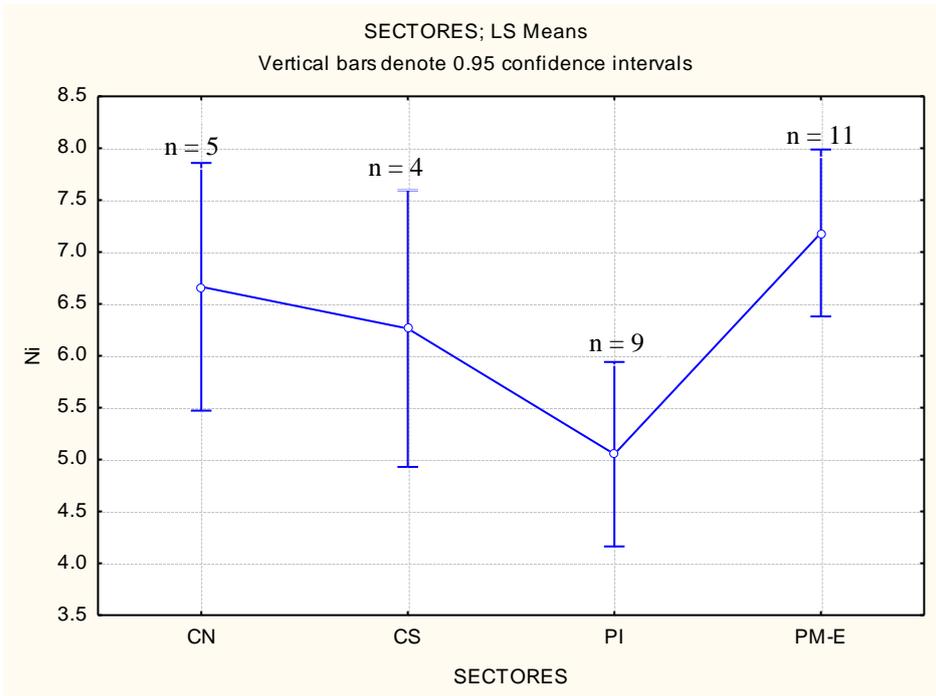


Figura 24: Valores promedio (mg/kg) y DS de Ni en cada Sector, para los resultados correspondientes a la campaña 2017.

PLOMO

Respecto al Pb muestra un comportamiento similar a otros metales (Cr, Cu) entre campañas, es decir similitud en los promedios correspondientes al 2015 y 2016, y un incremento hacia el 2017 ($4,22 \pm 1,53$ mg/kg), Tabla 6.

Las concentraciones de Pb variaron para toda el área de estudio y las tres campañas realizadas entre 1,41 y 6,47 mg/kg, tales valores corresponden al 2015 y 2017 respectivamente. Las variaciones encontradas fueron pequeñas entre años y entre sectores (Figura 25).

El análisis de los resultados agrupados en sectores para cada año de muestreo muestra algunas tendencias. Para la CN, las concentraciones mayores se dieron en el 2017, seguido por 2015 y 2016 ($4,08 \pm 1,65$; $3,34 \pm 1,24$ y $2,94 \pm 1,35$ mg/kg), el máximo valor en este sector se dio en la última campaña (5,91 mg/kg). Valores similares se encuentran en la CS, nuevamente con las concentraciones más altas para el 2017, cuyo valor medio fue de $4,56 \pm 1,50$ mg/kg. En este sector los máximos en los tres años fueron similares (5,29; 5,44 y 5,54 mg/kg).

Por otro lado, en PI las concentraciones medias fueron similares en los tres años de muestreos ($3,93 \pm 0,87$; $3,11 \pm 1,28$ y $3,89 \pm 0,87$ mg/kg; 2015, 2016 y 2017 respectivamente). Nuevamente el contenido de Pb fue superior en las estaciones hacia la zona norte de la PI que las estaciones muestreadas hacia el sur. Los máximos valores registrados para PI fueron 4,82; 4,60 y 5,17 mg/kg.

Finalmente, hay un leve aumento de este metal desde PI hacia el sector PM-E, con un valor medio de $4,44 \pm 1,36$ mg/kg y en particular hacia las primeras estaciones de plataforma media zona donde alcanzó el pico máximo de 6,47 mg/kg para luego disminuir hacia la isobata de 1000 m.

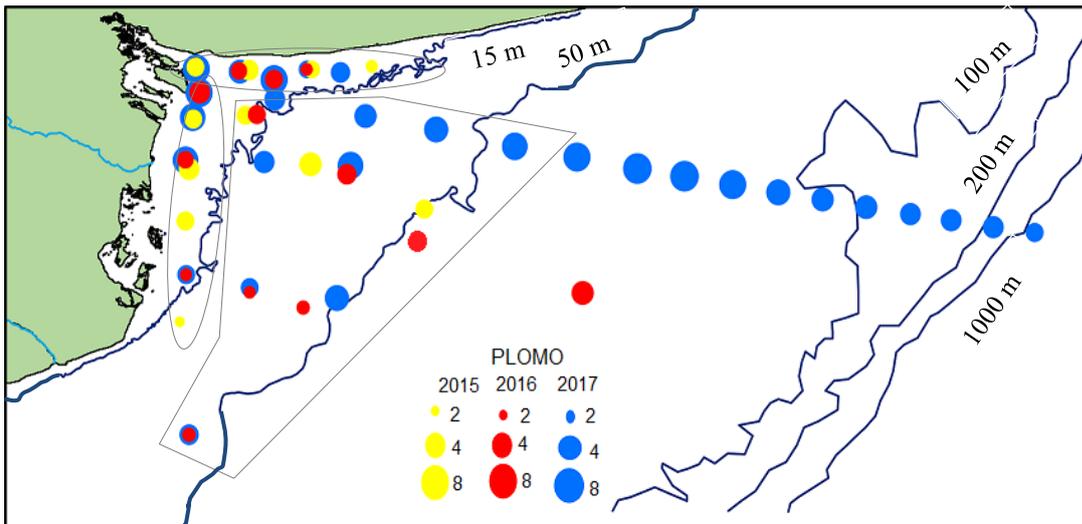


Figura 25: Distribución espacial y temporal de la concentración de Pb (mg/kg) para el área de estudio.

El Pb cumple con los supuestos de normalidad y homocedasticidad, y a partir del análisis de ANOVA Doble, se comprobó que no existen diferencias estadísticamente significativas entre sectores (CN, CS y PM-E) ni entre años (2015, 2016, 2017) ($F=0,2730$; $p=0,892762$) (Figura 26).

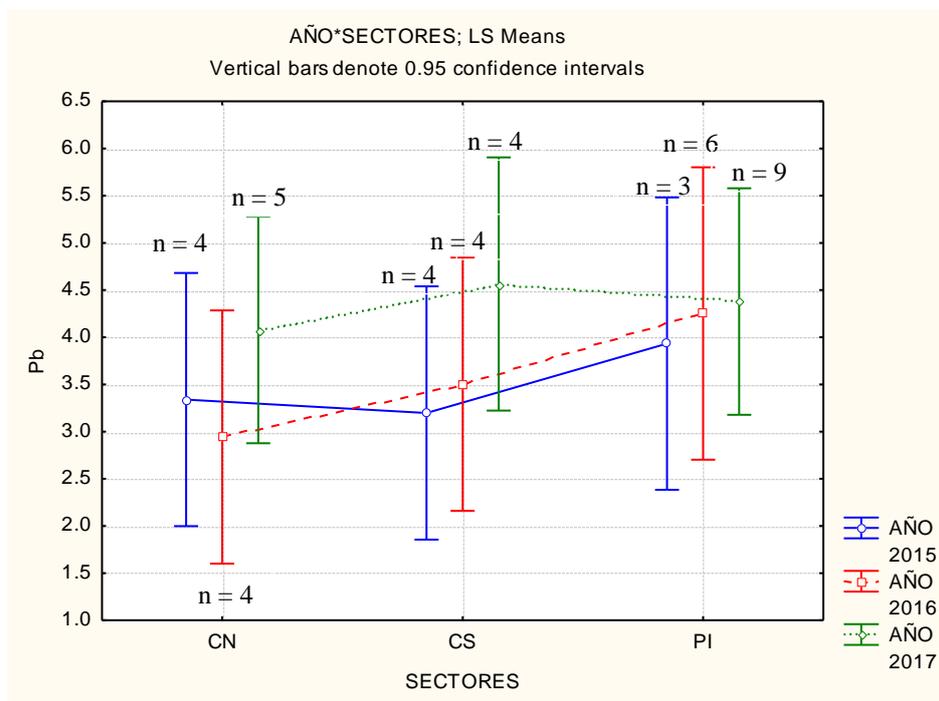


Figura 26: Valores promedio (mg/kg) y DS de Pb en cada Sector, para los resultados correspondientes a las campañas 2015, 2016 y 2017.

El análisis estadístico de los datos del 2017 (ANOVA Simple) muestra que no existen diferencias significativas entre sectores ($F=0,3034$; $p=0,822604$) (Figura 27)

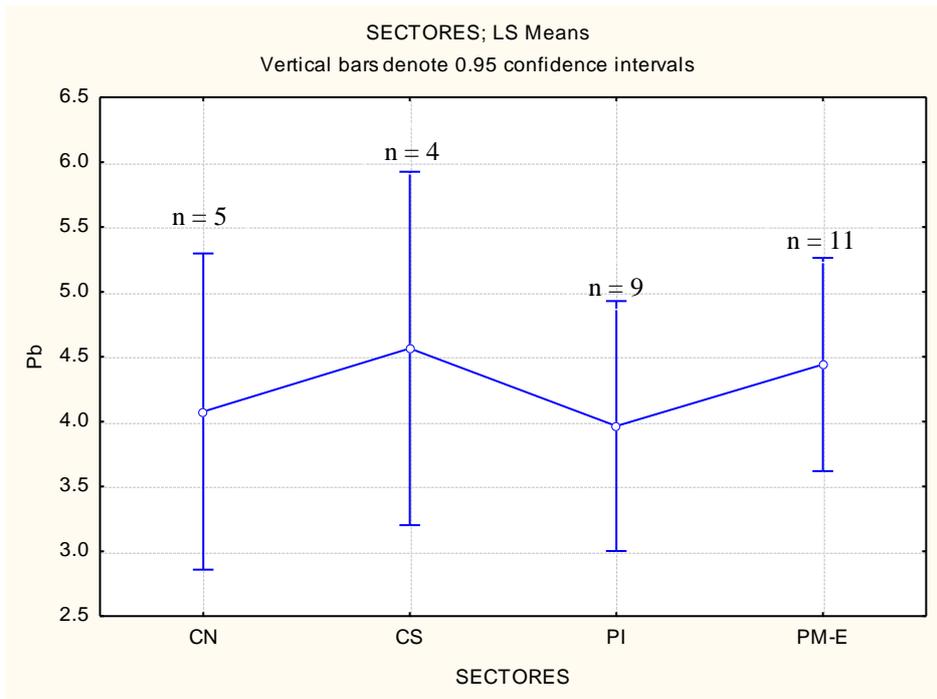


Figura 27: Valores promedios (mg/kg) y DS de Pb en cada Sector, para los resultados correspondientes a la campaña 2017.

ZINC

El Zn también registra la concentración media más alta en el 2017 ($19,69 \pm 5,67$ mg/kg) y en el mismo periodo el valor máximo registrado de 36,0 mg/kg. El rango de concentraciones de Zn en los sedimentos estuvo comprendido entre 5,85 y 36,05 mg/kg (Tabla 6).

De la totalidad de las muestras analizadas, se evidencia un enriquecimiento de este elemento sobre la CN durante el 2017 con un promedio de $26,63 \pm 8,34$ mg/kg, y en cercanías de la costa de Pehuén-Co se evidencia el máximo registrado de todas las campañas (36,05 mg/kg). Durante el 2015 y 2016 las concentraciones de Zn en el sedimento fueron $20,17 \pm 10,54$ y $17,21 \pm 5,31$ mg/kg, con máximos de 31,48 y 21,53 mg/kg, respectivamente. Para CS las concentraciones más altas se obtuvieron durante el 2017 ($22,77 \pm 4,90$ mg/kg) y en menor medida para el 2015 y 2016 ($15,95 \pm 6,65$ y $12,40 \pm 5,15$ mg/kg). Los valores máximos para esta zona se encontraron en las estaciones ubicadas sobre la boca del estuario de Bahía Blanca (22,53; 18,33 y 28,15 mg/kg). En PI los sedimentos reflejan un patrón similar durante el 2016 y 2015 cuya media fue de $13,92 \pm 5,47$ y $12,89 \pm 3,29$ mg/kg y mayor contenido para el último año de muestreo ($16,62 \pm 2,75$ mg/kg). Para el 2016 solamente la zona sur de PI registra menor

concentración de Pb en el sedimento. Por último, en la PM-E en 2017 el valor medio fue de $17,94 \pm 3,01$ mg/kg y se destaca un aumento de las concentraciones desde las primeras estaciones de PM-E hasta la isobata 1000m, allí se obtiene el mayor valor de Zn del sector (24,09 mg/kg).

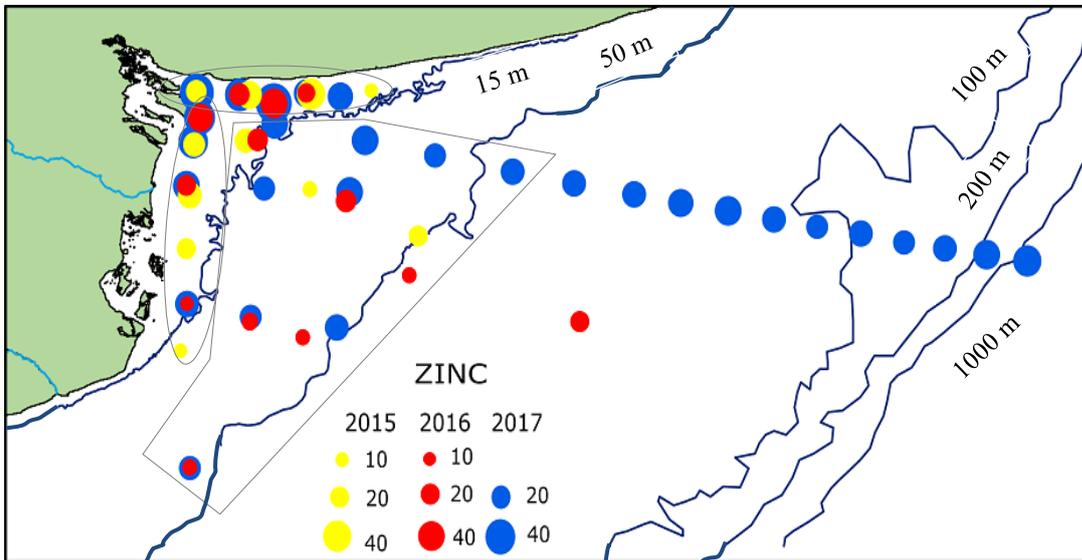


Figura 28: Distribución espacial y temporal de la concentración de Zn (mg/kg) para el área de estudio.

Según el ANOVA Doble existen diferencias significativas entre años de muestreo en las concentraciones medias de Zn ($F=5.859$; $p=0.007290$), resultando a partir del test de Bonferroni que la campaña 2017 difiere de las otras dos ($p=0,05$). Como se observa en la Figura 29 la comparación del conjunto de datos indica nuevamente que las concentraciones de Zn fueron más altas durante el 2017 en CN, CS y PI, y que existe una superposición en concentraciones durante el 2015 y 2016, siendo siempre mayor el promedio registrado para el primer año de estudio en comparación con el 2016.

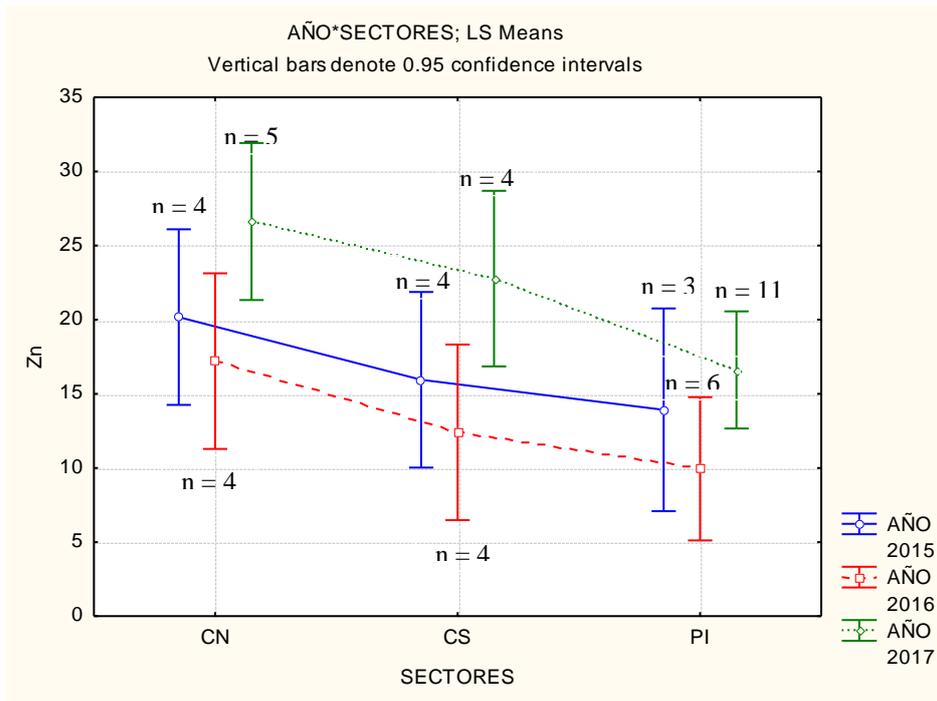


Figura 29: Valores promedios (mg/kg) y DS de Zn en cada Sector, para los resultados correspondientes a las campañas 2015, 2016 y 2017.

Finalmente, para la campaña 2017 se verificó que existen diferencias estadísticamente significativas entre los cuatro sectores ($F=6,468$ $p=0.002161$). Resulta del test Bonferroni ($p=0,05$) que los sectores de plataforma (PI y PM-E) se diferencian de los sectores costeros (CN y CS) con concentraciones medias más altas en estos últimos (Figura 30).

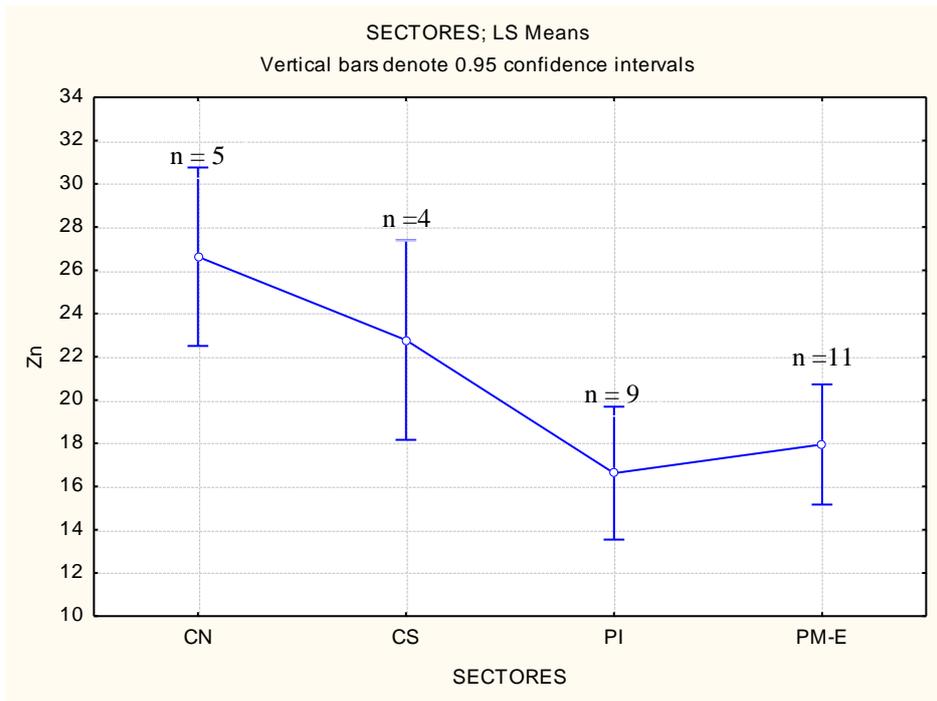


Figura 30: Valores promedio (mg/kg) y DS de Zn en cada Sector, para los resultados correspondientes a la campaña 2017.

Relación entre variables.

4.4 Campaña 2015: pH

Dado que sólo se cuenta con datos de pH del agua de mar para la campaña 2015 se analizó la distribución de esta variable para inferir potencialmente el comportamiento de los metales en la columna de agua y su posible efecto en la distribución de los metales evaluados en el sedimento. Cambios en el pH afectan los procesos de desorción y solubilización de metales desde las partículas en suspensión.

Los valores registrados en las once estaciones presentaron una distribución homogénea durante el periodo analizado (Figura 31). El rango de variación fue entre 7,4 y 8,08. Gráficamente los sectores costeros mostraron poca variación entre sitios de muestreo. El máximo valor se obtuvo en la estación 3 en cercanías del Río Colorado correspondiente a la CS; y el mínimo de 7,4 correspondió al sitio 11 en PI (ver Figura 2A).

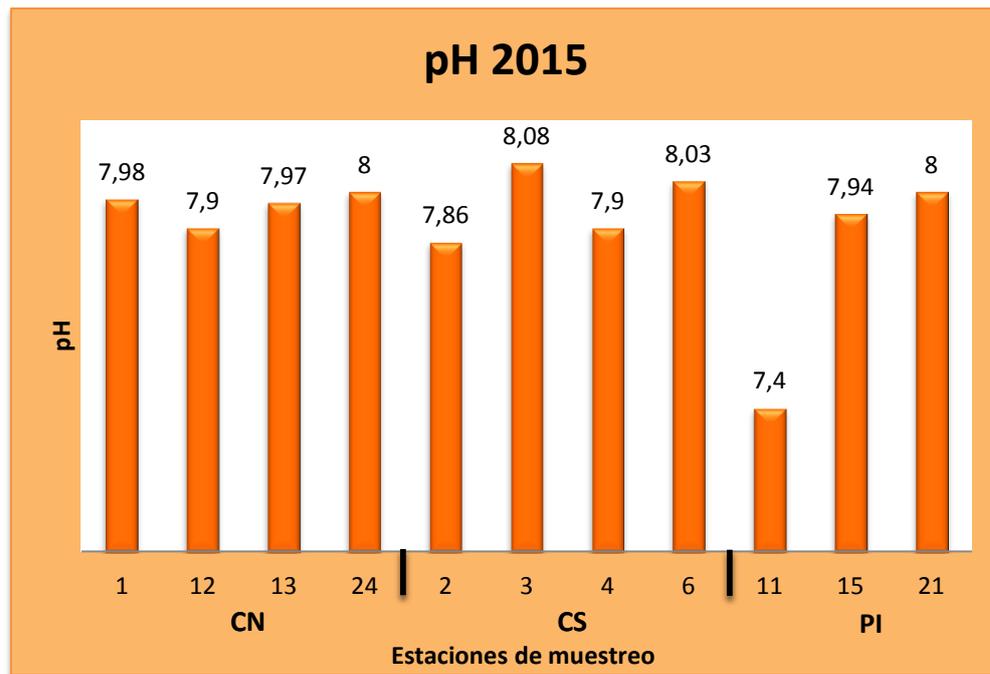


Figura 31: Distribución de pH para cada sitio de muestreo, separado en sectores para la campaña 2015.

4.5 Coeficiente de correlación Spearman

El coeficiente de correlación de Spearman (ρ) es una prueba no paramétrica del grado de asociación e interdependencia de las variables de estudio. En este caso, se analizó la relación entre los metales evaluados de la campaña 2015 y las concentraciones de cada metal con la variable pH. Se consideraron los valores de correlación con un nivel de confianza del 95% (Tabla 7).

Tabla 7: Coeficiente de Correlación de Spearman entre metales y pH, campaña 2015.

	pH	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
pH	1.000000	-0.210048	-0.059361	-0.082193	-0.136988	-0.127855	-0.009133	-0.296807
Cr	-0.210048	1.000000	0.581818	0.872727	0.590909	0.872727	0.645455	0.854545
Cu	-0.059361	0.581818	1.000000	0.827273	0.236364	0.854545	0.590909	0.727273
Fe	-0.082193	0.872727	0.827273	1.000000	0.581818	0.972727	0.663636	0.881818
Mn	-0.136988	0.590909	0.236364	0.581818	1.000000	0.527273	0.745455	0.527273
Ni	-0.127855	0.872727	0.854545	0.972727	0.527273	1.000000	0.627273	0.900000
Pb	-0.009133	0.645455	0.590909	0.663636	0.745455	0.627273	1.000000	0.536364
Zn	-0.296807	0.854545	0.727273	0.881818	0.527273	0.900000	0.536364	1.000000

En ninguno de los casos se detectó una correlación entre metales y el pH. Para el 2015 se detectaron correlaciones entre los siguientes pares de metales: correlación positiva (mayor al 80%) entre Cr/Fe, Cr/Ni, Cr/Zn, Cu/Fe, Cu/Ni, Fe/Ni, Fe/Zn y Ni/Zn.

Considerando el periodo completo de muestreo (años 2015, 2016 y 2017) se hizo una correlación de Spearman entre las concentraciones de cada metal evaluado respecto a la composición granulométrica del sedimento; y entre cada uno de los metales analizados en el sedimento del fondo marino (Tabla 8 y Figura 32).

Tabla 8: Coeficiente de Correlación de Spearman entre metales y granulometría, campañas 2015-2016-2017.

	<i>Cr</i>	<i>Cu</i>	<i>Fe</i>	<i>Mn</i>	<i>Ni</i>	<i>Pb</i>	<i>Zn</i>	<i>A</i>	<i>L-A</i>
<i>Cr</i>	1,000	0,093	0,273	-0,054	0,530	0,736	0,373	-0,088	0,060
<i>Cu</i>	0,093	1,000	0,551	0,267	0,688	0,307	0,815	-0,396	0,633
<i>Fe</i>	0,273	0,551	1,000	0,683	0,768	0,256	0,674	-0,141	0,289
<i>Mn</i>	-0,054	0,267	0,683	1,000	0,387	0,158	0,404	-0,010	0,226
<i>Ni</i>	0,530	0,688	0,768	0,387	1,000	0,510	0,809	-0,247	0,336
<i>Pb</i>	0,736	0,307	0,256	0,158	0,510	1,000	0,445	-0,302	0,432
<i>Zn</i>	0,373	0,815	0,674	0,404	0,809	0,445	1,000	-0,402	0,481
<i>A</i>	-0,088	-0,396	-0,141	-0,010	-0,247	-0,302	-0,402	1,000	-0,553
<i>L-A</i>	0,060	0,633	0,289	0,226	0,336	0,432	0,481	-0,553	1,000

*A=Arena, L-A=Limo-Arcilla.

Respecto a la textura del sedimento se obtuvo una correlación positiva entre Cu/limo-arcilla. De la correlación entre metales se observa, teniendo en cuenta el valor del coeficiente, la siguiente correlación positiva y significativa para Cu/Zn, Pb/Cr, Fe/Zn, Fe/Mn, Fe/Ni.

4.6 ANALISIS DE COMPONENTES PRINCIPALES

El análisis de componentes principales (ACP) es un método multivariado usado principalmente para la reducción de datos. Su objetivo es encontrar unos pocos componentes que expliquen la mayor variación en los datos. Cada componente es una combinación lineal ponderada de las variables originales (Danielsson et al., 1999). Ya que el ACP analiza diversas variables simultáneamente, es adecuado para el análisis de las variables determinadas en el presente estudio en el sedimento del fondo marino. Considerando que la campaña del año 2017 fue la más completa (con 28 sitios de muestreo) y que podría reflejar con mayor exactitud el comportamiento de las variables

(concentración de 9 metales y composición granulométrica), se seleccionó dicha campaña para realizar el ACP.

Los dos primeros factores, explican el 73 % de la varianza donde el primer factor contribuye con el 49 % de la varianza total explicada (Figura 34). En el ACP se miran principalmente los vectores propios de correlación

Componente 1: Está explicada mayoritariamente por los metales Zn, Cu, Fe y en menor medida por el Mn (matriz de correlación de vectores propios entre 0,43 y 0,37), en asociación directamente proporcional con limo-arcilla (vector propio 0,38).

Componente 2: El segundo factor es representado por los metales Cd, Cr y Ni (inversamente proporcional) (vectores propios de la matriz de correlación= 0,53; 0,52 y 0,49, respectivamente).

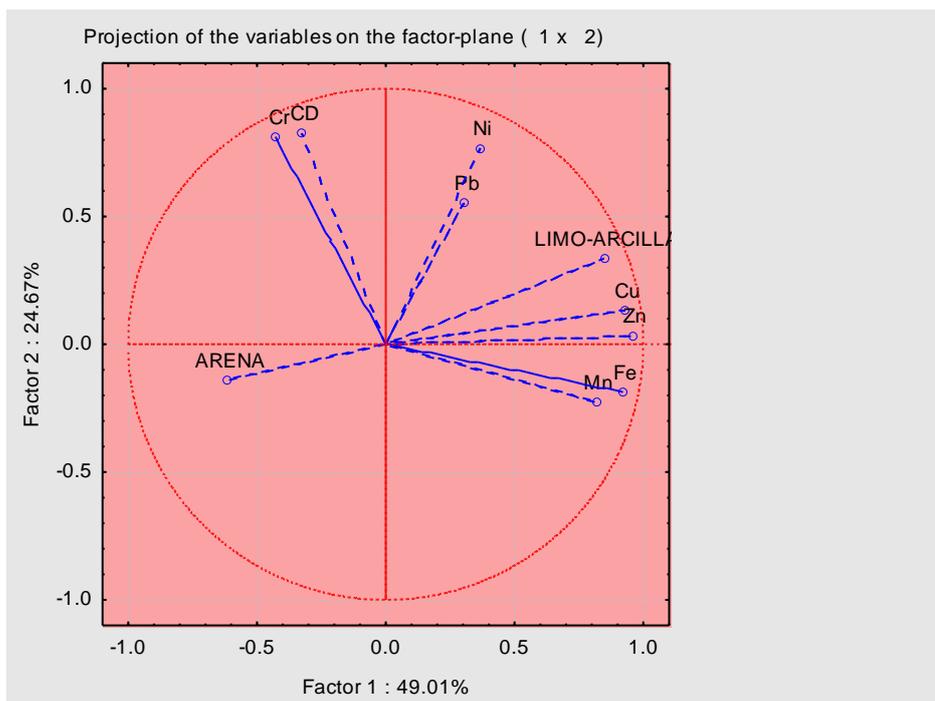


Figura 34: Componentes 1 y 2: relación entre metales y granulometría, campaña 2017.

4.7 Normalización de los contenidos de los metales en los sedimentos marinos y los factores de enriquecimiento

Los valores de FE cercanos a la unidad (1) muestran la procedencia terrígena del elemento. El valor de FE informa acerca del origen natural o antropogénico de acuerdo a la escala propuesta por Sutherland (2000) (Tabla 9).

Los metales evaluados en todos los ambientes para los tres años presentan, en su mayoría, un FE < 1, por lo cual los sedimentos indican un origen natural de los elementos. El Cd, Cr y Pb fueron la excepción durante la campaña 2017, el primero de ellos, presenta niveles variables, desde un enriquecimiento menor hasta enriquecimiento moderadamente severo sobre plataforma media y externa. Así mismo, el cobre y plomo, presentan sobre plataforma media-externa un enriquecimiento menor. Por su parte, el mercurio presenta para la campaña 2016, un enriquecimiento severo en todos los sectores analizados (CN, CS, PI). Cabe destacar, que durante el 2016 el cadmio registró un enriquecimiento moderado en plataforma interna, con un valor de 4,73 mg/kg. En la Figura 35 se pueden observar los niveles de enriquecimiento de metales en el sedimento del fondo marino para la zona evaluada.

Tabla 9: Clasificación de la calidad del sedimento de acuerdo al FE, según Sutherland (2000)

Clases de FE	Calidad del sedimento
<1	No enriquecido
1<FE<3	Enriquecido menor
3<FE<5	Enriquecido moderado
5<FE<10	Enriquecido moderadamente severo
10<FE<25	Enriquecido severo
25<FE<50	Enriquecido muy severo
>50	Enriquecido extremadamente severo

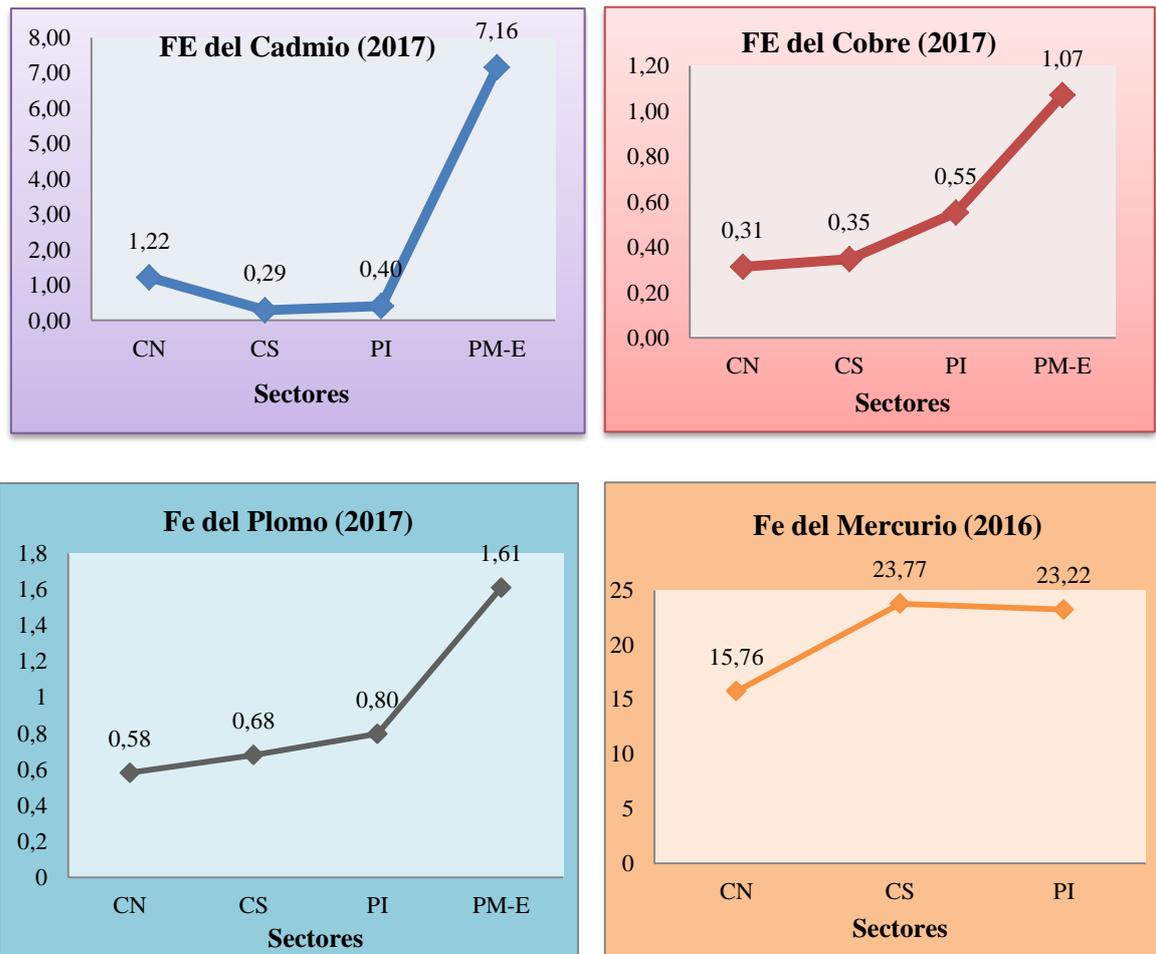


Figura 35: Arriba: Izquierda FE del Cadmio (2017), derecha: FE del Cobre, (2017), Abajo: Izquierda FE del Plomo (2017), derecha: FE del Mercurio (2016).

4.8 Índice de Geoacumulación

Los valores de fondo (background) dependen bastante del tipo de suelo y sus factores locales de formación (clima, relieve, organismos, geología). Para este estudio se utilizaron los valores según Salomons y Forstner (1984) (Tabla 10). A la vez se tomaron los valores de Müller (1979) (Tabla 11) para clasificar los sedimentos evaluados según calidad de acuerdo al valor Igeo obtenido. Para los cálculos se usó el valor medio de cada metal por sector y por año.

Tabla 10: Niveles preindustriales de metales según Salomons & Forstner (1984)

Metal	Limo y arcillas
Cd	0,2
Cr	83

Cu	45
Fe	47000
Hg	0,2
Mn	600
Ni	68
Pb	20
Zn	95

Tabla 11: Clasificación de la Calidad del sedimento según el Igeo.

I_{geo}	Categoría	Descripción de la calidad de los sedimentos
> 5	6	Extremadamente contaminado
4-5	5	Fuertemente a extremadamente contaminado
3-4	4	Fuertemente contaminado
2-3	3	Moderadamente a fuertemente contaminado
1-2	2	Moderadamente contaminado
0-1	1	No contaminado a moderadamente contaminado
<0	0	No contaminado

Los valores de *Igeo* indicaron que los sedimentos en su mayoría no están contaminados, dado que siete de los metales evaluados (Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn) para las tres campañas registraron un valor por debajo de 0. Nuevamente, la excepción resultó para el Cd, campaña 2017, que presenta un sedimento no contaminado a moderadamente contaminado en PM-E ($I_{geo} = 0,091$). Por su parte, el Hg para el año 2016, presenta en los sectores CN, CS y PI, sedimentos que se los clasifica como moderadamente a fuertemente contaminados ($I_{geo} = 2,20$; $2,34$ y $2,00$, respectivamente) y en el 2017 en PI dio $I_{geo} = 0,62$ (sedimento no contaminado a moderadamente contaminado).

Discusión

Uno de los aspectos más importantes de la contaminación marina es la causada por los metales. En los sedimentos marinos los metales representan la mayor parte de los componentes inorgánicos, los cuales con el avance tecnológico y científico que existe actualmente, son ampliamente estudiados para conocer sus diversos orígenes, evolución, especiación, concentración, toxicidad y distribución. La concentración total de un determinado metal puede representar condiciones naturales o antropogénicas, ya que el contenido natural de los metales puede variar dependiendo de la mineralogía y del contenido de materia orgánica de cada zona, entre otros factores (Loring, 1991). Asimismo, existen diversas vías de entrada de metales a los ecosistemas marino-costeros, como los vertidos de origen urbano y agrícola, que son, en la mayoría de los casos, responsables de la adición de metales al medio marino y de su integración a los sedimentos (Rodríguez-Mata., 2007). Por otra parte, el aporte atmosférico de sustancias, provenientes de la utilización de combustibles fósiles, humos y partículas en suspensión producto de actividades industriales y urbanas (Arias et al., 2009) es otro factor a considerar, cuando se habla de concentraciones de metales en el medio ambiente marino (Gaiero et al., 2003).

5.1 Granulometría de los sedimentos.

Los procesos físicos actuales (transporte fluvial, eólico, erosión costera) son los responsables de redistribuir los materiales y establecer conjuntamente con los aportes continentales, las facies sedimentarias que prevalecen sobre la plataforma (Violante et al., 2014).

El tamaño de grano del sedimento es uno de los principales factores a tener en cuenta en la distribución de metales. La mayoría de las sustancias naturales y antropogénicas muestran una afinidad mucho más alta con la fracción fina en comparación con la fracción gruesa en los sedimentos acuáticos (Martínez Campos, 2006). Los estudios sobre el tamaño de grano de los sedimentos superficiales de fondo, en su continua búsqueda del equilibrio con las condiciones hidrosedimentológicas del medio, resultan valiosos indicadores para inferir la dinámica sedimentaria y las condiciones de depositación en una región costera (Alliota et al., 1999). Por ello, muestras de

sedimentos tomadas en puntos muy próximos, pueden presentar contenidos en metales muy diferentes, siendo la textura del sedimento la principal responsable de tales discrepancias

Dado que existe una marcada disminución en el contenido de metales a medida que el tamaño de las partículas del sedimento se incrementa; la fracción limo-arcillosa (menor a 63 μm) es la que más interesa ya que sedimentos con un porcentaje mayor de la misma tenderán a retener un contenido más elevado de metales. Esto se debe a una mayor relación superficie/volumen y, por ende, mayor número de sitios de unión (Salomons y Förstner, 1984; Ferrer, 2001; Botté et al., 2013).

El estuario de Bahía Blanca se caracteriza por la presencia de sedimentos, limosos en su nacimiento y predominantemente arenosos en la boca, con variaciones en la proporción limo-arcillosa a arcillo-limosa entre ambas zonas (Cuadrado et al., 2004). Así mismo, según Alliota et al. (1999) en el sector costero se manifiesta el aporte de material fino proveniente del río Colorado. En este último caso, puede deberse a la presencia de la pluma sedimentaria descrita por Cuadrado et al. (2002), que se desarrolla en dirección noroeste hasta la desembocadura del estuario de Bahía Blanca. Sin embargo, para el área de estudio el porcentaje limo-arcilla fue escaso en la mayoría de los sitios de muestreo, cuyo porcentaje de la fracción fina fue inferior al 5 %. La CN durante la campaña del 2017 fue la que registró el mayor contenido de fango (limo-arcilla) (13 %) en el sedimento, lo que puede deberse a un mayor aporte de sedimentos finos en suspensión desde el estuario de Bahía Blanca para el último periodo.

Por otra parte, toda la región de estudio se caracterizó por un alto porcentaje de arena, especialmente arena fina. Casi la totalidad de las muestras superaron el 50 % para este tamaño de grano (250 - 125 μm). A saber, las tres campañas presentaron también un contenido considerable de arena mediana, a excepción de algunos sitios, más precisamente durante el 2017, cuando el porcentaje de arena mediana fue relativamente bajo (CS 3 %, PI 12 % y PM-E 8 %).

Los resultados obtenidos pueden compararse con los reportados por Perillo y Kostadinoff (2005) quienes establecieron que si bien en la plataforma interior del área de estudio hasta el estuario de Bahía Blanca el contenido de arena es abundante, la mayor parte de la distribución de arenas se concentra en la plataforma media y exterior. Las facies arenosas tienen hasta un 80 % arena mediana gris parda formada

fundamentalmente por cuarzo y feldespatos. Asimismo, las playas de Pehuén-Co, correspondientes a la CN del presente estudio, poseen una gran extensión con sedimentos de arena mediana a fina (0,22 mm) (Bustos et al., 2011).

5.2 Distribución y concentración de metales pesados en sedimentos del fondo.

Las presiones antrópicas actuales pueden influir en la concentración y distribución de metales tanto en la zona costera como en la plataforma continental adyacente y pueden establecer conjuntamente con los aportes continentales (descarga de ríos, descarga de efluentes), las facies sedimentarias que prevalecen en el área de estudio.

A fin de poder evaluar el estado de los sedimentos en el área de estudio respecto al nivel de contaminación por metales, se presentan en la Tabla 12 las concentraciones de algunos elementos reportadas previamente sobre diferentes sectores del estuario de Bahía Blanca, zonas costeras del país y del mundo y plataformas continentales.

Tabla 12. Rango de concentraciones de metales en sedimentos marinos. Estudios previos en el estuario de Bahía Blanca, zonas costeras y plataforma continental. *EBB: Estuario de Bahía Blanca.

Metal	Sitio	Rango (mg/kg)	Referencia
Cd	-Zona El Rincón	nd-0,193	Presente estudio
	-Plataforma Media-Externa	0,019-0,650	Presente estudio
	-EBB	0,08 – 1,92	Programa de Monitoreo de la Calidad Ambiental de la Zona Interior del Estuario de Bahía Blanca, 2009
Cr	-Zona El Rincón	2,5-20,98	Presente estudio
	-Plataforma Media-Externa	11,99-26,9	Presente estudio
	-EBB	1,95-10,5	Programa de Monitoreo de la Calidad Ambiental de la Zona Interior del Estuario de Bahía Blanca, 2009
Cu	-Zona El Rincón	1,60-13,9	Presente estudio
	-Plataforma Media-Externa	0,44-6,96	Presente estudio
	-EBB	2,86- 15,7	Programa de Monitoreo de la Calidad Ambiental de la Zona Interior del Estuario de Bahía Blanca, 2009
	-Villa del Mar -Monte Hermoso	2,76 - 8,93 4,29 - 6,65	Labudia et al., 2009, 2015
Hg	-Zona El Rincón	nd-2,58	Presente estudio
	-Plataforma Media-Externa	nd	Presente estudio
	-EBB	0,03 y 0,12	Programa de Monitoreo de la Calidad Ambiental de la Zona Interior del Estuario de Bahía Blanca, 2009
	-EBB	0,01-0,50	Botté et al., 2010
Fe	-Zona El Rincón	8932-43895	Presente estudio
	-Plataforma Media-Externa	8320-12960	Presente estudio
	-EBB	7000-27000	Programa de Monitoreo de la Calidad Ambiental de la Zona Interior del Estuario de Bahía Blanca, 2009
	-Villa del Mar -Monte Hermoso	6058 – 16450 15519 – 19445	Labudia et al., 2009, 2015
Mn	-Zona El Rincón	91,4-637,6	Presente estudio
	-Plataforma Media-Externa	24,1- 143,5	Presente estudio
	-Villa del Mar	78,69 – 214	Labudia et al., 2009, 2015
	-Monte Hermoso	95,86 - 158,65	

Ni	-Zona El Rincón	2,02-13,43	Presente estudio
	-Plataforma Media-Externa	5,29-9,54	Presente estudio
	-EBB	1,75- 15,9	Programa de Monitoreo de la Calidad Ambiental de la Zona Interior del Estuario de Bahía Blanca, 2009

Pb	-Zona El Rincón	1,41-5,91	Presente estudio
	-Plataforma Media-Externa	2,54-6,47	Presente estudio
	-EBB	5,16 y 20,60	Programa de Monitoreo de la Calidad Ambiental de la Zona Interior del Estuario de Bahía Blanca, 2009
Zn	-Zona El Rincón	5,85-36,05	Presente estudio
	-Plataforma Media-Externa	14,33-24,09	Presente estudio
	-EBB	20,5- 48,7	Programa de Monitoreo de la Calidad Ambiental de la Zona Interior del Estuario de Bahía Blanca, 2009
	-Villa del Mar	10,38 - 23,55	Labudia et al., 2009, 2015
	-Monte Hermoso	14,96 - 19,72	

Costa Norte

La acumulación de metales y distribución espacial en los sedimentos de fondo en el área bajo estudio indican que en el sector costa norte (CN) se encontraron, en general, para la mayoría de los elementos analizados los niveles más altos registrados en las tres campañas. La comparación entre años de muestreo indicó que las concentraciones para 5 de los metales evaluados (Cd, Cu, Ni, Pb, y Zn) en el sedimento fue superior en el 2017. Por otra parte, las concentraciones de Cr, Fe y Mn fueron superiores durante el 2015. El único elemento que registró las concentraciones más elevadas durante el 2016 fue el Hg.

Al analizar las tendencias de distribución de cada metal en sedimentos del fondo a lo largo de todas las estaciones de muestreo, se observaron distintos patrones de distribución. Es precisamente sobre la CN donde las concentraciones de Cu, Fe, Ni y Zn resultaron más elevadas respecto del resto de los sectores estudiados. El Cd, Cu, Mn, presentaron las concentraciones máximas sobre la desembocadura del estuario de Bahía Blanca y disminuyeron hacia la zona de Pehuén-Co y Monte Hermoso. Esto indica la gran influencia del estuario en el aporte de metales a la CN. Por otro lado, las concentraciones de Cr, Fe, Hg, Ni, Pb y Zn resultaron máximas en los sedimentos frente a la costa de Pehuén-Co

La zona norte del área de estudio recibe la influencia directa del estuario de Bahía Blanca, balnearios de Pehuén-Co y Monte Hermoso. Por su parte, el estuario de Bahía Blanca, en las últimas décadas, se ha visto muy afectado por la intensa actividad

humana relacionada con el desarrollo urbano e industrial en la zona, y, sobre todo, por el volcado constante y creciente de efluentes cloacales crudos o insuficientemente tratados. El Canal Principal es diariamente navegado por embarcaciones pesqueras, buques de carga y de transportes generales y de combustible.

Asimismo, el balneario Pehuén-Co y Monte Hermoso presentan un desarrollo turístico que aumenta año tras año, ingresando más de 600.000 turistas entre diciembre y febrero (Bustos et al., 2011), lo que conlleva, a una erosión importante y de diferente magnitud de sus playas. Estudios previos (Labudia et al., 2009, 2013, 2014) en la zona de Monte Hermoso indicarían la existencia de aportes de metales al sector costero.

Cuando se comparan las concentraciones de metales en el sedimento obtenidos en el presente estudio, con datos previos obtenidos a partir de muestreos realizados sobre el litoral costero de Monte Hermoso, y Pehuén-Co y del estuario de Bahía Blanca (Tabla 12) se observan concentraciones inferiores para algunos metales (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb). Respecto al Zn también presentó concentraciones menores en el presente estudio en comparación con los datos aportados para el EBB por el Programa de Monitoreo de Calidad Ambiental, sin embargo, las concentraciones resultaron superiores a las reportadas por Labudia et al., (2009, 2015) para Villa del Mar y Monte Hermoso. Por su parte, el Hg, Fe y Mn presentaron concentraciones mayores en el presente estudio en comparación a los datos obtenidos de estudios realizados en el estuario de Bahía Blanca y playas de Pehuén-Co y Monte Hermoso.

Las variadas actividades desarrolladas tanto en las playas (Balnearios de Pehuén Co y Monte Hermoso) como en el estuario de Bahía Blanca generan un aporte de sustancias exógenas al sistema, provenientes de descargas cloacales, industriales, agroquímicos, actividad portuaria, y turismo. Cabe considerar, los efectos de las mareas, las corrientes de refluo que son más fuertes que las de flujo las cuales actúan más tiempo (Cuadrado et al., 2002) y persistencia del viento predominantemente en la CN desde el norte y noroeste, cuyas velocidades son mayores durante la primavera y verano (Lucas et al., 2005). Por lo tanto, los aportes continentales y los procesos físicos que intervienen en el área de estudio podrían estar influenciando en las concentraciones y distribuciones de metales en la costa norte.

Costa Sur

Los sitios de muestreo que forman parte de la Costa Sur (CS) están muy influenciados por la descarga de los ríos Negro y Colorado, y también por las islas y canales en la zona sur del estuario de Bahía Blanca, actuando estos como los responsables del aporte de agua dulce, sedimentos y nutrientes al sistema. Al analizar en conjunto la distribución espacial de los metales estudiados para las tres campañas en la costa sur, pueden observarse algunas tendencias: las concentraciones más altas de Cd, Cr, Cu, Ni, Pb y Zn en los 3 años se obtuvieron en el punto más al norte de la costa sur, a la altura de la isla Trinidad, seguida por el sitio ubicado en el extremo sur del estuario de Bahía Blanca, lo que pone en evidencia la fuerte influencia que está teniendo el estuario sobre esta región. Además en el 2016, otro sitio a tener en cuenta, fue el situado en inmediaciones de la zona de bahía San Blas, que podría estar recibiendo la influencia del río Colorado, dado que las concentraciones de Hg y Mn resultaron ser altas en esta zona.

Las concentraciones registradas pueden deberse al aporte de agua dulce continental que favorece de alguna manera el ingreso al sector costero de al menos una parte de lo que se está produciendo en el continente. El río Negro proporciona el 90 % del agua que ingresa al sistema con una descarga máxima en la primavera ($1210 \text{ m}^3/\text{s}$), época en que se llevaron a cabo las campañas de muestreo. Así mismo, el río Colorado también desempeña un papel principal en el aporte de sedimentos, proporcionando columnas de alta concentración de materia suspendida hacia la boca del estuario de Bahía Blanca (Cuadrado et al., 2002). El río Colorado como el río Limay (del cual surge el río Negro) tiene sus nacientes en la cordillera de los Andes. Hacia la estación primaveral, el derretimiento de nieve en la cordillera junto con las mayores precipitaciones, llevan a un aumento de la descarga fluvial de estos ríos (Lucas et al., 2005).

No hay información previa sobre concentraciones de metales en el sector costa sur. Al comparar los resultados con los datos aportados previamente para el estuario de Bahía Blanca se observó que los metales Cd, Fe y Zn dieron concentraciones similares a los de otras zonas costeras (Programa de Monitoreo de Calidad Ambiental). Por su parte, las concentraciones de Mn y Hg obtenidos en este estudio resultaron mayores a las obtenidas por Labudia et al. (2009, 2013, 2015) para las zonas costeras de Monte Hermoso y Villa del Mar (zona media del estuario de Bahía Blanca).

Plataforma interna

A excepción de algunos elementos, las concentraciones de metales presentes en el sedimento de fondo disminuyen desde las áreas costeras hacia la plataforma. En este sector hay una clara diferencia entre los sitios de muestreo ubicados al norte y sur del mismo, dado que las concentraciones registradas en estaciones hacia el norte de la plataforma interna resultaron mayores que las obtenidas para las estaciones al sur de plataforma.

La circulación oceánica sobre plataforma interna está influenciada por grandes amplitudes de mareas, descargas sustanciales de agua dulce, altas velocidades de viento y, lo más importante, por su proximidad a dos de las corrientes fronterizas occidentales más grandes del mundo: las corrientes de Brasil y Malvinas (Matano et al., 2010). Los procesos que allí ocurren y la influencia continental que recibe hacen que el área sea más activa dinámicamente. Cabe destacar que según Lucas et al. (2005) la velocidad del viento es mayor durante la primavera y el verano que durante el otoño y el invierno.

La plataforma interna se caracteriza por el desarrollo de un giro en sentido contrario a las agujas del reloj durante el invierno y su decadencia hacia la primavera y el verano. Si bien, se considera según Palma et al. (2008) que el colapso del giro ocurre durante la época estival aún no existe evidencia in situ que lo compruebe.

Asimismo, un frente salino caracteriza el área, separando las aguas costeras diluidas de las de plataforma interna (Guerrero y Piola, 1997; Guerrero, 1998). Este frente se mantiene verticalmente homogéneo y es forzado por la batimetría y la circulación media de plataforma. El mismo se ubica paralelo a la costa en dirección N-S e interceptaría a la costa cuando esta se orienta en dirección O-E, aproximadamente a la altura de la localidad de Pehuen-Có (Guerrero, 1998). Dada la geomorfología existente en el área El Rincón, este sistema se caracteriza por corrientes débiles lo que genera un área de reposo que podría estar asociado al patrón de circulación en sentido antihorario encontrado en el área (Palma et al., 2008; Audad y Martos, 2012). Si bien, las concentraciones registradas en esta zona en su mayoría son menores a las obtenidas en las regiones costeras, la decadencia del giro anticiclónico en primavera podría estar generando un área de retención por la cual los metales que ingresan en el sistema

sedimentan con el tiempo. Los metales Cd, Cu, Fe, Ni, Pb y Zn presentaron concentraciones altas en los sitios ubicados antes de la isobata 50 m con lo cual podría deducirse la influencia de este fenómeno en el área.

Cabe destacar además, que las regiones frontales son áreas de elevada productividad biológica, por lo que algunas especies de valor comercial exhiben fidelidad hacia estas regiones frontales. Es así, que las altas concentraciones de peces favorecen las operaciones de pesca y el movimiento de embarcaciones en el lugar. Estas actividades pesqueras, podrían estar generando en el área un aumento de la descarga de basura lo que conlleva a un incremento en los metales aportados al sistema.

En general, las concentraciones reportadas por Labudia et al., (2009, 2015) y por el Programa de Monitoreo Ambiental fueron superiores o muy similares a las halladas en el presente estudio para el Cd, Cu, Ni, Pb, Zn. Algunos metales como fue el caso del Fe y Mn resultaron con concentraciones medias superiores en el sector Plataforma Interna respecto del hallado previamente para la zona del estuario de Bahía Blanca y zona de Monte Hermoso y Villa del Mar.

Plataforma media y externa

Las concentraciones obtenidas de los muestreos realizados durante la última campaña (año 2017) para esta transecta resultaron ser elevados para seis de los metales en estudio. Algunos presentaron en este sector los máximos promedios (Cd, Cr, Ni y Pb), mientras que otros mostraron valores más altos solo respecto a PI (Cu y Zn). Por su parte el Fe y Mn dieron en los sedimentos del fondo concentraciones más bajas respecto a los otros tres sectores.

La distribución espacial de los elementos analizados mostró que las concentraciones de Cd, Cr, Ni y Pb resultaron máximas en las primeras estaciones ubicadas sobre PM y disminuyen hacia los últimos sitios del sector e isobata 1000 m. Luego, Cu, Fe, Mn y Zn registraron los máximos valores hacia los sitios ubicados próximos a la zona de talud.

Si bien es importante destacar que las concentraciones para varios metales resultaron ser mayores que las halladas en áreas costeras, solo algunos metales (Cd, Cr, Ni) superan las concentraciones reportadas previamente para el estuario de Bahía Blanca, Monte Hermoso y Villa del Mar. Luego el Cu, Fe, Pb y Zn presentaron concentraciones inferiores a las reportadas por el Programa de Monitoreo de Calidad Ambiental y por Labudia et al., (2009, 2015).

La influencia continental en esta área debería ser menor que la que reciben las regiones costeras, ya sea por actividades industriales, portuarias, descarga de efluentes o de los ríos, por lo que las altas concentraciones registradas para ciertos metales no podrían atribuirse a estos sucesos. El origen de los metales en este sector puede ser causado por otros procesos que estén generando un aumento de los niveles. Se considera que la distribución y concentración de los metales registrados en la zona podría deberse al tráfico de embarcaciones que circulan en el área por operaciones pesqueras. Por ejemplo, el Cd puede estar asociado a plásticos, pigmentos de pinturas y otros materiales diversos de los barcos, el Pb es utilizado por pescadores en sus aparejos y redes para pescar, y gran cantidad de estos materiales que contienen el metal van a parar a los sedimentos del fondo (Martínez., 2002).

Otra fuente de aporte de los elementos analizados en los sedimentos del fondo marino son las emisiones atmosféricas que alcanzan las áreas adyacentes a la región

costera por precipitación húmeda o seca. Según Gaiero., 2003 la ruta atmosférica es más importante que la ruta fluvial en términos de flujos de metales desde el continente hacia el mar.

5.3 Relación entre variables.

Los valores altos de pH promueven la adsorción y la precipitación, mientras que un pH bajo en realidad puede debilitar la resistencia de la asociación de metales e impedir la retención de metales por los sedimentos (Zhang, 2014). Los valores obtenidos de pH no mostraron gran variación, sino que se mantuvieron relativamente constantes durante toda la campaña 2015. Estos datos resultaron ser similares a los aportados por el Programa de Monitoreo de la Calidad Ambiental de la Zona Interior del Estuario de Bahía Blanca cuyo rango estuvo comprendido entre 7,8 y 8,7.

Asimismo, los resultados obtenidos mediante la correlación de Spearman permiten inferir que no existe una correlación significativa entre metales y pH. En cuanto a la relación entre metales y granulometría para las tres campañas, pudieron observarse algunas tendencias: en general baja relación entre variables. La correlación de los metales evaluados presentó muy baja correlación con la fracción limo-arcillosa, la cual a su vez estuvo poco representada en casi la totalidad de los sitios muestreados. Ello permite presuponer que tales resultados se deben a que la mayor cantidad de sitios muestreados durante las campañas se encuentran compuestos por material arenoso lo que disminuye la afinidad del metal de adherirse a la partícula.

Mediante el análisis ACP, se encontraron asociaciones entre metales. (fueron identificados dos grupos de acuerdo a la componente 1 y 2). Los metales del grupo 1 se asociaron con la fracción limo-arcilla del sedimento marino, aunque la relación fue débil. Las bajas correlaciones halladas indican que las concentraciones obtenidas en la presente tesis no se relacionan con la composición granulométrica.

Por su parte, el FE y el Igeo indican que el área bajo estudio concentra niveles naturales para la mayoría de metales analizados durante las tres campañas por lo que la presión antrópica sería mínima en los sectores de estudio. El Cd, Cu y Pb (2017) fueron los que presentaron un enriquecimiento menor a moderadamente severo en el sedimento de fondo en Plataforma Media-Externa por lo que se cree que la dinámica del lugar y el

movimiento de embarcaciones estarían influyendo en el aporte de estos metales al sistema. Por otro lado, se considera que sí existe una fuerte influencia continental para el aporte de Hg, ya que los sectores evaluados durante la campaña 2016 presentan sedimentos contaminados según los valores de Igeo en los tres sectores evaluados.

Conclusión

En vista de la importancia económica de la región considerada, este trabajo representa uno de los primeros aportes al conocimiento sobre la acumulación y distribución de metales pesados en sedimentos del fondo marino.

Respecto de las concentraciones de los metales estudiados mostraron diferentes tendencias espaciales y temporales: en general, las concentraciones más altas de los metales se obtuvieron en la última campaña de muestreo (2017). El crecimiento demográfico, la descarga de efluentes y las actividades portuarias, y un mayor número de buques que circulan en el área, podrían estar intensificando año tras año el aporte de metales a la zona de estudio. Luego, el Fe y el Mn fueron los que presentaron concentraciones elevadas en los sedimentos en la campaña 2015. Ambos elementos disminuyeron notablemente durante el 2017. A destacar, en la campaña 2016, el Hg fue el único metal que registró una concentración alta, el resto de los metales analizados se mantuvieron constantes en niveles respecto de las otras campañas.

Por su parte, las concentraciones más altas para la mayoría de los metales evaluados se obtuvieron en la CN. La zona costera está expuesta a la continua presión antrópica. Los asentamientos urbanos que residen sobre los alrededores del área de estudio tienen gran influencia en el aporte de sustancias potencialmente contaminantes, el balneario Pehuén -Co y la ciudad turística de Monte Hermoso, como así también el estuario de Bahía Blanca el cual además juega un papel importante en el transporte de sedimentos. Asimismo, la actividad portuaria, agrícola e industrial, la pesca y la navegación de barcos de diferente calado influyen en el aporte de contaminantes al área. En los sedimentos del fondo correspondientes al sector PM-E algunos metales (Cd, Cr, Ni) dieron las concentraciones más altas respecto a los otros sectores, lo cual podría atribuirse a la dinámica del lugar y al tráfico de embarcaciones por operaciones pesqueras. Respecto al análisis granulométrico de los sedimentos del fondo marino, para los tres años de muestreo se obtuvo que la fracción arena fina y arena mediana fueron las más representadas, con muy bajo porcentaje de la fracción limo-arcillosa.

A la luz de los resultados obtenidos, el área de estudio concentra niveles naturales para la mayoría de metales, a excepción del cadmio, cromo, plomo y mercurio que

presentan influencia antrópica en el sedimento. El hecho de que CN y PM-E hayan presentado concentraciones altas de metales en el sedimento indicaría un posible aporte de material por parte de las actividades desarrolladas en el continente y que por medio de los ríos, del tráfico marino, el viento y la dinámica del sistema llegarían a las regiones costeras y plataforma adyacente.

El estudio a futuro de los patrones de circulación y la variabilidad estacional de las distintas masas de agua que se encuentran en la zona El Rincón y área adyacente como también el análisis de salinidad, potencial de oxidación-reducción, concentración de materia orgánica, biodisponibilidad de los metales unido al riesgo para la salud resultan fundamentales para comprender cambios en el comportamiento y distribución de los metales, lo cual modula la calidad del ecosistema.

Como consideración final, los resultados de algunos metales en los sedimentos del fondo marino en la zona El Rincón y plataforma externa adyacente, aportados a través del presente trabajo de investigación constituyen los primeros datos para la región. Así, esta concentración y distribución de metales pueden ser consideradas como información de base para futuros estudios, los cuales serían importantes de continuar dado la significativa riqueza biológica del área oceanográfica estudiada.

7. Referencias.

- Acha E.M., Mianzan H.W., Guerrero R.A., Favero M., Bava J. (2004). Marine fronts at the continental shelves of austral South America: physical and ecological processes. *Journal of Marine Systems* 44: 83–105.
- Aliotta S., Spagnuolo J.O., Ginsberg S.S., Gelds E.M. (1999). Sedimentos de fondo-sub-fondo y aspectos geomorfológicos de la plataforma continental entre el estuario de Bahía Blanca y Bahía Anegada, provincia de Buenos Aires. *Asociación Argentina de Sedimentología* 6 (1-2): 19-35.
- APHA-AWWA-WPCF. (1998). Standard methods for the examination of water and wastewater. En: Clesceri, L.S., Greenberg, A.E., Eaton, A.D. (Eds.), 20th ed. American Public Health Association, Washington.
- Arias A.H., Spetter C.V., Freije R.H., Marcovecchio J.E. (2009). Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) distribution in water column, native mussels (*Brachydontes* sp and *Tagelus* sp) and fish (*Odontesthes* sp) from an industrialized South American estuary. *Estuarine, Coastal & Shelf Science* 85: 67-81.
- 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* 69:1428–1437.
- Auad G y Martos P. (2012). Climate variability of the northern Argentinean shelf circulation: impact on *Engraulis anchoita*. *The International Journal of Ocean and Climate Systems* 3(1): 17-43.
- Botté S., Freije H., Marcovecchio J.E. (2010). Distribution of Several Heavy Metals in Tidal Flats Sediments within Bahía Blanca Estuary (Argentina). *Water Air Soil Pollution* 210: 371–388.
- Botté S., Marcovecchio M.; Fernández-Severini M., Negrin V., Panebianco M.V., Simonetti P., Buzzi N., Delucchi F. (2013). Ciclo de metales. En: Marcovecchio J., Freije R.H, *Procesos Químicos en Estuarios*. Editorial de la U.T.N. 227-258.
- Bustos M.L., Piccolo M.C., Perillo G.M.E. (2011). Efectos geomorfológicos de fuertes vientos sobre playas. El caso de la playa de Pehuén-Co, Argentina. *Cuadernos de Investigación Geográfica* N° 37: 121-142.
- Cai M.H., Lin J., Hong Q.Q., Wang Y., Cai M.G. (2011). Content and distribution of trace metals in surface sediments from the northern Bering Sea, Chukchi Sea and adjacent Arctic areas. *Marine Pollution Bulletin* 63: 523–527.
- CTE (Comité Técnico Ejecutivo) (2009). Programa de Monitoreo de la Calidad Ambiental de la Zona interior del Estuario de Bahía Blanca. Disponible en http://www.bahiablanca.gov.ar/cte/doc/inf09_quimicamarina.pdf. Informe final. (08/09)
- Cuadrado D. G., Piccolo M. C., Perillo G. M. E. (2002). Hydrography of the inner shelf offshore Bahía Blanca Estuary, Argentina. *Thalassas* 18: 45-56.
- Cuadrado D.G., Ginsberg S.S., Gómez E.A. (2004). Geomorfología del estuario. En: *El ecosistema del estuario de Bahía Blanca*, Piccolo, M.C., Hoffmeyer, M. Editorial UNS, Bahía Blanca (Argentina). 29-38.
- Danielsson A., Cato I., Garman R., Rahm L. (1999). Spatial clustering of metals in the sediments of the Skagerrak/Kattegat. *Applied Geochemistry* 14(6): 689-706.
- de Orte M.R., Bonnail E., Sarmiento A.M., Bautista-Chamizo E., Basallote M.D., Riba I., DelValls Á., Nieto J.M. (2018). Metal fractionation in marine sediments acidified by enrichment of CO₂: A risk assessment. *Marine Pollution Bulletin* 131: 611–619.

Ferrer L.A (2001). Estudio de diversos metales pesados en sedimentos del estuario de Bahía Blanca y sus efectos tóxicos sobre el cangrejo *Chasmagnathus granulata*. Tesis de Doctorado, Universidad Nacional del Sur, 338p.

Gaiero D. M., Probst J.L., Depetris P. J., Bidart S M., Leleyter L. (2003). Iron and other transition metals in Patagonian riverborne and windborne materials: Geochemical control and transport to the southern South Atlantic Ocean. *Geochimica et Cosmochimica* 67: 3603-3623.

García-Céspedes J., Acuña-González J., Vargas-Zamora J.A. (2004). Metales traza en sedimentos costeros de Costa Rica. *Revista biológica tropical* 52 (2): 51-60.

Garibotti I.A., Ferrario M.E., Alamandoz G.O., Castaños C. (2011). Seasonal diatom cycle in Anegada Bay, El Rincón estuarine system, Argentina. *Diatom Research* 26(2): 227-241.

Guerrero R.A. y Piola A.R. (1997). Masas de agua en la plataforma continental. En: Boschi E.E. (Ed.). *El Mar Argentino y sus recursos pesqueros. Antecedentes históricos de las exploraciones en el mar y las características ambientales*. INIDEP, Mar del Plata, Argentina 1:107-118.

Guerrero R.A. (1998). Oceanografía física del estuario de Río de la Plata y el sistema costero de El Rincón. In: Lasta, C. (Ed.), *Resultados de una campaña de evaluación de recursos demersales costeros de la Provincia de Buenos Aires y del litoral uruguayo*. Noviembre, 1994. INIDEP, Mar del Plata, Argentina. Informe Técnico 21: 29-54.

Hu B., Cui R., Li J., Wei H., Zhao J., Bai F., Song W., Ding X. (2013). Occurrence and distribution of heavy metals in surface sediments of the Changhua River Estuary and adjacent shelf (Hainan Island). *Marine Pollution Bulletin* 76: 400–405.

Ip C.C.M., Li X.D., Zhang G., Wai O.W.H., Li Y. S. (2007). Trace metal distribution in sediments of the Pearl River Estuary and the surrounding coastal area, South China. *Environmental Pollution* 147: 311-323.

Labudía A.C. (2009). Evaluación del impacto de metales pesados en peces y su potencial relación con variables morfométricas y parasitológicas. Área costera entre Monte Hermoso y zona media del Estuario de Bahía Blanca. Tesis de Grado, DBByF, Universidad Nacional del Sur, Bahía Blanca.

Labudía A.C., Serra A.V., La Colla N.S., Fernández Severini M.D., Freije H., Botté S.E. (2013). Primer análisis de mercurio en sedimento, MPS y peces de interés comercial en la localidad de Monte Hermoso, Prov. de Buenos Aires, Argentina. XII COLACMAR, Uruguay, póster.

Labudía A.C., Gutiérrez G., Fiori S., Freije H., Marcovecchio J., Botté S. (2014). Análisis comparativo de metales pesados de la fracción total en sedimentos costeros del estuario de Bahía Blanca y Monte Hermoso. III RAGSU, Mar del Plata, póster.

La Colla N.S., Negrin V., Marcovecchio J., Botté S.E. (2015). Dissolved and particulate metals dynamics in a human impacted estuary from the SW Atlantic. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 166: 45-55.

Lucas A.J., Guerrero R.A., Mianzan H.W., Acha E.M., Lasta C.A. (2005). Coastal oceanographic regimes of the Northern Argentine Continental Shelf (34-43 °S). *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 65 (3): 405 - 420.

Loring D. H. (1991). Normalization of heavy-metal data from estuarine and coastal sediments. *ICES Journal of Marine Science: Journal du Conseil* 48:101-115.

Marcovecchio J., Freije R.H., Botello Vázquez A. (2013). Procesos de contaminación en estuarios. En: Marcovecchio J., Freije R.H., *Procesos Químicos en Estuarios*. Editorial de la U.T.N. 227-258.

Matano R. P., Schlax M. G., y Chelton D. B. (1993). Seasonal variability in the southwestern Atlantic. *Journal of Geophysical Research* 98: 18027–18035.

Matano R. P., Palma E. D., Piola A. R. (2010). The influence of the Brazil and Malvinas currents on the southwestern Atlantic shelf. *Ocean Science* 6: 983–995.

Martínez-Campos G.J. (2016). Contaminación por metales pesados en sedimentos superficiales de seis regiones marino-costera del Oriente de Venezuela. Tesis de Grado. Universidad de Oriente, núcleo de Sucre, Venezuela. 92pp

Martínez G. (2002). Metales pesados en sedimentos superficiales del Golfo de Cariaco, Venezuela. *Boletín Instituto Oceanográfico Venezuela, Universidad Oriente* 41: 83-96.

Müller G (1979) Schwermetalle in den Sedimenten des Rheins-Veränderungen seit 1971. *Umschau* 79(24):778–783

Palma E.D., Matano R.P., Piola A.R (2008). A numerical study of the Southwestern Atlantic Shelf circulation: Stratified ocean response to local and offshore forcing. *Journal of Geophysical Research: Oceans* 113(C11); 1-22.

Perillo G.M.E. (2003) Dinámica del Transporte de Sedimentos. Asociación de Sedimentología, Publicación Especial N°2. 432pp.

Perillo G. M. E. y Kostadinoff J. 2005. Margen Continental de la Provincia de Buenos Aires. In: de Barrio, R. E., Etcheverry, R. O., Caballe', M. F. & Llambias, E. (eds) *Geología y Recursos Minerales de la Provincia de Buenos Aires. Relatorio XVI Congreso Geológico Argentino*. La Plata, Argentina, 277–292.

Piccolo M.C, 1998. Oceanography of the Western South Atlantic continental shelf from 33°S to 55°S. En: A.R. Robinson y K.H. Brink (Eds.), *Coastal Oceanography, The Sea*. J. Wiley & Sons: 253-271.

Piola A. R. y Rivas A. (1997). Corrientes en la plataforma continental. *El Mar Argentino y sus recursos pesqueros* 1: 119-132.

Piola R.A., Campos E.J.D., Moller Jr., O.O., Charo M., Martinez C. (2000). Subtropical shelf front off eastern South America. *Journal Geophysical Research* 105 (3), 6565-6578.

Piola A. R. y Matano R. P. (2001). Brazil and Falklands (Malvinas) currents. *Ocean currents: a derivative of the encyclopedia of ocean sciences*, 35-43.

Roberts D.A. (2012). Causes and ecological effects of resuspended contaminated sediments (RCS) in marine environments. *Environment International* 40:230-243.

Rodríguez-Figueroa G.M. (2004). Geoquímica de los oligoelementos, elementos mayores y elementos de las tierras raras, en los sedimentos marinos del distrito minero de Santa Rosalía, B.C.S, México. Tesis de Grado, Instituto Politécnico Nacional, La Paz B.C.S., México. 149pp.

Rodríguez-Mata E.J. (2007). Fraccionamiento geoquímico de algunos metales pesados en los sedimentos superficiales de la zona marino-costera de Cunamá, Estado Sucre, Venezuela. Tesis de Grado, Universidad de Oriente, Núcleo de Sucre, 66 pp.

Rosas-Rodríguez H. (2001). Estudio de la contaminación por metales pesados en la cuenca del Llobregat. Tesis Doctoral, Universidad Politécnica de Catalunya. Departamento de Ingeniería Minera y Recursos Naturales, Barcelona.

Salazar A.M., Lizano O.G., Alfaro E.J. (2004). Composición de sedimentos en las zonas costeras de Costa Rica utilizando Fluorescencia de Rayos-X (FRX). *Revista Biológica Tropical* 52 (2): 61-75.

Salomons W. y Forstner U. (1984). *Metals in the hydrocycle*. Springer-Verlag, Berlin, 688pp.

Sutherland R.A y Tack F.M.G. (2002). Determination of Al, Cu, Fe, Mn, Pb and Zn in certified reference materials using the optimized BCR sequential extraction procedure. *Analytica Chimica Acta* 454: 249–257.

Valdés J. y Sifeddine A. (2009). Elemental composition and metal contents in the marine sediments of Mejillones del Sur Bay, Chile: an environmental assessment of the coastal zone. *Latin American Journal of Aquatic Research* 37(2): 131-141.

Violante R.A., Costa I.P., Cavallotto J.L., Paterlini C.M., Marcolini S., Bozzano G. (2014). Rasgos morfosedimentarios, procesos y evolución de la plataforma continental argentina desde el último máximo glacial. *Revista de la Asociación Geológica Argentina* 71 (2): 292 – 310.

Wang H., Wang J., Liu R., Yu W., Shen Z. (2015). Spatial variation, environmental risk and biological hazard assessment of heavy metals in surface sediments of the Yangtze River estuary. *Marine Pollution Bulletin* 93: 250–258.

Wang W.X. y Rainbow P.S. (2008). Comparative approaches to understand metal bioaccumulation in aquatic animals. *Comparative Biochemistry and Physiology* 148: 315–323.

Wang Z., Wang Y., Zhao P., Chen L., Yan Ch., Yan Y., Chi Q. (2015). Metal release from contaminated coastal sediments under changing pH conditions: Implications for metal mobilization in acidified oceans. *Marine Pollution Bulletin* 101: 707–715.

Wilson A.M., Huettel M., Klein S. (2008). Grain size and depositional environment as predictors of permeability in coastal marine sands. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 80: 193–199.

Xu F., Tian X., Yin X., Yan H., Yin F., Liu Z. (2015) Trace metals in the surface sediments of the eastern continental shelf of Hainan Island: Sources and contamination. *Marine Pollution Bulletin* 99: 276–283.

Zhang C. , Zhi-Gang Yu, Guang-Ming Zeng , Min Jiang, Zhong-Zhu Yang, Fang Cui, Meng-Ying Zhu, Liu-Qing Shen, Liang Hu (2014). Effects of sediment geochemical properties on heavy metal bioavailability. *Environment International* 73: 270–281.