Paleoxigenación subsuperficial de la columna de agua en la bahía Mejillones del sur (23°S): Indicadores geoquímicos en testigos de sedimento marino

Jorge Valdés¹ y Luc Ortlieb²

¹ Instituto de Investigaciones Oceanológicas, Facultad de Recursos del Mar, Universidad de Antofagasta, Casilla 170, Antofagasta, Chile. E-mail: jvaldes@uantof.cl

² IRD (ex ORSTOM), Programa PVC, Centre Ile de France, 32 Avenue Henri Varagnat, 92193 Bondy Cedex, Francia. E-mail: lortlieb@bondy.ird.fr

Recibido: 18 noviembre 1999; versión corregida: 2 octubre 2000; aceptado: 6 noviembre 2000

RESUMEN. Se utilizaron mediciones de cadmio y molibdeno en dos testigos de sedimento marino para reconstruir la oxigenación de las aguas subsuperficiales en la bahía Mejillones del sur (norte de Chile), durante el pasado reciente. Condiciones anóxicas/hipóxicas en el fondo de la bahía permiten considerar que uno de los principales procesos de incorporación de Cd y Mo a los sedimentos es la formación de compuestos insolubles en el agua adyacente al piso marino. Así, las variaciones de la concentración observadas a lo largo de dos testigos que abarcaron los pasados 3000 años, representarían cambios en la oxigenación de las aguas subsuperficiales.

La estructura laminada de los testigos y concentraciones de Cd (media = 34 ppm) y Mo (media = 50 ppm) elevadas indican que el ambiente de fondo de la bahía se ha caracterizado, durante los últimos tres milenios, por presentar niveles de oxígeno muy bajos, mientras que las fluctuaciones de la concentración a lo largo de los testigos se interpretan como cambios en la oxigenación de fondo, dentro de una condición de hipoxia/anoxia. En general, se ha producido una intensificación de condición de mínimo oxígeno hacia el presente. Una buena correlación entre los estratos oscuros identificados en ambos testigos y el aumento de la concentración de Cd y Mo permite indicar que estos estratos representarían periodos en que el fondo de la bahía se caracterizó por presentar condiciones reforzadas de hipoxia/anoxia. Se propone que estos cambios habrían sido provocados por variaciones en la circulación de la bahía y/o intensidad de la surgencia.

Palabras claves: Paleoc oceanografía, Bahía Mejillones, sedimentos anóxicos, metales.

Subsuperficial paleoxygenation in the water column at Mejillones del sur bay (23°S): Geochemical indicators in marine sediment cores

ABSTRACT. Variations in cadmium and molybdenum content along two marine cores were used to reconstruct former oxygen abundance in subsuperficial water in Mejillones Bay (northern Chile), in a recent past.

Particular hypoxic/anoxic conditions met at the bottom of this embayment, may have permitted Cd and Mo to be incorporated in the sediments, directly from the bottom water. In this way the variations of content of these two elements measured in the sedimentary columns deposited in the last 3000 years may reflect changes in the oxygenation conditions of the lower part of the water column.

The laminated structure of the cores and the high concentration of Cd (mean 34 ppm) and of Mo (50 ppm) suggest that the oxygen content did remain very low in the course of the last 3000 years, and the fluctuation of the concentrations along the core is interpreted as changes of the oxygenation between hypoxic and anoxic condition. The general pattern seems to be an intensification of the hypoxic conditions toward anoxia in the recent time. The fact that the highest levels of Cd and Mo content are found in the darkest layers may be interpreted as a confirmation of intensified hypoxic/anoxic conditions. These conditions may have been linked to changes in the nearshore oceanic circulation and/or variations in the upwelling intensity.

Key words: Paleoc oceanography, Mejillones Bay, anoxic sediments, metals.

INTRODUCCIÓN

La química de los metales traza es de creciente interés en las investigaciones actuales. Esto debido a que elementos como Cd, Ni, Al, etc. juegan un rol importante en el crecimiento del fitoplancton y porque varios de ellos muestran una fuerte correlación con los perfiles de nutrientes (Danielson *et al.*, 1985; Kremling, 1985; Abe y Matsunaga, 1988; Libes, 1992; Saager *et al.*, 1992; Morley *et al.*, 1993; van Geen *et al.*, 1995; Rosenthal *et al.*, 1995; Mc Corkle *et al.*, 1995).

Los metales traza presentan una muy baja concentración en agua de mar debido a que son rápidamente removidos ya sea por adsorción sobre partículas orgánicas (scavenging) e inorgánicas como por cambios en su solubilidad (Libes, 1992; Brown *et al.*, 1994). El alto flujo de detritus orgánico lleva adsorbido gran cantidad de metales, sin embargo a medida que la materia orgánica va siendo remineralizada los metales son liberados, por lo que solo una parte llega finalmente al sedimento (Brown *et al.*, 1994). Aquí, la condición redox puede inducir la solubilización y difusión de algunos metales hacia la columna de agua (removilización diagenética), o la permanencia de otros en forma insoluble en la fase sólida del ambiente de depositación (Szefer y Skwarzec, 1988; Libes, 1992).

El comportamiento de los metales, fuertemente influenciados por las características del ambiente de depositación, ha provocado que muchos de ellos hayan sido propuestos como indicadores de anoxia de fondo. Por ejemplo, Didyk *et al.* (1978) indican que en condiciones de sedimentación anóxica, la concentración de Mo, Cu, Pb y U es alta en los sedimentos; Malcolm (1985) encontró altas concentraciones de Mo en sedimentos anóxicos de Escocia; mientras que van Geen *et al.* (1995) indican que sedimentos subóxicos son el principal reservorio de Cd en el océano. Por otra parte, diversos autores han usado el contenido de metales traza en testigos de sedimento, como indicadores de paleoxigenación. Por ejemplo, Dean (1993) estudió la oxigenación de los últimos miles de años en la cuenca de Cariaco mediante el registro de Mo, Cd, V, Zn, Cu, Cr y Ni en testigos de sedimento; Pedersen *et al.* (1988) utilizaron la concentración de Mo en testigos de la cuenca de Panamá para estudiar la oxigenación de las aguas de fondo durante el último máximo glacial; Rosenthal *et al.* (1995) utilizaron Cd y U para estudiar la extensión de los sedimentos subóxicos durante el último período glacial; Calvert *et al.* (1996)

postularon que el enriquecimiento de Cr, Co, Mo, Ni y Zn en pizarras de New Albany reflejan condiciones anóxicas de la columna de agua al momento de la depositación.

La relación que existe entre el nivel de oxígeno de fondo y la concentración de Cd y Mo en los sedimentos ofrece una buena oportunidad para estudiar la evolución oceanográfica del margen continental ya que las variaciones de estos metales a lo largo de una columna de sedimento permiten interpretar cambios en la concentración de oxígeno disuelto de las aguas subsuperficiales y relacionarlos, por ejemplo, con la productividad biológica, la surgencia y con la dinámica de las masas de aguas (Didyk *et al.*, 1978; Anderson y Gardner, 1989; Dean, 1993; Legeleux *et al.*, 1994). En términos más generales, el estudio de las condiciones de oxigenación del océano en el pasado puede contribuir al conocimiento de la historia de la circulación oceánica, el clima y la evolución de las especies marinas (Kaiho, 1994).

Mejillones del sur (23° S) (Fig. 1) es una bahía abierta hacia el norte, de 8 millas de boca y 4 millas de saco y una profundidad máxima de 120 m. Su orientación, abierta hacia el norte, y su ubicación a sotavento de una península la protegen de las corrientes de dirección norte y favorecen el desarrollo de un sistema de circulación interno que parece influir sobre la condición anóxica de sus fondos. Mediciones recientes de oxígeno disuelto muestran que en aguas subsuperficiales de la bahía se registran valores de hasta 0,1 ml/l (Escribano, 1998). Esta condición se refleja, también, en el hecho que la fauna bentónica es muy escasa a profundidades mayores a 50 m (Ramorino y Muñiz, 1970; Zúñiga, 1974; Zúñiga *et al.*, 1983). La bahía forma parte de un sistema de surgencia que presenta uno de los más altos niveles de productividad del norte de Chile (Marín *et al.*, 1993), con valores que pueden alcanzar los 138 mg C/m³/h, durante el inicio de primavera (Rodríguez *et al.*, 1986, 1991).

El presente trabajo tiene como objetivo reportar análisis de Cd y Mo en testigos de sedimento marino, e interpretar variaciones en las condiciones de oxigenación de las aguas de fondo de la bahía durante el pasado reciente.

MATERIALES Y MÉTODOS

Este estudio fue realizado en 2 testigos identificados como 32E y 32G, recuperados con un sacatestigo de gravedad tipo Phleger de 3' de diámetro, durante la

Figura 1. Ubicación geográfica de la bahía Mejillones del Sur, y de los dos testigos analizados en este trabajo. La profundidad en el punto 32E es 75 m, y en el punto 32G es 68 m.

Figure 1. Geographical location of Bahía Mejillones del Sur, and of the two marine cores studied here. Respective depths of cores 32E and 32G are 75 and 68 m.

campana paleoceanográfica de 1996, realizada en Mejillones (Fig. 1). Todo el material recuperado fue preservado a 4°C. El testigo 32E fue utilizado para tomar una placa de rayos x con un equipo médico convencional (potencia de 50 kv, 0,16 s de exposición, distancia de 1 m), con el propósito de evidenciar su estructura sedimentaria. Posteriormente, los testigos fueron abiertos por su eje longitudinal y submuestreados en cortes de 1 cm (32G) y 2cm (32E). Finalmente todas las muestras se secaron a 40°C por 48 hr.

Fechamiento

Se utilizaron muestras de 8 y 9 cm correspondientes a la base de los testigos 32E y 32G para realizar fechamientos con ^{14}C sobre materia orgánica total decarbonatada, según el método tradicional. Los resultados se reportaron como edades convencionales, esto es, años A.P. ± 1 sigma (antes del presente ± 1 desviación estándar).

Análisis de metales

El cadmio (Cd) fue medido en el testigo 32G y 32E y el molibdeno (Mo) en el testigo 32G, por espectrofotometría de absorción atómica con técnica de llama, en un equipo Perkin Elmer modelo 1100 B, del Centro EULA de la Universidad de Concepción.

De cada muestra se pesó 1 g de sedimento total y se aplicó un ataque con 4 ml de HNO_3 y 2 ml de HCl a 90°C por 4 horas. Luego, las muestras fueron filtradas con un papel Whatman N°41 y aforadas a 25 ml. La concentración de los metales se midió con una longitud de onda de 228,8 nm, y se determinó una desviación estándar de un 3% en los valores obtenidos.

Como parte de la rutina de análisis se realizó 1 réplica, 2 blancos y una adición estándar cada 10 muestras. También se midió la concentración de Cd y Mo en estándares de sedimento marino marca PACS-1 K1A OR6 y MESS-1 K1A OR9 del National Research Council, Canadá.

RESULTADOS

Sedimentología y fechamientos

La imagen de rayos x tomada al testigo 32E, mostró en forma nítida una estructura de láminas claras y oscuras de espesor milimétrico que dominó a lo largo de toda la columna (Fig. 2). Se observaron algunos estratos con mayor presencia de láminas claras y otros con mayor presencia de láminas oscuras. El análisis visual de ambos testigos mostró una alternancia de estratos de diferente amplitud, con colo-

res oliva entre 5Y 3/2 y 5Y 7/6 (carta de colores Munsell) (Fig. 2). La estructura de los estratos oscuros fue homogénea, mientras que la de los claros se caracterizó por la presencia de nódulos de diferente tamaño. Los contactos se mostraron bien definidos. En el testigo 32E se observaron estratos inclinados por debajo de los 54 cm, mientras que en el testigo 32G estos estratos se ubicaron por debajo de los 42 cm. La base del testigo 32G arrojó una edad de 2995 ± 90 años A.P., mientras que la del testigo 32E registró 2620 ± 90 años A.P.

Figura 2. Estratigrafía de los testigos. Radiografía (positivo del testigo 32E y descripción (según tabla de colores Munsell) para ambos testigos. La flecha indica la ubicación de la discordancia, bajo la cual los estratos se presentaron inclinados. Se indica la edad convencional (14C) de la base de ambos testigos.

Figure 2. Stratigraphical texture of the cores. X-Ray radiography of core 32E, and schematic description (with colour identification according to Munsell chart) of both cores. Arrow points to the angular unconformity of the sedimentary sequence. Conventional radiocarbon ages (uncalibrated) indicated were obtained on the base of the cores.

Concentración de metales

La concentración de cadmio a lo largo del núcleo 32G varió entre 19 ppm y 53 ppm, con una media de $34 \pm 9,1$ ppm ($n = 59$) (Fig. 3). En términos generales, la concentración aumentó hacia el extremo superior del núcleo, sedimento más reciente. Es posible distinguir 3 zonas en la curva de cadmio. En el tercio inferior, la gráfica presentó una zona de fluctuaciones moderadas de la concentración, con un rango de variación de 15 ppm. En el tercio central las fluctuaciones fueron más leves, con un rango de 8 ppm, mientras que en el tercio superior se presentaron las variaciones más fuertes, con un rango de 24 ppm.

En el testigo 32E, la concentración de Cd fluctuó entre 20 y 60 ppm, con una media de 35 ± 11 ppm ($n = 36$) (Fig. 3). En general, el Cd aumentó hacia el sedimento más reciente, aun cuando se observaron fuertes fluctuaciones a lo largo de toda la columna de sedimento. Se observaron 4 secciones del perfil caracterizados por un fuerte aumento de la concentración de Cd, entre los 66 y 58 cm, luego entre los 44 y 40 cm, entre los 22 y 18 cm y en el sedimento más superficial (6 a 0 cm).

La concentración mínima de Mo registrada en el núcleo 32G fue de 28 ppm y la máxima de 72 ppm, mientras que la media fue de $50 \pm 9,4$ ppm ($n = 59$) (Fig. 3). En general, la concentración fluctuó en torno a un valor más o menos constante a lo largo del núcleo. Sin embargo, también es posible identificar una sección del perfil con fuertes variaciones en la concentración (rango de 51 ppm), ubicada en el tercio inferior, una sección central con variaciones leves de la concentración (rango de 15 ppm), y una sección con variaciones moderadas en el tercio superior (rango de 38 ppm).

DISCUSIÓN

Evidencia sedimentológica

Diversos estudios indican que los sedimentos que se acumulan en ambientes marinos con condiciones de mínimo oxígeno en el fondo, normalmente son laminados, de tonos verde-gris, desprovistos de macrofauna bentónica, y con condiciones sulfato-reductoras en la interface agua/sedimento (Ridgway y Price, 1987; Schrader, 1992; Thunell *et al.*, 1992; Lange y Berger, 1993; Dean, 1993). De esta manera, las características sedimentarias de los testigos de Mejillones, tanto su coloración como su estructu

Figura 3. Perfiles de Cd (32E y 32G) y Mo (32G) en dos testigos de sedimento de la bahía Mejillones del Sur. El testigo 32G fue cortado cada 1 cm, mientras que el 32E fue cortado cada 2 cm.

Figure 3. Cd (32E and 32G) and Mo (32G) variations of content along the cores. Sampling and analyses in cores 32G and 32E were, respectively, every 1 and 2 cm.

ra, constituyen evidencias que indican un predominio de condiciones hipóxicas/anóxicas en el fondo de la bahía durante los pasados 3 milenios.

Esta estructura laminar representa una sucesión de condiciones oceanográficas que favorecen la formación de láminas claras en un determinado periodo y de láminas oscuras en otro. La preservación de esta estructura se debe a la ausencia de organismos, los cuales pueden provocar una pérdida de la estructura primaria de la columna de sedimento (Reineck y Singh, 1980).

Los estratos inclinados observados en estos testigos, también han sido registrados en otras columnas de sedimento recuperadas en la parte media de la bahía. Valdés (1998) y Ortlieb *et al.* (2000) postularon que esta discordancia angular podría corresponder al registro de un fuerte evento sísmico ocurrido en la zona en 1.200 A.P. Sobre esta base, es posible contar con dos horizontes temporales en cada testigo; el primero correspondiente al fechamiento de la base, y el segundo que representa la edad aparente de esta discordancia (1.200 años A.P.), ubicado en los 54 cm en el testigo 32E, y en los 42 cm en el testigo 32G.

Evidencia geoquímica (concentración de Cd y Mo)

Los valores de Cd reportados en este trabajo sobrepasan bastante a algunos registrados en otras áreas. Szefer y Skwarzec (1988) encontraron valores máximos de 8,5 ppm en testigos del mar Báltico; Rosenthal *et al.* (1995) reportaron concentraciones de Cd autigénico en sedimentos subantárticos que variaron entre no detectable (interglacial) y 2,2 ppm (último máximo glacial); Bloom y Creclius (1987) encontraron concentraciones inferiores a 0,5 ppm en testigos de una bahía contaminada de la cuenca de Puget Sound; y van Geen *et al.* (1995) indican que cuencas anóxicas como las del Mar Negro, Ensenada Saanich y el fiordo de Framvera registran concentraciones de hasta 19 ppm en sus sedimentos. En Chile, Salamanca *et al.* (1988) registraron concentraciones de hasta 9,16 ppm en la bahía Concepción, 5,88 ppm en la bahía San Vicente y 4,7 ppm en el Golfo de Arauco, todas en sedimento superficial. Por su parte, Ahumada y Contreras (1997) reportaron concentraciones máximas de 3,5 ppm en el sector del puerto de la bahía de San Vicente y 5,1 ppm en la bahía de Concepción.

A la luz de los antecedentes bibliográficos sobre contenido de Cd en sedimentos marinos, sin duda

que los valores encontrados en Mejillones resultan sorprendentemente altos. El análisis de sedimento estándar cuya concentración de Cd es definida por el fabricante, descarta cualquier error de procedimiento, ya que los resultados obtenidos concordaron con los valores indicados en los estándares utilizados. Aún así y como una forma de verificar la metodología y descartar cualquier error de procedimiento, se analizó material de referencia proveniente de la plataforma continental de Concepción, lugar donde se han reportado resultados sobre mediciones de Cd en sedimento marino. Al aplicar la misma metodología y equipos, se registraron valores máximos de 3,4 ppm (Valdés, 1999), los cuales son similares a los entregados por Salamanca *et al.* (1988), y Ahumada y Contreras (1997) para los sistemas de bahía ubicados, también, en la plataforma continental de Concepción. De esta forma, las concentraciones de Cd registradas en Mejillones, aunque altas, no deben llamar a duda.

En el caso del Mo los valores son más semejantes a otros reportes. Pedersen *et al.* (1988) registraron concentraciones de 1 a 30 ppm en testigos de la cuenca de Panamá; Malcolm (1985) encontró valores inferiores a 20 ppm en testigos estuarinos de Escocia; Alongi *et al.* (1996) reportaron valores menores a 1 ppm en sedimentos del Golfo de Papua; Dean (1993) encontró concentraciones entre 2 y 180 ppm en testigos de la cuenca de Cariaco; y Dean *et al.* (1997) registraron valores de hasta 21 ppm en testigos del margen continental de California.

La utilidad de estos dos metales como indicadores de paleoxigenación está basada en su comportamiento químico en ambientes de depositación acuáticos. En el caso del Cd se ha podido establecer que, por ejemplo, pizarras bituminosas contienen niveles de varios órdenes de magnitud, superiores al contenido común de la corteza terrestre que es de 0,1 ppm, lo que sugiere un mecanismo de enriquecimiento específico bajo condiciones hipóxicas/anóxicas (van Geen *et al.*, 1995). Normalmente, sedimentos laminados acumulados bajo aguas anóxicas están fuertemente enriquecidos en Cd (Rosenthal *et al.*, 1995). Saager *et al.* (1992) plantean que en sectores de aguas poco profundas o cuencas semicerradas donde no hay una adecuada remoción de aguas de fondo, las condiciones anóxicas que se desarrollan favorecen la acumulación de Cd en los sedimentos. Rosenthal *et al.* (1995) proponen que el mecanismo de acumulación de Cd en sedimentos donde las condiciones reductoras se desarrollan próximas a la interface agua/sedimento,

es la formación de un complejo insoluble Cd-Sulfuro (CdS).

El mecanismo de acumulación de Mo ha sido un poco más documentado. Malcolm (1985) y Pedersen *et al.* (1988) proponen un modelo de “bomba diagenética” para explicar el comportamiento del Mo en sedimentos marinos. Este modelo plantea que sedimentos con una línea redox poco profunda pero bien definida acumulan Mo en la capa superficial oxidativa al formarse complejos con óxidos de Mn. En los sedimentos más profundos, el óxido de Mn es reducido y el Mo que es liberado en el agua intersticial, donde precipita nuevamente al formar un complejo insoluble con sulfuros. Pedersen *et al.* (1988) indican que en aguas de fondo anóxicas, donde el límite redox puede desaparecer del sedimento, la bomba diagenética se inactiva y ocurre una extracción de Mo directamente desde el agua de fondo hacia el sedimento. Helz *et al.* (1996) *fide* Dean *et al.* (1997) indican que en aguas anóxicas, el MoO_4^{-2} cambia abruptamente a MoS_4^{-2} cuando la concentración de HS^- aumenta a más de 10^{-3} M. El MoS_4^{-2} es una partícula aniónica reactiva que es fácilmente “capturada” por óxidos de Fe o sustancias húmicas y es removida desde el agua hacia los sedimentos.

Tanto los mecanismos de acumulación de Cd como de Mo, muestran que bajo condiciones de anoxia, ambos metales se inmovilizan en los sedimentos y, mientras esta condición se mantenga, no son afectados por procesos postdeposicionales. Este principio es el que ha permitido utilizar su registro en testigos de sedimento marino, como un indicador de paleoxigenación.

Sin desconocer el rol que puede tener el flujo de detritos en la incorporación de metales hacia los sedimentos, se plantea que el principal mecanismo de acumulación de Cd y Mo en los sedimentos de la bahía Mejillones es la formación de compuestos insolubles en aguas adyacentes al piso marino, de manera que estos metales constituyen un buen registro de la intensidad de las condiciones anóxicas/hipóxicas del ambiente de fondo de la bahía, a lo largo de los últimos miles de años.

Interpretación paleoceanográfica

El dominio de una estructura laminar a lo largo de los testigos de Mejillones y las altas concentraciones de Cd y Mo registradas en ellos, apoyan la idea que las aguas de fondo de la bahía eran pobres en oxígeno cuando estos sedimentos fueron depositados. En el margen continental de California esta misma com-

binación de características en testigos marinos fue utilizada por Dean *et al.* (1997) para interpretar condiciones de depositación anóxicas en los últimos 60 mil años.

Tanto el Cd como Mo en los testigos 32E y 32G mostraron, en mayor o menor grado, un aumento de la concentración hacia el sedimento superficial. Se interpreta que durante el periodo de tiempo que representan los testigos 32E y 32G, la condición de anoxia/hipoxia de las aguas de fondo de la bahía Mejillones se intensificaron. Jones y Manning (1994) plantean que aunque no se sabe con exactitud cuáles son los mecanismos responsables de la existencia de aguas pobres en oxígeno, se considera que la estratificación de la columna de agua juega un papel importante. Una termoclina estable inhibe efectivamente la mezcla vertical impidiendo la ventilación de las aguas de fondo. Esta situación sugiere que una explicación posible es que en la actualidad, la circulación de fondo de la bahía Mejillones sería menor y que la estratificación de la columna de agua sería más marcada que la imperante en el pasado. La productividad biológica también ejerce un efecto sobre la oxigenación de la columna de agua. El aumento del flujo de materia orgánica registrado en periodos de surgencia, genera un fuerte consumo de oxígeno debido a la degradación que ocurre durante el tránsito de la materia hacia el piso marino (Libes, 1992). De esta manera, es posible que las variaciones en el contenido de metales de los testigos estudiados (= aumento/descenso del oxígeno disuelto) representen cambios en la intensidad de la surgencia. En todo caso no se descarta un efecto combinado de ambos factores (circulación y surgencia), sobre la oxigenación subsuperficial de la bahía Mejillones.

Estudios con bioindicadores realizados en otros testigos de Mejillones han permitido postular la posibilidad de que alrededor de 8 siglos atrás haya quedado un registro del Episodio Cálido de la Edad Media (Ortlieb *et al.*, 1994, 1995, 2000). Este período climático se ha ubicado temporalmente entre 1100 y 850 A.D., principalmente sobre la base de datos obtenidos en Europa y el Atlántico Norte (Webb, 1991); aun cuando su expresión en otras regiones del planeta es desconocida, es importante descifrar si tuvo una significancia global (Bradley *et al.*, 1991). La combinación de bioindicadores, principalmente foraminíferos y restos de peces encontrados en los testigos de Mejillones, indican que 800 años A.P. la bahía se caracterizó por presentar aguas superficiales cálidas y una mínima oxigena-

ción de fondo (Ortlieb *et al.*, 2000). El aumento del contenido de metales (más notorio en el testigo 32G), y la relativa estabilización que muestra entre los 37 y 40 cm (alrededor del año 1000 A.P.), sugiere un período prolongado de fuerte limitación del oxígeno de fondo. Este período fue precedido y sucedido por un cambio de esta condición hacia una mayor disponibilidad de oxígeno. De esta manera, el registro de metales parece apoyar la interpretación realizada sobre la base de bioindicadores respecto de la ocurrencia del Episodio Cálido de la Edad Media en la latitud de Mejillones. Otros estudios en curso, como el de isótopos de oxígeno permitirán cuantificar la magnitud del aumento de temperatura y compararla con datos de otras latitudes. En el mar de los Sargazos, por ejemplo, Kiegwin (1996) logró identificar el Episodio Cálido de la Edad Media mediante el análisis de CaCO_3 en núcleos de sedimento, indicando que la temperatura superficial del mar fue 1° superior a la actual.

Ortlieb *et al.* (1994, 1995, 2000), también sugieren que un sector de las columnas de sedimentos estudiadas, representa un período en que la bahía estuvo bajo un fuerte influjo de agua fría, un aumento de la surgencia y un leve aumento del oxígeno de fondo. Por su ubicación temporal, se piensa que podría tratarse de un registro de la Pequeña Edad de Hielo, cuya ocurrencia ha sido ubicada entre los años 450 ± 50 A.P. y 100 ± 30 A.P., caracterizado por una disminución de temperatura atmosférica en alrededor de 1°C respecto a la temperatura actual (Webb, 1991). Sin embargo, el carácter geográfico y temporal de este episodio aún no ha sido completamente establecido (Overpeck, 1991). Los perfiles de Cd y Mo en los testigos 32E y 32G no permiten identificar este episodio. Es posible que su efecto sobre la oxigenación de las aguas subsuperficiales no haya sido tan marcado como el que habría provocado el Episodio Cálido de la Edad Media.

En la Figura 4 se presenta una correlación entre los perfiles de metales y la estratigrafía de los testigos estudiados. Se puede observar que, aunque los tonos no son iguales en ambos testigos, en cada uno de ellos los estratos oscuros se correlacionan bastante bien con el aumento de la concentración de Cd y Mo. Por el contrario, los estratos claros son coincidentes con descensos en la concentración de ambos metales. Esta situación indicaría que las capas oscuras en cada testigo representarían un predominio de condiciones pobres de oxígeno en las aguas de fondo de la bahía, mientras que las capas claras corresponderían a condiciones levemente más oxi-

genadas. Ortlieb *et al.* (2000) también llegan a conclusiones similares utilizando la asociación de bioindicadores en testigos de sedimento de la misma bahía. Estos autores indican que las capas oscuras se caracterizan por la presencia de restos de sardina, un fuerte déficit de foraminíferos planctónicos y un aumento de los foraminíferos bentónicos *Bolivina seminuda* y *Cassidulina limbata*, esto último interpretado como un reforzamiento de la condición anóxica/hipóxica del ambiente de fondo de la bahía. De manera general, estos autores concluyen que estas capas oscuras representan períodos de aguas cálidas y bajo contenido de oxígeno de fondo, como eventos "Mega" El Niño y el Episodio Cálido de la Edad Media. Por lo tanto, al menos en lo que respecta al oxígeno de fondo, las interpretaciones derivadas del estudio de indicadores geoquímicos y biológicos son coincidentes.

La falta de un exacto paralelismo entre los perfiles de ambos testigos puede ser explicada tomando en consideración que existen varios factores (productividad, profundidad, tasa de sedimentación, etc.), que provocan una variación espacial del registro sedimentario al interior de la bahía. Además, el hecho que el testigo 32G se cortó cada 1 cm mientras

que el 32E se hizo cada 2 cm, causa que el primero muestre variaciones en la concentración de Cd que no son posibles de apreciar en el testigo 32E. Aún así, se puede realizar una interpretación general de la condición de anoxia/hipoxia del ambiente de depositación de la bahía de Mejillones. La Figura 4 muestra que antes del 1.200 A.P., la oxigenación de las aguas de fondo de la bahía fue mayor a la que presentaría actualmente, y que se produjeron pocas y leves fluctuaciones de esta condición. Por el contrario, luego del 1.200 A.P. y hasta la época actual, el predominio de estratos oscuros (acentuado hacia el sedimento superficial en ambos testigos) y el aumento en la concentración de metales, indicaría una intensificación de la condición de anoxia/hipoxia de las aguas de fondo de la bahía hacia el presente.

CONCLUSIONES

Las características del ambiente de sedimentación de la bahía (pobreza de oxígeno), permiten suponer que uno de los principales mecanismos de incorporación de Cd y Mo a los sedimentos es la formación de compuestos insolubles en el agua de fondo. Así,

Figura 4. Correlación entre la estratigrafía (Munsell) y los perfiles de Cd y Mo de los testigos de Mejillones del Sur: La línea discontinua muestra la ubicación de la discordancia, fechada en 1.200 años A.P.

Figure 4. Lateral correlation between both studied cores, with indication of the Cd and Mo variations. The discontinuous line represents the time-line (1.200 AP, uncalibrated) of the unconformity.

su registro a lo largo de testigos marinos sería útil para interpretar cambios en la oxigenación de las aguas subsuperficiales de la bahía Mejillones ocurridos durante el pasado reciente.

Los resultados muestran que las aguas subsuperficiales de la bahía han sido pobres en oxígeno durante los pasados 3 milenios, y que las variaciones reflejadas en los perfiles de Cd y Mo corresponden a una intensificación o debilitamiento de esta condición. En general, el aumento de la concentración de Cd y Mo hacia el sedimento superficial indicaría una intensificación de la condición de mínimo oxígeno del ambiente de fondo de la bahía hacia el presente.

Desde el punto de vista sedimentológico, los estratos oscuros parecen indicar un predominio de aguas de fondo anóxicas. Más específicamente, se propone que el intervalo oscuro en la parte media del testigo 32G apoyaría la hipótesis de la ocurrencia del Episodio Cálido de la Edad Media en el norte de Chile.

Si se considera que la condición de mínimo de oxígeno se debe al sistema de circulación y surgencia que afecta a la bahía, entonces las variaciones en oxigenación registradas durante el pasado reciente podrían ser consecuencia de cambios en este sistema. Por ejemplo, un cambio en la intensidad de la surgencia puede afectar notoriamente la condición de oxigenación de la bahía. De igual forma, variaciones en el tipo de masas de agua que provocan la surgencia también pueden afectar la oxigenación al interior de la bahía Mejillones.

Alteraciones oceanográficas de gran escala (pero de corta duración) como eventos ENSO también pueden afectar la oxigenación de la bahía, ya que provocan cambios en la estructura de la columna de agua. De esta manera, es posible que las fluctuaciones registradas en los perfiles refleje, al menos en parte, el efecto de este fenómeno.

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer a CONICYT por el financiamiento otorgado para efectuar esta investigación a través del Proyecto FONDECYT 2960074. De igual manera, se agradece a los señores Hernán Cid, Waldo Sanmartín y Cristián Espinoza, del Laboratorio de Química Ambiental del Centro EULA-Chile de la Universidad de Concepción, por el apoyo prestado durante el análisis de las muestras. Finalmente, se desea agradecer a dos correctores anónimos que con sus sugerencias y correcciones ayudaron a mejorar este manuscrito.

REFERENCIAS

- Abe, K. y K. Matsumaga. 1988.** Mechanism controlling Cd and PO₄ concentration in Funka Bay, Japan. *Mar. Chem.*, 23: 145-152.
- Ahumada, R. y S. Contreras. 1997.** Hipótesis sobre el origen del contenido de cadmio en dos bahías de Chile Central. *Resúmenes XVII Congreso de Ciencias del Mar*, Santiago, p. 76.
- Alongi, D., S. Boyle, F. Tirende y C. Payn. 1996.** Composition and behavior of trace metals in post-oxic sediments of the gulf of Papua, Papua New Guinea. *Estuar. Coast. Shelf Sci.*, 42(2): 197-212.
- Anderson, R. y J. Gardner. 1989.** Variability of the late Pleistocene-Early Holocene oxygen-minimum zone off northern California. *Geophys. Monogr.*, 55: 75-84.
- Arntz, W., J. Tarazona, V. Gallardo, L. Flores y H. Salzwedel. 1986.** Benthos communities in oxygen deficient shelf and upper slope areas of the Peruvian and Chilean Pacific coast, and changes caused by El Niño. *Modern and Ancient Continental Shelf Anoxia. Geol. Soc. Spec. Publ.*, 58: 131-154.
- Basten, J., 1980.** Algunas consideraciones sobre el régimen oceanográfico de la II Región. *El mar y Antofagasta*, Universidad del Norte, Publicación Especial, pp. 43-50.
- Bloom, N. y E. Crecelius. 1987.** Distribution of silver, mercury, lead, copper and cadmium in Central Puget Sound sediments. *Mar. Chem.*, 21: 377-390.
- Bradley, R., T. Braziunas, J. Cole, J. Eddy, M. Hughes, J. Jouzel, W. Karlen, K. Kelts, E. Mosley-Thompson, A. Ogilvie, J. Overpeck, J. Pilcher, N. Rutter, M. Stuiver y T. Wigley. 1991.** Global Change: The last 2.000 years. En: R. Bradley (ed.). *Global Changes of the Past*. OIES Global Change Institute, U.S.A., pp. 11-24.
- Brandhorst, W. 1971.** Condiciones oceanográficas estivales frente a la costa de Chile. *Rev. Biol. Mar.*, 14(3): 45-84.
- Brown, J., A. Colling, D. Park, J. Phillips, D. Rothery y J. Wright. 1994.** Ocean chemistry and deep-sea sediments. The Open University/Pergamon Press, Oxford, 133 pp.

- Calvert, S., R. Bustin y E. Ingall. 1996.** Influence of water column anoxia and sediment supply on the burial and preservation of organic carbon in marine shales. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 60(9): 1577-1593.
- Cauwet, G. 1987.** Influence of sedimentological features on the distribution of trace metals in marine sediments. *Mar. Chem.*, 22: 221-234.
- Danielson L., B. Magnusson y S. Westerlund. 1985.** Cadmium, copper, iron, nickel and zinc in the North-East Atlantic Ocean. *Mar. Chem.*, 17: 23-41.
- Dean, W. 1993.** Oxygenation in marine environments reflecting centennial to millennial changes in climate. *EOS*, 74(43), p. 362 (abstract).
- Dean, W., J. Gardner y R. Anderson. 1994.** Geochemical evidence for enhanced preservation of organic matter in the oxygen minimum zone of the continental margin of northern California during the late Pleistocene. *Paleoceanography*, 9(1): 47-61.
- Dean, W., J. Gardner y D. Piper. 1997.** Inorganic geochemical indicators of glacial-interglacial changes in productivity and anoxia on the California continental margin. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 61(21): 4507-4518.
- Didyk, B., B. Simoneit, S. Brassell y G. Eglinton. 1978.** Organic geochemical indicators of paleoenvironmental conditions of sedimentation. *Nature*, 272 (5660): 216-222.
- Gallardo, A. 1963.** Notas sobre la densidad de la fauna bentónica en el sublitoral del norte de Chile. *Gayana Zool.*, 10: 3-15.
- Jones, B. y D. Manning. 1994.** Comparison of geochemical indices used for the interpretation of paleoredox conditions in ancient mudstones. *Chem. Geol.*, 111: 111-129.
- Kaiho, K. 1994.** Benthic foraminiferal dissolved-oxygen index and dissolved-oxygen levels in the modern ocean. *Geology*, 22: 719-722.
- Keigwin, L. 1996.** The Little Ice Age and Medieval Warm Period in the Sargasso Sea. *Science*, 274(29): 1504-1508.
- Kremling, K. 1985.** The distribution of cadmium, copper, nickel, manganese, and aluminium in surface waters of the open Atlantic and European shelf area. *Deep-Sea Res.*, 32 (5): 531-555.
- Lange, C. y W. Berger. 1993.** Paleoclimatic significance of Santa Barbara laminated sediments: A history of upwelling and El Niño Events. *EOS*, 74(3), p. 372.
- Legeleuk, F., J. Reyss, P. Bonte y C. Organo. 1994.** Concomitant enrichments of uranium, molybdenum and arsenic in suboxic continental margin sediments. *Oceanol. Acta*, 17(4): 417-430.
- Libes, S. 1992.** An introduction to marine biogeochemistry. John Wiley y Sons, Inc. pp. 15-190.
- López, L., S. Lo Mónaco, M. Rinaldi y C. Schubert. 1996.** Geochemical study of three cores of the Cariaco Basin (Southern Caribbean Sea, Venezuela). 5th Annual CLIP Meeting. Punta Cardon, Paraguaná, Venezuela, p. 6 (abstract).
- Malcolm, S. 1985.** Early diagenesis of molybdenum in estuarine sediments. *Mar. Chem.*, 16: 213-225.
- Mc Corkle, D., P. Martin, D. Lea y G. Klinkhammer. 1995.** Evidence of a dissolution effect on benthic foraminiferal shell chemistry: ¹³C, Cd/Ca, Ba/Ca, and Sr/C a results from the Ontong Java Plateau. *Paleoceanography*, 10(4): 699-714.
- Morley, N., P. Statham y J. Burton. 1993.** Dissolved trace metals in the southwestern Indian Ocean. *Deep-Sea Res.*, 40(5): 1043-1062.
- Ortlieb, L., O. Zúñiga, R. Follegati, R. Escribano, I. Kong, L. Rodríguez, Ph. Mourguiart, J. Valdés y P. Iratchet. 1994.** Paleooceanografía de la Bahía de Mejillones del sur (Antofagasta, Chile): Resultados preliminares para el último milenio. *Estud. Oceanol.*, 13: 45-55.
- Ortlieb, L., R. Follegati, O. Zúñiga, R. Escribano, I. Kong, L. Rodríguez, Ph. Mourguiart, L. Martín y M. Fournier. 1995.** A paleoceanographic record of Little Ice Age and Warm Medieval Interval conditions in northern Chile? Preliminary data from gravity cores in Bahía Mejillones (23°S). *Symp. Water Glaciers and Climatic change in the Tropical Andes, La Paz (Bolivia)*, Abst. pp. 277-278.
- Ortlieb, L., R. Escribano, R. Follegati, O. Zúñiga, I. Kong, L. Rodríguez, J. Valdés, N. Guzmán y P. Iratchet. 2000.** Recording of ocean-climatic changes during the last 2,000 years in a hypoxic marine environment of northern Chile (23°S). *Rev. Chil. Hist. Nat.*, 73: 221-242.
- Overpeck, J. 1991.** Century-to millenium-scale climatic variability during the Late Quaternary. *Global Change: The last 2,000 years*. En: R. Bradley (ed.).

- Global Changes of the past. OIES Global Change Institute, U.S.A., pp. 139-174.
- Pedersen, T., M. Pickering, J. Vogel, J. Southon y D. Erle. 1988.** The response of benthic foraminifera to productivity cycles in the eastern equatorial pacific: faunal and geochemical constraints on glacial bottom water oxygen levels. *Paleoceanography*, 3(2): 157-168.
- Ramorino, L. y L. Muñiz. 1970.** Estudio cuantitativo general sobre la fauna de fondo de la bahía de Mejillones. *Rev. Biol. Mar.*, 14(2): 79-93.
- Reineck, H. y I. Singh. 1980.** Depositional sedimentary environments. With reference to terrigenous clastics. Springer-Verlag, Berlin, pp. 110-140.
- Ridway, Y. y N. Price. 1987.** Geochemical associations and post-depositional mobility of heavy metals in coastal sediments: Loch Etive, Scotland. *Mar. Chem.*, 21: 229-248.
- Rodríguez, L., O. Zárate y E. Oyarce. 1986.** Producción primaria del fitoplancton y su relación con la temperatura, oxígeno, nutrientes y salinidad en la bahía de Mejillones del Sur. *Rev. Biol. Mar.*, 22(1): 75-96.
- Rodríguez, L., V. Marín, M. Farías y E. Oyarce. 1991.** Identification of an upwelling zone by remote sensing and *in situ* measurement. *Mejillones del Sur Bay (Antofagasta-Chile)*. *Sci. Mar.*, 55(3): 467-473.
- Rosenthal, Y., E. Boyle, L. Labeyrie y D. Oppo. 1995.** Glacial enrichments of authigenic Cd and U in Subantarctic sediments: A climatic control on the elements oceanic budget? *Paleoceanography*, 10(3): 395-413.
- Saager, P., H. De Baar y R. Howland. 1992.** Cd, Zn, Ni and Cu in the Indian Ocean. *Deep-Sea Res.*, 39(1): 9-35.
- Salamanca, M., L. Chuecas y F. Carrasco. 1988.** Heavy metal content and distribution in surface sediments from three areas of Chilean coast. *Gayana Misc.*, 9(1-4): 3-16.
- Schrader, H. 1992.** Comparison of Quaternary coastal upwelling proxies off central Peru. *Mar. Micropaleontol.*, 19: 29-47.
- Silva, N. y S. Neshyba. 1979.** On the southernmost extension of the Peru-Chile Undercurrent. *Deep-Sea Res.*, 26A: 1387-1393.
- Silva, N. 1983.** Masas de agua y circulación en la región norte de Chile. Latitudes 18°S-32°S (Operación oceanográfica MarChile XI- ERFEN II). *Cienc. Tecnol. Mar.*, 7: 47-84.
- Sobarzo, M. 1994.** Oceanografía física entre Punta Nugurne (35°57'S;72°47'W) y Punta Manuel (38°30'S;73°31'W), Chile: Una revisión histórica (1936-1990). *Gayana Oceanol.*, 2(1): 5-17.
- Szefer, P. y B. Skwarzec. 1988.** Distribution and possible source of some elements in the sediment cores of the southern Baltic. *Mar. Chem.*, 23: 109-129.
- Thunell, R., M. Oingmin, S. Calvert y F. Pedersen. 1992.** Glacial-Holocene biogenic sedimentation patterns in the south China Sea: Productivity variations and surface water pCO₂. *Paleoceanography*, 7(2): 143-162.
- van Geen, A., D. McCorkle y G. Klinkhammer. 1995.** Sensitivity of the phosphate-cadmium-carbon isotope relation in the ocean to cadmium removal by suboxic sediments. *Paleoceanography*, 10(2): 159-169.
- Valdés, J. 1998.** Evolución oceanográfica reciente de la bahía Mejillones del Sur (23°S): Evidencia geoquímica en sedimentos marinos. Tesis Doctoral, Universidad de Concepción, 114 pp.
- Valdés, J. 1999.** Contenido de cadmio y carbono orgánico en un testigo de sedimento de la plataforma continental de Concepción (36°S). *Gayana*, 63(1): 35-40.
- Webb, T. 1991.** The spectrum of temporal climatic variability: Current estimates and the need for global and regional time series. En: R. Bradley (ed.). *Global Changes of the past*. OIES Global Change Institute, U.S.A., pp. 61-82.
- Wooster, W. y M. Gilmartin. 1961.** The Peru-Chile Undercurrent. *J. Mar. Res.*, 19(3): 97-122.
- Zúñiga, O. 1974.** Cálculo preliminar de la biomasa bentónica de la bahía de Mejillones. *Apuntes Oceanol.*, 6: 1-10.
- Zúñiga O., H. Baeza y R. Castro. 1983.** Análisis de la macrofauna bentónica del sublitoral de la bahía de Mejillones del Sur. *Estud. Oceanol.*, 3: 41-62.