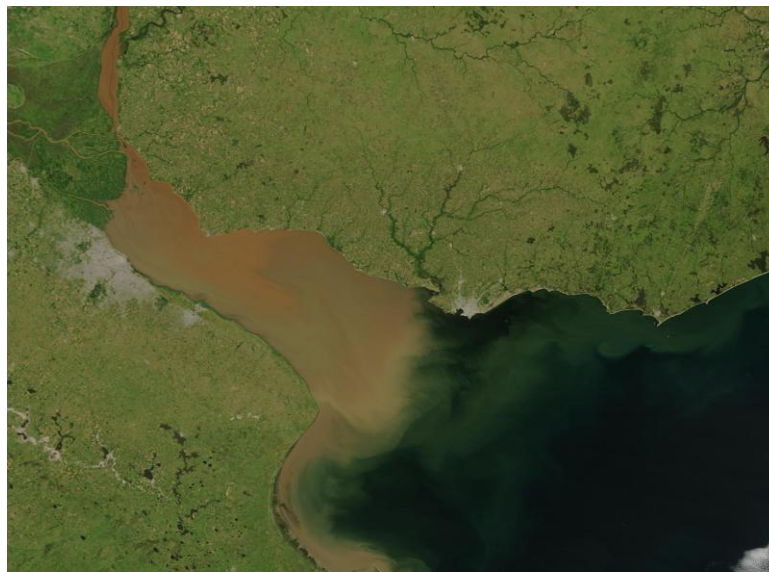




Universidad de la República - Facultad de Ciencias  
Instituto de Ecología y Ciencias Ambientales  
Sección Oceanografía y Ecología Marina

Tesis de Maestría en Geociencias  
PEDECIBA

## **Distribución y tendencias actuales e históricas de la composición isotópica de la materia orgánica sedimentaria del Río de la Plata**



**Lic. Adriana Tudurí**

Tutor: Dr. Felipe García-Rodríguez

Co-Tutores: Dr. José Luis Cavallotto y Dr. Roberto Violante

Montevideo, Uruguay.

2017



## **Página de aprobación**

Tutor: Dr. Felipe García Rodríguez

Co-tutores: Dr. José Luis Cavallotto y Dr. Roberto Violante

Tribunal: Dr. Claudio Gaucher, Dr. Rubens Figueira, Dr. Leonardo Ortega

Fecha: 20 de octubre del 2017

Calificación:

## Agradecimientos

Agradezco a las siguientes instituciones por financiar y apoyar la realización de este trabajo: Programa de Desarrollo de las Ciencias Básicas (PEDECIBA) y a su programa Maestría en Geociencias; Sección Oceanografía y Ecología Marina, Instituto de Ecología y Ciencias Ambientales (IECA), Facultad de Ciencias (UdelaR); Agencia Nacional de Investigación e Innovación (ANII) - beca de Maestría; Programa de Movilidad de Estudiantes de Posgrado de la Asociación de Universidades "Grupo Montevideo" (AUGM); Universidade de São Paulo, Instituto Oceanográfico, Laboratorio de Química Inorgânica Marinha; Proyecto FREPLATA (PNUD/GEF/RLA/99/G31), Intendencia de Montevideo (IM) y al GRUBU (Armada Nacional).

En particular quiero agradecer a J.L. Cavallotto, R. Violante y G. Bozzano del Servicio Hidrográfico Naval de Buenos Aires (Argentina) por recibirnos en Buenos Aires y facilitar el acceso a las muestras. A Rubens Figueira por permitirme realizar una pasantía en su laboratorio y analizar las muestras de la Tesis. A Felo, Ana, Laurita y Caro por llevar adelante la campaña de extracción del testigo BAR1. Especialmente quiero agradecer a Felipe por los esfuerzos realizados para que esta Tesis se lleve adelante. A mis co-tutores José Luis y Roberto por los importantes aportes al manuscrito. A Claudio, Rubens y Leonardo por aceptar integrar el Tribunal de la Tesis y por sus aportes en los procesos de corrección. A mis compañeros del piso 10, Carito, Noe, Marcel, Matías, Natalia, Come y Pablo, por el apoyo y compañerismo. A la chiquis del 10. A mis amigas de facultad y amigos de la vida por el cariño y apoyo recibido, en especial a Jose y Meche. Quiero dedicar la tesis a Juan, a mis padres y a mi hermana por estar siempre para mí y apoyarme en todo.

## Lista de contenido

Lista de abreviaciones .....	4
Lista de figuras .....	6
Lista de tablas .....	10
Resumen .....	11
1. Introducción general .....	14
1.1 Estrategia de trabajo .....	14
1.2 Marco teórico general .....	14
1.2.1 Características relevantes de los estuarios .....	14
1.2.2 Importancia del estudio de sedimentos .....	15
1.2.3 MO en estuarios .....	17
1.2.4 Determinación del origen de la MO en los estuarios.....	18
1.2.5 Isótopos estables del carbono y nitrógeno en estudios ambientales.....	19
1.2.6 Modelos para la determinación del origen de la MO .....	22
1.2.7 Antecedentes del estudio de MO en el RdIP .....	23
2. Objetivo general:.....	24
2.1 Objetivos específicos.....	24
3. Área de estudio: RdIP .....	25
3. Capítulo 1. Distribución espacial y composición de la MO en sedimentos superficiales del RdIP .....	32
3.1 Introducción.....	32
3.1.1 Estudio espacial de la MO sedimentaria.....	32
3.1.2 Fuentes de MO en el RdIP .....	33

3.2 Materiales y métodos.....	35
3.2.1 Determinación de carbono, nitrógeno y sus isótopos en el sedimento .....	36
3.2.2 Sedimentología .....	37
3.2.3 Mapas .....	38
3.2.4 Análisis estadísticos .....	38
3.2.5 Modelos y gráficos .....	39
3.3 Resultados .....	40
3.4 Discusión.....	56
3.4.1 Tendencias generales .....	56
3.4.2 Origen de la MO .....	60
4. Capítulo 2. Evolución de la MO en sedimentos del RdIP durante el último siglo.....	63
4.1 Introducción.....	63
4.1.1 Estudios Paleoambientales .....	63
4.1.2 Geocronología.....	64
4.1.3 El antropoceno .....	67
4.2 Materiales y métodos.....	69
4.2.1 Geocronología radioisotópica de <sup>210</sup> Pb.....	71
4.2.2 Determinación de carbono, nitrógeno y sus isótopos en el sedimento .....	73
4.2.3 Sedimentología .....	73
4.2.4 Forzantes hidrológicas .....	73
4.2.5 Estadística.....	75
4.3 Resultados .....	76
4.4 Discusión.....	88

4.4.1 Modelo cronológico .....	88
4.4.2 Geoquímica .....	88
4.4.3 Hidrodinámica y origen de la MO .....	92
5 Consideraciones finales :.....	96
6. Bibliografía:.....	99
7. Anexo: Material publicado.....	121

## Lista de abreviaciones

$^{12}\text{C}$	Isótopo estable del carbono
$^{137}\text{Cs}$	Isótopo radiactivo del cesio
$^{13}\text{C}$	Isótopo estable del carbono
$^{14}\text{C}$	Isótopo radiactivo del carbono
$^{14}\text{N}$	Isótopo estable del nitrógeno
$^{15}\text{N}$	Isótopo estable del nitrógeno
$^{210}\text{Pb}$	Isótopo radiactivo del plomo
$^{210}\text{Pb}_s$	$^{210}\text{Pb}$ soportado
$^{210}\text{Pb}_{xs}$	$^{210}\text{Pb}$ no soportado
ACP	Análisis de Componentes Principales
C	Carbono
$\text{C}_3$	Plantas con metabolismo $\text{C}_3$
$\text{C}_4$	Plantas con metabolismo $\text{C}_4$
CAM	Plantas con metabolismo ácido de las crasuláceas
CIC	<i>Constant Initial Concentration</i>
$\text{CO}_2$	Dióxido de carbono
COD	Carbono Orgánico Disuelto
COP	Carbono Orgánico Particulado
COT	Carbono Orgánico Total
CP	Componente principal
CRS	<i>Constant Rate of Supply</i>
EMMA	<i>End Member Mixing Analysis</i>
ENOS	El Niño/La Niña Oscilaciones del Sur



FREPLATA	Programa de Monitoreo del Río de la Plata y su Frente Marítimo
IFREMER	<i>Institute Francais de Recherche pour l'exploitation de la Mer</i>
FC	Fracción continental
HCl	Ácido Clorhídrico
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Bicarbonato
HNO <sub>3</sub>	Ácido nítrico
MO	Materia Orgánica
MOP	Materia Orgánica Particulada
N	Nitrógeno
NO <sub>3</sub>	Nitratos
NT	Nitrógeno Total
ODP	Oscilación decadal del Pacífico
OMA	Oscilación multidecadal del atlántico
<sup>226</sup> Ra	Isótopo radiactivo del Radio
RdIP	Río de la Plata
<sup>222</sup> Rn	Isótopo radiactivo del Radón
IOS	Índice climático del ENOS
ZCIT	Zona de Convergencia Intertropical
ZMGS	Zona de máximo gradiente salino
ZMT	Zona del máximo de turbidez
δ <sup>13</sup> C	Razón entre <sup>13</sup> C/ <sup>12</sup> C
δ <sup>15</sup> N	Razón entre <sup>15</sup> N/ <sup>14</sup> N
<sup>238</sup> U	Isótopo radiactivo del Uranio

## Lista de figuras

- Figura 1. Rangos típicos en las relaciones COT/NT vs  $\delta^{13}\text{C}$  provenientes de la MO en ambientes costeros. Tomado de Lamb *et al.* (2006). .....23
- Figura 2. Mapa de la Cuenca del Plata, con las principales sub-cuencas de los ríos Paraguay, Paraná y Uruguay, y otras cuencas menores que desembocan directamente en el RdIP. Fuente: Comité Intergubernamental Coordinador de los Países de la Cuenca del Plata (CIC): <http://proyectosic.org/lacuencadelplata/hidrografia> .....26
- Figura 3. Batimetría y principales características geográficas y topográficas del RdIP. Modificado de Simionato *et al.*, (2009) .....27
- Figura 4. Corredores de flujo fluvial en el RdIP Interior (tomado de INA – FREPLATA 2012) .....29
- Figura 5. Área de estudio indicando estaciones de muestreo, división del estuario en base a las características físicas (estuario interior y exterior) y zona de oscilación del frente de turbidez (área a rayas). .....36
- Figura 6. Resultados de los análisis granulométricos de los sedimentos de fondo para las diferentes campañas de muestreo. En el eje horizontal se ubican las estaciones y en el vertical el porcentaje de cada tamaño de grano. A = marzo, B = Junio, C = Diciembre .....41
- Figura 7. Porcentaje de carbono orgánico total en sedimentos correspondientes a la campaña FREPLATAIFREMER/2 realizada en marzo del 2010.
- Figura 8. Porcentaje de carbono orgánico total en sedimentos correspondientes a la campaña FREPLATAIFREMER/3 realizada en junio del 2010. ....42
- Figuras 9. Porcentaje de carbono orgánico total en sedimentos correspondientes a la campaña FREPLATAIFREMER/6 realizada en diciembre del 2010. ....43
- Figura 10. Porcentaje de nitrógeno total en sedimentos correspondientes de la campaña FREPLATAIFREMER/2 realizada en marzo del 2010. ....44
- Figura 11. Porcentaje de nitrógeno total en sedimentos correspondientes de la campaña FREPLATAIFREMER/3 realizada en junio del 2010. ....44

Figura 12. Porcentaje de nitrógeno total en sedimentos correspondientes de la campaña FREPLATAIFREMER/6 realizada en diciembre del 2010. ....	45
Figura 13. Relación COT/NT en sedimentos correspondientes de la campaña FREPLATA IFREMER/2 realizada en marzo del 2010. ....	46
Figura 14.. Relación COT/NT en sedimentos correspondientes de la campaña FREPLATAIFREMER/3 realizada en junio 2010. ....	46
Figura 15. Relación COT/NT en sedimentos correspondientes de la campaña FREPLATAIFREMER/6 realizada en diciembre del 2010.....	47
Figura 16. Salinidades de fondo correspondientes a la campaña FREPLATA IFREMER/2 realizada en marzo del 2010.....	48
Figura 17. Salinidades de fondo correspondientes de la campaña FREPLATAIFREMER/3 realizada en junio 2010.....	48
Figura 18. Salinidades de fondo correspondientes de la campaña FREPLATAIFREMER/6 realizada en diciembre del 2010. ....	49
Figura 19. ACP considerando las variables del sedimento y la salinidad de fondo. Código de identificación de las estaciones: (Estación_ Mes/Año). Los círculos blancos simbolizan las estaciones ubicadas al oeste de la ZMT (zona de máximo de turbidez) mientras que los círculos negros las estaciones ubicadas al este de la ZMT. ....	50
Figura 20. Valores de $\delta^{13}\text{C}$ y $\delta^{15}\text{N}$ del sedimento superficial de los resultados de éste estudio y valores de end-members asociados a la zona. MOP FT (MO particulada de la ZMT); MOP mixohalino (MO particulada en la zona mixohalina del estuario) (Tabla 4). Caja gris oscuro: valores asociados a plantas de humedales de agua dulce ( <i>Eleocharis montana</i> , <i>Cortadeira selloana</i> , <i>Schoenoplectum californicum</i> , <i>Iris pseudacorus</i> ); caja gris claro: principales valores de plantas de humedales salinos ( <i>Spartina densiflora</i> y <i>S. alterniflora</i> ) en la zona de estudio. ....	54
Figura 21. Porcentaje de contribución continental a las muestras de sedimento del RdIP y estaciones de muestreo. ....	54
Figura 22. Posicionamiento en el diagrama de Lamb <i>et al.</i> (2006) de las variables relación COT/NT versus $\delta^{13}\text{C}$ obtenidas en este estudio y valores obtenidos para los end-members (representados con símbolos en el cuadro a la derecha de la gráfica) asociados al área de estudio	

descritos en la Tabla 4; MOP FT (MO particulada de la ZMT); MOP marina (MO particulada en el Océano Atlántico). .....	55
Figura 23. Caudal del RdIP y del río Uruguay de marzo de 2009 a febrero de 2011. Tomado de García Rodríguez <i>et al.</i> (2014) .....	59
Figura 24. Ciclo de los radioisótopos $^{210}\text{Pb}$ y $^{137}\text{Cs}$ en estuarios. Tomado de Bernal <i>et al.</i> (2010) .....	65
Figura 25. Distribución idealizada del $^{210}\text{Pb}$ en sedimentos lacustres Tomado de Bernal <i>et al.</i> (2010). .....	66
Figura 26. Área de estudio (RdIP), la estrella indica el sitio de la extracción del testigo BAR1 .....	71
Figura 27. A. Perfil vertical de la actividad del radioisótopo de $^{210}\text{Pb}$ y errores asociados ( $\text{Bq kg}^{-1}$ ). Se presenta la curva exponencial asociada y el valor obtenido de R2. B. Perfil vertical de la actividad del radioisótopo de $^{137}\text{Cs}$ y errores asociados ( $\text{Bq kg}^{-1}$ ).....	76
Figura 28. Perfil de distribución vertical de $\delta^{15}\text{N}$ (‰), la relación C/N, $\delta^{13}\text{C}$ (‰), %C, %N y fracciones de grano: porcentaje de arcilla, arena, limo y litología, en el testigo BAR1. La línea punteada indica hasta que centímetro se conoce la datación del testigo que correspondiente al año 1908. Las líneas verticales indican el valor de línea de base para las variables químicas analizadas. ....	79
Figura 29. Clasificación de sedimentos para arena-limo-arcilla según el diagrama de Folk (1970).....	80
Figura 30. Relación COT/NT versus $\delta^{13}\text{C}$ , obtenida del para BAR1, posicionadas en el diagrama de Lamb <i>et al.</i> (2006) y valores de endmembers asociados a la zona descritos en el Capítulo 1. MOP FT (MO particulada de la ZMT); MOP marina (MO particulada en el Océano Atlántico). .....	81
Figura 31. Valores de $\delta^{13}\text{C}$ y $\delta^{15}\text{N}$ del testigo BAR 1 y valores de endmembers asociados a el área de estudio descritos en el Capítulo 1. La caja gris oscuro corresponde a los valores asociados a plantas de humedales de agua dulce ( <i>Eleocharis montana</i> , <i>Cortadeira selloana</i> , <i>Schoenoplectum californicum</i> , <i>Iris pseudacorus</i> ), mientras que la caja gris claro son los valores hallados para las principales plantas de humedales salinos ( <i>Spartina densiflora</i> y <i>S. alterniflora</i> ) en la zona de estudio. MOP	

FT (MO particulada de la ZMT); MOP mixohalino (MO particulada en la zona mixohalina del estuario). .....82

Figura 32. Cluster jerárquico según algoritmo UPGMA (paired group) e índice de similitud Morisita. En el testigo BAR1 las variables utilizadas fueron:  $\delta C^{13}$ ,  $\delta^{15}N$ , COT%, NT%, la relación COT/NTy la tasa de sedimentación de acuerdo al modelo CIC. Los grupos se indican con líneas rojas. ....83

Figura 33. Variaciones en los últimos 100 años de: Las anomalías Q` de los ríos Paraná y Uruguay ([http://www.hidricosargentina.gov.ar/acceso\\_bd.php](http://www.hidricosargentina.gov.ar/acceso_bd.php)), índices climáticos IOS, ODP (<http://jisao.washington.edu>) y OMA (<http://www.esrl.noaa.gov/psd/data/timeseries/AMO/>), % del tamaño de grano (en  $\phi$ ) y tasa de Sedimentación V (en cm a-1) (presentados de izquierda a derecha). En rojo se muestran los grupos formados a partir de los Clusters de la Figura 28. ....87

## Lista de tablas

Tabla 1. Valores propios de cada componente principal y la proporción de varianza explicada por cada uno. ....	51
Tabla 2. Peso de las diferentes variables en la composición de los dos componentes que explican mejor la varianza del ACP. ....	51
Tabla 3. Resultados de las correlaciones lineales entre COT%, NT%, sus isótopos, la relación C/N en relación a la salinidad y tamaño de grano. Los coeficientes mostrados en negrita indican correlaciones estadísticamente significativas, en todos los casos el $p < 0,01$ . ....	52
Tabla 4. Valores de $\delta^{13}\text{C}$ y $\delta^{15}\text{N}$ para el material de origen terrestre y marino usados para modelos de mezcla en estuarios y valores de artículos realizados en el área de estudio. Origen Marino**; Origen Continental * .....	53
Tabla 5. Se presentan las dataciones obtenidas para los primeros 25 cm de profundidad del testigo, según la aplicación de los modelos matemáticos CIC, CRS y MMV.....	77
Tabla 6. Resultados de las correlaciones lineales entre la anomalías de los ríos Uruguay y Paraná y los índices de circulación atmosférica OMA, IOS y ODP. Los coeficientes mostrados en negrita indican correlaciones estadísticamente significativas, $p < 0,01$ . En todos los casos el $p$ mayor a 0,05 en el test de normalidad de Shapiro Wilk. ....	84
Tabla 7. Resultados de las correlaciones lineales entre la anomalías del río Uruguay, los índices de circulación atmosférica IOS y ODP y las diferentes variables analizadas en el testigo BAR 1. En el caso del río Paraná el resultado es de la correlación de Spearman. Los coeficientes mostrados en negrita indican correlaciones estadísticamente significativas, * $p < 0,05$ . ....	86

## Resumen

El estuario del Río de la Plata (RdIP) tiene un alto valor desde el punto de vista ambiental y socioeconómico. Debido a la intensificación de los impactos antrópicos que ha sufrido en las últimas décadas, se han registrado cambios en la dinámica de sus sedimentos y se han identificado síntomas de eutrofización en sus costas. Asimismo, el estuario presenta variaciones hidrodinámicas espaciales y temporales asociadas a procesos naturales. Todo lo antes mencionado afecta la dinámica de la materia orgánica (MO) sedimentaria en el estuario la cual tiene una gran importancia para el sustento de las redes tróficas. El objetivo general del presente trabajo es reconocer las principales fuentes y composición de la MO sedimentaria del estuario (marina/continental/antrópica) y los procesos y dinámicas (naturales/antrópicos) que determinan su distribución espacial y su variabilidad temporal. Para ello se analizó la composición geoquímica de la MO sedimentaria (i.e., C, N,  $\delta^{13}\text{C}$ ,  $\delta^{15}\text{N}$ , granulometría, tasa de sedimentación) en muestras superficiales y en un testigo de sedimento. Se recurrió a modelos isotópicos para identificar las fuentes y composición de la MO. La distribución y abundancia espacial del sedimento superficial se contrastó con la hidrodinámica del estuario. Por otra parte, los registros sedimentarios se contrastaron con series temporales de las oscilaciones climáticas de la región y de los caudales de los principales tributarios estuario.

La tesis está dividida en dos capítulos. El capítulo 1 está centrado en el comportamiento espacial de la MO sedimentaria en el RdIP. Para ello se analizaron sedimentos superficiales (26 estaciones 3 campañas de muestreo) realizadas en el 2010 por el proyecto IFREMER-FREPLATA. Los resultados indican que la distribución espacial de la MO esta principalmente relacionada a la hidrodinámica natural del sistema

especialmente a la zona de máxima de turbidez (ZMT). Las principales fuentes de MO identificadas en los sedimentos son una combinación de materia orgánica particulada (MOP), fitoplancton marino y plantas tipo C3. Además se identificó una mayor influencia continental sobre la zona superior que disminuye hacia el estuario exterior ( $\delta^{15}\text{N}$ : 4,26 - 10,7‰ y  $\delta^{13}\text{C}$ : -26,07 - -20,90‰). En la zona exterior, la mayor influencia terrestre se observó sobre la costa Uruguay. Por otro lado, no se encontraron señales de isótopos del nitrógeno que indiquen una clara influencia de nitrógeno de origen antrópico. El capítulo 2 trata la dinámica temporal contemporánea y reciente (último siglo) de la MO en la zona de Barra del Indio. En ese sentido se extrajo el testigo BAR1 sobre la Barra del Indio, cerca de la zona costera de Montevideo. Se estableció un modelo cronológico para el testigo BAR1 mediante datación por  $^{210}\text{Pb}$  y se obtuvo una tasa de sedimentación que varía entre 0,08 – 0,52  $\text{cm a}^{-1}$ . En el mismo se evidenciaron cambios en la composición de la MO y la tasa de sedimentación a partir del año 1970, que se asocian a una mayor influencia continental debida al aumento del caudal de los Río Paraná que a su vez se relaciona al cambio de polaridad de la Oscilación Decadal del Pacífico (ODP). En ese sentido, aumentos prolongados de caudal del de los Río Paraná podrían provocar una mayor la importancia del detritus de plantas y MO dulceacuícola como fuente de energía para la cadena trófica sobre la zona exterior del estuario. En términos generales no se observó una relación clara entre las variables analizadas y las potenciales fuentes de MO antrópica. Sin embargo, las mismas resultaron útiles a la hora de identificar el origen natural de la MO y de conocer su dinámica espacial y temporal en relación a fenómenos naturales.

*Palabras claves:* estuario, sedimentos, geocronología, ODP, isótopos estables.





## 1. Introducción general

### 1.1 Estrategia de trabajo

Este trabajo tiene como objetivo inferir las principales fuentes de materia MO sedimentaria del RdIP (de origen continental, marino, antrópico) y los procesos que determinan su distribución espacial y su variabilidad temporal. La tesis consta de un marco teórico general, objetivos, área de estudio y dos capítulos que trabajan objetivos específicos. Cada capítulo está subdividido en introducción, materiales y métodos, resultados y discusión. El capítulo 1 está centrado en el comportamiento espacial de la MO sedimentaria en el RdIP mientras que el capítulo 2 trata la dinámica temporal reciente de la MO en la zona de Barra del Indio.

### 1.2 Marco teórico general

#### 1.2.1 Características relevantes de los estuarios

Existe una gran variedad de definiciones de estuario dependiendo del punto de vista con el que se trabaje (Perillo *et al.*, 1995). Una definición ampliamente aceptada es la de Dionne (1963) quien define un estuario como la entrada del mar hacia un valle fluvial cuyo límite superior es el máximo de ascenso mareal, el cual se puede dividir en tres sectores:

- a) Estuario superior – caracterizado por agua dulce, pero sometido a la acción mareal diaria.
- b) Estuario medio – sujeto a una fuerte mezcla de agua dulce y marina,
- c) Estuario inferior (o exterior) – con una conexión al mar abierto.

En dichos sistemas se despliegan gradientes químicos, físicos, biológicos y geológicos desde el estuario superior hacia el inferior. Se trata además de uno de los sistemas acuáticos más productivos del mundo, debido a que asimilan y procesan la mayor parte de las descargas

de cuencas fluviales y costeras (Lalli & Parsons, 1997; Chapman & Wang, 2001; Paerl, 2006; Bianchi, 2007). La mezcla de agua dulce y marina junto con las características geomorfológicas de los estuarios, genera un ambiente único en donde existe un gran potencial para las formas de vida (Lalli & Parsons, 1997; Chapman & Wang, 2001). Así, los estuarios ofrecen alimento y refugio a diversas especies importantes para la pesca (Bianchi, 2007), también proveen de diversos servicios ecosistémicos de gran valor económico como el turismo y actividades de recreación (Barbier *et al.*, 2011).

Los estuarios y sus cuencas asociadas albergan aproximadamente el 75% de la población humana del mundo. Con el aumento de densidad poblacional grandes ciudades se han establecido en las regiones costeras y más específicamente en los márgenes de estuarios (Vitousek *et al.*, 1997; Lalli & Parson, 1997). En consecuencia, los estuarios han sido afectados en relación a su calidad ambiental debido a las actividades antrópicas provenientes de centros urbanos, industriales y agropecuarios (Ridgway & Shimmiel, 2002; Muniz *et al.*, 2011). Para estudiar los procesos biogeoquímicos en estuarios, es necesario tener conocimiento de la química, la biología, la geología, los impactos antrópicos y en muchos casos conocer los fenómenos climáticos propios del sistema (Bianchi, 2007).

### *1.2.2 Importancia del estudio de sedimentos*

Dentro de los ecosistemas acuáticos, los sedimentos tienen una función importante como sumidero natural de diversas sustancias y poluentes que se encuentran en la columna de agua (Jørgensen, 1996; Burton, 2002). El sedimento actúa como regulador natural de los procesos biogeoquímicos de la interface agua-sedimento. En ciertas condiciones éste actúa como fuente de nutrientes y poluentes, ya que puede liberar los componentes, previamente adsorbidos en él, hacia la columna de agua. Este fenómeno

es parte del acoplamiento bentónico-pelágico e influye en la productividad primaria provocando alteraciones sobre la comunidad bentónica y pelágica (Jørgensen, 1996; Chapman & Wang, 2001; Cloern, 2001; Burton, 2002). Es por ello que conocer el comportamiento espacial del sedimento y los componentes asociados a él, así como los factores que controlan su distribución, es importante para establecer correctamente el estado de salud del sistema (Chapman & Whang 2001; Andersen *et al.*, 2004). A diferencia de los monitoreos de agua, el análisis del sedimento permite evaluar tendencias espaciales integrando información temporal reciente, en lugar de simplemente reflejar las condiciones instantáneas al momento del muestreo (Burton, 2002; Andersen *et al.*, 2004; Smol, 2007; Pusceddu *et al.*, 2009).

Los sedimentos constituyen un registro histórico de los procesos que ocurren en la columna de agua. Sustancias químicas, componentes físicos y biológicos (provenientes del cuerpo de agua y de la cuenca de drenaje; antrópicos y naturales) sedimentan y se acumulan en el fondo del sistema y con el paso del tiempo forman secuencias sedimentarias cuya estructura revela la sucesión de eventos de depósito (y erosión) a través del tiempo (Appleby, 2008; Smol, 2008). De esta forma, es posible reconstruir las condiciones ambientales históricas a través de la toma de testigos continuos de sedimento, y de la utilización de *proxies* o indicadores indirectos de las variables del pasado que no pueden ser medidas en forma directa (Smol, 2007). Esta herramienta permite inferir las condiciones ambientales previas al impacto humano y diferenciar la variabilidad natural de la antrópica, información necesaria para la evaluación de estado de salud y para la restauración de los sistemas acuáticos (Andersen *et al.*, 2004; Smol, 2007; García-Rodríguez *et al.*, 2010).

### 1.2.3 MO en estuarios

El emplazamiento geográfico natural de los estuarios, hace que reciban numerosos aportes alóctonos de MO (tanto del océano abierto como del continente) y autóctonos (derivados de la propia columna de agua o del sedimento) (Botto *et al.*, 2011; Wilson *et al.*, 2005; Lamb *et al.*, 2006; Abrantes & Sheaves, 2008). Para entender su funcionamiento, es necesario conocer el balance entre el aporte continental y oceánico que explica los flujos de energía a lo largo de la cadena trófica (Botto *et al.*, 2011; Abrantes *et al.*, 2013). La relevancia de las diferentes fuentes de MO para la cadena trófica, depende principalmente de la disponibilidad de las mismas, así como de las características particulares de cada estuario (Hoffman *et al.*, 2008; Abrantes *et al.*, 2013). La MO de origen antrópico puede ingresar a la base de la cadena trófica del estuario y generar cambios sobre las comunidades (Cabana & Rasmussen, 1996). Esta proviene principalmente de la cuenca de drenaje, distinguiéndose así fuentes puntuales (i.e., efluentes domésticos/industriales, aguas residuales de plantas de tratamiento); y fuentes difusas (i.e., escorrentía proveniente de fertilizantes agrícolas, centros urbanos sin sistema de saneamiento) (Carpenter *et al.*, 1998; de Jonge *et al.*, 2002). Un incremento de los ingresos de MO y nutrientes a los sistemas puede intensificar la eutrofización de los mismos (Bianchi, 2007; Smol, 2007). Cloern (2001) define la eutrofización asociada a zonas costeras y estuarios como *“las múltiples respuestas biogeoquímicas y ecológicas, directas o indirectas de la fertilización natural/antropogénica de los ecosistemas en la interface tierra-mar”*. Al aumentar el estado trófico de un sistema se produce un mayor depósito de MO sobre los sedimentos, y se generan condiciones de anoxia e hipoxia con consecuencias sobre la diversidad de especies pelágicas y bentónicas (Jørgensen, 1996; Bianchi, 2007).

La caracterización de la MO que llega a los estuarios puede ser utilizada como marcador de origen de la misma (autóctona y/o alóctona, natural o antrópica). Además puede proporcionar información del estado de salud ambiental del sistema y permitir inferir los procesos dinámicos relacionados a su transformación y transporte (Voß & Struck, 1997; Struck *et al.*, 2000; Wilson *et al.*, 2005, Lamb *et al.*, 2006; Pusceddu *et al.*, 2009). En particular el contenido de carbono orgánico total (COT), nitrógeno total (NT), su razón (COT/NT) y los isótopos estables del carbono y nitrógeno pueden ser utilizados con este fin (Voß & Struck, 1997; Struck *et al.*, 2000; Lamb *et al.*, 2006).

#### *1.2.4 Determinación del origen de la MO en los estuarios*

En la naturaleza algunos elementos químicos presentan variaciones en su peso atómico debido a diferencias en el número de neutrones contenidos en su núcleo. Dicha variación en la unidad de masa elemental se conoce como isótopo. Existen dos tipos de isótopos, los isótopos radiactivos (inestables) y los isótopos estables. Los primeros tienden a ajustar sus núcleos emitiendo radiaciones y son capaces de transformarse en elementos más estables (e.g. Isótopo radiactivo del plomo con neutrones = 128 ( $^{210}\text{Pb}$ ), isótopo radiactivo del carbono con neutrones= 8 ( $^{14}\text{C}$ )). Por otra parte los isótopos estables no decaen ni emiten radiaciones y se mantienen estables como el mismo elemento a lo largo del tiempo (Fry, 2007; Bianchi *et al.*, 2007).

Los isótopos no presentan diferencias en las propiedades físicas y químicas generales de los elementos, sin embargo, como consecuencia de su peso atómico diferencial, reaccionan a distinta velocidad en procesos físicos (i.e., el grado de permeabilidad y evaporación) y bioquímicos lo que favorece el consumo dispar de los mismos. Este fenómeno es llamado fraccionamiento isotópico y produce enriquecimiento o empobrecimiento de ciertos isótopos en diversas

matrices naturales y artificiales (Peterson & Fry 1987; Bianchi 2007). Estas particularidades hacen de los isótopos una herramienta muy útil para los estudios ambientales, ya que permiten identificar fuentes (eg., de contaminantes de un arroyo), inferir procesos (eg., nitrificación heterotrófica) e inferir el flujo de energía en los sistemas naturales (Peterson & Fry, 1987; Michener & Lajtha, 2008).

Dado que las diferencias isotópicas en diversos materiales son excesivamente pequeñas, se suele medir las tasas relativas de isótopos en relación a estándares aceptados internacionalmente utilizando la notación  $\delta$  (delta) y expresando el resultado en partes por mil (‰) según:

$$\delta(\text{‰}) = [R \text{ muestra} - R \text{ estándar} / R \text{ estándar}] \times 1000$$

donde R es la razón entre el isótopo menos abundante sobre el más abundante. (Bianchi *et al.*, 2007; Michener & Lajtha, 2008).

#### *1.2.5 Isótopos estables del carbono y nitrógeno en estudios ambientales*

El carbono presenta tres isótopos en la naturaleza de los cuales sólo  $^{12}\text{C}$  y  $^{13}\text{C}$  son estables. El  $^{12}\text{C}$  es más abundante con 98,9 %, mientras que el  $^{13}\text{C}$  presenta un 1,1% (valores que son representativos de la corteza terrestre, el océano y la atmósfera) (Bianchi, 2007). Para la relación isotópica del carbono, el R estándar aceptado internacionalmente es la Belemnitella Americana del Cretácico (Michener & Lajtha, 2008).

Los isótopos estables del carbono han sido comúnmente utilizados para identificar el origen del carbono orgánico en los estuarios (Lamb *et al.*, 2006; Bianchi, 2007). En particular, las plantas terrestres tienen un  $\delta^{13}\text{C}$  menor que el propio  $\text{CO}_2$  atmosférico (- 8‰) que utilizan para realizar la fotosíntesis. Dicha reducción del  $\delta^{13}\text{C}$  se produce debido a una asimilación diferencial en contra del  $^{13}\text{C}$  y a favor del  $^{12}\text{C}$  que ocurre durante procesos físico-enzimáticos de la fotosíntesis. Dicha discriminación varía según las vías de la fotosíntesis que siga la planta

(Marshall *et al.*, 2007). Las plantas que realizan el ciclo de Calvin (plantas C3) efectúan el fraccionamiento del  $^{13}\text{C}$  en la difusión del  $\text{CO}_2$  a través de los estomas y en la fijación de  $\text{CO}_2$  en la fotosíntesis. Según el grado de discriminación en cada etapa los valores de  $\delta^{13}\text{C}$  de las plantas C3 varían entre  $-12\text{‰}$  y  $-37\text{‰}$ . Por su parte, las plantas que siguen el ciclo Hatch–Slack (plantas C4) realizan una menor discriminación del  $^{13}\text{C}$  que las plantas C3 en el proceso enzimático. En consecuencia las plantas C4 poseen mayor valor de  $\delta^{13}\text{C}$  ( $-8$  a  $-18\text{‰}$ ) que las plantas C3 (O'Leary, 1988; O'Leary *et al.*, 1992, Marshall *et al.*, 2007). Las plantas CAM (metabolismo ácido de las crasuláceas) tienen una vía fotosintética semejante a las C4, por lo que no es posible distinguir entre éstos dos tipos de plantas únicamente en base a su señal  $\delta^{13}\text{C}$  (Marshall *et al.*, 2007).

A diferencia de las plantas terrestres que obtienen únicamente el carbono para la fotosíntesis del  $\text{CO}_2$  atmosférico ( $\delta^{13}\text{C} = -8\text{‰}$ ), las algas también pueden obtener el carbono del carbonato que está disuelto en el agua ( $\text{HCO}_3^-$ ) (Bianchi, 2007). Las algas utilizan el  $\text{CO}_2$  de forma preferencial, sin embargo su incorporación depende de su abundancia en el ambiente. Debido a que la proporción de  $\text{CO}_2$  y  $\text{HCO}_3^-$  depende del pH, la disponibilidad de  $\text{CO}_2$  en los ambientes marinos es menor que en aguas continentales (Lamb *et al.*, 2006). Es así que el fitoplancton marino debe utilizar principalmente  $\text{HCO}_3^-$  ( $\delta^{13}\text{C} \sim 0\text{‰}$ ), por lo que está más enriquecido en  $^{13}\text{C}$  que el fitoplancton de las aguas continentales (Meyers, 1994; Lamb *et al.*, 2006; Bianchi *et al.*, 2007). Por ende, los valores de  $\delta^{13}\text{C}$  de las algas de agua dulce oscilan entre  $-26$  y  $-30 \text{‰}$ , valores menores que para las algas marinas ( $-16$  a  $-23\text{‰}$ ) (Meyers, 1994).

Por otra parte, el valor del  $\delta^{13}\text{C}$  puede ser utilizado como indicador de niveles de productividad. Esto se debe a que el crecimiento explosivo de algas genera escasez del  $\text{CO}_2$  en el agua, y como consecuencia, las algas consumen más  $\text{HCO}_3^-$  disuelto y enriquecido con  $^{13}\text{C}$ , produciendo



un aumento del  $\delta^{13}\text{C}$  en los sedimentos (Struck *et al.*, 2000, Voss *et al.*, 2000). Es así que el aumento del valor de  $\delta^{13}\text{C}$  puede, en casos particulares, utilizarse como indicador de eutrofización debido a que refleja grandes aumentos de la producción primaria (Lamb *et al.*, 2006).

El nitrógeno (N) presenta en la naturaleza dos isótopos estables el  $^{14}\text{N}$  y  $^{15}\text{N}$ , de los cuales el  $^{14}\text{N}$  es el más abundante de la tierra con 99,6%, mientras que el nitrógeno  $^{15}\text{N}$  tiene una abundancia de 0,4%. El estándar internacionalmente aceptado para la relación isotópica de nitrógeno es el  $\text{N}_2$  atmosférico (Bianchi, 2007; Michener & Lajtha, 2008).

Al igual que en el caso del  $\delta^{13}\text{C}$ , la composición en  $\delta^{15}\text{N}$  de la MO varía según su origen. En las plantas terrestres el N es obtenido por la fijación del  $\text{N}_2$  atmosférico mediada por bacterias del suelo, mientras que el fitoplancton asimila nitrógeno inorgánico disuelto en agua (Peters *et al.*, 1978; Meyers & Teranes, 2001). Debido a que la mayor forma disuelta de N es el nitrato y éste tiene mayor  $^{15}\text{N}$  que el  $\text{N}_2$ , la MO particulada (MOP) proveniente del continente presenta una señal de  $\delta^{15}\text{N}$  menor ( $\sim 4,88 \pm 1,45 \text{‰}$ ) a la de origen marino ( $\sim 6,75 \pm 1,96 \text{‰}$ ). Estas diferencias han permitido utilizar eficientemente al isótopo del nitrógeno como trazador de MO en sistemas acuáticos (Peters *et al.*, 1978; Sweeney & Kaplan, 1980; Bănaru *et al.*, 2007; Lara *et al.*, 2010; Marchese *et al.*, 2014).

El  $\delta^{15}\text{N}$  también ha sido utilizado como indicador de contaminación por nitrógeno de origen antrópico (Savage, 2005; de Carvalho, 2008; Sampaio *et al.*, 2010; Serna *et al.*, 2010). La fertilización con N (fertilizantes) en los suelos de las cuencas hidrográficas estimula la nitrificación y desnitrificación, dichos procesos microbianos conducen a un aumento del  $^{15}\text{N}$  en el suelo. En consecuencia se produce un mayor ingreso de N con alto valor de  $\delta^{15}\text{N}$  a los estuarios (Mariotti *et al.*, 1981; Fry *et al.*, 2003). El N es incorporado por las algas y el resto de la cadena trófica, enriqueciendo así en  $^{15}\text{N}$  a la MO sedimentaria. De esta forma, la MO de

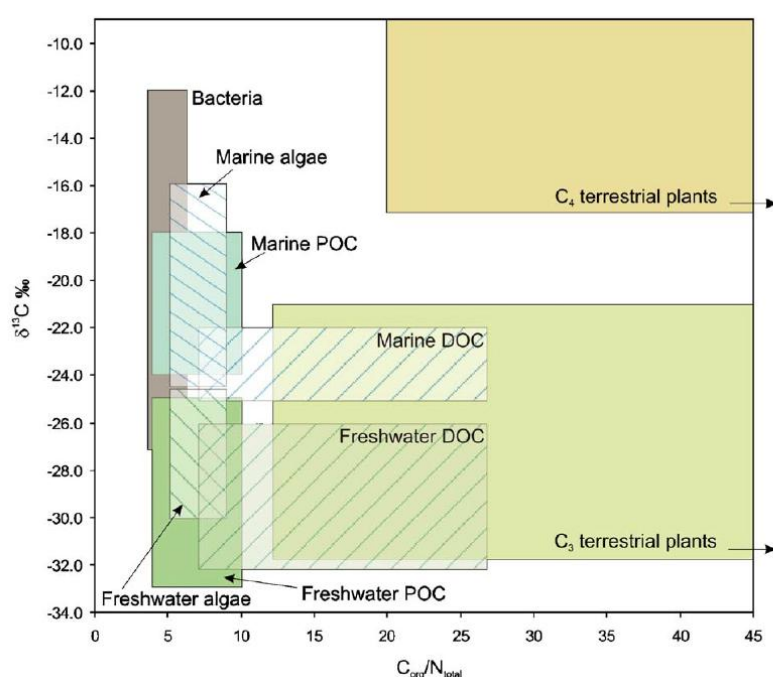
origen antrópico puede llegar a presentar una firma de  $\delta^{15}\text{N}$  incluso mayor que la de MO marina (Sweeney & Kaplan, 1980; Fry *et al.*, 2003). Gracias a ello se ha logrado identificar la presencia de nitrógeno de origen antrópico en sistemas marinos y estuarinos (Tucker *et al.*, 1999; Waldron *et al.*, 2001; Remeikaitė-Nikienė *et al.*, 2016).

#### 1.2.6 Modelos para la determinación del origen de la MO

Diversos modelos basados en la firma isotópica de C y N se utilizan para inferir el origen de la MO. Un ejemplo es el modelo EMMA (*End Member Mixing Analysis*) (Christophersen & Hopper, 1992), donde se considera un modelo de mezcla con dos extremos, con la suposición de que la composición de una muestra dada se puede explicar como una mezcla conservativa de un conjunto limitado de fuentes (i.e., *end-members*). Este modelo puede ser utilizado para identificar la contribución de MO de origen marino y continental en muestras de sedimentos (Thornton & McManus, 1994). Si bien existen algunos procesos que producen enriquecimiento diferencial de isótopos  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  y  $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$  entre ambientes marinos y continentales, sus firmas isotópicas no son necesariamente universales y pueden variar entre regiones (Prahl *et al.*, 1994). Por lo tanto, para realizar análisis de éste tipo es aconsejable calibrar con los valores de posibles fuentes de MO (i.e., *end-members*) propias de cada región de estudio (Prahl *et al.*, 1994). Debido a que la señal isotópica de  $\delta^{15}\text{N}$  varía en relación al tipo de sedimento y procesos biológicos naturales y antrópicos, su uso podría no ser tan efectivo como el uso de la señal isotópica del  $\delta^{13}\text{C}$  para modelos de mezcla (Thornton & McManus, 1994).

Además de los isótopos estables, la razón entre el C/N es otra variable que aporta información sobre el origen de la MO, ya que se trata de un indicador del contenido en proteínas de los organismos. En base a las diferencias en la relación COT/NT y en la señal isotópica de  $\delta^{13}\text{C}$  de las

diversas fuentes de MO de los sistemas acuáticos, Lamb *et al.* (2006) realizaron una revisión bibliográfica exhaustiva y propusieron un modelo para estuarios ingleses que explica la composición de la MO sedimentaria (Figura 1). A partir de la información del modelo, es posible inferir el origen de la MO de un sistema (Di Leonardo *et al.*, 2012; Pérez, 2014). El gráfico de Lamb *et al.* (2006) permite distinguir los valores específicos para plantas terrestres C3 y C4, carbono orgánico particulado (COP) (marino y dulceacuícola), carbono orgánico disuelto (COD) (marino y dulceacuícola), algas marinas, dulceacuícolas y bacterias (Figura 1).



**Figura 1.** Rangos típicos en las relaciones COT/NT vs  $\delta^{13}C$  provenientes de la MO en ambientes costeros. Tomado de Lamb *et al.* (2006).

### 1.2.7 Antecedentes del estudio de MO en el RdIP

En diversos estudios se ha identificado que existe un aumento de la productividad primaria hacia la zona exterior del RdIP debido a que el acoplamiento entre disponibilidad de nutrientes (principalmente nitrógeno) y disminución de la turbidez favorece el crecimiento de los productores primarios (Calliari *et al.*, 2005; Acha *et al.*, 2008). En ese sentido, Burone

*et al.* (2013) identifican un aumento del contenido de COT y NT en el sedimento superficial de una transecta realizada cerca de la costa uruguaya, allí también observan un aumento de los valores de  $\delta^{15}\text{N}$  y  $\delta^{13}\text{C}$  asociados al incremento de salinidad. Además, Botto *et al.* (2011) mediante el uso de los isótopos de C y N identificaron que en la zona exterior del estuario el fitoplancton es la principal fuente de MO para la cadena trófica.

## 2. Objetivo general:

Inferir las principales fuentes de MO sedimentaria del RdIP (de origen continental, marino, antrópico) y los procesos que determinan su distribución espacial y su variabilidad temporal.

### 2.1 Objetivos específicos

- 1) Determinar en la MO contenida en los sedimentos superficiales del RdIP, los valores de C, N, COT/NT,  $\delta^{15}\text{N}$  y  $\delta^{13}\text{C}$  para inferir las posibles procedencias (autóctonas y/o alóctonas, naturales y/o antrópicas) de la misma.
- 2) Interpretar la distribución espacial de los *proxies* utilizados e interpretar su concentración en relación a la hidrodinámica, salinidad, granulometría del sedimento e influencia antrópica.
- 3) Determinar en la MO contenida en el registro sedimentario, los valores de C, N, COT/NT,  $\delta^{15}\text{N}$  y  $\delta^{13}\text{C}$  con el fin de conocer la variabilidad histórica en sus fuentes e inferir los principales procesos que la promueven.
- 4) Establecer las condiciones de referencia (o pre impacto humano) para las variables analizadas a fin de determinar el impacto generado en el sistema por las actividades culturales, y evaluar su utilidad como indicadores de eutrofización antrópica en el RdIP.

### 3. Área de estudio: RdIP

Los ríos Uruguay y Paraná confluyen aproximadamente a los 33°S, originando uno de los estuarios más grandes a nivel mundial: el estuario RdIP (Pasquini & Depetris, 2007). El mismo constituye la parte terminal de la Cuenca del Plata, la segunda cuenca más grande de Sudamérica, y desemboca en el Océano Atlántico (Depetris & Griffin, 1968; FREPLATA, 2004) (Figura 2). Es un estuario con forma de embudo que se ensancha en su desembocadura, extenso (220 km de ancho máximo y 300 km de largo) y poco profundo (profundidad máxima= 20 m), ubicado en la zona este de América del Sur (34°- 36° S y 55°- 58° W).

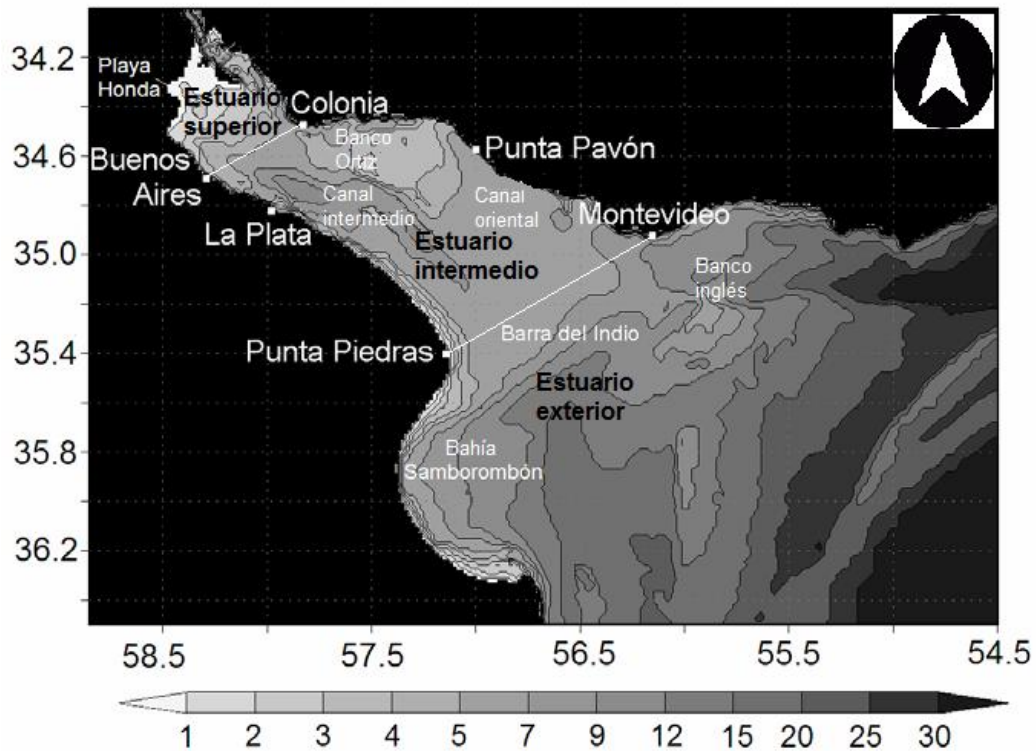
Desde un punto de vista geomorfológico se considera al RdIP como un conjunto de geoformas vinculadas entre sí y originadas durante la transgresión Holocena. Estas geoformas comprenden la "Unidad Geomorfológica RdIP" la cual está formada por el delta subaéreo del Paraná, las llanuras costeras del noreste de Buenos Aires y del sur de Entre Ríos (geoformas emergentes) y el delta subaéreo del Paraná (geoforma sumergida) (Cavallotto, 2002; Cavallotto & Violante, 2005). Desde el punto de vista geológico el RdIP es una unidad que abarca los sedimentos no consolidados que están en equilibrio con la masa líquida contenida en la cuenca y el conjunto de sistemas fluvio-estuarínicos que evolucionaron desde el Plioceno al presente (Cavallotto & Violante, 2005). Los sedimentos superficiales que se encuentran en equilibrio con las actuales condiciones hídricas del río constituyen la extensión subaérea del delta del Paraná y sus depósitos terminan en un frente de progradación en la plataforma interior (prodelta) (Cavallotto y Violante, 2005).



**Figura 2.** Mapa de la Cuenca del Plata, con las principales sub-cuencas de los ríos Paraguay, Paraná y Uruguay, y otras cuencas menores que desembocan directamente en el RdIP. Fuente: Comité Intergubernamental Coordinador de los Países de la Cuenca del Plata (CIC): <http://proyectoscic.org/lacuencadelplata/hidrografia>

En función de la dinámica actual de los sedimentos el RdIP se divide en tres regiones fundamentales (Figura 3): la zona superior del estuario (al oeste de la línea Colonia - Buenos Aires) donde los sedimentos están dominados por arenas, el sector medio (comprendido entre las líneas Colonia - Buenos Aires y Montevideo - Punta Piedras) con dominancia de limos y en el sector exterior (entre Montevideo – Punta Piedras y Punta del Este - Punta Rasa) donde se produce el depósito de los sedimentos fangosos (limo y arcilla) (FREPALTA, 2004; INA–FREPLATA, 2012). Esta distribución gradacional de los sedimentos está asociada a la disminución de la energía de las corrientes fluviales que son más o menos paralelas a

ambas costas del RdIP (Cavallotto, 2002). Además, la distribución de sedimentos también es influenciada por los aportes de materiales marinos, efectos de las mareas, de las olas y por la interacción entre las masas de agua dulce y marina (FREPLATA, 2004; Cavallotto & Violante, 2005).

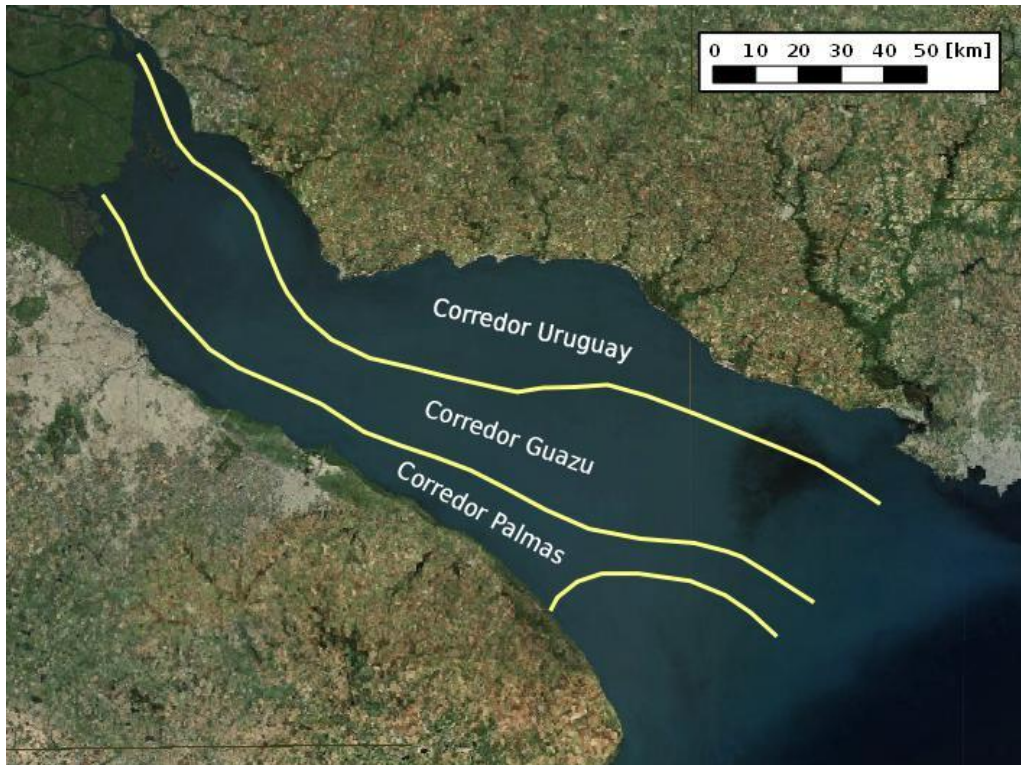


**Figura 3.** Batimetría y principales características geográficas y topográficas del RdIP. Modificado de Simionato *et al.*, (2009)

La mezcla de agua dulce y salobre en el RdIP produce la presencia de una cuña salina, donde las aguas fluviales (de menor salinidad y densidad) se ubican sobre las marinas (de mayor salinidad y densidad) dando lugar a procesos de estratificación del agua (Guerrero *et al.*, 1997). Como consecuencia del encuentro del agua dulce y marina los sedimentos finos floculan y producen una zona de alta turbidez conocida como la zona de máxima turbidez (ZMT) (Simionato *et al.*, 2011). Dado que los sedimentos finos floculan y sedimentan se genera una barra exterior del estuario llamada “Barra del Indio” que cruza el RdIP entre

Punta Piedras (Argentina) y Montevideo (Uruguay) y tiene profundidades que van desde 5 a 11 m. (FREPLATA, 2004) (Figura 3). La Barra del Indio marca el límite de transición entre un ambiente con características marinas, la zona exterior, de otra con características hídricas fluviales, la zona interior (subdividido en superior y medio) a (López- Laborde & Nagy, 1999; Cavallotto & Violante 2005; Simionato *et al.*, 2011; Fossati *et al.*, 2014). La hidrodinámica de la zona exterior se caracteriza por un flujo tridimensional y por la disminución de la turbidez asociada a la floculación de los sedimentos. Asimismo, en ésta zona, la influencia del agua dulce superficial se ve afectada por los vientos. Durante primavera-verano el viento noreste (NE) promueve la advección del agua dulce superficial hacia la costa Argentina y de esta manera, se produce una mayor intrusión de aguas de plataforma en la costa de Uruguay. En otoño-invierno vientos del suroeste (SO) llevan a una mayor influencia fluvial sobre la zona costera de Uruguay (Guerrero *et al.*, 1997; Piola *et al.*, 2005). La zona interior está caracterizada por una predominio de dinámica fluvial con influencia de las mareas de comportamiento cuasi-bidimensional, donde el agua es principalmente dulce y tiene una turbidez permanentemente alta (Acha *et al.*, 2008; Fossati *et al.*, 2014). Sobre la zona interior el agua fluvial fluye a través de tres corredores hidrográficos. El flujo asociado a la descarga del río Uruguay circula predominantemente reclinado a la costa uruguaya. El caudal aportado por el río Paraná de las Palmas tiene un comportamiento simétrico al río Uruguay, pero sobre la costa argentina. El flujo de la descarga del Paraná Guazú se transporta a través de la sección central del río manteniéndose lejos de las costas (Piedra-Cueva & Fossati, 2007; INA–FREPLATA, 2012) (Figura 4). Los corredores presentan escasa mezcla entre ellos hasta la zona cercana al estuario exterior, donde comienza a producirse mezcla longitudinal de las aguas de los corredores (Menéndez *et al.*, 2002).





**Figura 4.** Corredores de flujo fluvial en el RdIP Interior (tomado de INA – FREPLATA 2012)

Los ríos Uruguay y Paraná aportan en conjunto un caudal medio de  $23000 \text{ m}^3/\text{s}$ , siendo más importante el aporte del río Paraná (Codignotto & Kokot, 2005). La migración latitudinal hacia el sur de la zona de confluencia intertropical (ZCIT) (ancho cinturón de baja presión constituido por corrientes de aire ascendente) durante el verano, genera un aumento de las precipitaciones sobre la cuenca de drenaje del RdIP, mientras que en invierno se observa un patrón inverso (Zhou & Lau, 1998; Carvalho *et al.*, 2011). Sin embargo, este tipo de variabilidad estacional genera variaciones en la descarga del RdIP de pequeña magnitud (Wells & Daborn, 1997).

Además, existe variabilidad climática de mayor escala temporal que también promueve variaciones en la precipitación sobre la cuenca del RdIP. Así, se observa variabilidad a nivel interanual, interdecadal y multidecadal asociada a la proximidad de los océanos, y la relación entre

las anomalías de temperatura superficial del Pacífico y Atlántico (Barros *et al.*, 2000; Camilloni, 2005; Chiessi *et al.*, 2009; Garreaud *et al.*, 2009). El Niño/La Niña Oscilaciones del Sur (ENOS) es una variación climática interanual que se origina en el Pacífico tropical debido a la interacción océano-atmósfera. Se caracteriza por la fluctuación entre las condiciones inusualmente cálidas (El Niño) y frías (La Niña) de la atmósfera y el océano en el Pacífico tropical. El Niño y La Niña normalmente tienen un período de 2 a 7 años, y se desarrollan en asociación con las oscilaciones de un patrón de presión atmosférica (Oscilación del Sur), que atraviesa los océanos Índico y Pacífico tropical y que está íntimamente relacionado con la fuerza de los vientos alisios del Pacífico (McPhaden *et al.*, 2006). Durante condiciones de El Niño, aumentan las precipitaciones en la Cuenca del Plata, provocando una mayor descarga del RdIP, y en fase La Niña se observa una disminución de las precipitaciones con el correspondiente descenso del caudal de los ríos tributarios al RdIP (Piola *et al.*, 2005; Barreiro, 2010). Los caudales máximos y mínimos del RdIP asociados a los eventos el niño y la niña son de  $80,000 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$  y  $11,000 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$  respectivamente (Depetris *et al.*, 1996; Piola *et al.*, 2008).

La Oscilación Decadal del Pacífico (ODP) se asocia a una oscilación decadal de la temperatura sobre el Océano Pacífico (Mantua *et al.*, 1997). Los efectos que produce dicha oscilación en la precipitación y la temperatura a lo largo de América del Sur, son espacialmente semejantes a los producidos por el ENOS pero su amplitud es aproximadamente la mitad. Aunque no se reconoce la relación entre estas dos anomalías climáticas, se ha evidenciado que las anomalías de la precipitación provocadas por el evento el Niño son mayores durante la fase cálida (o positiva) de la ODP (Garreaud *et al.*, 2009). Por otra parte, la Oscilación Multidecadal del Atlántico (OMA) es una fluctuación a larga escala (período de 65 años) en la temperatura superficial en el Océano Atlántico Norte (Chiessi *et al.*, 2009). Durante su fase negativa/positiva se produce

una anomalía de calentamiento/enfriamiento sobre el Océano Atlántico Sur que regula la actividad de la Zona de Convergencia del Atlántico Sur y que es responsable de aumentos/disminuciones de precipitaciones sobre el sur de la cuenca de drenaje del RdIP (Barros et al., 2000; Chiessi et al., 2009). Igualmente se han evidenciado variaciones decadales y multidecadales de aumento de la descarga de los ríos en la cuenca del RdIP, como ser una tendencia positiva en los valores de descarga a partir de la segunda mitad de siglo XX, que podrían estar relacionados a las variaciones climáticas del sistema (Camilloni, 2005; Garreaud *et al.*, 2009). Este tipo de oscilaciones en la descarga fluvial asociadas a la variabilidad climática, afectan la dinámica del estuario alterando su biogeoquímica y los síntomas de eutrofización (Nagy *et al.*, 2002; Nagy *et al.*, 2008; García-Rodríguez *et al.*, 2014, Pérez *et al.*, 2016, Pérez *et al.*, 2017).

El RdIP posee un gran valor desde el punto de vista geo-ecológico y patrimonial puesto que por su amplia variedad de condiciones ambientales sustenta una vasta biodiversidad (FREPLATA, 2004; Acha *et al.*, 2008). El RdIP y su Frente Marítimo, incluyen importantes áreas donde las especies fluviales y marinas sustentan a la pesquería artesanal e industrial de importancia comercial y a la pesca deportiva de sus países litorales, Argentina y Uruguay, (FREPLATA, 2004). Sin embargo, el sistema se encuentra bajo diversas presiones antrópicas que comprometen su salud ambiental. En las márgenes del estuario se encuentran las ciudades de Buenos Aires y Montevideo, que concentran la mayor parte de las actividades industriales y de servicios, y representan las cabeceras de importantes redes de transporte de la región (FREPLATA, 2004). Asimismo, la cuenca de drenaje del RdIP contiene actualmente una población aproximada de 65 millones de habitantes y en ella se realizan diversidad de actividades antrópicas, (i.e., deforestación, industria, minería, agricultura, instalación de represas fluviales). Por ello,

el RdIP es un receptor de contaminación urbana, agrícola e industrial, y destinatario final de los aportes de nutrientes de su cuenca (Kurucz *et al.*, 1998, Nagy *et al.*, 2002). A pesar de tener una gran capacidad de retención de nutrientes, se ha registrado desde los años 80, síntomas de aumento de su estado trófico (FREPLATA, 2004). Asimismo, desde los años 70 el aumento de la construcción de represas así como la mayor influencia de otras forzantes antrópicas (población, agricultura, ganadería) han afectado la geomorfología de la cuenca del RdIP y la dinámica de sus sedimentos (Bonachea *et al.*, 2010).

### **3. Capítulo 1. Distribución espacial y composición de la MO en sedimentos superficiales del RdIP**

#### **3.1 Introducción**

##### *3.1.1 Estudio espacial de la MO sedimentaria*

El estudio espacial de las fuentes de MO en los estuarios es relevante ya que en muchos casos permite explicar aspectos ecológicos relacionados a la distribución espacial de especies y redes tróficas (Deegan & Garritt, 1997; Acha *et al.*, 2008). En muchos casos, la base de la cadena trófica se constituye principalmente de MO autóctona proveniente de macroalgas y fitoplancton, estas fuentes poseen un mayor valor nutricional que aquella proveniente del continente (Deegan & Garritt, 1997; Acha *et al.*, 2008; Hoffman *et al.*, 2008). Sin embargo, las fuentes de MO terrestres pueden ser de gran relevancia para mantener la gran diversidad y productividad de los estuarios en donde es baja la productividad autóctona (eg. por alta turbidez) (Abrantes *et al.*, 2013). En ese sentido, los humedales están fuertemente acoplados a los estuarios y exportan altos niveles de MO de origen terrestre (Abrantes & Sheaves, 2008). La

importancia relativa de cada fuente de MO para la cadena trófica presenta importantes variaciones espaciales asociadas a características particulares de cada sistema (Deegan & Garritt, 1997).

Debido a la fuerte dinámica de mezcla que caracteriza a los estuarios, es un gran desafío determinar la importancia relativa de las diferentes fuentes de MO a nivel espacial (Lamb *et al.*, 2006; Bianchi 2007). Asimismo, la distribución de los sedimentos y la concentración de sustancias es altamente variable en los estuarios, ya que son sistemas con características fisicoquímicas y geológicas únicas asociadas a la presencia del gradientes de salinidad (Chapman & Wang 2001). La acumulación de MO en los sedimentos puede estar asociada a las actividades antrópicas (Nixon, 1995; Cloern, 2001; Muniz *et al.*, 2015), por ello se suele encontrar mayor contenido orgánico en zonas cercanas a las fuentes antrópicas de MO lo que determina gradientes espaciales de la misma y de sus componentes (Remeikaitė-Nikienė *et al.*, 2016; Venturini *et al.*, 2012; Voß & Struck, 1997). El estudio de la distribución espacial de la MO sedimentaria, tanto cuantitativo como cualitativo, permite dilucidar los procesos e inferir las fuentes antrópicas y naturales de la misma (Venturini *et al.*, 2012; Ouyang *et al.*, 2006; Usui *et al.*, 2006). Lo anterior es primordial para la elaboración e interpretación de estudios ambientales, paleoambientales y paleocenograficos (Andersen *et al.*, 2004).

### 3.1.2 Fuentes de MO en el RdIP

Además de la entrada de MO autóctona y de la proveniente del ambiente marino y fluvial, en las costas del RdIP se extienden varios humedales salinos y dulceacuícolas que son fuentes de energía para su cadena trófica (Botto *et al.*, 2011, Bergamino *et al.*, 2017). En los humedales de las zonas inundables del bajo Delta del Paraná dominan los juncales *Schoenoplectus californicus* y *Cyperus giganteus*, y en los pastizales predomina *Scirpus giganteus*. Dicha zona es fácilmente inundable cuando

se producen crecientes del río Paraná y avances de mareas del estuario durante eventos de sudestada o lluvias locales. (Salvia, 2010; Salvia *et al.*, 2011). Tanto *Schoenoplectus californicus* como *Scirpus giganteus* se clasifican como plantas de metabolismo C3, mientras que *Cyperus giganteus* como C4 (García *et al.*, 2007; Madanes *et al.*, 2015). Sin embargo se han registrado valores de  $\delta^{13}\text{C}$  para dicha planta semejante al de las plantas tipo C3 (-26,3 ‰) (Arcagni *et al.*, 2013). Botto *et al.* (2011) identifica que las plantas que predominan en humedales de agua dulce ubicados al oeste de Punta Piedras (i.e., *Eleocharis montana*, *Cortadeira selloana*, *Schoenoplectum californicum*, *Iris pseudacorus*), presentan todas metabolismo tipo C3. La vegetación de los humedales de la costa uruguaya está dominada por halofitas entre las cuales se registran *Spartina montevidensis* (C4), *S. longispina* (C4), *Juncus acutus* (C3) y *Salicornia ambigua* (C4) (Mianzan *et al.*, 2001). Los humedales de la Bahía Samborombón (ubicados en la zona exterior y mixohalina del estuario) están dominados por *Spartina alterniflora* (C4) y *Spartina densiflora* (C4) (Isacch *et al.*, 2006; Botto *et al.*, 2011). En consecuencia, la composición florística de los humedales salinos de la costa mixohalina argentina se caracterizan principalmente por plantas C4, y los humedales de agua dulce, ubicados en el delta del Paraná y en la costa Argentina del estuario medio, están dominados por plantas C3. Por otro lado, los humedales salobres ubicados a lo largo de la costa de Montevideo no presentan una dominancia clara de plantas C3 o C4.

Por otra parte, sobre el RdIP se desarrollan diversas actividades antrópicas que pueden afectar la composición de la MO en el sedimento. En las márgenes del estuario existen varios emisarios sub-acuáticos de efluente cloacales que son importantes fuentes de MO. En el litoral Argentino se encuentra el emisario Berazategui que descarga la mayor parte de los efluentes cloacales de la región Metropolitana de Buenos Aires. Mientras que en la costa Uruguaya al este de Montevideo se

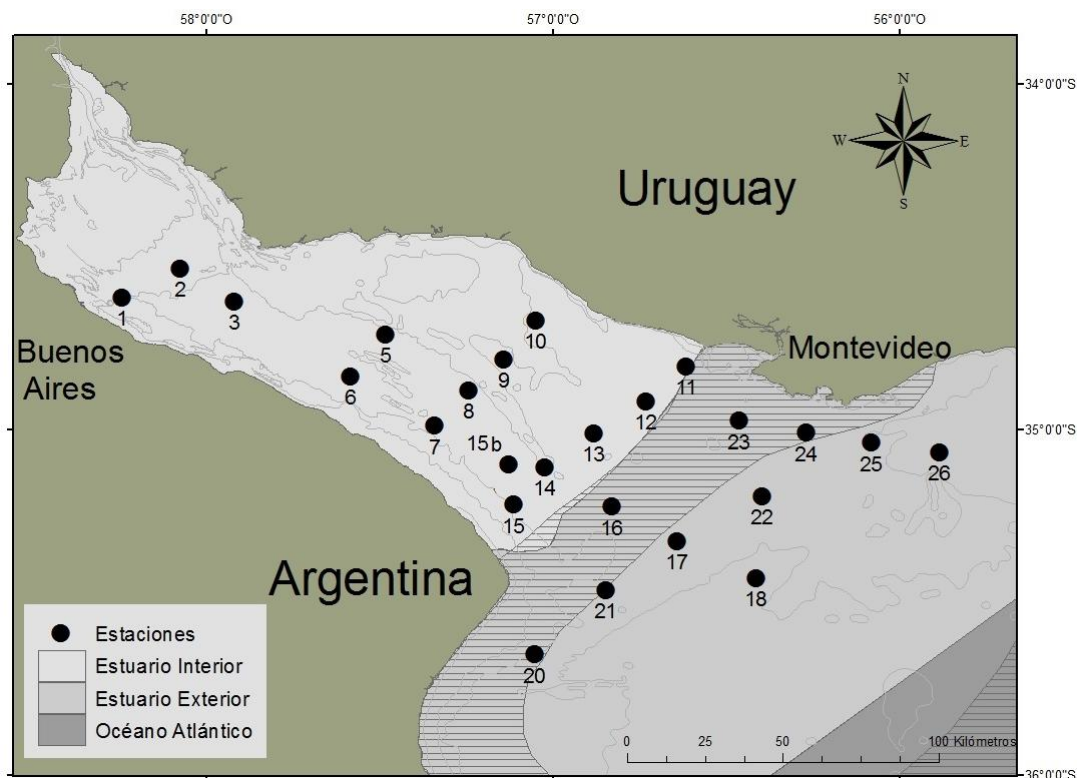
encuentra el emisario submarino más importante de Uruguay, el emisario Punta Carretas; además en el departamento de Maldonado al este de Uruguay, sobre la zona exterior del estuario, se encuentra el emisario de Punta del Este que descarga los efluentes cloacales de la principal ciudad balnearia (Muniz *et al.*, 2011; INA – FREPLATA 2012).

En éste capítulo se trabajan los siguientes objetivos específicos:

- 1) Determinar en la MO contenida en los sedimentos superficiales del RdIP, los valores de C, N, COT/NT,  $\delta^{15}\text{N}$  y  $\delta^{13}\text{C}$  para inferir las posibles procedencias (autóctonas y/o alóctonas, naturales y/o antrópicas) de la misma.
- 2) Interpretar la distribución espacial de los *proxies* utilizados e interpretar su concentración en relación a la hidrodinámica, salinidad, granulometría del sedimento e influencia antrópica.

### **3.2 Materiales y métodos**

Para el estudio espacial de la MO se utilizaron muestras obtenidas por el Servicio de Hidrografía Naval de Buenos Aires, que provienen de tres campañas oceanográficas (FREPLATA/IFREMER) efectuadas en marzo, junio y diciembre del 2010. Se colectaron muestras de sedimento superficial en 26 estaciones del RdIP que abarcan el gradiente sedimentológico y físico existente desde el estuario interior (superior e medio) y exterior (Figura 5). El sedimento superficial fue colectado mediante draga Van Veen y fue embolsado de forma inmediata para mantener y preservar su humedad original hasta el traslado a los laboratorios del Servicio de Hidrografía Naval (SHN) en Buenos Aires-Argentina. Asimismo se utilizó la información de salinidad obtenida *in situ* para cada estación en cada campaña FREPLATA/IFREMER considerada.



**Figura 5.** Área de estudio indicando estaciones de muestreo, división del estuario en base a las características físicas (estuario interior y exterior) y zona de oscilación del frente de turbidez (área a rayas).

### 3.2.1 Determinación de carbono, nitrógeno y sus isótopos en el sedimento

Para el pretratamiento de las muestras toda la cristalería se lavó con  $\text{HNO}_3$  al 10% y se enjuagó con agua desionizada. Para esterilizar y eliminar los restos orgánicos, los elementos metálicos utilizados fueron calentados en mufla a  $550\text{ }^\circ\text{C}$  durante 3 hs. Para realizar el análisis de COT, NT,  $\delta^{13}\text{C}$  y  $\delta^{15}\text{N}$ , las muestras fueron secadas en estufa a  $60\text{ }^\circ\text{C}$  durante 24 horas y posteriormente fueron molidas en mortero de ágata para homogeneizar la muestra. Posteriormente para las muestras destinadas al análisis de COT y  $\delta^{13}\text{C}$  se eliminaron los carbonatos según Ryba & Burgess (2002). Para ello se tomó 1 g. de muestra y se atacó con  $50\text{ cm}^3$  de HCl 1M por 24 horas comprobándose la acidez de la solución con papel de tornasol  $\text{pH} \leq 2$ . Después de la digestión las muestras se



centrifugaron por 5 minutos y se eliminó el sobrenadante ácido. Luego se realizaron varios lavados con H<sub>2</sub>O desionizada, centrifugando y eliminando el sobrenadante. Este procedimiento se repitió hasta obtener pH original de la muestra, confirmando la eliminación del ácido y de las posibles sales solubles. Luego se procedió a secar nuevamente la muestra a estufa a 60°C durante 24 horas. Considerando que la acidificación de las muestras afecta la firma isotópica del N (Ryba & Burgess, 2002), la composición elemental e isotópica de la MO de las muestras se determinó a partir de submuestras diferentes. Todas las muestras fueron colocadas en tubos de microcentrífuga Eppendorf® para luego ser enviadas para su análisis al Centro de Aplicaciones de Tecnología Nuclear en Agricultura Sostenible (CATNAS), Facultad de Ciencias Agrícolas, Montevideo, Uruguay.

Las relaciones isotópicas  $\delta^{13}\text{C}$  y  $\delta^{15}\text{N}$  y COT y NT fueron determinadas por espectrometría de masa de la relación isotópica (CF-IRMS) de flujo continuo. Para ello se tomaron alícuotas de 1 a 20 mg de sedimento (dependiendo del contenido de nitrógeno) se pesaron en cápsulas de estaño y a continuación se analizaron con un analizador Elemental Flash EA 112, acoplado a un espectrómetro de masas Finnigan MAT DELTAplus XL. Los resultados de COT y NT se presentaron como el porcentaje del sedimento seco. Mientras que las relaciones isotópicas se expresaron como  $\delta^{13}\text{C}$  (‰) relativo al estándar PDB (Pee Dee Belemnite), y  $\delta^{15}\text{N}$  (‰) relativo al estándar nitrógeno atmosférico.

### *3.2.2 Sedimentología*

Los análisis granulométricos se realizaron en el laboratorio de Sedimentología del Departamento de Geología, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de la Universidad de Buenos Aires. Para el análisis granulométrico el sedimento fue tamizado con tamiz N° 10 (2mm de

apertura) y la fracción obtenida fue analizada con el analizador de partículas CILAS, un analizador de tamaño de partículas que utiliza un sistema óptico de difracción láser integrado con una cámara CCD (charge-coupled device), que le permite medir partículas de entre 0,04 y 2500µm. Las muestras menores a 2 mm fueron pretratadas para eliminar el material con una solución diluida de peróxido de hidrógeno (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) al 20% durante 2-3 semanas, hasta la total eliminación del material orgánico y evitar aglutinamiento del sedimento. En todos los casos, antes de su análisis, cada muestra fue agitada mecánicamente unos minutos para homogeneizar la misma. Posteriormente, una alícuota representativa de la muestra fue introducida en el analizador, donde el sedimento fue sometido a 60 segundos de vibraciones ultrasonido antes de ser finalmente analizada.

### 3.2.3 Mapas

Mediante el programa de procesamiento geoespacial ArcMap (ArcGis), se realizaron mapas de la concentración de COT%, NT%, relación COT/NT y salinidad para todas las campañas. Para la representación de los resultados se utilizó la opción de simbología graduada obteniéndose tamaños de círculo proporcionales a las cantidades de cada variable. Los *shapes* de los contornos y geoformas de los mapas fueron obtenidos a través de Ecoplata/MVOTMA (<http://www.ecoplata.org/estado-de-situacion-de-la-costa/herramientas/siac/visualizador/>).

### 3.2.4 Análisis estadísticos

Para la realización de los análisis estadísticos se utilizó el software libre PAST 3.10 (<http://folk.uio.no/ohammer/past/>). Debido a falta de normalidad (inclusive luego de realizar transformaciones con Box Cox), se utilizó el tests no paramétrico U-Mann-Whitney para evaluar la existencia de diferencias significativas entre campañas, para todas las variables analizadas ( $\delta^{13}\text{C}$ ,  $\delta^{15}\text{N}$ , COT, NT, COT/NT, salinidad de fondo, limo, arcilla

y arena) (Sokal & Rohlf, 2012). El nivel de significancia considerado en éste análisis fue de 95 %. Para identificar diferencias espaciales en la contribución de material orgánico en el sedimento del RdIP, se realizó un análisis de componentes principales (ACP) (Pearson, 1901; Hotelling, 1933; Jolliffe, 2002), considerando como variables las concentraciones de nutrientes, isótopos estables, relación COT/NT fracciones granulométricas dominantes (limo, arena, arcilla), y la salinidad de fondo. Para el ACP las variables fueron transformadas mediante Box-Cox y posteriormente estandarizadas. Según lo recomendado por Hammer *et al* (2009), se utilizó una matriz de correlación ya que las variables utilizadas no presentaron la misma escala.

### 3.2.5 Modelos y gráficos

Se aplicó el modelo mezcla EMMA (Christophersen & Hopper, 1992) y se establecieron valores de *end-members* para  $\delta^{13}\text{C}$  y  $\delta^{15}\text{N}$ . Para determinar el porcentaje de contribución de material orgánico de origen continental se utilizó la siguiente ecuación aplicada por Bănaru *et al.* (2007) y Remeikaitė-Nikienė *et al.* (2016):

$$\text{FC (\%)} = [(\delta^{13}\text{C}_x - \delta^{13}\text{C}_M) / (\delta^{13}\text{C}_C - \delta^{13}\text{C}_M)] \times 100$$

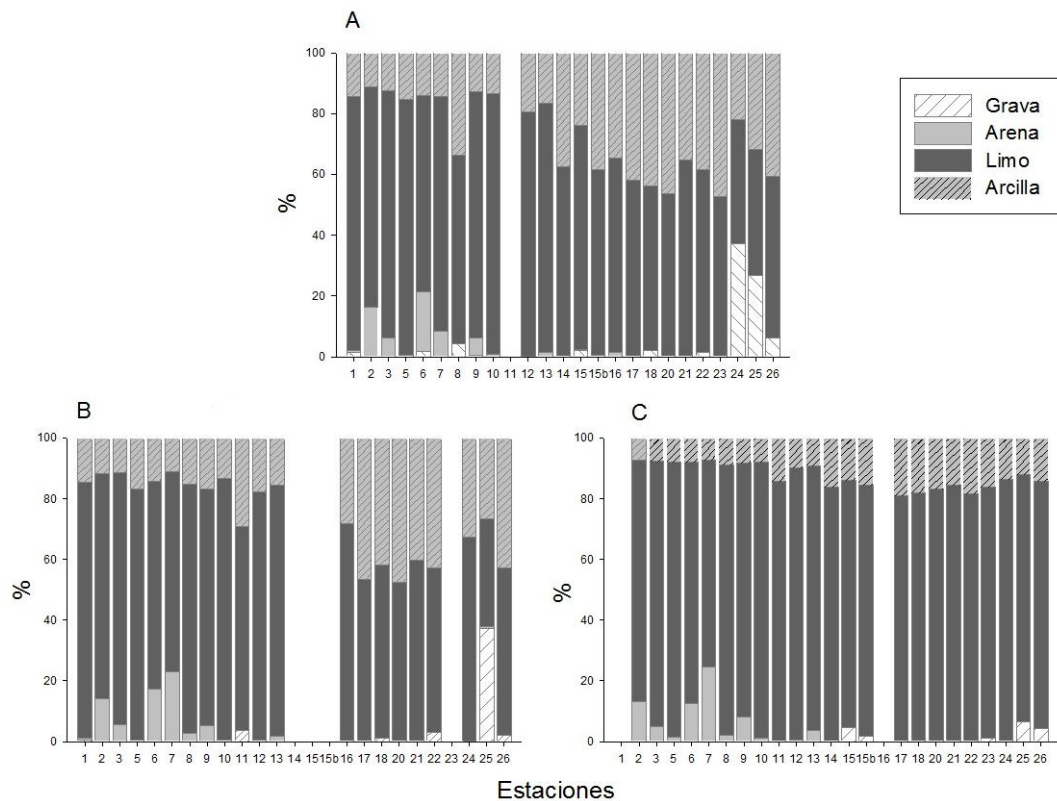
Donde FC (%)= porcentaje de contribución continental,  $\delta^{13}\text{C}_x \rightarrow$  valor del isótopo de la muestra,  $\delta^{13}\text{C}_M = \textit{end-member}$  marino,  $\delta^{13}\text{C}_C = \textit{end-member}$  continental. Se realizó una búsqueda bibliográfica de estudios realizados en estuarios en la propia área de estudio, para obtener valores característicos de  $\delta^{13}\text{C}$ ,  $\delta^{15}\text{N}$  y COT/NT de sistemas marinos y continentales.

Además se extrapoló la información de relación COT/NT y la relación isotópica de  $\delta^{13}\text{C}$  de las muestras sobre el modelo de Lamb *et al.* (2006) para identificar el posible origen/fuente de MO en las diferentes

estaciones de muestreo. A su vez, se construyó el gráfico de  $\delta^{13}\text{C}$  versus  $\delta^{15}\text{N}$  para las muestras de todas las campañas evaluadas y se compararon con valores de diversos trabajos realizados sobre el área de estudio.

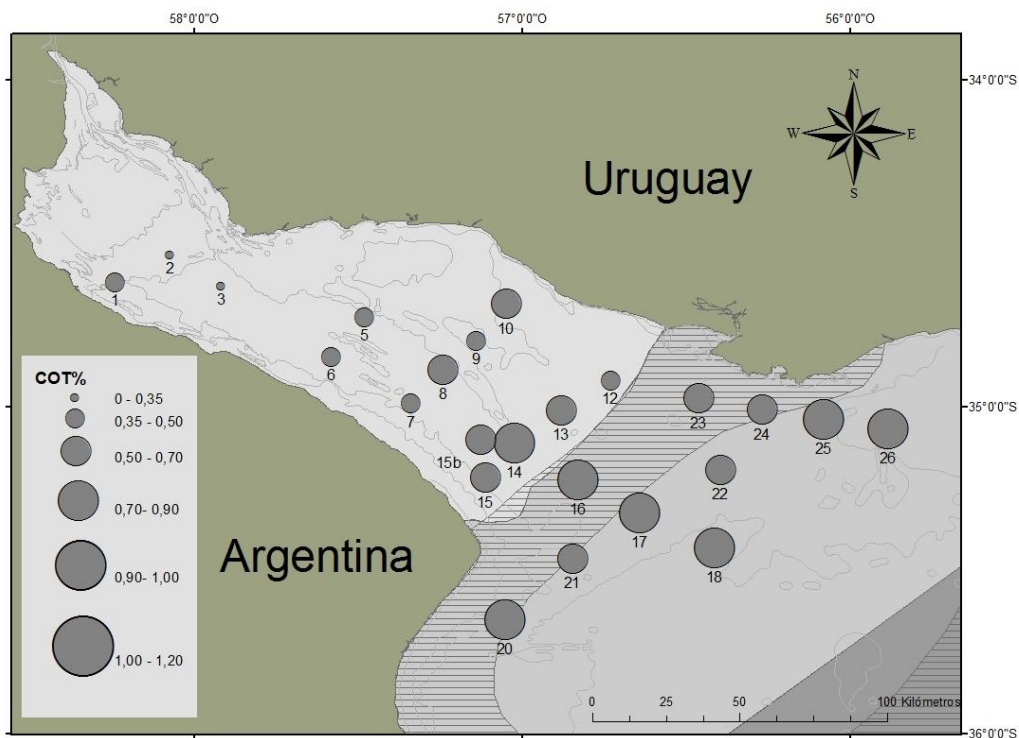
### **3.3 Resultados**

En la Figura 6 se presentan los porcentajes de las fracciones arcilla, limo y arena del sedimento superficial para cada estación de muestreo de las diferentes campañas realizadas. Las estaciones más cercanas a la desembocadura del río Paraná y Uruguay, presentaron mayor contenido de arena que el resto de las estaciones. Se observó mayor contenido de arcilla en las estaciones aguas abajo a ZMT y en algunas ocasiones altos porcentajes de grava asociados a la presencia de restos de bivalvos y gasterópodos. El porcentaje de arena en diciembre varió entre 0,0 y 13,3 %, en marzo entre 0,0 y 19,7 % y en junio entre 0,0 y 23,0 %. El promedio de arcilla en la campaña de diciembre varió entre 7,1 y 19,1 %, para marzo varió entre 11,0 y 47,3 % y en junio entre 11,0 y 47,5. El limo varió entre 80,9 y 91,0 % en diciembre, entre 40,8 y 86,0 en marzo y entre 35,6 y 86,2 % en junio. No se hallaron diferencias significativas en el contenido de arena entre campañas. Para el limo y la arcilla se hallaron diferencias significativas entre la campaña de diciembre y las otras dos campañas ( $p < 0,05$ ).

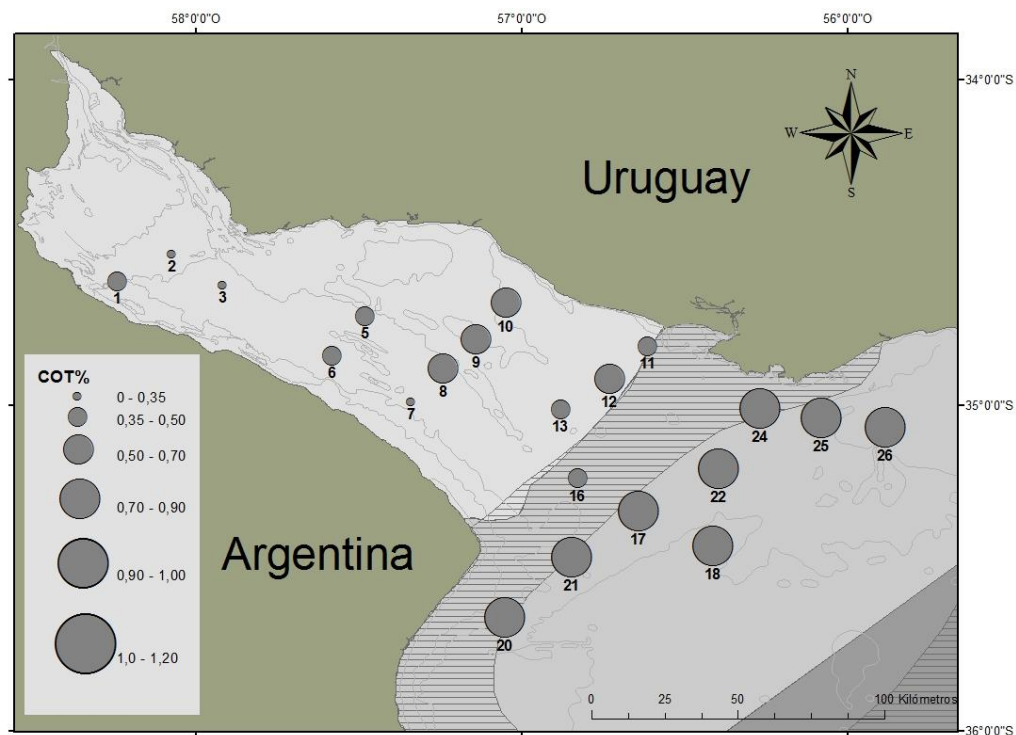


**Figura 6.** Resultados de los análisis granulométricos de los sedimentos de fondo para las diferentes campañas de muestreo. En el eje horizontal se ubican las estaciones y en el vertical el porcentaje de cada tamaño de grano. A = marzo, B = Junio, C = Diciembre

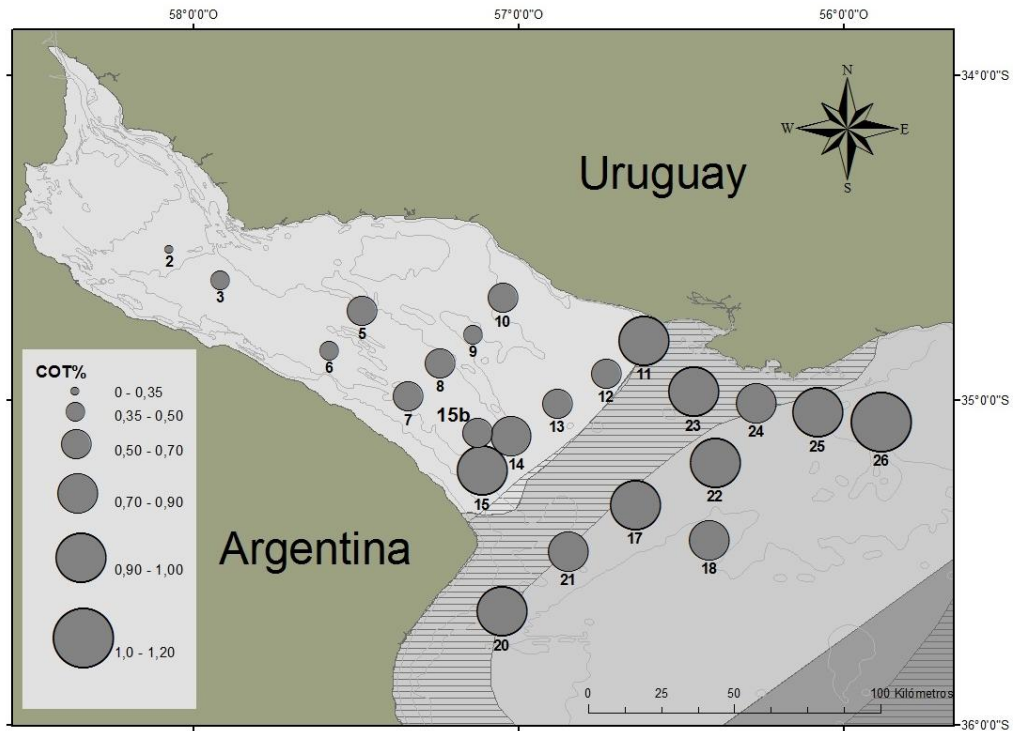
Se observa en los mapas de COT % (7 a 9) y NT (10 a 12) que ambas variables aumentan al este de la ZMT. Para el COT% se hallaron diferencias significativas entre la campaña de diciembre y las otras campañas ( $p < 0,05$ ). El promedio de COT en la campaña de diciembre fue de  $0,76 \pm 0,23\%$ , en marzo fue de  $0,60 \pm 0,17\%$ , y en junio fue de  $0,57 \pm 0,19\%$ .



**Figura 7.** Porcentaje de carbono orgánico total en sedimentos correspondientes a la campaña FREPLATAIFREMER/2 realizada en marzo del 2010.

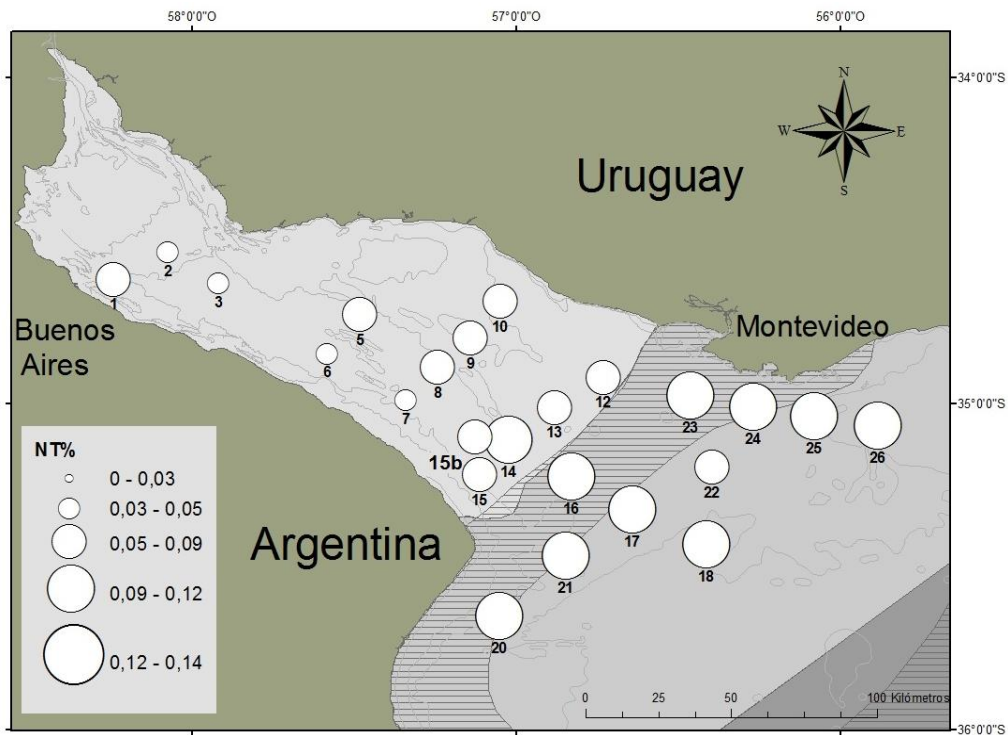


**Figura 8.** Porcentaje de carbono orgánico total en sedimentos correspondientes a la campaña FREPLATAIFREMER/3 realizada en junio del 2010.

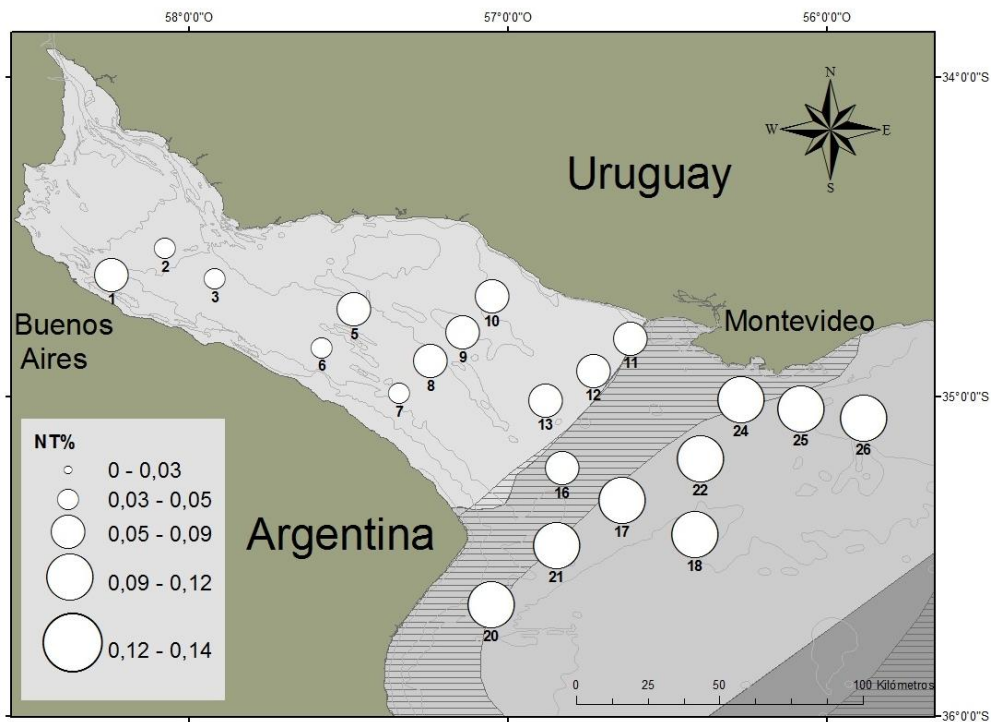


**Figuras 9.** Porcentaje de carbono orgánico total en sedimentos correspondientes a la campaña FREPLATAIFREMER/6 realizada en diciembre del 2010.

Para el NT % no se hallaron diferencias significativas entre las campañas ( $p > 0,05$ ). El mayor contenido en nitrógeno se observó en diciembre, donde el promedio de NT fue de  $0,092 \pm 0,034$  %, en marzo fue de  $0,078 \pm 0,024$  %, mientras que en junio fue de  $0,074 \pm 0,028$  %.

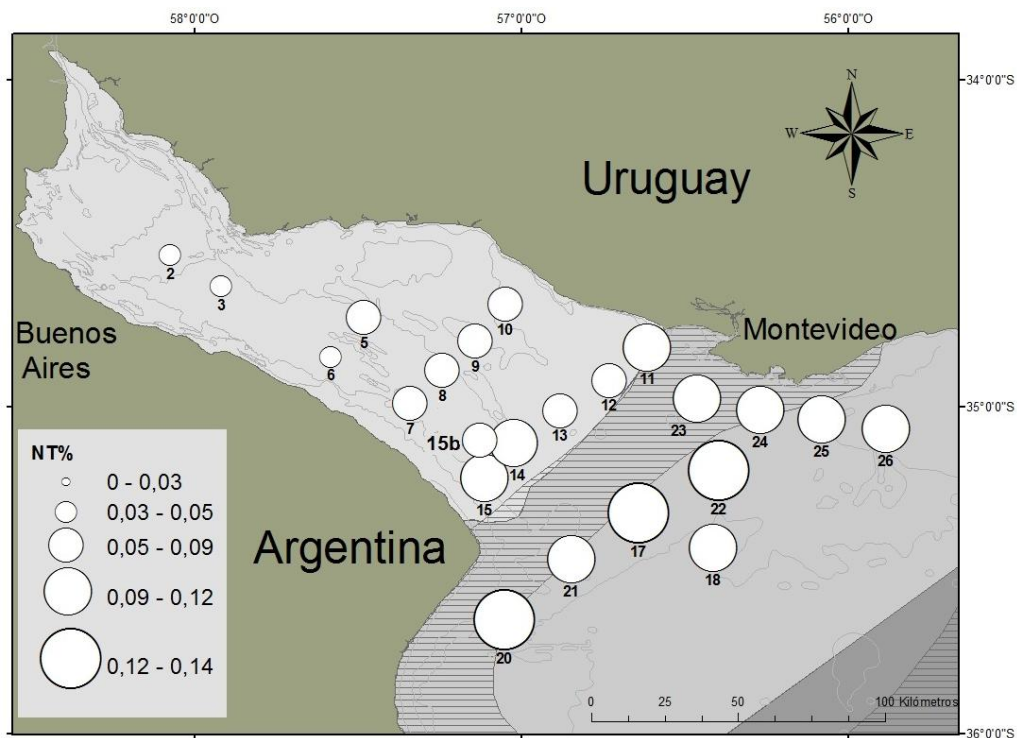


**Figura 10.** Porcentaje de nitrógeno total en sedimentos correspondientes de la campaña FREPLATAIFREMER/2 realizada en marzo del 2010.



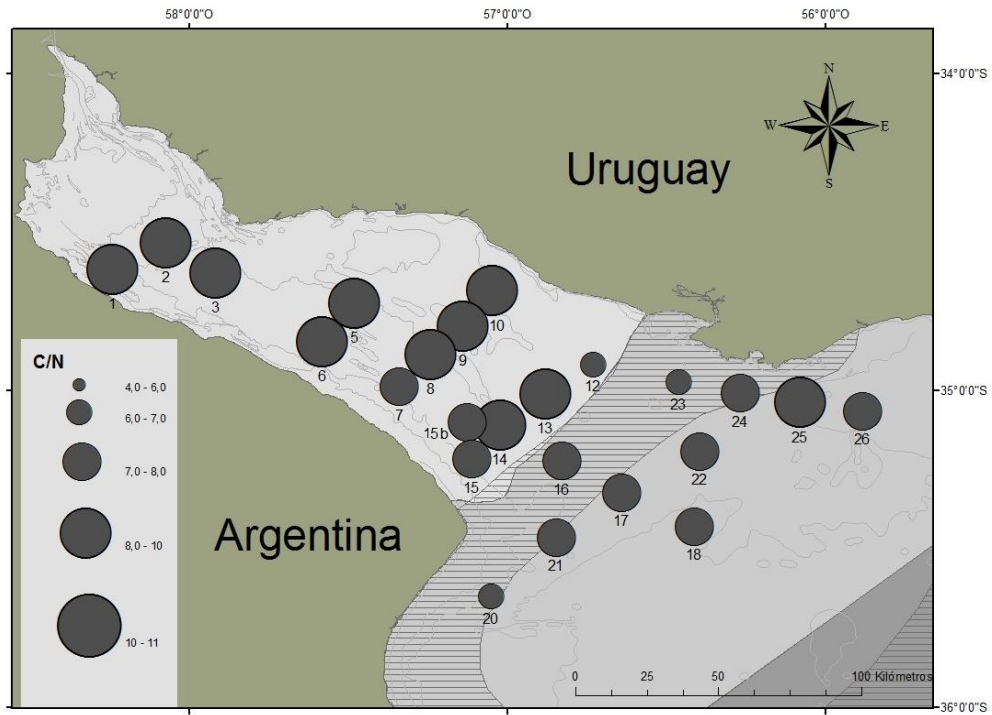
**Figura 11.** Porcentaje de nitrógeno total en sedimentos correspondientes de la campaña FREPLATAIFREMER/3 realizada en junio del 2010.



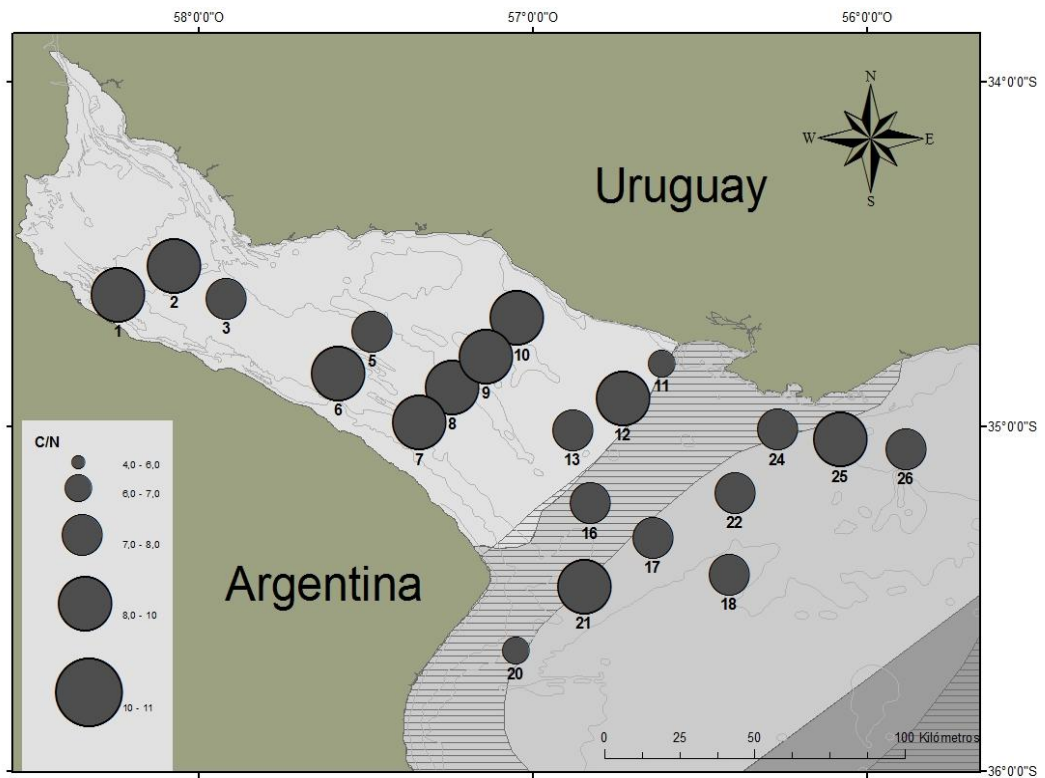


**Figura 12.** Porcentaje de nitrógeno total en sedimentos correspondientes de la campaña FREPLATAIFREMER/6 realizada en diciembre del 2010.

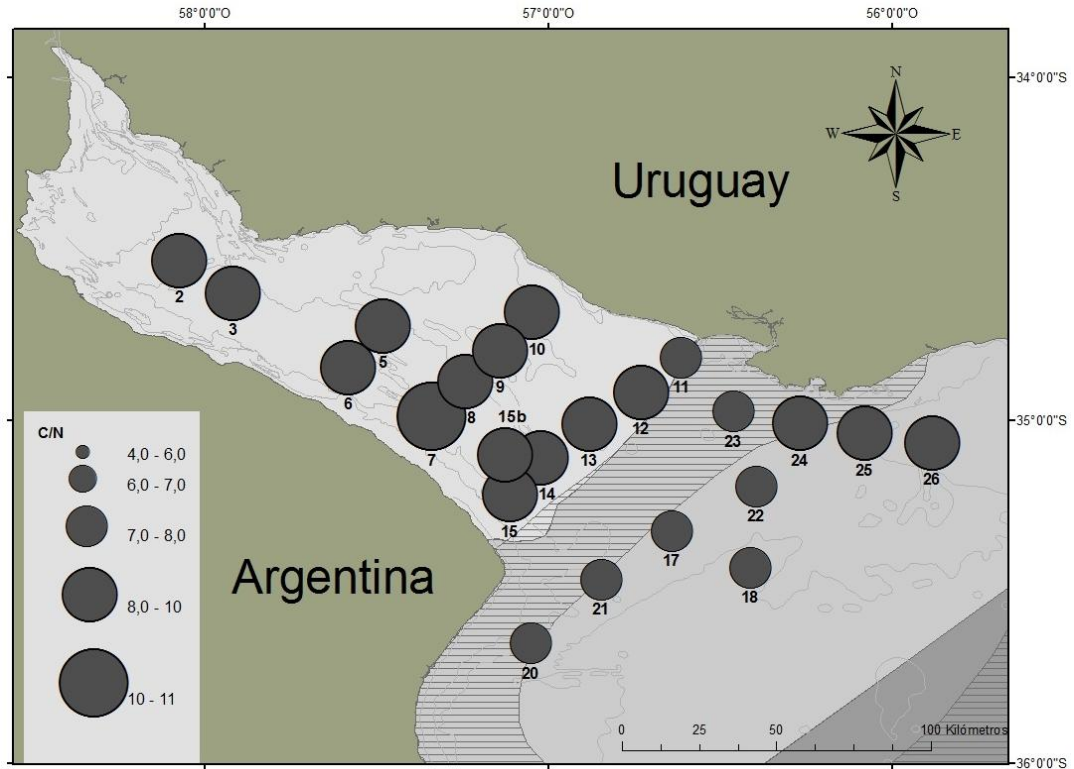
En todas las campañas se advirtió una disminución de la relación COT/NT (Figuras 13 a 15) al este de la ZMT. Sin embargo, en estaciones cercanas a la costa de Montevideo, y en particular en la estación 21 en junio la relación fue particularmente alta. Para esta variable también se hallaron diferencias significativas entre la campaña de diciembre y las otras dos campañas ( $p < 0,05$ ). El promedio en diciembre fue de  $8,50 \pm 0,74$ , en marzo fue de  $7,79 \pm 0,69$  y en junio de  $7,79 \pm 0,72$ .



**Figura 13.** Relación COT/NT en sedimentos correspondientes de la campaña FREPLATA IFREMER/2 realizada en marzo del 2010.

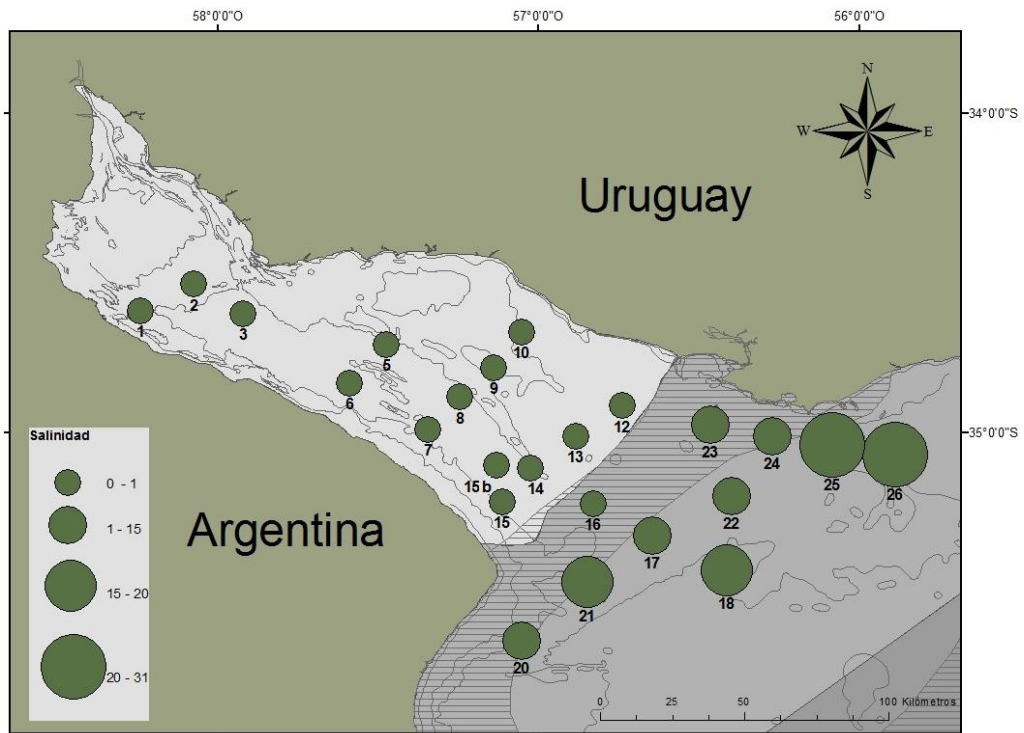


**Figura 14.** Relación COT/NT en sedimentos correspondientes de la campaña FREPLATA IFREMER/3 realizada en junio 2010.

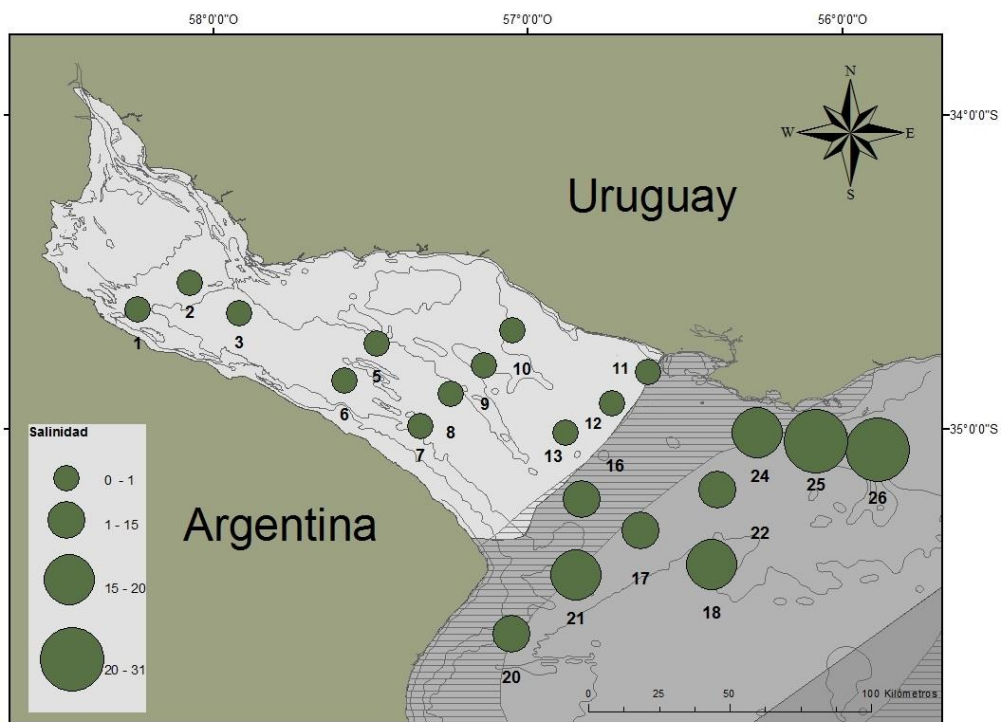


**Figura 15.** Relación COT/NT en sedimentos correspondientes de la campaña FREPLATAIFREMER/6 realizada en diciembre del 2010.

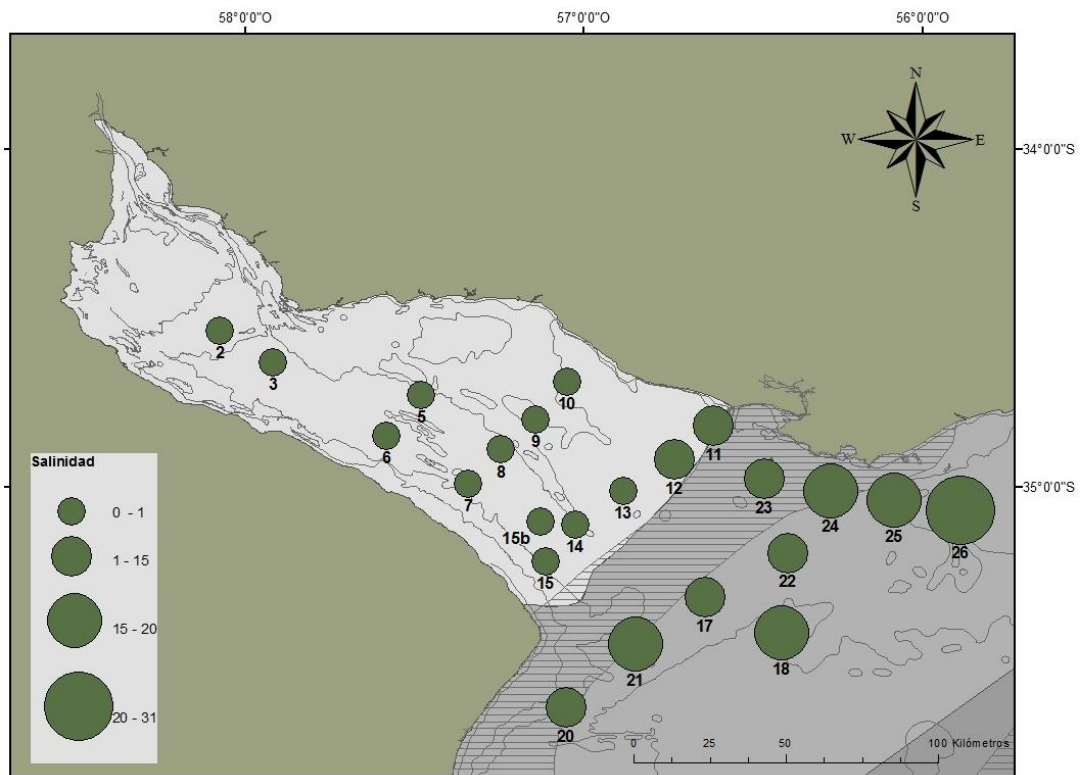
Se observó en todos los casos un gran aumento de la salinidad (Figuras 16 a la 18) al este de la ZMT y principalmente sobre la costa uruguaya. Las diferencias entre las campañas no fueron significativas ( $p > 0,05$ ). La salinidad en el estuario exterior en diciembre varió entre 0,73 y 23,79, en marzo varió entre 0,062 y 23,73 y en junio entre 1,72 y 22,49. En el estuario interior la salinidad en diciembre varió entre 0,056 y 4,03, en marzo varió entre 0,043 y 0,85 y en junio entre 0,045-0,094.



**Figura 16.** Salinidades de fondo correspondientes a la campaña FREPLATA IFREMER/2 realizada en marzo del 2010.

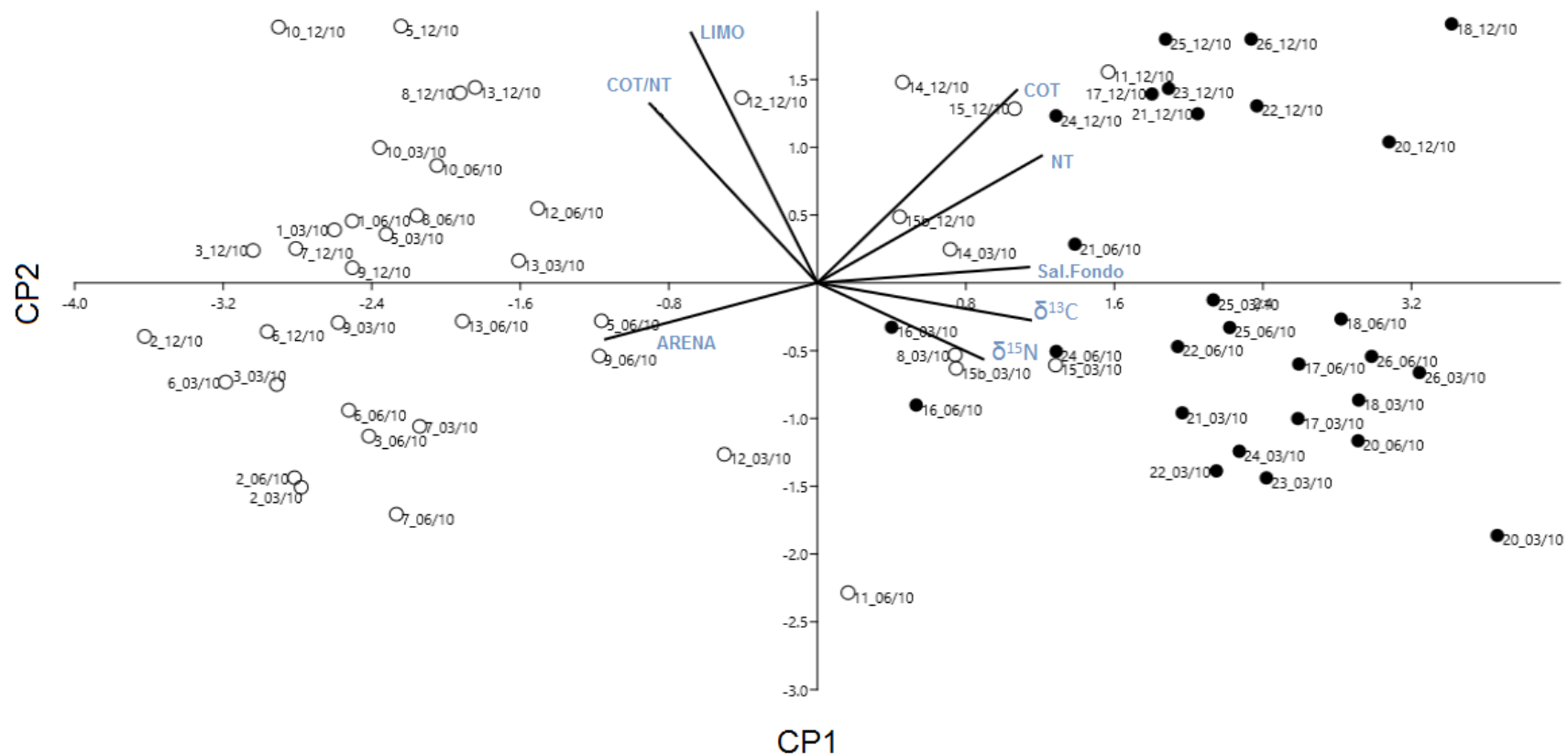


**Figura 17.** Salinidades de fondo correspondientes de la campaña FREPLATA IFREMER/3 realizada en junio 2010.



**Figura 18.** Salinidades de fondo correspondientes de la campaña FREPLATAIFREMER/6 realizada en diciembre del 2010.

En la Figura 19 se muestra el resultado del ACP para el cual se incluyeron las variables  $\delta^{15}\text{N}$  (‰), NT (%),  $\delta^{13}\text{C}$  (‰), COT (%), tamaño de grano (i.e., porcentaje de arena, limo y arcilla), relación COT/NT y salinidad fondo. En dicho análisis se determinó que los dos primeros componentes explican en conjunto el 78 % de la varianza (Tabla 1).



**Figura 19.** ACP considerando las variables del sedimento y la salinidad de fondo. Código de identificación de las estaciones: (Estación\_Mes/Año). Los círculos blancos simbolizan las estaciones ubicadas al oeste de la ZMT (zona de máximo de turbidez) mientras que los círculos negros las estaciones ubicadas al este de la ZMT.

**Tabla 1.** Valores propios de cada componente principal y la proporción de varianza explicada por cada uno.

CP	Valor propio	Varianza%
1	5,66	62,91
2	1,38	15,30

El peso de cada variable en la composición de cada componente se observa en la Tabla 2. En la misma se aprecia que en el CP1 (que explica un 62,9% de la varianza) las variables presentan pesos semejantes, siendo el porcentaje NT el componente con mayor peso (0,41). Por otra parte se observa que el CP 2 se explica principalmente por el porcentaje de limo (0,63) y el porcentaje de COT (0,48) que se agrupan en el cuadrante superior izquierdo del diagrama de ordenación (figura 19).

**Tabla 2.** Peso de las diferentes variables en la composición de los dos componentes que explican mejor la varianza del ACP.

	CP 1	CP 2
$\delta^{15}\text{N}$	0,30	-0,19
$\delta^{13}\text{C}$	0,39	-0,09
%NT	0,41	0,32
%COT	0,37	0,48
COT/NT	-0,31	0,45
Arena	-0,39	-0,14
Limo	-0,23	0,63
Sal.		
Fondo	0,39	0,039

En la Tabla 3 se observa la correlación entre las variables químicas, la granulometría y salinidad. Todas las variables del sedimento presentaron correlación significativa y positiva con la salinidad, excepto la relación COT/NT que presentó una correlación significativa y negativa con la

misma. Una situación semejante sucede con la arcilla que se correlaciona positivamente con las variables químicas, excepto para la relación COT/NT. Por otra parte, el contenido de arena y limo se correlacionaron positivamente únicamente con la relación COT/NT.

**Tabla 3.** Resultados de las correlaciones lineales entre COT%, NT%, sus isótopos, la relación C/N en relación a la salinidad y tamaño de grano. En todos los casos las correlaciones son significativas, en negrita los casos el  $p < 0,01$  y con \* los casos de  $p < 0,05$ .

	$\delta^{15}\text{N}$	$\delta^{13}\text{C}$	NT	COT	COT/NT	Arena	Limo	Arcilla	Salinidad
$\delta^{15}\text{N}$	1,00	0,56	0,59	0,51	-0,54	-0,52	*-0,37	0,43	0,58
$\delta^{13}\text{C}$	0,56	1,00	0,73	0,63	-0,63	-0,80	-0,52	0,75	0,61
NT	0,59	0,73	1,00	0,97	-0,48	-0,84	*-0,25	0,60	0,73
COT	0,51	0,63	0,97	1,00	*-0,27	-0,76	*-0,16	0,45	0,71
COT/NT	-0,54	-0,63	-0,48	*-0,27	1,00	0,60	0,53	-0,76	-0,43
Arena	-0,52	-0,80	-0,84	-0,76	0,60	1,00	*0,29	-0,69	-0,62
Limo	*-0,37	-0,52	*-0,25	*-0,16	0,53	*0,29	1,00	-0,72	-0,44
Arcilla	0,43	0,75	0,60	0,45	-0,76	-0,69	-0,72	1,00	0,50
Salinidad	0,58	0,61	0,73	0,71	-0,43	-0,62	-0,44	0,50	1,00

A partir de los promedios y valores extremos de datos obtenidos de la revisión bibliográfica (Tabla 4), se establecieron valores para las firmas isotópicas de MO de la región marina ( $\delta^{13}\text{C} = -20\text{‰}$ ,  $\delta^{15}\text{N} = 10\text{‰}$ ) y de la región continental ( $\delta^{13}\text{C} = 27\text{‰}$ ,  $\delta^{15}\text{N} = 4\text{‰}$ ).

Se construyó una gráfica con los valores obtenidos de  $\delta^{13}\text{C}$  y  $\delta^{15}\text{N}$  para las diferentes posibles fuentes de MO de otros estudios, junto con los resultados obtenidos para los sedimentos del RdIP (Figura 20). En la misma se distingue que los resultados de  $\delta^{13}\text{C}$  y  $\delta^{15}\text{N}$  para detritos se

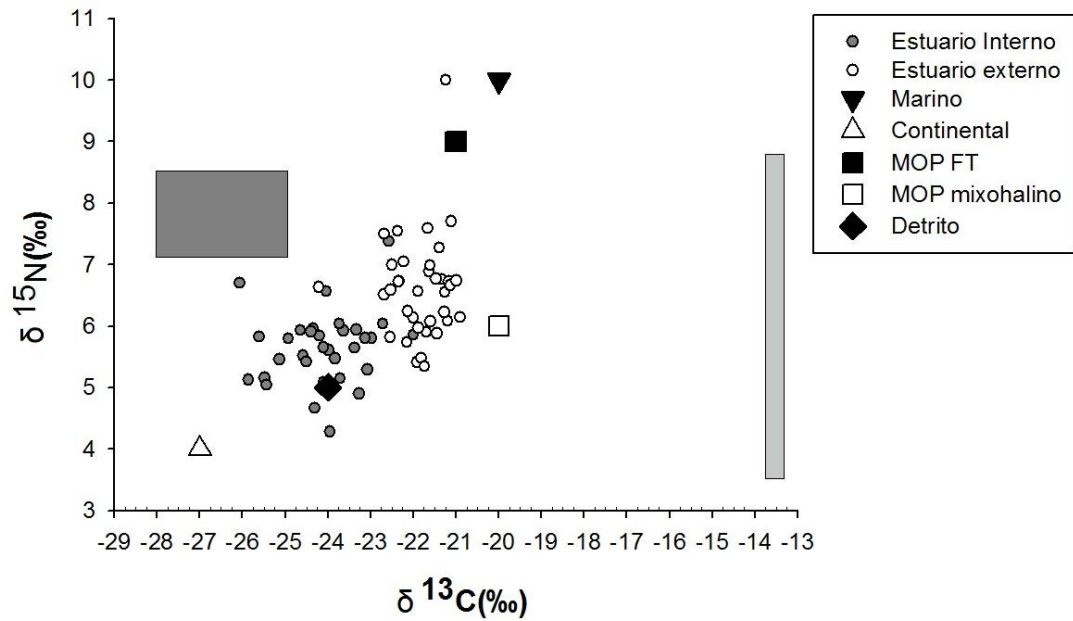


superponen con los obtenidos para los sedimentos del estuario interior. La mayoría de las estaciones presentan valores que se asemejan a una mezcla de plantas provenientes de humedales de agua dulce y MOP de los diversos orígenes (marino, fluvial y estuarino).

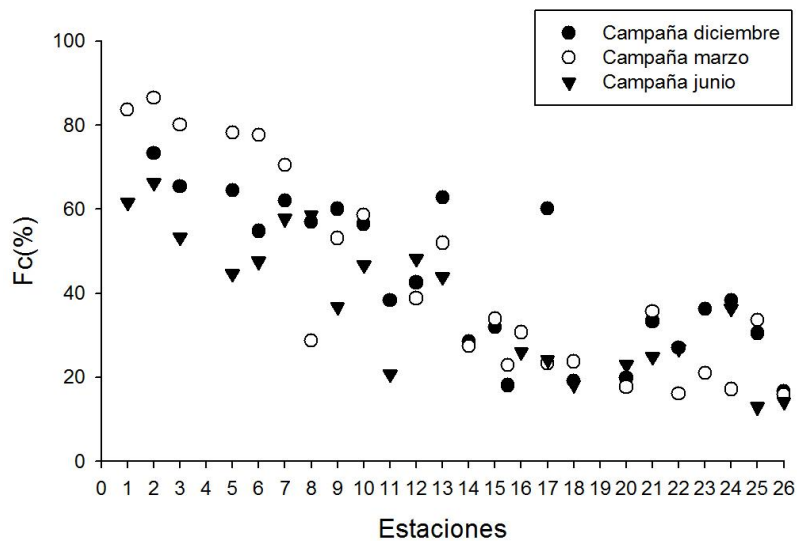
**Tabla 4.** Valores de  $\delta^{13}\text{C}$  y  $\delta^{15}\text{N}$  para el material de origen terrestre y marino usados para modelos de mezcla en estuarios y valores de artículos realizados en el área de estudio. Origen Marino\*\*; Origen Continental \*

	Lugar	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	$\delta^{15}\text{N}$ (‰)	C/N		
<b>Prahl et al. (1994)</b>	Margen continental	~ -26‰*	~ 1,9 ‰*	~14,8*		
	Washington	~-20,1‰**	~ 5,9 ‰**	~8,1**		
<b>Thornton &amp; McManus (1994)</b>	Estuario Tay	~ -27,1‰*		~15,6*		
	(Escocia)	~ -22‰**		---		
<b>Lara et al. (2010)</b>	MOP Origen Marino	Costa sur Argentina	-12, 5- -22‰	9,68 ‰	8,5	
<b>Botto et al. (2011)</b>	Plantas humedales salino	Río de la Plata	-13 ‰*	3-9 ‰*		
	Plantas humedales agua dulce		-28 - -25‰*	7- 9‰*		
	MOP		-24 - -22‰**	9-11‰**	28,8**	
	MOP mixohalina		-20‰	6‰		
<b>Derisio et al. (2014)</b>	Cianobacterias		-16,6‰	6,6 ‰	6,9	
	Origen Marino	MOP	Río de la Plata	-21‰	9 ‰	13,1
		Detrito	externo	-23,8‰	5,5‰	5,0
<b>Marchese et al. (2014)</b>	MOP		-28- -25‰	4,9‰	8,4-15,8	
	Origen Continental	Fitoplancton	Río Paraná	-23,3‰	7,9‰	6,9
<b>Pérez (2014)</b>	Sedimento de fondo	Plataforma	-20‰	~ 8,4‰	9-12	
	Origen Marino	Uruguay interna				
<b>Remeikaitė-Nikienė et al. (2016)</b>		Mar Báltico	~ -28‰*	~3‰*	--	
			~ -22‰**	~4-6‰**	--	

Los resultados de la aplicación del modelo de mezcla EMMA utilizando los *end-members* de  $\delta^{13}\text{C}$  para cada estación de muestreo y cada campaña se observan en la Figura 21. Las diferencias en FC entre las diferentes campañas no fueron significativas ( $p>0,05$ ). Se aprecia una tendencia común y sostenida de disminución de la FC hacia la boca del estuario. También se distingue un aumento de la FC sobre las estaciones exteriores de la costa uruguaya 21, 23, 24 y 25. En las estaciones 11, 14, 15 y 15b la contribución de la FC es menor que en la 12 y 13, todas estaciones ubicadas aguas arriba de la ZMT.

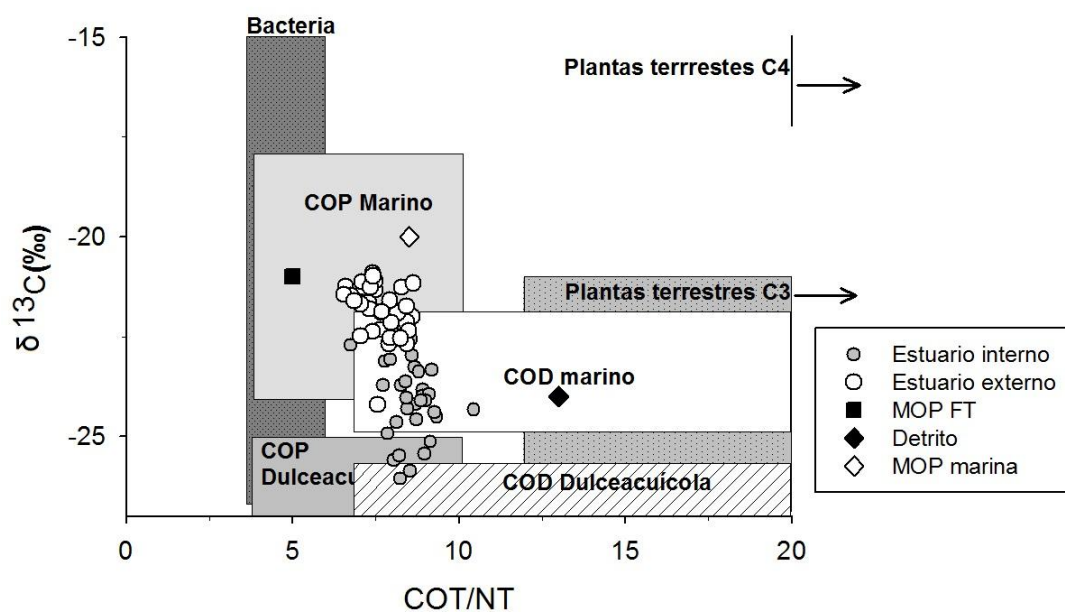


**Figura 20.** Valores de  $\delta^{13}\text{C}$  y  $\delta^{15}\text{N}$  del sedimento superficial de los resultados de éste estudio y valores de end-members asociados a la zona. MOP FT (MO particulada de la ZMT); MOP mixohalino (MO particulada en la zona mixohalina del estuario) (Tabla 4). Caja gris oscuro: valores asociados a plantas de humedales de agua dulce (*Eleocharis montana*, *Cortadeira selloana*, *Schoenoplectum californicum*, *Iris pseudacorus*); caja gris claro: principales valores de plantas de humedales salinos (*Spartina densiflora* y *S. alterniflora*) en la zona de estudio.



**Figura 21.** Porcentaje de contribución continental a las muestras de sedimento del RdIP y estaciones de muestreo.

En la Figura 22 se presenta la extrapolación de los resultados obtenidos para  $\delta^{13}\text{C}$  y COT/NT sobre el diagrama de la revisión bibliográfica de Lamb *et al.* (2006). Asimismo se presentan los valores obtenidos para diferentes *end-members* asociados al sistema. Las muestras provenientes de la zona exterior del estuario se asemejan al COP marino y al obtenido sobre la ZMT. Por otra parte los valores obtenidos para las estaciones internas se distribuyen entre el COP de origen marino y dulceacuícola, y se encuentran entre los valores obtenidos para detrito y fitoplancton de agua dulce. Cabe destacar que el valor de detrito obtenido de la revisión bibliográfica se ubica en el diagrama como planta C3.



**Figura 22.** Posicionamiento en el diagrama de Lamb *et al.* (2006) de las variables relación COT/NT versus  $\delta^{13}\text{C}$  obtenidas en este estudio y valores obtenidos para los *end-members* (representados con símbolos en el cuadro a la derecha de la gráfica) asociados al área de estudio descritos en la Tabla 4; MOP FT (MO particulada de la ZMT); MOP marina (MO particulada en el Océano Atlántico).

### 3.4 Discusión

#### 3.4.1 Tendencias generales

Tanto la disposición espacial del COT y NT como de los tamaños de grano se relacionan claramente con la hidrodinámica natural del sistema. La presencia de arena y limo en las estaciones más cercanas a la desembocadura de los principales tributarios (Paraná y Uruguay) y de limo en las estaciones del estuario medio es consecuencia de la pérdida de energía de las corrientes fluviales (Pittau *et al.*, 2001; INA – FREPLATA 2012). Por otra parte el predominio de arcilla hacia la parte exterior del estuario, se asocia a la mezcla de agua dulce y salina que promueve su floculación y actúa como una barrera física y limita la dispersión de los sedimentos finos (Simionato *et al.*, 2011; Fossati *et al.*, 2014). A mayor tamaño de grano menor es la capacidad de adsorción de la MO, lo que explica los bajos valores de COT y NT hallados en la zona interna del estuario comparado con los del estuario exterior donde aumenta el contenido de arcilla (Klamer *et al.*, 1990; De Falco *et al.*, 2004, Muniz *et al.*, 2015; Gao *et al.*, 2008). El aumento del COT y NT también está asociado a un incremento de la productividad (Yu *et al.*, 2012). Inmediatamente al este de la ZMT se produce un aumento de biomasa de fitoplancton, debido a la combinación de disponibilidad de luz y aporte de nutrientes de origen continental (Calliari *et al.*, 2005; Acha *et al.*, 2008; Simionato *et al.*, 2011). Así, la ubicación de la ZMT es un factor que regula positivamente el depósito de partículas finas y afecta la productividad en el estuario exterior (Acha *et al.*, 2008; Simionato *et al.*, 2011). En términos generales los valores hallados de COT y NT en este estudio, son moderados ya que son menores que los encontrados en estuarios fuertemente impactados (Struck *et al.*, 2000; Bueno, 2016) y semejantes a los de estuarios con bajo impacto y leve influencia antrópica (Zhang *et al.*, 2007; Wang *et al.*, 2013; Zhuo-Yi *et al.*, 2014).

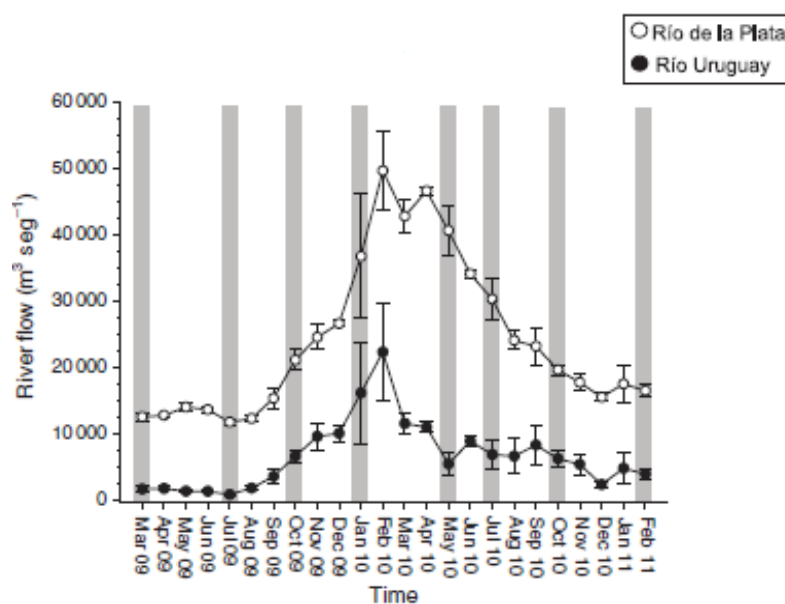
No se registraron altos valores de  $\delta^{15}\text{N}$  en ninguna estación, lo que difiere de lo hallado por Botto *et al.* (2011), quienes registraron altos valores de  $\delta^{15}\text{N}$  ( $13 \pm 3\text{‰}$ ) en la MOP suspendida en la ZMT y sugirieron que su origen es la entrada de N antrópico de las ciudades litorales. Igualmente, Calliari *et al.* (2005) identificaron, en la zona superior del estuario, altas cantidades de amonio, nitrato y fosfato junto con niveles relativamente bajos de oxígeno, y sugieren que se asocian a las entradas de aguas residuales provenientes de Buenos Aires (INA – FREPLATA 2012). A pesar de que no se halló señal isotópica de nitrógeno antrópico, en la estación 1 (cerca a Buenos Aires) se observa que el contenido en NT es mayor al de las estaciones cercanas (Figuras 10,11). Los resultados del contenido en  $\delta^{15}\text{N}$  para la estación 1 (4,7 y 5,1‰) fueron bajos y dentro del rango de estuarios prístinos (entre 2,89 y 9,4‰) (Sweeney & Kaplan 1980; Thorson *et al.*, 1993). Sin embargo, se ha registrado en algunos estudios que la descarga de aguas residuales no tratadas o con tratamiento primario puede producir bajos valores de  $\delta^{15}\text{N}$  (Sampaio *et al.*, 2010; Di Leonardo *et al.*, 2012; Bueno, 2016). Por lo tanto, la señal de entrada de aguas residuales o de efluentes industriales/domésticos, sería difícil de percibir ya que podría confundirse con los valores naturales del estuario. De hecho Bueno (2016), estudió la Bahía de Montevideo, y sugiere que la entrada de aguas residuales no tratadas produce una disminución de la señal  $\delta^{15}\text{N}$  en los sedimentos de dicha zona, llegando en la actualidad a valores menores a los registrados en éste estudio (~ 1,2 ‰).

En el ACP se observa que la salinidad se asocia positivamente tanto con el  $\delta^{15}\text{N}$  como con  $\delta^{13}\text{C}$  en concordancia con un origen natural del material orgánico, ya que ambos valores aumentan con la salinidad indicando una mayor influencia marina sobre la MO asociada a la cercanía del Océano Atlántico. Además, los rangos de valores de los isótopos se encuentran dentro de lo esperado para un estuario natural ( $\delta^{15}\text{N}$ : 4,26 - 10,7‰ y  $\delta^{13}\text{C}$ :

-26,07 - -20,90‰) (Prah *et al.*, 1994; Meyers, 2003; Lamb *et al.*, 2006; Remeikaitė-Nikienė *et al.*, 2016). En este sentido, Calliari *et al.* (2005) observaron que en el RdIP las especies de fitoplancton presentan una distribución espacial asociada a la salinidad. Por lo tanto, el gradiente espacial de  $\delta^{13}\text{C}$  estaría relacionado a la distribución de las especies de fitoplancton asociadas al ambiente de agua dulce y marino (Meyers, 1994; Lamb *et al.*, 2006; Bianchi *et al.*, 2007). Además, el aumento del  $\delta^{15}\text{N}$  hacia el océano se relaciona a una disminución del aporte de MO plantas terrestres (Peters *et al.*, 1978; Meyers & Teranes, 2001). Las estaciones del estuario interior se asociaron positivamente con la proporción COT/NT, lo que se explica como una mayor influencia de MO de plantas terrestres debido a la influencia continental sobre la zona, ya que las plantas poseen un bajo contenido proteico en comparación con las algas (Meyers, 1994; Meyers & Lallier-Vergès, 1999; Meyers & Teranes, 2001; Meyers, 2003 Pittau *et al.*, 2001; INA – FREPLATA 2012).

A pesar de que las estaciones 15b, 14, 15 se ubican al aguas arriba de la ZMT sobre el margen argentino, y de que presentaron salinidad principalmente baja en las diferentes campañas, las mismas se asociaron positivamente con el eje 1 del ACP agrupadas junto a las estaciones de la zona exterior del estuario. Su ubicación en el ACP está relacionada al tipo de sedimento dominante, que contiene más arcilla que el de las estaciones internas. Asimismo, los porcentajes de COT y NT fueron mayores que en el resto de las estaciones de la zona interna (Figuras 7, 9, 10, 12). Lo anterior podría explicarse por la dinámica particular que presenta la zona cercana a Punta Piedras y Bahía Samborombón, allí los sedimentos resuspenden por el efecto de la marea cuando las condiciones hidro-meteorológicas son moderadas, y cuando se producen grandes tormentas la zona se rellena de modo de conducir al relativo equilibrio morfológico (Piedra-Cueva & Fossati, 2007; Simionato *et al.*, 2011). Igualmente, la estación 11 de la campaña de diciembre y junio se

asocia positivamente al eje 1 del ACP junto con las estaciones exteriores. De igual manera, dicha estación presentó mayores porcentajes de arcilla que las estaciones vecinas y mayor concentración de COT y NT. Esto podría deberse a que la ZMT tiene un mayor movimiento de oscilación sobre la costa uruguaya, por lo que en dicha estación en particular el efecto que genera la ZMT y la influencia del agua marina serían mayor que sobre el resto de las estaciones internas (Framiñan & Brown, 1996).



**Figura 23.** Caudal del RdIP y del río Uruguay de marzo de 2009 a febrero de 2011. Tomado de García Rodríguez *et al.* (2014)

En el eje 2 del ACP se produce una separación de las estaciones de la campaña de diciembre con respecto al resto de las campañas. Probablemente la separación esté asociada al contenido de limo, COT y COT/NT ya que se observaron diferencias significativas para dichas variables entre diciembre y las otras campañas. Meses previos a diciembre se produjo el evento climático el Niño, fase cálida del ENOS, que provocó incrementos del caudal del estuario con picos en febrero del 2010 (Figura 23). Dichos cambios de caudal condujeron a cambios en la geoquímica del sedimento sobre la costa uruguaya (García-Rodríguez *et al.*, 2014). El aumento de la influencia continental con un mayor ingreso

de nutrientes y sedimentos asociados al continente podrían explicar el mayor porcentaje de limo, COT y la mayor relación COT/NT que presentó el estuario en diciembre del 2010.

#### 3.4.2 Origen de la MO

Según los resultados obtenidos aplicando el modelo EMMA, la FC de la MO disminuye, hacia la zona exterior del estuario (FC desde 86,58% en la estación 2 hasta a 12,91% en la estación 25). Particularmente se observa que sobre la zona exterior del estuario y hacia la costa uruguaya es mayor la influencia continental en las estaciones 23, 24 y 25 en algunos períodos (~35,0 %). Además, en los mapas de COT/NT se observan valores semejantes a un origen del material continental (~9%) en la campaña de diciembre y en todas las campañas en la estación 25 (13, 14, 15). La MO de origen continental es principalmente una mezcla de las algas que tienen alto contenido proteico con una razón que va entre 4 y 10 y de plantas vasculares que tienen una señal mayor a 20. Esta diferencia radica en la ausencia de celulosa en las algas y la gran abundancia de dicha sustancia en las plantas vasculares (Meyers, 1994; Meyers & Lallier-Vergès, 1999; Meyers & Teranes, 2001; Meyers, 2003). Mientras que para el ambiente oceánico se espera que el C/N sea cercano a 6, debido a que la principal fuente de MO es el fitoplancton y el zooplancton (Müller & Mathesius, 1999). La estación 21 también mostró una mayor influencia continental en todas las campañas (promedio 31,3%) y una alta relación COT/NT (8,4) en la campaña de junio. Lo mencionado anteriormente podría estar relacionado a que la descarga del agua dulce del RdIP ocurre principalmente en las zonas de menor profundidad, a través de Bahía Samborombón, la zona costera de Montevideo, el Banco Inglés y el Banco Arquímedes (Guerrero *et al.*, 1997; Fossati & Piedra-Cueva, 2008). Por otro lado, las estaciones 14, 15 y 15b exhibieron condiciones semejantes al estuario exterior y su valor de FC fue menor que el de las estaciones cercanas (12 y 13), lo que indica menor



influencia terrestre del material orgánico posiblemente por los factores hidrodinámicos antes mencionados. Igualmente en la estación 11 el valor de FC es menor que en las estaciones internas cercanas, posible consecuencia de la mayor influencia marina en dicha estación asociada una mayor penetración de las aguas oceánicas.

Según el diagrama de Lamb *et al.* (2006), los valores hallados de MO del sedimento se asemejan a MOP de origen marino y de agua dulce. Sin embargo, la gráfica  $\delta^{13}\text{C}$  y  $\delta^{15}\text{N}$  indica una superposición de los valores obtenidos para la zona interna del estuario, con valores de detrito (producto de la descomposición de diferentes tipos de tejidos vegetales y animales) hallados por Derisio *et al.* (2014) en la ZMT. Al observar la composición de estos detritos en el diagrama de Lamb *et al.* (2006) (Figura 22), se infiere que estarían compuestos principalmente de restos de plantas C3. Tanto los valores de  $\delta^{13}\text{C}$  y  $\delta^{15}\text{N}$  en la zona interna como la exterior se asemejan más a los encontrados para plantas de humedales de agua dulce, que a la señal de plantas características de humedales salinos (Figura 20). Esto es concordante con lo encontrado por Burone *et al.* (2013), que además de una señal marina, identifican una señal de MO de humedales de agua dulce (plantas principalmente C3), y no de humedales salinos (plantas principalmente C4). Por otra parte, los resultados difieren con lo propuesto por Botto *et al.* (2011) quienes sugieren existe una contribución de detritus proveniente de humedales de agua dulce y salino al RdIP. Sin embargo, la señal isotópica de plantas tipo C4 hallada por Botto *et al.* (2011) se encontró en la zona límite del estuario exterior y el océano Atlántico, fuera de la zona de muestreo de éste estudio. Por otra parte Botto *et al.* (2011) registraron en sedimentos de la ZMT macro-detritus de plantas C3 y señales isotópicas semejantes a las halladas en este trabajo, que indican MO proveniente del fitoplancton. Todo esto podría significar que los humedales salinos exportan su MO (de plantas C4) principalmente hacia el océano Atlántico, mientras que en el

estuario la principal fuente de MO de plantas proviene de humedales de agua dulce (plantas C3).

Según la gráfica de  $\delta^{13}\text{C}$  vs  $\delta^{15}\text{N}$ , la estación exterior con mayor influencia de plantas C3 es la estación 17 de la campaña de diciembre, lo que podría explicarse porque la misma se encuentra cerca de la ZMT donde llegan las aguas de la zona interna y dominan los procesos de sedimentación (Menéndez *et al.*, 2002; FREPLATA *et al.*, 2004). La estación 20 de la campaña de marzo presentó valores correspondientes a MOP de origen marino y en el modelo de mezcla presentó muy bajo porcentaje de FC en todas las campañas. Dicha estación se ubica en el sector exterior de estuario cerca de la Bahía de Samborombón. Derisio *et al.* (2014) observaron MOP en dicha zona con valores de  $\delta^{15}\text{N}$  altos (~10‰) e infirieron un origen mixto de fitoplancton y microzooplancton. Por lo tanto, dadas las características de la MO y los antecedentes del área, la estación 20 tendría mayor influencia de MO de origen marino que el resto de las estaciones.

Pueden ocurrir cambios en la composición de  $\delta^{15}\text{N}$ ,  $\delta^{13}\text{C}$  y en la relación COT/NT pre y post depósito y sepultura en el sedimento. La relación COT/NT puede verse afectada por la descomposición diferencial de N debido a la degradación preferencial de proteínas por parte de las bacterias (Meyers, 1997; Lamb *et al.*, 2006). Por otro lado la firma isotópica de  $\delta^{15}\text{N}$  se altera durante los procesos de degradación microbiana y diagénesis (Struck *et al.*, 2000). Estos cambios pueden alterar la información obtenida mediante estas variables y conducir a interpretaciones incorrectas. Sin embargo se observa que los valores hallados en este trabajo son semejantes a los encontrados en estudios previos para la zona en los cuales se analizó sedimento y otras matrices (Burone *et al.*, 2013; Derisio *et al.*, 2014; Bueno, 2016). Además se observa coherencia con la información obtenida mediante  $\delta^{15}\text{N}$ ,  $\delta^{13}\text{C}$  y

las relaciones COT/NT, así como con la información ambiental conocida (Jia & Peng, 2003).

## **4. Capítulo 2. Evolución de la MO en sedimentos del RdIP durante el último siglo**

### **4.1 Introducción**

#### *4.1.1 Estudios Paleoambientales*

Los requerimientos para un efectivo estudio y manejo de cuerpos acuáticos incluyen cuatro condiciones: (1) conocimiento de la variabilidad espacio-temporal, (2) conocimiento de las condiciones de línea de base, (3) identificación del punto en el que un sistema experimentó un cambio dramático (e.g. eutrofización cultural), y (4) descripción de las posibles trayectorias que seguirá el sistema (Andersen *et al.*, 2004; Smol 2008). Para ello es necesario poseer series de datos en el largo plazo (observaciones directas). Sin embargo, la mayoría de las evaluaciones ambientales se efectúan sólo después de que un problema ha sido identificado, por lo que generalmente los datos de monitoreo previo son escasos o inexistentes (Smol, 2007). En ese sentido los estudios paleoambientales permiten suplir dicha información, ya que las columnas sedimentarias son un registro histórico del que se puede inferir las variaciones climáticas así como los impactos antrópicos ocurridos a lo largo de la historia de los sistemas (Pérez, 2014). Es posible conocer las formas pasadas de repuesta a estas alteraciones y usarla como información de línea de base para anticipar posibles cambios futuros del sistema, como por ejemplo, en relación al estado trófico (Andersen *et al.*, 2004; Smol, 2007; Sánchez-Cabeza *et al.*, 2012). De esta forma, los estudios ambientales más acertados son aquellos que combinan información ambiental actual e histórica (García-Rodríguez *et al.*, 2011). Basándose en el conocimiento moderno análogo, los elementos C y N y

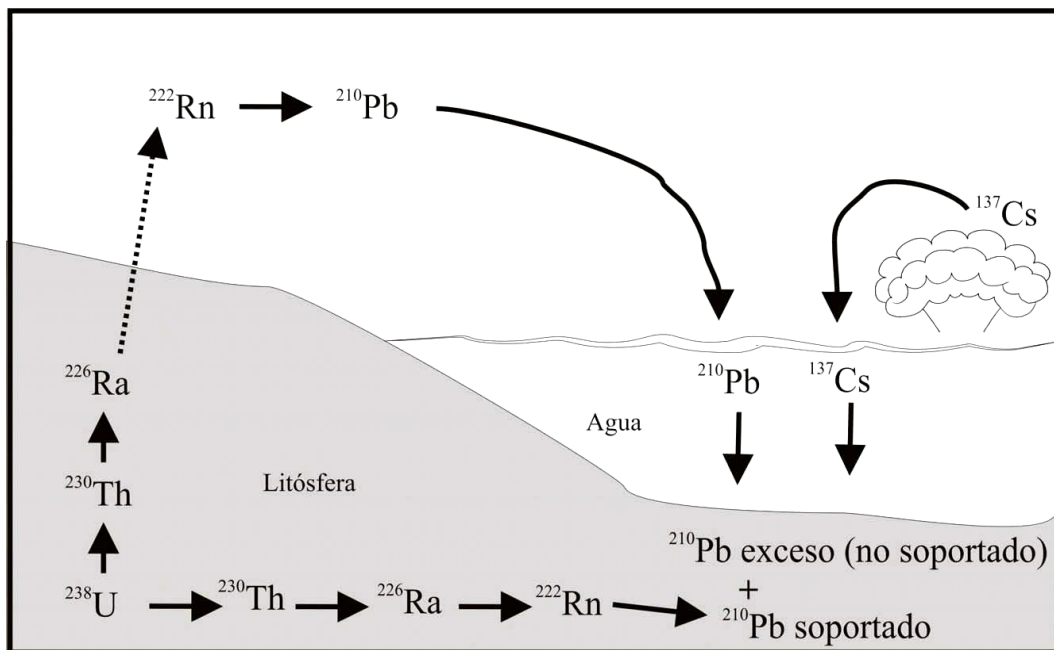
sus isótopos ( $\delta^{13}\text{C}$  y  $\delta^{15}\text{N}$ ) en la MO (por más detalle ver introducción general) han sido utilizados de forma exitosa en estudios paleoambientales como herramienta para la interpretación del origen del material orgánico en estuarios (Savage, 2005; Müller & Mathesius, 1999) y para relacionar dichos aportes a la hidrodinámica, a los impactos antrópicos, y a los procesos de enriquecimiento (Cornwell *et al.*, 1996; Struck *et al.*, 2000; Ruiz-Fernández *et al.*, 2002; Jia & Peng, 2003).

#### 4.1.2 Geocronología

Mediante técnicas de datación es posible determinar la tasa de sedimentación de los materiales en suspensión de los sistemas acuáticos y de esta forma asociar cada estrato de una columna sedimentaria a un intervalo de tiempo (Sánchez-Cabeza *et al.*, 2012). Para la tasa de sedimentación holocénica, en ambientes marinos someros se debe utilizar métodos de datación absoluta, ya que la utilización de dataciones relativas (e.g. fósiles guía) para épocas tan recientes son muy imprecisas y limitadas (Tessler, 2001). Un ejemplo de métodos de datación absoluta lo constituye la radiocronología. La radiocronología es un conjunto de técnicas geocronológicas basadas en la radiactividad de los elementos químicos presentes en los sedimentos. Una de las técnicas más utilizadas para estimar edades de los sedimentos es la geocronología isotópica del Plomo 210 ( $^{210}\text{Pb}$ ). Éste es un radionucleido de origen natural perteneciente a la cadena radiactiva del Uranio 238 ( $^{238}\text{U}$ ). El  $^{210}\text{Pb}$  tiene un período de semidesintegración de  $22,23 \pm 0,12$  años y puede ser detectado hasta cinco veces dicho período de tiempo, por lo tanto, mediante éste radioisótopo es posible datar a escalas de tiempo de poco más de un siglo (Nittouer, 1984, Sánchez-Cabeza *et al.*, 2012).

Dentro de la cadena radiactiva del  $^{238}\text{U}$ , el  $^{210}\text{Pb}$  es un subproducto del decaimiento del Radio ( $^{226}\text{Ra}$ ). En sistemas cerrados el  $^{226}\text{Ra}$  y  $^{210}\text{Pb}$  están en equilibrio; sin embargo, en sistemas abiertos (por ejemplo

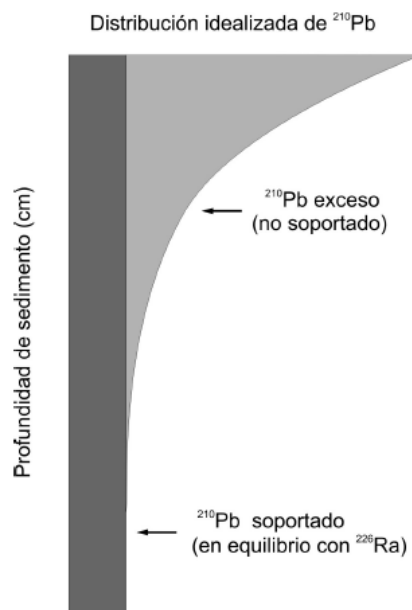
sedimentos) el  $^{222}\text{Rn}$  (gas producto del decaimiento del  $^{226}\text{Ra}$ ) puede escapar a la atmósfera (Bianchi, 2007, Ferreira, 2014) (Figura 24). Consecuentemente el  $^{210}\text{Pb}$  total contenido en la columna de sedimento puede ser dividido en dos tipos: por un lado el  $^{210}\text{Pb}$  autóctono o soportado ( $^{210}\text{Pb}_s$ ) que fue producido en la propia matriz de sedimento por el decaimiento de  $^{226}\text{Ra}$  (que no escapó en forma del gas  $^{222}\text{Rn}$ ); y por otro lado el  $^{210}\text{Pb}$  alóctono o no soportado ( $^{210}\text{Pb}_{xs}$ ) proveniente del decaimiento del gas atmosférico  $^{222}\text{Rn}$ . El  $^{210}\text{Pb}_{xs}$  llega a los cuerpos de agua principalmente por la lluvia y lixiviación, y luego sigue el proceso de sedimentación hasta llegar a los sedimentos (Figura 24) (Córdoba, 2011).



**Figura 24.** Ciclo de los radioisótopos  $^{210}\text{Pb}$  y  $^{137}\text{Cs}$  en estuarios. Tomado de Bernal et al. (2010)

Para utilizar el  $^{210}\text{Pb}$  en la determinación de la geocronología de las columnas sedimentarias, se parte del supuesto de que la fuente de  $^{210}\text{Pb}_{xs}$  en un sistema determinado es homogénea y constante. Por lo tanto, al analizar el  $^{210}\text{Pb}_{xs}$  en una columna sedimentaria, éste debería decrecer en profundidad de forma semejante a la exponencial como consecuencia del decaimiento radiactivo (Figura 25). Además, se debe asumir que la

actividad del  $^{210}\text{Pb}_{\text{XS}}$  es constante a lo largo del testigo debido a que se encuentra en equilibrio radiactivo (Appleby & Oldfield, 1978).



**Figura 25.** Distribución idealizada del  $^{210}\text{Pb}$  en sedimentos lacustres Tomado de Bernal *et al.* (2010).

Existe diversidad de modelos numéricos para inferir edades, que se basan en supuestos particulares sobre la fuente, origen y naturaleza de la sedimentación del  $^{210}\text{Pb}_{\text{XS}}$ . La selección del modelo matemático más adecuado debe ser analizada cuidadosamente para evitar sesgo e inconsistencias en la cronología. Por ello se recomienda estudiar la información utilizando varios modelos de datación y validar los mismos mediante evidencias cronoestratigrafías independientes (Sanchez-Cabeza *et al.*, 2012). El  $^{137}\text{Cs}$  es un isótopo artificial radiactivo del Cesio, producido por la fisión de  $^{235}\text{U}$  de las explosiones nucleares y de la producción de energía termonuclear. La principal fuente de este radionucleido a los sistemas marinos es debida de las pruebas nucleares realizadas en la atmósfera, sobre todo en los años 1950 y 1960, y

accidentes en plantas nucleares, tales como Chernobyl en 1986 (Sánchez-Cabeza *et al.*, 2012). Tradicionalmente se utiliza el perfil sedimentario del  $^{137}\text{Cs}$  como marcador cronoestratigráfico de control de las tasas de sedimentación generadas con otros trazadores tales como el  $^{210}\text{Pb}$  (Livingston *et al.*, 2000; Bianchi, 2007; Neves *et al.*, 2014). En el hemisferio sur los primeros registros sedimentarios de  $^{137}\text{Cs}$  están relacionados a la contaminación generada en pruebas termonucleares. Así el registro de  $^{137}\text{Cs}$  proveniente de la precipitación atmosférica, para las latitudes 30°- 40° sur, aparece a partir de 1955 (Leslie & Hancock 2008) y la precipitación radiactiva global alcanzó su punto máximo en 1963, siendo la principal fuente de contaminación por  $^{137}\text{Cs}$  en el hemisferio sur (Le Roux & Marshall, 2011) (Figura 24).

#### 4.1.3 El antropoceno

Durante las últimas décadas ha habido un rápido aumento en el crecimiento de la población humana y en particular a lo largo de las regiones costeras del mundo. En consecuencia, muchos sistemas estuarinos han sido afectados por graves impactos ambientales (Bianchi, 2007). Las presiones humanas han alcanzado un estado donde los sistemas acuáticos ya no pueden ser considerados como controlados por los procesos naturales únicamente. En este sentido algunos investigadores definen al *Antropoceno* como el período en el cual la influencia humana sobre el ambiente comienza a dejar su huella y comienza a considerarse al hombre como una “fuerza geofísica planetaria” que puede reconocerse en el registro sedimentario (Crutzen, 2002). La acción modificadora del hombre en el ambiente dejó su registro asociado en diferentes momentos, por lo que se sugiere que existen varias etapas dentro del *Antropoceno*. En la primera etapa, la influencia del hombre es relativamente modesta a partir del comienzo de la agricultura (5-8 milenios AP), la segunda etapa se asocia a los cambios debidos a la revolución industrial entre finales del siglo XVIII y mediados

del siglo XX, y se detecta una tercera etapa, a partir del final de la Segunda Guerra Mundial, donde se produce un gran aumento de la población mundial y un crecimiento económico global que trae asociado un fuerte cambio ambiental (Crutzen & Steffen, 2003). Algunos grandes cambios por los cuales se responsabiliza en gran medida a la humanidad son: impactos sobre la biodiversidad biológica, cambios en los patrones de sedimentación y erosión, el enriquecimiento en nutrientes excesivo de las aguas entre otros (Crutzen, 2002; Meybeck & Vörösmarty, 2005).

A partir de la década del '50 en la tercera etapa del antropoceno Meybeck & Vörösmarty (2005) identifican cambios a nivel global sobre el flujo de materiales que los ríos transportan debido a cambios en el uso de la cuenca, así como pérdida de los filtros de material naturales de los ríos (eg. pérdida de humedales, cambio de usos de suelos), e implementación de filtros artificiales como represas; en particular se identifican aumentos en el flujo de nitrógeno y fósforo en los mismos. En este sentido, se reconoce a partir de la década del '60 un aumento explosivo de la eutrofización en varios estuarios y ecosistemas costeros del mundo, lo que coincide con el sobre enriquecimiento de los sistemas debido al rápido crecimiento del uso mundial de fertilizantes y la emisión de óxidos de nitrógeno procedentes de la combustión de combustibles fósiles (Boesch, 2002).

En particular para la Cuenca del Plata, Bonachea *et al.* (2010) asociaron la variaciones en la tasa de sedimentación de varios testigos tomados en la cuenca a forzantes relacionadas con la capacidad humana de alterar la superficie terrestre (población, carga ganadera, área de cultivo, consumo de energía o consumo de cemento etc) la misma se vio acelerada a mediados del siglo XX. Además Nagy *et al.* (2002) discuten la dinámica de nutrientes y los efectos de la eutrofización en el RdIP para las décadas de los 80 y 90, en el trabajo se concluye que el RdIP presentó para dicha época un estado moderado de eutrofización, sin embargo también se



concluye que se trata de un estuario muy sensible a la entrada de nutrientes y de agua dulce, lo que puede modificar la estructura de los ecosistemas por el desarrollo de las floraciones de algas nocivas y la consiguiente eutrofización. Así, se identifica que el fenómeno climático del Niño (ENOS), el cual produce cambios del caudal de descarga fluvial del estuario, y las descargas antrópicas de nutrientes en el estuario, son de los principales factores responsables de la dinámica de nutrientes y el desarrollo de floraciones algales nocivas. Finalmente, Nagy *et al.* (2002) predicen un empeoramiento de las condiciones de eutrofización para las décadas siguientes. Por lo tanto sobre el RdIP y su cuenca de drenaje se produjeron varios efectos asociados al crecimiento poblacional y económico de la tercera etapa del *antropoceno*. En este capítulo se evaluará información contenida en un testigo de sedimento desde principios del siglo XX, lo que permite realizar una evaluación de los efectos asociados a dicha etapa.

Aquí se trabajarán los siguientes objetivos específicos:

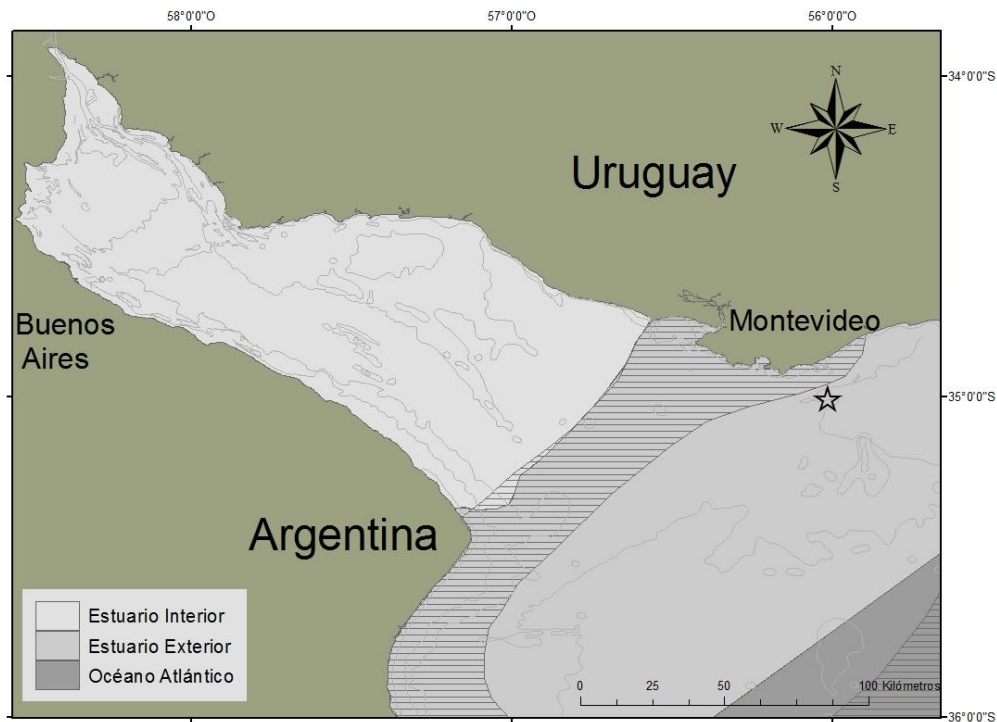
- 3) Determinar en la MO contenida en el registro sedimentario, los valores de C, N, COT/NT,  $\delta^{15}\text{N}$  y  $\delta^{13}\text{C}$  con el fin de conocer la variabilidad histórica en sus fuentes e inferir los principales procesos que la promueven.
- 4) Establecer las condiciones de referencia (o pre impacto humano) para las variables analizadas a fin de determinar el impacto generado en el sistema por las actividades culturales, y evaluar su utilidad como indicadores de eutrofización antrópica en el RdIP.

#### **4.2 Materiales y métodos**

Para la realización de este trabajo se tomó el testigo BAR 1 en octubre del 2013 durante una campaña de colecta realizada en el marco del convenio entre Intendencia de Montevideo y Facultad de Ciencias con el Grupo de

Buceo y Salvamento de la Armada de Uruguay (GRUBU). El sitio de muestreo se localizó sobre la Barra del Indio a 11 km de la costa de Montevideo (35° 03'00" S; 56° 09'00" W). (Figura 26). La elección del sitio de muestreo está íntimamente relacionada con los procesos de sedimentación del área de estudio, ya que para la extracción de testigos sedimentarios se recomiendan sitios de depósito de sedimentos finos (fangos) (Sánchez-Cabeza *et al.*, 2012).

La extracción se realizó por buzos de la Armada Nacional de forma manual a 10 m de profundidad mediante un tubo plástico (PVC), y se recuperó un testigo de sedimento de 110 cm de largo y 80 mm de diámetro. Posteriormente el testigo de sedimento fue trasladado al Laboratorio de Oceanografía y Ecología Marina de la Facultad de Ciencias (Universidad de la República). Allí se realizó la descripción litológica del mismo y luego se seccionó el testigo cada 1cm. Las submuestras fueron almacenadas a 4°C hasta realizar los diferentes análisis geoquímicos.



**Figura 26.** Área de estudio (RdlP), la estrella indica el sitio de la extracción del testigo BAR1.

#### 4.2.1 Geocronología radioisotópica de $^{210}\text{Pb}$

Para la reconstrucción geocronológica del testigo se realizó el análisis de la actividad de los radionúcleidos  $^{210}\text{Pb}$  y  $^{137}\text{Cs}$  mediante espectrofotometría  $\gamma$  de alta resolución; el análisis fue realizado en el Instituto Oceanográfico (IO) de la Universidad de Sao Paulo (USP). Ésta metodología presenta la ventaja de que no requiere de pretratamiento ni preconcentración de las muestras. Para el análisis se seleccionaron 10 muestras de los primeros 25 cm del testigo. Las muestras fueron secadas en horno a 40 °C por 48 hs luego fueron maceradas en mortero de porcelana hasta homogeneizar el tamaño de grano, a continuación fueron pesadas y transferidas a recipientes cilíndricos de polietileno propios para conteo mediante espectrometría gamma ( $\gamma$ ) de alta resolución. La actividad en BAR1 se midió con un espectrómetro  $\gamma$  EG&G ORTEC modelo GM 25190 P con un detector de alta pureza de germanio (HPGe) y una resolución media de 1.9 keV para el fotopico de 1332.40 keV de

$^{60}\text{Co}$ . La actividad del  $^{210}\text{Pb}$  se midió a 46 keV, la del  $^{226}\text{Ra}$  a 609.31 keV (a través del radionucleido hijo  $^{214}\text{Bi}$ ) mientras que la del  $^{137}\text{Cs}$  se midió a 661.66 keV (Figueira, 2000, Neves *et al.*, 2014; Ferreira *et al.*, 2016). La actividad del  $^{210}\text{Pb}$  no soportado ( $^{210}\text{Pb}$ ) se calculó por la diferencia entre la actividad del  $^{210}\text{Pb}$  total, obtenida por la energía de 46 keV, y la actividad del  $^{210}\text{Pb}$  soportado, que por estar en equilibrio secular con los radionúcleidos de la serie  $^{238}\text{U}$ , se asume igual a  $^{226}\text{Ra}$  (Lubis, 2006). La medición del  $^{226}\text{Ra}$  se realizó luego de 21 días para lograr el equilibrio radiactivo (Saito *et al.*, 2001).

Para analizar los perfiles de  $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$  se evaluó la aplicación de dos de los modelos numéricos más utilizados a nivel mundial, “*Constant Initial Concentration*” (CIC) (Robbins y Edgington, 1975; Robbins, 1978) y el modelo “*Constant Rate of Supply*” (CRS) (Appleby & Oldfield, 1978). Estos modelos presuponen las siguientes premisas: i). Hay un flujo constante de  $^{210}\text{Pb}$  atmosférico hacia el sistema, ii) el  $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$  no presenta movilidad postdeposicional dentro del sedimento, ii) no existe pérdida de  $^{210}\text{Pb}$  desde el sedimento hacia el agua, los sedimentos son considerados como un sistema cerrado (Bernal *et al.*, 2010). En particular el modelo CIC asume que: i) todas las partículas de sedimento tienen la misma actividad inicial de  $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ , ii) la concentración de  $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$  debe disminuir de manera constante con la profundidad y iii) el ingreso de sedimentos es constante. Por lo que mediante este modelo se obtiene una tasa de sedimentación integrada en el tiempo (Robbins & Edgington, 1975; Oldfield *et al.*, 1978). El modelo CRS por su parte asume que el  $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$  es suministrado al sedimento de forma constante. Este modelo, a diferencia del CIC, considera los efectos en la variación de velocidad de sedimentación y de la compactación del sedimento, lo que provee de la noción de variación temporal en la tasa de sedimentación (Appleby & Oldfield, 1978). Consecuentemente el modelo CRS es apropiado para la datación de

edades en sistemas complejos como ser estuarios o bahías (Neves *et al.*, 2014).

Con el objeto de verificar las cronologías derivadas de los modelos de forma independiente, éstas se compararon con los resultados obtenidos de la aplicación del modelo matemático Modelo de Migración Vertical (MMV) a los resultados de  $^{137}\text{Cs}$  (Ajayi & Raji, 2010). Las variables y cálculos del MMV fueron descritas en detalle en Ferreira *et al.* (2013), y validadas para ambientes costeros de Brasil por Ferreira (2014).

#### *4.2.2 Determinación de carbono, nitrógeno y sus isótopos en el sedimento*

Se seleccionaron 53 muestras del testigo para los elementos carbono y nitrógeno y sus isótopos. El tratamiento de la muestras de sedimento para dichos análisis fue igual al realizado para las muestras superficiales detallado en el capítulo 1.

#### *4.2.3 Sedimentología*

La sedimentología de las muestras del testigo BAR1 fue analizada en el Instituto Oceanográfico de la Universidad de Sao Paulo con un Analizador Láser Malvern Mastersizer 2000. Para dicho análisis las muestras fueron tratadas con peróxido de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) al 30% y calor durante 24 horas hasta lograr la eliminación del contenido orgánico y evitar aglutinamiento de los granos y así asegurar la calidad de los resultados. Posteriormente las muestras se trataron durante 24 horas con HCl 1M para eliminar los carbonatos.

#### *4.2.4 Forzantes hidrológicas*

Los índices climáticos a evaluar fueron el *Atlantic Multidecadal Oscillation*, el *Pacific Decadal Oscillation* y el *Southern Oscillation Index* (índice climático del ENOS), referidos en este trabajo con sus formas abreviadas en español OMA, ODP y IOS, respectivamente. Los datos de los índices

ODP y el IOS fueron obtenidos del *Joint Institute for the Study of the Atmosphere and Ocean, University of Washington* ([http://jisao.washington.edu/data-climate\\_data\\_archive](http://jisao.washington.edu/data-climate_data_archive)). Asimismo, los datos para calcular el índice OMA fueron obtenidos de la *National Oceanic and Atmospheric Administration* (<http://www.esrl.noaa.gov/psd/data/timeseries/AMO/>).

El IOS es un índice estandarizado basado en las diferencias de presión observadas en el nivel del mar entre Tahití y Darwin, Australia. Períodos prolongados de valores negativos (positivos) de IOS coinciden con aguas oceánicas anormalmente cálidas (frías) a través del Pacífico tropical oriental típico de los episodios de El Niño (La Niña) (<https://www.ncdc.noaa.gov/teleconnections/enso/indicators/soi/>). El índice ODP se define como la función ortogonal empírica de las anomalías de la temperatura superficial del Océano Pacífico al norte de latitud 20N de noviembre a marzo. Para el cálculo de la función ortogonal empírica, la anomalía media global de la temperatura superficial del océano se elimina para cada mes con el fin de reducir la influencia de las tendencias a largo plazo en los datos ([http://research.jisao.washington.edu/data\\_sets/pdo/](http://research.jisao.washington.edu/data_sets/pdo/)). Por otra parte la OMA es básicamente un índice del promedio de las temperaturas de las aguas superficiales de océano Atlántico Norte entre las latitudes 0°N y 70°N, a dichos valores se le extrae las tendencias (<https://www.esrl.noaa.gov/psd/data/timeseries/AMO/>)

Los datos históricos de los caudales de los últimos 100 años para los ríos Paraná y Uruguay (estaciones “Tunel subfluvial” y “Paso de los Libres”, respectivamente) se obtuvieron de la Subsecretaría de Recursos Hídricos, Base de Datos Hidrológica Integrada (Argentina, [http://www.hidricosargentina.gov.ar/acceso\\_bd.php](http://www.hidricosargentina.gov.ar/acceso_bd.php)). Las anomalías de caudal ( $Q'$ ) de los ríos Paraná y Uruguay fueron calculadas como se recomienda en Piovano *et al.* (2004), según la eq.(1).

$$(1) Q' = (Qa - Qm) / Qm$$

Donde Qa es la descarga anual y Qm es el promedio de la serie temporal a utilizar (i.e. 1909 AD-presente). De esta manera, este índice ayuda a visualizar el desvío de los caudales anuales respecto al promedio de la serie temporal, expresado como anomalías positivas y negativas.

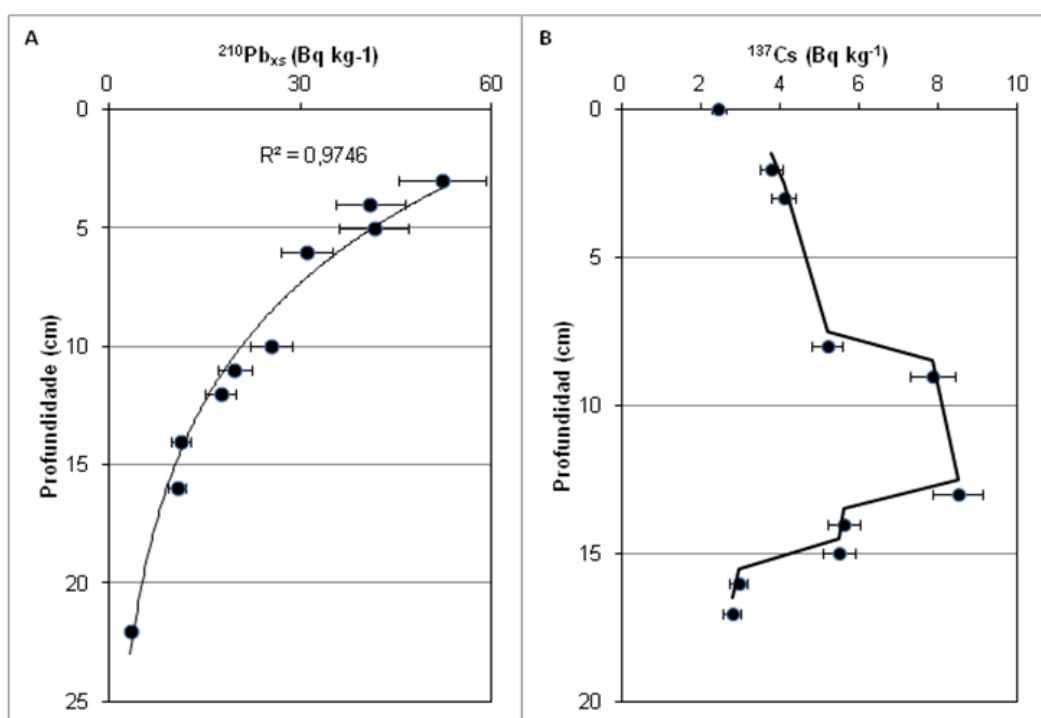
#### *4.2.5 Estadística*

Para los análisis estadísticos de la granulometría se utilizó el programa GRADISTAT (Grain Size Distribution and Statistics Package for the Analysis of Unconsolidated Sediments) versión 8 (Blott & Pye, 2001). Los datos de las variables químicas y la tasa de sedimentación fueron analizados estadísticamente mediante análisis de dendrograma (clustering), utilizando el índice de similitud Morisita de restricción estratigráfica (i.e., stratigraphically constrained measure), a partir del software libre PAST versión 3 (<http://folk.uio.no/ohammer/past/>). Se utilizó el índice de Morisita porque es un índice de asociación inter-específica y de similitud entre datos ambientales, biológicos o sedimentológicos, el cual no sólo dimensiona la fuerza de relación entre valores sino que incorpora a la profundidad en la ecuación de relación (Morisita, 1959).

Además se realizaron análisis de correlación entre las diferentes variables analizadas en el testigo y las anomalías de caudal e índices climáticos. Para realizar las correlaciones previamente se efectuó el análisis de normalidad Shapiro-Wilk. En caso de normalidad se aplicó la correlación lineal de Pearson y en caso contrario la correlación de Spearman. Dichos análisis también se realizaron con el software libre PAST versión 3.

### 4.3 Resultados

En la Figura 27A se presentan los resultados de la actividad del  $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$  determinada para establecer el modelo cronológico más adecuado para cada testigo. La actividad del  $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$  (no soportado) presentó una tendencia exponencial negativa en el perfil de profundidad ( $R^2: 0,975$ ). El perfil de decaimiento del  $^{137}\text{Cs}$  se presenta en la Figura 27B.



**Figura 27.** A. Perfil vertical de la actividad del radioisótopo de  $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$  y errores asociados ( $\text{Bq kg}^{-1}$ ). Se presenta la curva exponencial asociada y el valor obtenido de  $R^2$ . B. Perfil vertical de la actividad del radioisótopo de  $^{137}\text{Cs}$  y errores asociados ( $\text{Bq kg}^{-1}$ ).

En la Tabla 5 se presentan los resultados de la cronología para los primeros 25 cm del testigo según los modelos matemáticos aplicados. Las tasas obtenidas por los diferentes modelos fueron de  $0,30 \pm 0,13 \text{ cm a}^{-1}$  para CIC,  $0,23 \pm 0,02 \text{ cm a}^{-1}$  para MMV y  $0,27 \pm 0,03 \text{ cm a}^{-1}$  para CRS. En promedio se obtiene una tasa de sedimentación de  $0,27 \pm 0,03 \text{ cm a}^{-1}$ . En base al modelo CRS también se estableció una tasa de sedimentación



variable para cada estrato, hasta los 25 cm de profundidad ( $0,08 - 0,52 \text{ cm a}^{-1}$ ) (Tabla 5).

**Tabla 5.** Se presentan las dataciones obtenidas para los primeros 25 cm de profundidad del testigo, según la aplicación de los modelos matemáticos CIC, CRS y MMV.

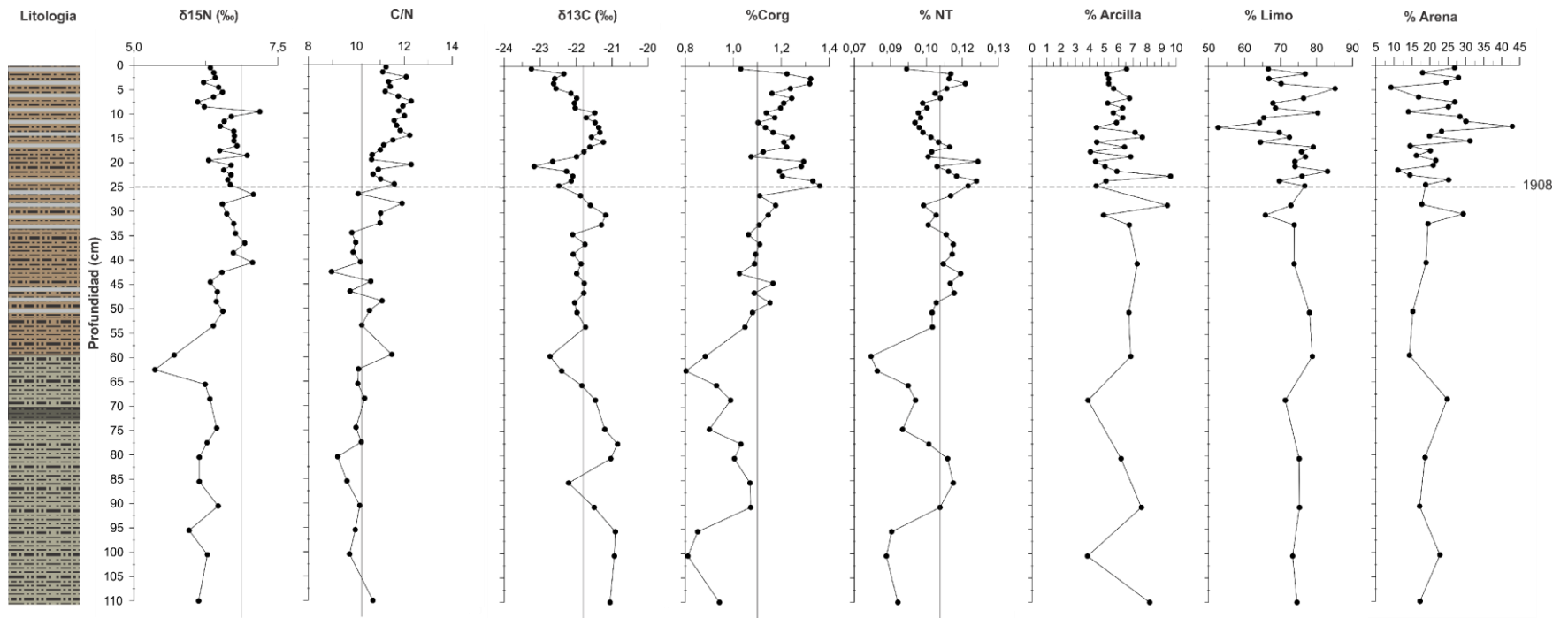
Profundidad (cm)	CIC	CRS	MMV
0	2013 ± 0	2013 ± 0	2013 ± 0
1	2009 ± 1	2010 ± 0	2009 ± 0
2	2004 ± 1	2008 ± 1	2006 ± 1
3	2000 ± 2	2004 ± 1	2002 ± 1
4	1996 ± 2	2001 ± 2	1998 ± 1
5	1991 ± 3	1997 ± 2	1995 ± 1
6	1987 ± 3	1995 ± 2	1991 ± 2
7	1983 ± 4	1993 ± 3	1987 ± 2
8	1979 ± 5	1991 ± 3	1983 ± 2
9	1974 ± 5	1986 ± 4	1980 ± 2
10	1970 ± 6	1984 ± 4	1976 ± 2
11	1966 ± 6	1980 ± 4	1972 ± 3
12	1961 ± 7	1976 ± 5	1969 ± 3
13	1957 ± 8	1973 ± 5	1965 ± 3
14	1953 ± 8	1970 ± 6	1961 ± 4
15	1948 ± 9	1968 ± 6	1958 ± 4
16	1944 ± 9	1964 ± 6	1954 ± 4
17	1940 ± 10	1960 ± 7	1950 ± 5
18	1936 ± 10	1956 ± 7	1947 ± 5
19	1931 ± 11	1944 ± 9	
20	1927 ± 12	1933 ± 11	
21	1923 ± 12	1929 ± 11	
22	1918 ± 12	1919 ± 12	
23	1914 ± 13	1911 ± 13	
24	1910 ± 13	1908 ± 14	

En la Figura 28 se observa que la litología del testigo es bastante homogénea, presentando cambios menores de textura tipo limo y algunos cambios en el color. Desde el tope hasta los 60 cm se observó dominancia de un sedimento de color marrón claro que en algunas zonas presentó bandas grises intercaladas. Desde los 60 cm y hasta la zona

basal del testigo se observó color predominantemente gris claro a excepción de una banda de color gris oscuro cercana a los 70 cm de profundidad.

Los resultados del perfil vertical de las fracciones granulométricas arcilla, arena y limo y las variables geoquímicas del testigo BAR 1 se presentan en la Figura 28. La arcilla presentó el menor porcentaje y varió entre 3,90% (71,50 cm) y 9,60 % (22,50 cm), mientras que el limo presentó mayor porcentaje variando entre 53,70% (12,50 cm) 85 % (4,50 cm) y la arena presentó un mínimo de 9,10 % (4,50 cm) y un máximo de 42,80 % (12,50 cm).

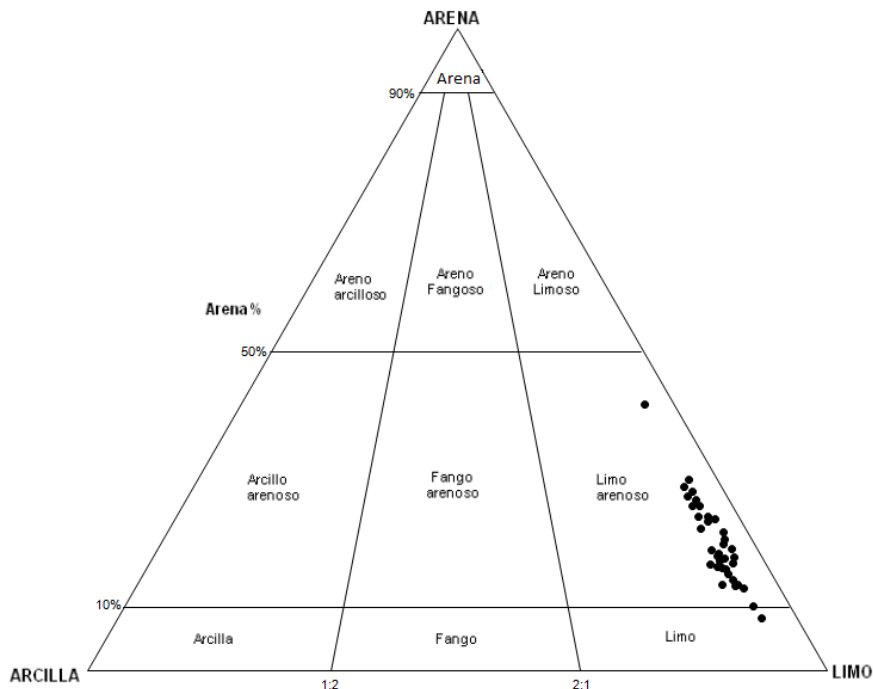
Se observó un rango pequeño de oscilación en la mayoría de las variables químicas (Figura 28). El %COT varió entre 0,80% (62,50 cm) y 1,36 % (24,50 cm), el %NT entre 0,08% (59,50 cm) y 0,12% (19,50 cm) por lo que la relación COT/NT osciló entre 8,90 (42,50 cm) y 12,2 (7,50 cm). En cuanto a los isótopos, el  $\delta^{13}\text{C}$  presentó un valor mínimo de -23,25‰ (0,50 cm) y un máximo de -20,85‰ (77,5 cm), mientras que el  $\delta^{15}\text{N}$  varió entre un mínimo de 5,37‰ (62,5 cm) y un máximo de 7,19 ‰ (9,50 cm) (Figura 28)



**Figura 28.** Perfil de distribución vertical de  $\delta^{15}\text{N}$  (‰), la relación C/N,  $\delta^{13}\text{C}$  (‰), %C, %N y fracciones de grano: porcentaje de arcilla, arena, limo y litología, en el testigo BAR1. La línea punteada indica hasta que centímetro se conoce la datación del testigo que correspondiente al año 1908. Las líneas verticales en la sgráficas indican el valor de línea de base para las variables químicas analizadas.

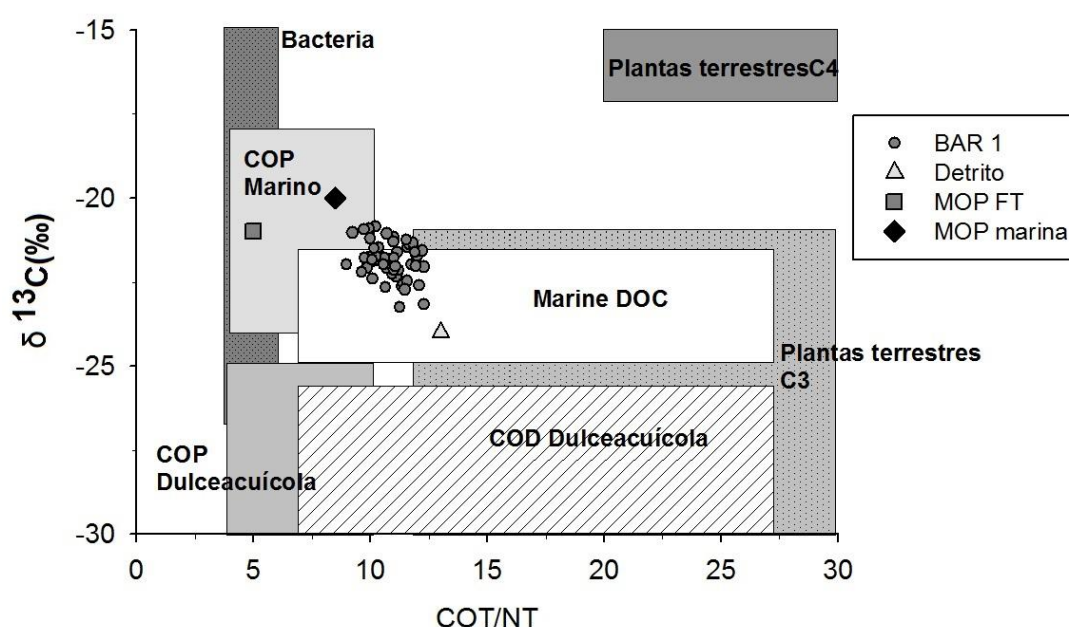
Para determinar la línea de base de las variables, se utilizaron los promedios de los valores encontrados entre los 27 y 45 cm: COT  $1,11 \pm 0,05$  %, NT  $0,108 \pm 0,005$  %,  $\delta^{13}\text{C}$   $-21,8 \pm 0,3\text{‰}$ ,  $\delta^{15}\text{N}$   $6,7 \pm 0,2$  ‰; y COT/NT  $10,3 \pm 0,8$ . En base a dichos valores se observa que en los primeros 25 cm las variables presentan enriquecimiento y empobrecimiento, así el porcentaje de enriquecimiento del NT varió entre -14 y 13%, el de  $\delta^{15}\text{N}$  entre -9,3 y 6,8%, el de COT entre -6,7 y 22,7 %, el de  $\delta^{13}\text{C}$  entre 2,3 y -6,9% mientras que la relación COT/NT sólo presentó enriquecimiento entre 2,9 y 18,9%. En la Figura 24 observa cómo se comportan las variables en torno a sus valores de línea de base.

Según el diagrama de Folk *et al.* (1970) para arenas limos y arcillas, la mayoría de los estratos del testigo BAR 1 se clasificaron como limo arenoso (Figura 29). La media del tamaño de grano según Folk y Ward (1957) varió entre  $\phi$  4 y  $\phi$  6.



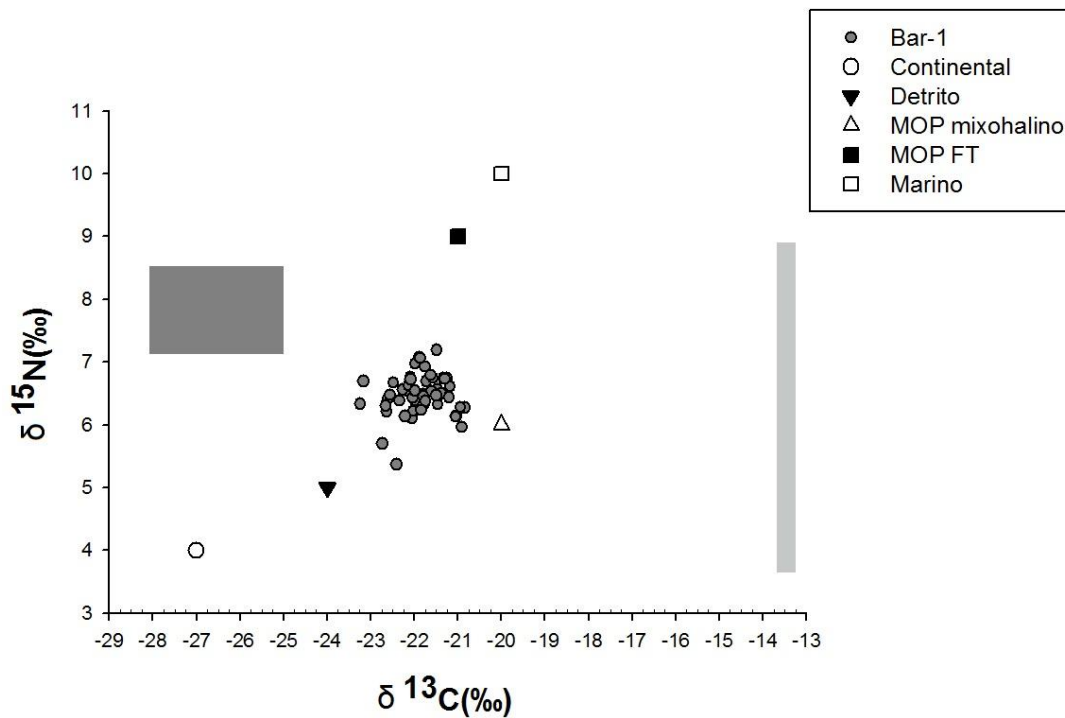
**Figura 29.** Clasificación de sedimentos para arena-limo-arcilla según el diagrama de Folk (1970).

Se graficó la relación entre COT/NT versus  $\delta^{13}\text{C}$  para todos los estratos del BAR 1 y se emplazaron dentro del diagrama de Lamb *et al.* (2006). Como se observa en la Figura 30, el resultado refleja que el material orgánico del sistema tiene un origen mixto entre continental y marino puesto que se posiciona entre Plantas C3 y COP marino.



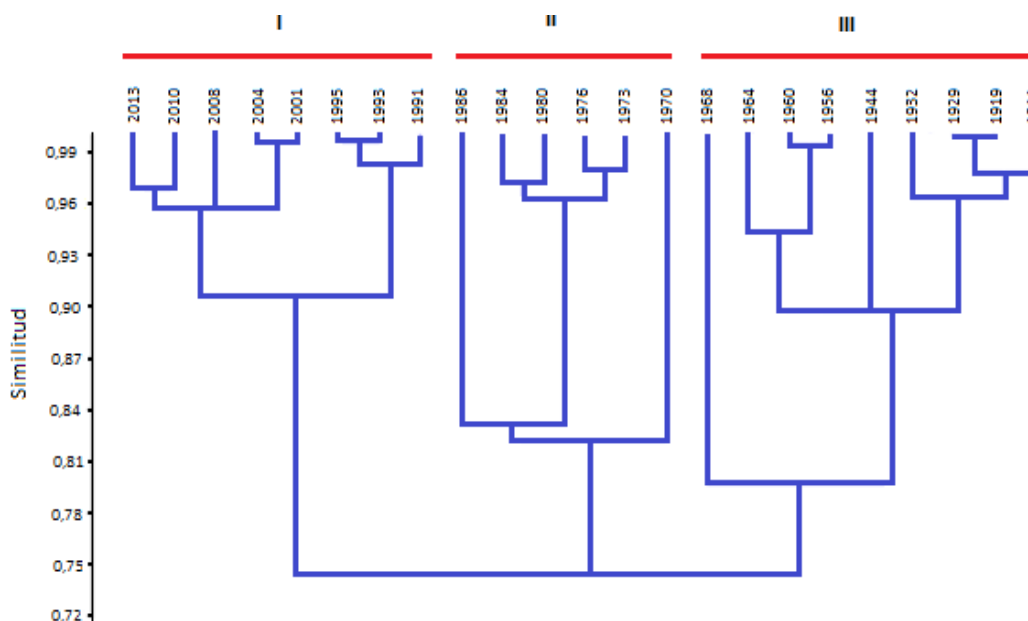
**Figura 30.** Relación COT/NT versus  $\delta^{13}\text{C}$ , obtenida del para BAR1, posicionadas en el diagrama de Lamb *et al.* (2006) y valores de end-members asociados a la zona descritos en el Capítulo 1. MOP FT (MO particulada de la ZMT); MOP marina (MO particulada en el Océano Atlántico).

En la Figura 31 se observa la ubicación de los estratos del testigo sobre una gráfica con los valores obtenidos de  $\delta^{13}\text{C}$  y  $\delta^{15}\text{N}$  para las diferentes posibles fuentes de MO obtenida en el capítulo 1. Aplicando la fórmula de modelo mezcla utilizada por Remeikaitė-Nikienė *et al.* (2016) se obtuvo que la influencia terrestre para el testigo es en promedio  $27 \pm 8\%$ .



**Figura 31.** Valores de  $\delta^{13}\text{C}$  y  $\delta^{15}\text{N}$  del testigo BAR 1 y valores de endmebers asociados a el área de estudio descritos en el Capitulo 1. La caja gris oscuro corresponde a los valores asociados a plantas de humedales de agua dulce (*Eleocharis montana*, *Cortadeira selloana*, *Schoenoplectum californicum*, *Iris pseudacorus*), mientras que la caja gris claro son los valores hallados para las principales plantas de humedales salinos (*Spartina densiflora* y *S. alterniflora*) en la zona de estudio. MOP FT (MO particulada de la ZMT); MOP mixohalino (MO particulada en la zona mixohalina del estuario).

Debido a que sólo se conoce la tasa de sedimentación de los primeros 25 cm en la Figura 32 se presentan los resultados del dendrograma de las variables: tasa de sedimentación (de acuerdo al modelo CIC),  $\delta^{13}\text{C}$ ,  $\delta^{15}\text{N}$  y la relación COT/NT, para los 25 cm superiores del testigo. En la Figura 32 se distinguen tres grupos a partir para una similitud de 0,8.



**Figura 32.** Cluster jerárquico según algoritmo UPGMA (paired group) e índice de similitud Morisita. En el testigo BAR1 las variables utilizadas fueron:  $\delta C^{13}$ ,  $\delta^{15}N$ , COT%, NT%, la relación COT/NTy la tasa de sedimentación de acuerdo al modelo CIC. Los grupos se indican con líneas rojas.

En la Tabla 6 se presentan los resultados de las correlaciones entre los índices climáticos y las anomalías de los ríos. En el caso de índice OMA no se registró correlación con las anomalías de los caudales de ninguno de los ríos. El índice ODP correlacionó positivamente con la anomalía del Río Paraná mientras que el IOS correlacionó positivamente con la anomalía de caudal del río Paraná y Uruguay.

En la Tabla 7 se presentan las correlaciones entre la tasa de sedimentación, las variables químicas, granulometría, índices climáticos y anomalías de los ríos a partir del año 1950. Las anomalías de los ríos Uruguay y Paraná correlacionan positivamente. Se observa una correlación negativa entre la anomalía del Paraná y el NT. Por otro lado la tasa de sedimentación solamente se correlacionó positivamente con la relación COT/NT y con el índice ODP.

**Tabla 6.** Resultados de las correlaciones lineales entre la anomalías de los ríos Uruguay y Paraná y los índices climáticos OMA, IOS y ODP. Los coeficientes mostrados en negrita indican correlaciones estadísticamente significativas,  $p < 0,01$ . En todos los casos el p mayor a 0,05 en el test de normalidad de Shapiro Wilk.

	Paraná	Uruguay
<b>OMA</b>	-8,00E-04	-0,02
<b>IOS</b>	<b>-0,38</b>	<b>-0,35</b>
<b>ODP</b>	<b>0,48</b>	0,26

En la Figura 33 se observa la distribución de la tasa de sedimentación, granulometría,  $\delta^{13}\text{C}$ ,  $\delta^{15}\text{N}$  y la relación COT/NT, a lo largo del testigo y se indican los grupos obtenidos con el análisis de dendograma de la Figura 32. Además se presenta la variación del caudal de los ríos Uruguay y Paraná así como también los índices climáticos IOS, ODP y OMA.

Las anomalías de caudal ( $Q'$ ) del río Paraná entre 1910-1970 fueron menores a 0,2 siendo en la mayoría de los casos negativas (Figura 33). Entre los años 1970 a 2000 se registraron valores positivos para el río Paraná, con excepción del año 1977 ( $Q' = -0,1$ ). La máxima se registró para el año 1982 ( $Q' = 0,8$ ), con otros dos picos de anomalías positivas para los años 1997 y 1992 ( $Q' = 0,5$ ). En el período 2000-2010 se observaron valores cercanos a 0 (oscilando entre -0,1 y 0,1). Las anomalías del caudal del río Uruguay siguieron un patrón similar a aquel detectado para el río Paraná, donde los menores valores se midieron entre 1910-1970, principalmente asociados al período que abarca desde 1935 a 1970. Asimismo, los valores máximos de  $Q'$  del río Uruguay se observaron a partir del 1970, con dos picos positivos ocurridos en los años 1982 y 1997 ( $Q' = 1,25$ ).

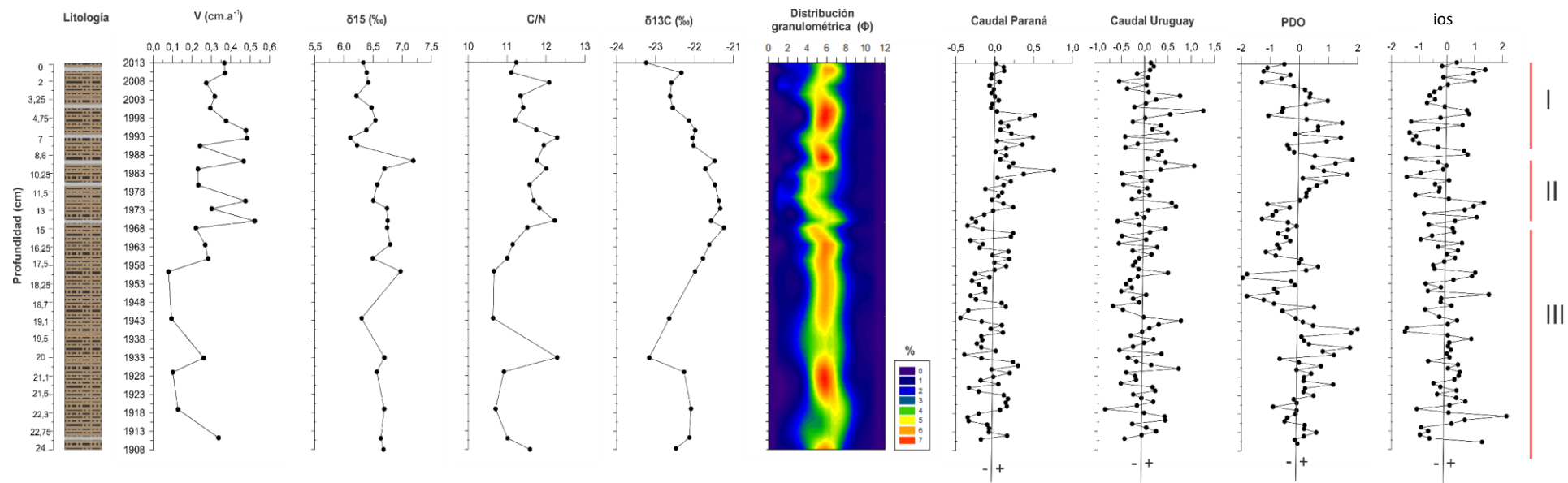
Los valores más positivos y menos variables del IOS (correspondientes a fases La Niña) se detectaron en el periodo 1910-1970, respecto al resto



de la serie (Figura 33), donde se apreció una mayor variabilidad y una tendencia hacia valores más negativos (eventos El Niño). A partir del 2005 se registraron valores negativos del IOS. El ODP, exhibió valores principalmente negativos o cercanos a 0 entre 1910-1970, excepto en el periodo entre 1920 y 1940, donde presentó valores positivos (alcanzando 2,0 en 1940). Asimismo, en el lapso 1970-2005 se registraron valores positivos, con picos negativos de -0,5 y -1,0 alcanzados en 1990 y 1999, respectivamente.

**Tabla 7.** Resultados de las correlaciones lineales entre la anomalías del río Uruguay, los índices de climáticos IOS y ODP , tasa de sedimentación y las diferentes variables analizadas en el testigo BAR 1. En el caso del río Paraná el resultado es de la correlación de Spearman. Los coeficientes mostrados en negrita indican correlaciones estadísticamente significativas  $p < 0,05$  y con \* significativas en que  $p < 0,01$ .

	V(cm a <sup>-1</sup> )	COT	NT	COT/NT	δ15N	δ13C	Arcilla	Limo	Arena	Paraná	Uruguay	ODP	IOS
V(cm a-1)	1	0,48	-0,12	<b>0,50</b>	-0,08	0,16	0,02	-0,07	0,06	0,22	0,21	<b>0,53</b>	-0,3
COT	0,48	1	<b>*0,82</b>	0,39	-0,32	-0,13	-0,08	0,16	-0,14	-0,40	-0,20	0,01	-0,10
NT	-0,12	<b>*0,82</b>	1	-0,21	-0,22	-0,25	-0,19	0,39	-0,36	<b>-0,55</b>	-0,38	-0,25	0,17
COT/NT	<b>0,50</b>	0,39	-0,21	1	-0,19	0,21	0,18	-0,36	0,33	0,27	0,28	0,31	-0,46
δ15N	-0,08	-0,32	-0,22	-0,19	1	<b>0,57</b>	0,26	0,28	-0,30	-0,21	0,14	-0,16	0,41
δ13C	0,16	-0,13	-0,25	0,21	<b>0,57</b>	1	-0,03	-0,20	0,20	0,12	-0,02	0,20	0,05
Arcilla	0,02	-0,08	-0,19	0,18	0,26	-0,03	1	0,24	-0,36	0,11	0,20	-0,24	0,11
Limo	-0,07	0,16	0,39	-0,36	0,28	-0,20	0,24	1	<b>*-0,99</b>	-0,20	0,09	-0,12	0,16
Arena	0,06	-0,14	-0,36	0,33	-0,30	0,20	-0,36	<b>*-0,99</b>	1	0,15	-0,11	0,14	-0,16
Paraná	0,22	-0,40	<b>-0,55</b>	0,27	-0,21	0,12	0,11	-0,20	0,15	1	<b>0,68</b>	<b>0,48</b>	<b>-0,38</b>
Uruguay	0,21	-0,2	-0,38	0,28	0,14	-0,02	0,20	0,09	-0,11	<b>0,68</b>	1	0,26	<b>-0,35</b>
ODP	<b>0,53</b>	0,01	-0,25	0,31	-0,16	0,20	-0,24	-0,12	0,14	<b>0,48</b>	0,26	1	<b>*-0,74</b>
IOS	-0,3	-0,1	0,17	-0,46	0,41	-0,05	0,11	0,16	-0,16	<b>-0,38</b>	<b>-0,35</b>	<b>*-0,74</b>	1



**Figura 33.** Variaciones en los últimos 100 años de: Las anomalías  $Q'$  de los ríos Paraná y Uruguay ([http://www.hidricosargentina.gov.ar/acceso\\_bd.php](http://www.hidricosargentina.gov.ar/acceso_bd.php)), índices climáticos IOS, ODP (<http://jisao.washington.edu>) y % del tamaño de grano (en  $\phi$ ) y tasa de Sedimentación V (en  $\text{cm a}^{-1}$ ) (presentados de izquierda a derecha). En rojo se muestran los grupos formados a partir de los Clusters de la Figura 28.

## 4.4 Discusión

### 4.4.1 Modelo cronológico

La actividad del  $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$  (no soportado) presentó una tendencia exponencial negativa en el perfil de profundidad (Figura 27 A), por lo que resulta confiable utilizar dicho isótopos para la estimación de edades ya que no hay evidencia de redistribución del  $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$  luego de depositado (Sánchez-Cabeza *et al.*, 2012). Dado que las tasas de sedimentación obtenidas mediante  $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$  son congruentes con lo hallado por el modelo MMV mediante el uso de  $^{137}\text{Cs}$ , se corrobora la validez de las dataciones realizadas por el modelo CIC y CRS. Sin embargo, se escogió el modelo CRS porque contempla una tasa de sedimentación variable en el tiempo que refleja mejor la dinámica compleja de sistemas estuarinos como el RdIP (Neves *et al.*, 2014).

### 4.4.2 Geoquímica

Por encima de los 60 cm se observa un cambio de color del sedimento, de gris a marrón, que se relaciona a cambios en el potencial redox (Fenchel & Riedl, 1970, Zimmerman & Canuel, 2000, Bianchi, 2007). El cambio de potencial puede producirse como consecuencia de eventos de anoxia asociados a la hidrodinámica del estuario o a procesos de enriquecimiento orgánico (Zimmerman & Canuel, 2000). Por otra parte se distingue en la parte superior del testigo la intercalación de bandas grises y marrones. Las mismas podrían estar asociadas a la disminución de oxígeno debida a la hidrodinámica del RdIP ya que en condiciones de estratificación prolongada de la columna de agua el RdIP presenta déficit de oxígeno en la capa profunda. La estratificación y desestratificación de la capa más profunda varía según el caudal, el viento y la marea (Nagy *et al.*, 2005).

Desde la base hasta los 60 cm, los valores del porcentaje de COT y NT son levemente menores al resto del testigo (Figura 28), en dicha zona también se produce el cambio de color asociado a cambios de potencial redox. Puesto que el centímetro 60 equivale aproximadamente al año 1813 AD los cambios litológicos y químicos identificados posiblemente se asocien a procesos naturales ocurridos en el sistema antiguo o a procesos químicos ocurridos en el sedimento. Aunque dicho tramo correspondería a condiciones asociados al sistema natural, las mismas difieren de las condiciones del sistema natural inmediatamente previo al comienzo de los impactos humanos. Por lo tanto sus valores se excluyeron al establecer las líneas de base y se utilizaron los valores del tramo comprendido entre 27 y 45. Utilizando las líneas de base establecidas, se observa en el testigo que en los últimos 100 años hubo un enriquecimiento en COT y un empobrecimiento en  $\delta^{13}\text{C}$ . El enriquecimiento de COT no se vio acompañado de una tendencia clara de enriquecimiento en NT. Por otro lado, la relación COT/NT siempre fue mayor a la línea de base, por lo que el enriquecimiento diferencial de COT y NT podría deberse a un cambio en el tipo de material (fitoplancton/plantas terrestres) que ingresa o a procesos de diagénesis (Meyers, 2003). Asimismo el  $\delta^{15}\text{N}$  no presentó tendencias claras de enriquecimiento/empobrecimiento.

En otros estudios temporales se utilizaron las mismas variables químicas para inferir la evolución de la eutrofización, identificando origen del material y los procesos involucrados (Voß & Struck, 1997; Struck *et al.*, 2000; Serna *et al.*, 2010; Wang *et al.*, 2013). Desde 1980 se han documentado en RdIP floraciones algales tóxicas como síntoma de eutrofización (Méndez & Ferrari 2002; Bianchi, 2007), asimismo Nagy *et al.* (2002) han clasificado al sistema para los años 80 y 90 como moderadamente eutrofizado y sugiriendo una intensificación de las condiciones de eutrofización para las décadas siguientes. Dado que las

oscilaciones de los valores en este estudio son leves, no reflejan claras tendencias asociadas a eutrofización ni cambios asociados al ingreso de material antrópico (Figura 28). En sistemas que experimentan un proceso de eutrofización se ha observado que el valor de  $\delta^{13}\text{C}$  tiende a aumentar debido a la descarga de nutrientes antrópicos, o al crecimiento de la masa fitoplanctónica (Voss *et al.*, 2000). Por ejemplo, Zimmerman & Canuel (2002), plantean que un incremento en  $\delta^{13}\text{C}$  ente 0,5-2‰ a través del tiempo, evidencia un incremento en la productividad primaria, o un aumento de la contribución de MO derivada del fitoplancton. Sin embargo, en el testigo BAR 1 se observó  $\delta^{13}\text{C}$  tiene tendencia general de disminución. Por lo tanto, la tendencia observada en el registro sedimentario muestra un leve aumento de la influencia continental sobre el estuario desde la base hacia el tope. Asimismo la contribución antropogénica de nitrógeno generalmente se expresa como un gran aumento del valor de  $\delta^{15}\text{N}$  (Kuramoto & Minagawa, 2001; Savage, 2005; Serna *et al.*, 2010). Sin embargo, en el testigo de sedimento analizado, el  $\delta^{15}\text{N}$  presentó poco enriquecimiento antes y después del impacto humano por lo que los valores obtenidos estarían asociados a condiciones naturales del sistema. El rango de variación de  $\delta^{15}\text{N}$  obtenido (5,37-7,19‰) está dentro del rango de la MO continental de estuarios prístinos (2,00 - 9,40 ‰) y del océano (9,40 - 10,60 ‰) (Sweeney & Kaplan, 1980; Thornton & McManus, 1994). No obstante, se observa una leve disminución del  $\delta^{15}\text{N}$  en los centímetros superiores del testigo. Como se mencionó en el capítulo 1 la influencia de descarga de efluentes cloacales no tratados puede disminuir dicho valor (Bueno, 2016; Sampaio *et al.*, 2010; Di Leonardo *et al.*, 2012). No obstante, el ingreso de efluentes aumentaría el porcentaje de COT y NT en el sedimento (Buneo 2016), y en este caso ambas variables acompañan la tendencia disminuyendo en los centímetros superiores. Así esta tendencia en el  $\delta^{15}\text{N}$ , al igual que la del  $\delta^{13}\text{C}$ , parece responder a una mayor influencia de continental sobre la MO.

En la Figura 30 se observa que la posición de los valores de  $\delta^{13}\text{C}$  vs. COT/NT del testigo en la grafica de Lamb *et al.* (2006) indican una contribución variada entre plantas C3 y MO de origen marino, evidenciando una composición mixta entre MOP marina y continental. Asimismo los valores  $\delta^{15}\text{N}$  y  $\delta^{13}\text{C}$  se encuentran en el rango de aquellos hallados por Botto *et al.* (2011) para plantas C3, macrodetritos y MO particulada marina de la ZMT, lo que también sugiere un origen mixto continental/marino de la MO. Sin embargo, la aplicación del modelo de mezcla (Figura 31) y el valor obtenido de FC ( $27\pm 8\%$ ) muestra que si bien el origen de la MO es mixto, existe una gran contribución de MO de origen marino.

Los resultados de la relación COT/NT por sí solos, también reflejaron una contribución mixta de la MO proveniente del continente y autóctona, puesto que valores fueron cercanos a 10 (Saito *et al.*, 1989). En particular, para los sistemas submareales la degradación selectiva de proteínas en la MO algal puede aumentar los valores de la relación COT/NT. Asimismo la absorción de amonio de la descomposición de MO, la remineralización y liberación de C, pueden disminuir dicha relación (Meyers, 1997; Lamb *et al.*, 2006). Sin embargo, los valores de COT/NT del BAR1 son semejantes a los hallados por Pérez (2014) en la plataforma interna Uruguay que es fuertemente influenciada por los sedimentos provenientes del RdIP. En dicho trabajo, los altos valores de COT/NT fueron asociados a comunidades de diatomeas estuarinas sobre la plataforma. Si bien los valores hallados para de COT/NT en los sedimentos superficiales fueron menores a los hallados para el testigo, esto puede explicarse por la mayor cercanía del mismo a la zona costera, ya que los resultados del BAR1 concuerdan con los hallados por Bueno (2016) sobre la costa este de Montevideo.

#### 4.4.3 Hidrodinámica y origen de la MO

Los sedimentos de la Barra del Indio presentaron un tamaño de grano mayor a los descritos en algunos trabajos previos donde se describe el sedimento como limo arcilloso (Urien, 1967; Parker *et al.*, 1987., Cavallotto, 2002; Fossati *et al* 2014). Como se mencionó en el capítulo 1 la Barra del Indio se forma por la acumulación de sedimento fino (arcilla y limo) consecuencia de la floculación de sedimentos debido a la mezcla de agua fluvial y marina (Parker *et al.*, 1987; López-Laborde & Nagy, 1999, Bianchi, 2007, Simionato *et al.*, 2011). Sin embargo, en el testigo BAR1 se registró una predominancia de limo y arena, clasificándose como limo arenoso según la clasificación de Folk *et al.* (1970) (Figura 29). Burone *et al.* (2013) realizaron un estudio a lo largo del gradiente salino del RdIP y observaron un tamaño de grano semejante al presentado en este estudio. Asimismo, identifican un mayor contenido de arena y arcilla sobre la zona de transición entre río y estuario y lo relacionaron a procesos de resuspensión y sedimentación asociadas a la ZMT. Así, la predominancia de arena en BAR 1 podría relacionarse a los procesos de sedimentación, mientras que el bajo porcentaje de arcilla encontrado estaría asociado a procesos de resuspensión. Ambos procesos se deben a la oscilación de la posición de la ZMT (Burone *et al.*, 2013).

Las tasa de sedimentación varió entre tasas muy bajas e intermedias ( $0,08 \text{ cm año}^{-1} - 0,52 \text{ cm año}^{-1}$ ) en comparación con lo que generalmente sucede en zonas costeras, estuarios e incluso en comparación con la plataforma continental de la región (de Mahiques *et al.*, 2013, Martins *et al.*, 2012, Sánchez-Cabeza *et al.*, 2012; de Souza *et al* 2012; Pérez *et al.*, 2016). Lo anterior probablemente se relacione a la alta dinámica de la zona, donde se producen procesos de floculación, convección, erosión, resuspensión y sedimentación, relacionados a condiciones meteorológicas e hidrológicas (FREPLATA, 2004, Framiñan *et al.*, 2008; Fossati *et al.*, 2014). La baja sedimentación a su vez provoca que la



longitud del testigo fechado por  $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$  sea más corta en comparación con el testigo GeoB 13184 de la plataforma continental adyacente (Pérez *et al.*, 2015). Bonachea *et al.* (2010) tomaron un testigo en el RdIP en la Bahía de Samborombón donde obtuvieron una tasa de sedimentación mediante  $^{210}\text{Pb}$  que varía entre  $0,3 \text{ cm año}^{-1}$  y  $1,2 \text{ cm año}^{-1}$ ; mayor a la hallada en el testigo BAR1. Dicha diferencia podría estar relacionada a que la ZMT presenta una menor movilidad sobre la Bahía de Samborombón que sobre la costa uruguaya (Framiñan *et al.*, 1999) ya que los procesos de depósito de sedimentos están asociados a misma (Fossati *et al.*, 2014). Asimismo Ottman & Urien (1966) hallaron que los perfiles de concentración de sedimento en suspensión en la línea Buenos Aires-Colonia mostraron valores significativamente más grandes en la costa argentina que en la costa uruguaya. Dichos perfiles se explican por la contribución diferencial de sedimentos finos de los ríos Uruguay (varía entre 35 y 80 mg/L) y Paraná (100 y 300 mg/L) y por la existencia de corredores hidrográficos. De este modo, la costa uruguaya está mayormente afectada por aguas del río Uruguay y el río Paraná Bravo-Sauce y la costa argentina, por aguas del río Paraná de la Palmas (López-Laborde & Nagy, 1999; Piedra-Cueva & Fossati, 2007; Simionato, *et al.*, 2011). Por otra parte, en la Bahía Samborombón existe una circulación residual en sentido antihorario, que aumenta el tiempo de residencia de las partículas provocando que las mismas queden atrapadas; mientras que se produce un flujo neto hacia el este cercano a la costa de Uruguay, que aumenta cuando es mayor la descarga de los ríos (Piedra-Cueva & Fossati, 2007). Dichas diferencias en la carga de sedimentos y la circulación explican las diferencia en las tasa de sedimentación entre ambas costas del estuario.

En la década de 1970 se registra un cambio de polaridad para el ODP (de frío a cálido), igualmente en la década de los años 80 y 90 los eventos El Niño se volvieron más frecuentes e intensos en comparación con las tres

décadas anteriores. Por otra parte se produjo un cambio de polaridad para el OMA (de cálido a frío) a partir de la década de 1960. Estos eventos se han relacionado al aumento de la precipitación y de la descarga de los ríos sobre el sudeste de América del Sur (Camilloni, 2005; Chiessi *et al.*, 2009; García & VARGAS, 1998; Garreaud *et al.*, 2009). Como consecuencia de las precipitaciones, en los últimos 30 años del siglo XX se observó que el caudal del Paraná fue un 20% mayor a su valor histórico promedio (Mauas *et al.*, 2008). Además el aumento en las precipitaciones sobre el Sudeste de Sudamérica concuerda con la tendencia positiva registrada para el caudal del RdIP (Barros *et al.*, 2000; Camilloni, 2005; Mauas *et al.*, 2008, Garreaud *et al.*, 2009). En la Tabla 6 se observa que el IOS (eventos Niño/Niña) y el OMA se asociaron negativamente con las anomalías de los Ríos Paraná y Uruguay mientras que el ODP se asoció positivamente. Sin embargo las correlaciones entre las anomalías de los ríos y los índices climáticos, solo fueron significativos para la relación entre IOS y ambos ríos, y ODP y el río Paraná. Por lo tanto para dicho período de tiempo el aumento del caudal del RdIP parecería responder más a las anomalías climáticas del IOS y ODP que al OMA.

Los grupos obtenidos mediante el análisis de cluster de BAR1 y las tendencias de las variables en el testigo (Figura 32 y 33) son coherentes con las variaciones climáticas e hidrológicas identificadas para la década de 1970 (Barros *et al.*, 2000; Camilloni, 2005; Pasquini & Depetris 2007; Mauas *et al.*, 2008). Se obtuvo un grupo que comprende datos anteriores a 1970 con un comportamiento diferencial a los grupos más recientes (1970-1986, 1991-2013). La tasa de sedimentación es mayor y más variable en los grupos más recientes, probablemente asociada a la tendencia de aumento registrada para los caudales de los Ríos Paraná y Uruguay durante las últimas décadas (Mauas *et al.*, 2008). Asimismo se observa un claro cambio en la tendencia del  $\delta^{13}\text{C}$  que comienza a

disminuir su valor de forma constante desde 1970 (-21,30 ‰) a 2013 (-23,25 ‰) que permite inferir un aumento en la influencia continental. Además, la relación COT/NT correlacionó positivamente con la tasa de sedimentación la cual se vuelve más variable y mayor en el tramo comprendido entre 1970 y 1993, tramo en el cual la relación COT/NT presenta sus mayores valores (promedio  $11,90 \pm 0,25$ ). Altos valores de relación COT/NT, son indicio de influencia de MO de plantas terrestres, puesto que las plantas vasculares tienen un menor contenido de nitrógeno respecto a las algas, debido a que están compuestas principalmente por lignina y celulosa, compuestos con exceso de carbono (Hassan *et al.*, 1997; Meyers, 2003). Por otro lado la tasa de sedimentación se correlacionó positivamente con el índice de ODP (Tabla 3). De la misma forma la anomalía del caudal del río Paraná se correlacionó positivamente con el ODP y negativamente con el NT. Lo anterior sugiere que asociado al ODP el aumento de lluvias en la cuenca y consecuente aumento del caudal del Paraná, produjo el aumento de la tasa de sedimentación y del ingreso de MO de origen terrestre. (Meyers, 2003).

La ubicación de la ZMT es un factor que afecta la productividad en el estuario exterior y su ubicación varía en asociación a diferentes forzantes climáticas e hidrológicas (Framiñan & Brown, 1996; Acha *et al.*, 2008; Simionato *et al.*, 2011). Por lo tanto, su corrimiento hacia el estuario exterior como consecuencia de cambios hidrológicos de largo plazo, podrían explicar la disminución de la influencia del fitoplancton marino en la MO sedimentaria (Framiñan & Brown, 1996; Acha *et al.*, 2008; Simionato *et al.*, 2011). Esto podría producir cambios en la disponibilidad de fitoplancton para sostener la cadena trófica del estuario exterior. Semejante a lo propuesto por Acha *et al.*, 2008 para eventos de fuertes vientos en el estuario, las variaciones climáticas decadales en última instancia pondría controlar la importancia espacial del detritus como sustento para la cadena trófica.

En particular, el aumento en la tasa de sedimentación también fue registrada por el trabajos de Bonachea *et al.* (2010). Sin embargo, ellos sugieren que se debe a la denudación de los suelos de la Cuenca del Plata, debida al crecimiento poblacional y a la intensificación de la agricultura que se produce a partir de los años 1960. En el presente trabajo se encontró que los cambios en la sedimentación y en la MO muestran relación con el índice ODP y el caudal del RdIP.

## **5 Consideraciones finales :**

Este es el primer trabajo que evalúa la composición isotópica de la MO sedimentaria abarcando gran parte del estuario incluidos los diferentes corredores hidrográficos. Además, es el primer estudio realizado dentro del estuario que infirió cambios isotópicos en la composición de la MO sedimentaria para el último siglo.

En el trabajo se evidencia que la distribución espacial de la MO en el RdIP está principalmente asociada a la hidrodinámica natural del sistema. En la ZMT sedimentan las partículas suspendidas que provienen de la zona interna del estuario y como consecuencia de la disminución de la turbidez se produce, aguas debajo de la ZMT, un gran aumento de la productividad primaria. Ambos procesos promueven que la mayor concentración de COT y NT en los sedimentos se produzca aguas arriba de la ZMT, no habiéndose evidenciado altas concentraciones de las variables cerca de fuentes de contaminación antrópica conocidas. Aguas arriba de la ZMT la zona cerca de Punta Piedras y de la costa de Montevideo, se producen procesos particulares relacionados a la oscilación del frente de turbidez y resuspensión de sedimentos por la marea. Allí las características del sedimento son semejantes a las del estuario exterior por lo que se trataría de zonas de transición entre el estuario interior y exterior.

A diferencia de lo hallado por Botto *et al* (2011), en este estudio no se encontraron señales de isótopos del nitrógeno pesados que indiquen influencia de nitrógeno de origen antrópico. Sin embargo, la señal isotópica del nitrógeno de aguas residuales no tratadas también podría registrarse como valores muy bajos de  $\delta^{15}\text{N}$ . En ese sentido el estudio de Bueno 2016 en la Bahía de Montevideo sugiere que las aguas residuales descargadas en dicha zona tienden a disminuir la señal del  $\delta^{15}\text{N}$  en el sedimento. Por lo tanto no se descarta la presencia de MO de origen antrópico en los sedimentos, ya que en caso de tener una señal de  $\delta^{15}\text{N}$  baja ésta sería difícil de percibir porque podría solaparse con los valores naturales del estuario. Por lo tanto, para trabajos futuros se recomienda identificar la señal isotópica de  $\delta^{15}\text{N}$  de las aguas residuales de la zona y utilizar conjuntamente otros proxys que permitan identificar y distinguir la influencia de MO de aguas residuales (e.g. como esteroides y alquilbencenos lineales) en el estuario a fin de determinar su contribución y efecto sobre el mismo.

Las principales fuentes de MO identificadas en los sedimentos son una combinación de MOP, fitoplancton marino y plantas tipo C3. A diferencia de lo hallado por Botto *et al.* (2011), no se encontraron indicios de plantas tipo C4 en la MO. Mediante la aplicación del Modelo EMMA se identificó una mayor influencia continental sobre la zona superior e intermedia del estuario. En la zona exterior la mayor influencia terrestre se observó sobre la costa Uruguaya lo que es concordante con el hecho de que en la zona costera de Montevideo se produce descarga de agua dulce del RdIP.

Se estableció un modelo cronológico para el testigo BAR1. En el mismo se evidenciaron cambios en la composición de la MO y la tasa de sedimentación a partir del año 1970, que se asocian a una mayor influencia continental debida al aumento del caudal del río Paraná que se relaciona al cambio de polaridad de la ODP. En ese sentido, aumentos prolongados de caudal del río Paraná podrían provocar que sea mayor la

importancia del detritus de plantas y MO dulceacuícola como fuente de energía para la cadena trófica sobre la zona exterior del estuario.

Se obtuvieron las condiciones de línea de base para las variables analizadas. No se evidenciaron procesos de enriquecimiento asociados a impactos antrópicos. En términos generales las variables analizadas, no parecen ser por sí solas buenos indicadores del proceso de eutrofización antrópica. Las mismas no presentaron claras variaciones asociadas al proceso, del que se reconocen síntomas desde de los años 80. Tampoco se pudo encontrar relación clara entre las variables y las potenciales fuentes de MO antrópica. Sin embargo, las mismas resultaron útiles a la hora de identificar el origen natural de la MO y de conocer su dinámica espacial y temporal en relación a fenómenos naturales. Para futuros estudios sería importante realizar un enfoque multiproxy, sumando proxys biológicos (e.g diatomeas) o químicos (proteínas, carbohidratos y lípidos) que permitan reforzar la información generada por el presente trabajo.

## 6. Bibliografía:

Abrantes K. & Sheaves M. 2008. Incorporation of terrestrial wetland material into aquatic food webs in a tropical estuarine wetland. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 80(3): 401-412.

Abrantes K., Barnett A., Marwick T., Bouillon, S. 2013. Importance of terrestrial subsidies for estuarine food webs in contrasting East African catchments. *Ecosphere*, 4(1), 1-33.

Acha E., Mianzan H., Guerrero R., Carreto J., Giberto D., Montoya N., Carignan M. 2008. An overview of physical and ecological processes in the Rio de la Plata Estuary. *Continental Shelf Research*, 28: 1579-1588.

Ajayi R. & Raji A. 2010. Evaluation of the  $^{137}\text{Cs}$  activity-depth profiles by the diffusion-convection model. *International Journal of Physical Sciences* 5(2):154–157

Andersen J., Conley D., Hedal S. 2004. Palaeoecology, reference conditions and classification of ecological status: the EU Water Framework Directive in practice. *Marine Pollution Bulletin*, 49(4): 283-290.

Appleby P & Oldfield F. 1978. The calculation of lead-210 dates assuming a constant rate of supply of unsupported  $^{210}\text{Pb}$  to the sediment. *Catena*, 5: 1-8.

Appleby P. 2008. Three decades of dating recent sediments by fallout radionuclides: a review. *The Holocene*, 18(1):83-93.

Arcagni M., Campbell L., Arribére M., Kyser K., Klassen K., Casaux R., Miserendino M., Guevara S. 2013. Food web structure in a double-basin ultra-oligotrophic lake in Northwest Patagonia, Argentina, using carbon and nitrogen stable isotopes. *Limnologia-Ecology and Management of Inland Waters*, 43(2):131-142.

Bănaru D., Harmelin-Vivien M., Gomoiu M., Onciu T. 2007. Influence of the Danube River inputs on C and N stable isotope ratios of the Romanian coastal waters and sediment (Black Sea). *Marine pollution bulletin*, 54(9): 1385-1394.

Barbier E., Hacker S., Kennedy C., Koch E., Stier C., Silliman B. 2011. The value of estuarine and coastal ecosystem services. *Ecological Monographs*, 81(2): 169–193.

Barreiro, M. 2010. Influence of ENSO and the South Atlantic Ocean on climate predictability over Southeastern South America. *Clim. Dynam*, 35: 1493–1508.

Barros V., Gonzalez M., Liebmann B., Camilloni I. 2000. Influence of the South Atlantic convergence zone and South Atlantic Sea surface temperature on interannual summerrainfall variability in Southeastern South America. *Theoretical and Applied Climatology*, 67(3-4):123-133.

Bergamino L., Schuerch M., Tudurí A., Carretero S., García-Rodríguez F. 2017. Linking patterns of freshwater discharge and sources of organic matter within the Río de la Plata estuary and adjacent marshes. *Marine and Freshwater Research*,

Bernal J.P., Beramendi L., Lugo-Ibarra K., Daessle L.W. 2010. Revisión a algunos geocronómetros aplicables al Cuaternario. *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana*, 62(3):305-323.

Bianchi T. S. 2007. Biogeochemistry of estuaries. *Oxford University Press, Texas*.

Blott S. & Pye K. 2001. GRADISTAT: a grain size distribution and statistics package for the analysis of unconsolidated sediments. *Earth Surface Processes and Landforms*, 26:1237-1248.

Boesch D. 2002. Challenges and opportunities for science in reducing nutrient over-enrichment of coastal ecosystems. *Estuaries*, 25 (4): 886-900.



Bonachea J., Bruschi V., Hurtado M., Forte L., da Silva M., Etcheverry R., Cavallotto J., Dantas M., Pejon O., Zuquette L., Bezerra M., Remondo J., Rivas V., Gómez-Arozamena J., Fernandez G., Cendrero A. 2010. Natural and human forcing in recent geomorphic change; case studies in the Rio de la Plata basin. *Science of the Total Environment*, 408(13): 2674-2695.

Botto F., Gaitán E., Mianzan H., Acha M., Giberto D., Schiariti A., Iribarne O. 2011. Origin of resources and trophic pathways in a large SW Atlantic estuary: An evaluation using stable isotopes. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 92: 70-77.

Bueno C. 2016. Isótopos estables de C y N, y la relación Corg/Norg como indicadores del origen de la MO en los sedimentos de la zona costera de Montevideo: un análisis histórico y actual. Tesis de Maestría, Programa de Posgrado en Ciencias Ambientales, Universidad de la República, Montevideo.

Burone L., Ortega L., Franco-Fraguas P., Mahiques M., García-Rodríguez F., Venturini N., Marin Y., Brugnoli E., Nagai R., Muniz P., Bicego M., Figueira R., Salaroli A. 2013. A multiproxy study between the Río de la Plata and the adjacent South-western Atlantic inner shelf to assess the sediment footprint of river vs. marine influence. *Continental shelf research*, 55:141-154.

Burton G.A. Jr. 2002. Sediment quality criteria in use around the world. *Limnology*, 3:65-75.

Cabana G. & Rasmussen J. 1996. Comparison of aquatic food chains using nitrogen isotopes. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 93(20):10844-10847.

Calliari D., Gómez M., Gómez N. 2005. Biomass and composition of the phytoplankton in the Río de la Plata: large-scale distribution and relationship with environmental variables during a spring cruise. *Continental Shelf Research*, 25(2): 197-210.

Camilloni I. 2005. Variabilidad y tendencias hidrológicas en la Cuenca del Plata. En: Barros V., Menendez A., Nagy G (Eds) El cambio climático en el Río de la Plata. *CIMA. Buenos Aires*. Cap.III: 21:31

Carpenter S., Caraco N., Correll D., Howarth R., Sharpley A., Smith V. 1998. Nonpoint pollution of surface waters with phosphorus and nitrogen. *Ecological Applications* 8(3) 559–568.

Carvalho L., Jones C., Silva A., Liebmann B., Silva Dias, P. 2011. The South American monsoon system and the 1970s climate transition international *Journal of Climatology*, 31(8):1248-1256.

Cavallotto J. & Violante R. 2005. Geología y Geomorfología del Río de la Plata. En: de Barrio, R., Etcheverry, R. O., Caballé, M. F. y Llambías, E. (Eds.) Geología y recursos minerales de la Provincia de Buenos Aires. Relatorio XVI Congreso Geológico Argentino, La Plata, Cap. XIV: 237-253.

Cavallotto J. 2002. Evolución holocena de la llanura costera del margen sur del Río de la Plata. *Revista de la Asociación Geológica Argentina*, 57(4): 376-388.

Chapman P. & Wang F. (2001). Assessing sediment contamination in estuaries. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 20(1) 3-22.

Chiessi C., Mulitza S., Pätzold J., Wefer G., Marengo J. 2009. Possible impact of the Atlantic Multidecadal Oscillation on the South American summer monsoon. *Geophysical Research Letters*, 36(21). *Water resources research*. 28(1): 88-107

Christophersen N. & Hooper R. 1992. Multivariate Analysis of Stream Water Chemical Data: The Use of Principal Components Analysis or the End-Member Mixing Problem. *Water resources research* 28(1): 99-107

Cloern J. 2001. Our evolving conceptual model of the coastal eutrophication problem. *Marine ecology progress series*, 210: 223-253.

Córdoba F. 2011. El registro climático del Holoceno tardío en latitudes medias del SE de Sudamérica: limnogeología de las Lagunas Encadenadas del Oeste de Buenos Aires, Argentina. Tesis de Doctorado, Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales, Universidad Nacional de Córdoba.

Cornwell J., Conley D., Owens M. 1996. A sediment chronology of the eutrophication of Chesapeake Bay. *Estuaries*, 19(2): 488-499.

Crutzen P. & Steffen W. 2003. How long have we been in the Anthropocene era? *Climatic Change*, 61(3): 251-257.

Crutzen Paul J. 2002. The "anthropocene". *Journal de Physique IV (Proceedings)*, 12(10):1-5

de Carvalho M. 2008. Uso dos isótopos estáveis de carbono, nitrogênio e enxofre em estudos de ecologia costeira. *Oecologia Brasiliensis*, 12(4): 8

De Falco, G., Magni P., Teräsvuori L., Matteucci G. 2004. Sediment grain size and organic carbon distribution in the Cabras lagoon (Sardinia, western Mediterranean). *Chemistry and Ecology*, 20(1): 367-377.

de Jonge V. N., Elliott M. & Orive E. 2002. Causes, historical development, effects and future challenges of a common environmental problem: eutrophication. *Hydrobiologia* 475(476): 1–19.

de Mahiques M., Figueira R., Salaroli A., Alves D., Gonçalves C. 2013. 150 years of anthropogenic metal input in a Biosphere Reserve: the case study of the Cananéia–Iguape coastal system, Southeastern Brazil. *Environmental earth sciences*, 68(4):1073-1087.

de Souza V., Rodrigues K., Pedroza E., de Melo R., de Lima V., Hazin C., de Almeida M. & do Nascimento R. 2012. Sedimentation Rate and 210Pb Sediment Dating at Apipucos Reservoir, Recife, Brazil. *Sustainability*, 4: 2419-2429.

Deegan L. & Garritt R. 1997. Evidence for spatial variability in estuarine food webs. *Marine Ecology Progress Series*, 147:31-47.

Depetris P. & Griffin J. 1968. Suspended load in the Río de la Plata drainage basin. *Sedimentology*, 11(1-2): 53-60.

Depetris P., Kempe S., Latif M., Mook W. 1996. ENSO controlled flooding in the Paraná River (1904–1991). *Naturwissenschaften* 83: 127–129.

Derisio C., Braverman M., Gaitán E., Hozbor C., Ramírez F., Carreto J., Botto F., Gagliardini D., Acha M., Mianzan, H. 2014. The turbidity front as a habitat for *Acartia tonsa* (Copepoda) in the Río de la Plata, Argentina-Uruguay. *Journal of Sea Research*, 85: 197-204.

Di Leonardo R., Cundy A., Bellanca A., Mazzola A., Vizzini S. 2012. Biogeochemical evaluation of historical sediment contamination in the Gulf of Palermo (NW Sicily): Analysis of pseudo-trace elements and stable isotope signals. *Journal of Marine Systems*, 94:185-196.

Dionne J.C. 1963. Towards a more adequate definition of the St. Lawrence estuary. *Zeitschrift Für Geomorphologie*, 7: 36-44.

Fenchel T. & Riedl R. 1970. The sulfide system: a new biotic community underneath the oxidized layer of marine sand bottoms. *Marine Biology*, 7(3): 255-268.

Ferreira P., Figueira R., Sieglea E., Netob N., Martinsc C., Schettini C., Maciele P., García-Rodríguez F., de Mahiquesa M. 2016. Using a cesium-137 (<sup>137</sup>Cs) sedimentary fallout record in the South Atlantic Ocean as a supporting tool for defining the Anthropocene. *Anthropocene*, 14: 34-35

Ferreira P. 2014. Aplicação do modelo de migração vertical de <sup>137</sup>Cs para o cálculo de taxas de sedimentação recentes em ambientes costeiros. Tesis de Doctorado, Universidad de São Paulo.

Ferreira P., Ribeiro A., Nascimento M., Martins C., Mahiques M., Montone R., Figueira R. 2013.  $^{137}\text{Cs}$  in marine sediments of Admiralty Bay, King George Island, Antarctica. *Science of the Total Environment*, 443: 505-510.

Figueira R. 2000. Inventário de radionuclídeos artificiais em água do mar e sedimentos da costa sul do Brasil. Tesis de Doctorado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN/CNEN-SP).

Folk R. & Ward W. (1957). Brazos River bar: a study in the significance of grain size parameters. *Journal of Sedimentary Research*, 27(1).

Folk R., Andrews P., Lewis D. 1970. Detrital sedimentary rock classification and nomenclature for use in New Zealand. *New Zealand journal of geology and geophysics*, 13(4): 937-968.

Fossati M. & Piedra-Cueva I. 2008. Numerical modelling of residual flow and salinity in the Rio de la Plata. *Applied Mathematical Modelling*, 32(6):1066-1086.

Fossati M., Santoro P., Mosquera R., Martínez C., Ghiardo F., Ezzatti P., Pedocchi F., Piedra-Cueval I. 2014. Dinámica de flujo, del campo salino y de los sedimentos finos en el Río de la Plata. *Revista Iberoamericana del Agua*, 1(1): 48-63.

Framiñan M. & Brown O. 1996. Study of the Río de la Plata turbidity front, part 1: spatial and temporal distribution. *Continental Shelf Research*, 16 (10): 1259-1282.

Framiñan M., Etala M., Acha E., Guerrero R., Lasta C., Brown O. 1999. Physical characteristics and processes of the Río de la Plata estuary. En: Perillo G., Piccolo M., Pino M. (Eds.), *Estuaries of South America. Their Geomorphology and Dynamics*. Springer-Verlag, Berlin, Cap VII: 161-194.

Framiñan M., Valle-Levinson A., Sepúlveda H., Brown O. 2008. Tidal variations of flow convergence, shear, and stratification at the Rio de la Plata estuary turbidity front. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 113(C08035)

FREPLATA. 2004. Análisis Diagnóstico Transfronterizo del Río de la Plata y su Frente Marítimo. Documento Técnico. Proyecto Protección Ambiental del Río de la Plata y su Frente Marítimo. Proyecto PNUD/GEF/RLA/99/G31

Fry B. 2007. Stable isotope ecology. *Springer Science & Business Media*.

Fry B., Gace A., McClelland J. 2003. Chemical indicators of anthropogenic nitrogen-loading in four Pacific estuaries. *Pacific Science*, 57(1):77-101.

Gao J., Wang Y., Pan S., Zhang R., Li J., & Bai F. 2008. Spatial distributions of organic carbon and nitrogen and their isotopic compositions in sediments of the Changjiang Estuary and its adjacent sea area. *Journal of Geographical Sciences*, 18(1): 46-58.

Garcia A., Hoeninghaus D., Vieira J., Winemiller K. 2007. Isotopic variation of fishes in freshwater and estuarine zones of a large subtropical coastal lagoon. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 73(3): 399-408.

García N. & Vargas W. 1998. The temporal climatic variability in the 'Río de la Plata basin displayed by the river discharges. *Climatic Change*, 38(3): 359-379.

García-Rodríguez F., Brugnoli E., Muniz P., Venturini N., Burone L., Hutton M., Rodríguez A., Pita A., KandrataVICIUS N., L. Pérez L., Verocai, J. 2014. Warm-phase ENSO events modulate the continental freshwater input and the trophic state of sediments in a large South American estuary. *Marine and Freshwater Research*, 65(1): 1-11.

García-Rodríguez F., del Puerto L., Bracco R., Panario D., Castiñeira C., Mourelle D., Inda H., Gordon N., Adams J. 2011. Paleolimnología de las lagunas costeras del sudeste del Uruguay, y comparación paleogeográfica entre América y Africa del Sur. En: Felipe García- Rodríguez (Ed.). EL Holoceno en la zona costera del Uruguay. CSIC-UdelaR, Facultad de Ciencias, Montevideo.

García-Rodríguez F., Hutton M., Brugnoli E., Venturini N., del Puerto L., Inda H., Bracco R., Burone L., Muniz P. 2010. Assessing the effect of natural variability

and human impacts on the environmental quality of a coastal metropolitan area (Montevideo Bay, Uruguay). *Pan-American Journal of Aquatic Sciences*, 5(1):90-99.

Garreaud R., Vuille M., Compagnucci R., Marengo J. 2009. Present-day south american climate. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 281(3): 180-195.

Guerrero R., Acha E., Framiñan M., Lasta C. 1997. Physical oceanography of the Río de la Plata Estuary, Argentina. *Continental Shelf Research*, 17(7): 727-742.

Hammer Ø., Harper D. & Ryan, P. 2009. PAST- PALaeontological STatistics, ver. 1.89. *University of Oslo*, 1-31.

Hassan K., Swinehart J. & Spalding R. 1997. Evidence for Holocene environmental change from COT/NTratios, and  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{15}\text{N}$  values in Swan Lake sediments, western Sand Hills, Nebraska. *Journal of Paleolimnology*, 18(2):121-130.

Hoffman J., Bronk D., Olney J. 2008. Organic matter sources supporting lower food web production in the tidal freshwater portion of the York River estuary, Virginia. *Estuaries and Coasts*, 31(5): 898-911.

Hotelling, H. 1933. Analysis of a complex of statistical variables into principal components. *Journal of Educational Psychology* 24: 417-441.

INA – FREPLATA. 2012. Antecedentes sobre calidad del agua del Río de la Plata. Componente B: Modelación de Calidad del Agua, Análisis de Antecedentes. Proyecto PNUD ARG/09/G46 – FREPLATA II. Instituto Nacional del Agua – Laboratorio de Hidráulica (Argentina). Informe producido por: M. Re y Á.N. Menéndez.

Isacch J., Costa C., Rodríguez-Gallego L., Conde D., Escapa M., Gagliardini D., Iribarne, O. 2006. Distribution of saltmarsh plant communities associated with environmental factors along a latitudinal gradient on the south-west Atlantic coast. *Journal of Biogeography*, 33(5): 888-900.

Jia G. & Peng P. 2003. Temporal and spatial variations in signatures of sedimented organic matter in Lingding Bay (Pearl estuary), southern China. *Marine Chemistry*, 82(1): 47-54

Jolliffe I.T 2002. Principal Component Analysis, Second Edition. *Springer serie in statistics*.

Jørgensen B.1996. Material flux in the sediment. En: Jørgensen B. & Richardson K (Eds) Eutrophication in coastal marine ecosystems. *American Geophysical Union, Washington, DC*, Cap VI: 115–135

Codignotto J. & Kokot, R. 2005. Geología y geomorfología. En: Barros V., Menendez A., Nagy G (Eds) El cambio climático en el Río de la Plata. *CIMA. Buenos Aires*. Cap.III: 21:31

Klamer J., Hegeman W., Smedes, F. 1990. Comparison of grain size correction procedures for organic micropollutants and heavy metals in marine sediments. *Hydrobiologia*, 208(3): 213-220.

Kuramoto T. & Minagawa M. 2001. Stable carbon and nitrogen isotopic characterization of organic matter in a mangrove ecosystem on the southwestern coast of Thailand. *Journal of oceanography*, 57(4): 421-431.

Kurucz A., Massello A., MéndezS., Cranston R. & Wells P. 1998. Calidad ambiental del Río de la Plata. En P.G. Wells yG.R. Daborn (Eds.), Río de la Plata: Una revisión ambiental. *University of Dalhousie*.

Lalli C M & Parson T (eds). 1997. Biological Oceanography: An introduction. 700 Oxford, Butterworth-Helvemann.

Lamb A., Wilson G., Leng., M. J. 2006. A review of coastal palaeoclimate and relative sea-level reconstructions using  $\delta^{13}\text{C}$  and COT/NTratios in organic material. *Earth-Science Reviews*, 75(1):29-57.

Lara R., Alder V., Franzosi C., Kattner G. 2010. Characteristics of suspended particulate organic matter in the southwestern Atlantic: influence of temperature,



nutrient and phytoplankton features on the stable isotope signature. *Journal of Marine Systems*, 79(1): 199-209.

Le Roux, G. & Marshall, M. 2011. Constructing recent peat accumulation chronologies using atmospheric fall-out radionuclides. *Mires and Peat*, 7: 1-14.

Leslie C. & Hancock J. 2008. Estimating the date corresponding to the horizon of the first detection of  $^{137}\text{Cs}$  and  $^{239+240}\text{Pu}$  in sediment cores. *Journal of environmental radioactivity*, 99(3): 483-490.

Livingston H., Povinec P. 2000. Anthropogenic marine radioactivity. *Ocean & Coastal Management*, 43(8): 689-712.

López C. & Nagy G. 2005. Cambio global, evolución del estado trófico y floraciones de cianobacterias en el Río de la Plata. En: Barros V., Menéndez A., Nagy G (Eds.), El cambio climático en el Río de la Plata. CIMA, Buenos Aires. Cap XVI:157-166.

López-Laborde J. & Nagy G., 1999. Hydrography and sediment transport characteristics of the Río de la Plata. En: Perillo G., Pino M., Piccolo M. (Eds.), Estuaries of South America: Their Geomorphology and Dynamics. *Springer-Verlag, Berlin*. Cap. VII: 137–159.

Lubis A. 2006. Constant rate of supply (CRS) model for determining the sediment accumulation rates in the coastal area using  $^{210}\text{Pb}$ . *Journal of Coastal Development*, 10(1): 9-18.

Madanes N., Quintana R., Kandus P., Bó, R. 2015. Species richness and functional groups of angiosperms from the Paraná River Delta region (Argentina). *Check List*, 11(6): 1803.

Mantua N., Hare S., Zhang Y., Wallace J., Francis R. 1997. A Pacific interdecadal climate oscillation with impacts on salmon production. *Bulletin of the American Meteorological Society*, 78(6):1069-1079.

Marchese M., Saigo M., Zilli F., Capello S., Devercelli M., Montalto L., Paporello G., Wantzen, K. 2014. Food webs of the Paraná River floodplain: Assessing basal sources using stable carbon and nitrogen isotopes. *Limnological Ecology and Management of Inland Waters*, 46: 22-30.

Mariotti A., Germon J., Hubert P., Kaiser P., Letolle R., Tardieux A., Tardieux P. 1981. Experimental determination of nitrogen kinetic isotope fractionation: some principles; illustration for the denitrification and nitrification processes. *Plant and soil*, 62(3): 413-430.

Marshall J., Brooks J., Lajtha K. 2007. Sources of variation in the stable isotopic composition of plants. *Stable isotopes in ecology and environmental science*, 2:22-60.

Martins V., Figueira R., França E., Ferreira P., Martins P., Santos J., Alveirinho J., Laut L., Monge A., da Silva J., Rocha F. 2012. Sedimentary processes on the NW Iberian Continental Shelf since the Little Ice Age. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 102: 48-59.

Mauas P., Flamenco E. Buccino A. 2008. Solar forcing of the stream flow of a continental scale South American river. *Physical review letters*, 101(16): 168501.

McPhaden M., Zebiak S., Glantz M. 2006. ENSO as an integrating concept in earth science. *Science*, 314(5806): 1740-1745.

Méndez S. & Ferrari G. 2002. Floraciones algales nocivas en Uruguay: antecedentes, proyectos en curso y revisión de resultados. *Floraciones algales nocivas en el Cono Sur Americano*, 271-288.

Menéndez A., Jaime P & Natale O. 2002. Nutrients Balance in the Río de la Plata River using Mathematical Modelling. *5th International Conference HydroInformatics*, 2002

Meybeck M. & Vörösmarty C. 2005. Fluvial filtering of land-to-ocean fluxes: from natural Holocene variations to Anthropocene. *Comptes Rendus Geoscience*, 337(1): 107-123.

Meyers P. 2003. Applications of organic geochemistry to paleolimnological reconstructions: a summary of examples from the Laurentian Great Lakes. *Organic geochemistry*, 34(2): 261-289.

Meyers P. & Teranes J. 2001. Sediment organic matter. En: Last W & Smol J (Eds). Tracking environmental change using lake sediments. Springer Dordrecht, The Netherlands 2(239-269).

Meyers P. & Lallier-Vergès E. 1999. Lacustrine sedimentary organic matter records of Late Quaternary paleoclimates. *Journal of Paleolimnology* 21: 345–372.

Meyers P. 1994. Preservation of elemental and isotopic source identification of sedimentary organic matter. *Chemical Geology*, 114(3-4): 289-302.

Meyers P. 1997. Organic geochemical proxies of paleoceanographic, paleolimnologic, and paleoclimatic processes. *Organic geochemistry*, 27(5):213-250.

Mianzan H., Lasta C., Acha E., Guerrero R., Macchi G., Bremec C. 2001. The Río de la Plata estuary, Argentina-Uruguay. En: Seeliger U. & Kjerfve B (Eds). Coastal marine ecosystems of Latin America. Springer Berlin Heidelberg 144(185-204).

Michener R. & Lajtha K. 2008. Stable isotopes in ecology and environmental science. John Wiley & Sons.

Morisita M. 1959. Measuring of interspecific association and similarity between communities. *Memoirs of the Faculty of Science Kyushu University Series E* 3:65-80.

Müller A. & Mathesius U. 1999. The palaeoenvironments of coastal lagoons in the southern Baltic Sea, I. The application of sedimentary C org/N ratios as source indicators of organic matter. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 145(1):1-16.

Muniz P., da Silva D., Bícigo M., Bromberg S., Pires-Vanin, A. 2015. Sewage contamination in a tropical coastal area (São Sebastião Channel, SP, Brazil). *Marine pollution bulletin*, 99(1): 292-300.

Muniz P., Venturini N., Hutton M., Kandratavicius N., Pita A., Brugnoli E., Burone L., García-Rodríguez. 2011. Ecosystem health of Montevideo coastal zone: A multi approach using some different benthic indicators to improve a ten-year-ago assessment. *Journal of Sea Research*, 65 (38-50)

Nagy G. J., Gómez-Erache M., López C.& Perdomo, A. 2002. Distribution patterns of nutrients and symptoms of eutrophication in the Rio de la Plata River Estuary System. *Hydrobiologia*,1(475-476), 125-139.

Nagy G., Severov D., Pshennikov V., De los Santos M., Lagomarsino J., Sans K., Morozov E. 2008. Rio de la Plata estuarine system: Relationship between river flow and frontal variability. *Advances in Space Research*, 41(11): 1876-1881.

Nagy G. 2005. Vulnerabilidad de las aguas del río de la plata: cambio de estado trófico y factores físicos. En: Barros V., Menéndez A., Nagy G (Eds.), El cambio climático en el Río de la Plata. CIMA, Buenos Aires. Cap XV:145-155.

Neves P., Ferreira P., Bícigo M., Figueira R. 2014. Radioanalytical assessment of sedimentation rates in Guajara Bay (Amazon Estuary, N Brazil): a study with unsupported <sup>210</sup>Pb and <sup>137</sup>Cs modeling. *Journal of radioanalytical and nuclear Chemistry*, 299(1): 407-414.

Nittrouer C., DeMaster D., Mckee B., Cutshall N., Larsen I. 1984. The effect of sediment mixing on Pb-210 accumulation rates for the Washington continental shelf. *Marine Geology*, 54(3): 201-221.

Nixon S. 1995. Coastal marine eutrophication: a definition, social causes, and future concerns. *Ophelia*, 41(1): 199-219.

Oldfield F., Appleby P.G., Battarbee R.W. 1978. Alternative 210Pb dating: results from the New Guinea Highlands and Lough Erne. *Nature*, 271: 339–342

O'Leary M. 1988. Carbon isotopes in photosynthesis. *Bioscience*, 38(5): 328-336.

O'Leary M., Madhavan S., Paneth P. 1992. Physical and chemical basis of carbon isotope fractionation in plants. *Plant, Cell & Environment*, 15(9):1099-1104.

Ottman F. & Urien C. 1996. Sur quelques problèmes sédimentologiques dans le Rio de la Plata. *Revue de géographie physique et de géologie dynamique* , 8(3): 209–214.

Ouyang Y., Zhang J. E., Ou, L. 2006. Temporal and spatial distributions of sediment total organic carbon in an estuary river. *Journal of environmental quality*, 35(1): 93-100.

Paerl H. 2006. Assessing and managing nutrient-enhanced eutrophication in estuarine and coastal waters: Interactive effects of human and climatic perturbations. *Ecological Engineering*, 26(1):40-54.

Parker G., Cavallotto J., Violante R Marcolini S. 1987. Modelo esquemático de dispersión de sedimentos en el Río de la Plata. *Ciencia y Tecnología del Agua*, 1(4): 68-80.

Pasquini A. & Depetris P. 2007. Discharge trends and flow dynamics of South American rivers draining the southern Atlantic seaboard: An overview. *Journal of hydrology*, 333(2): 385-399.

Pérez L. 2014. Estudio paleoceanográfico de la plataforma continental interna uruguaya. Tesis de Maestría, PEDECIBA, Universidad de la República, Montevideo.

Pérez L., García-Rodríguez G., Hanebuth T. 2016. Variability in terrigenous sediment supply offshore of the Río de la Plata (Uruguay) recording the continental climatic history over the past 1200 years. *Climate of the past*. 12: 623–634

Pérez L., García-Rodríguez G., Hanebuth T. 2017. Paleosalinity Changes in the Río de la Plata Estuary and on the Adjacent Uruguayan Continental Shelf over the Past 1200 Years: An Approach Using Diatoms as a Proxy. En: Weckström K., Krystyna M., Saunders P., Gell P., Gregory Skilbeck C (Eds.). *Applications of Paleoenvironmental Techniques in Estuarine Studies. Developments in Paleoenvironmental Research, Developments in Paleoenvironmental Research 20*, Springer Science Business Media. Cap XXI: 529 – 548

Pearson, K. 1901. On lines and planes of closest fit to systems of points in space. *Philosophical Magazine* 2: 559-572.

Perillo G. 1995. Definitions and geomorphologic classifications of estuaries. *Developments in Sedimentology*, 53: 17-47.

Peters K., Sweeney R., Kaplan I. 1978. Correlation of carbon and nitrogen stable isotope ratios in sedimentary organic matter. *Limnology & Oceanography*, 23(4): 598-604

Peterson B & Fry B. 1987. Stable isotopes in ecosystem studies. *Annual review of ecology and systematics*, 18(1): 293-320.

Piedra-Cueva I. & Fossati M. 2007. Residual currents and corridor of flow in the Río de la Plata. *Applied Mathematical Modelling*, 31(3): 564-577.

Piola A., Matano R., Palma E., Möller O., Campos E. 2005. The influence of the Plata River discharge on the western South Atlantic shelf. *Geophysical Research Letters*, 32(1): L01603.

Piola A., Romero S., Zajaczkovski U. 2008. Space– time variability of the Plata plume inferred from ocean color. *Continental Shelf Research*, 28:1556-1567.

Piovano E., Ariztegui D., Bernasconi S., McKenzie J. 2004. Stable isotopic record of hydrological changes in subtropical Laguna Mar Chiquita (Argentina) over the last 230 years. *The holocene*, 14(4):525-535.

Pittau M., Sarubbi A., Menéndez A. 2001. Análisis del avance del frente del delta del Río Paraná. INA, Laboratorio de Hidráulica. Buenos Aires.

Prahl F., Ertel J., Goni M., Sparrow M., Eversmeyer B. 1994. Terrestrial organic carbon contributions to sediments on the Washington margin. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58(14): 3035-3048.

Pusceddu A., Dell'Anno A., Fabiano M., Danovaro R. 2009. Quantity and bioavailability of sediment organic matter as signatures of benthic trophic status. *Marine Ecology Progress Series*, 375:41-52.

Remeikaitė-Nikienė N., Lujanienė G., Malejevas V., Barisevičiūtė R., Žilinskas M., Garnaga-Budrė G., Stankevičius A. 2016. Distribution and sources of organic matter in sediments of the south-eastern Baltic Sea. *Journal of Marine Systems*, 157: 75-81.

Ridgway & G. Shimmield. 2002. Estuaries as Repositories of Historical Contamination and their Impact on Shelf Seas. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 55: 903-928.

Robbins J.A. & Edgington D.N., 1975: Determination of recent sedimentation rates in Lake Michigan using Pb-210 and Cs-137. *Geochemica et Cosmochimica Acta*, 39: 285-304.

Robbins J.A. 1978. Geochemical and geophysical applications of radioactive lead. In: J.O. Nriagu (Ed.), *Biogeochemistry of Lead in the Environment*. Elsevier Scientific, Amsterdam, 285-393.

Ruiz-Fernández A., Hillaire-Marcel C., Ghaleb B., Soto-Jiménez M., Páez-Osuna F. 2002. Recent sedimentary history of anthropogenic impacts on the Culiacan River Estuary, northwestern Mexico: geochemical evidence from organic matter and nutrients. *Environmental Pollution*, 118(3): 365-377.

Ryba S. & Burgess R. 2002. Effects of sample preparation on the measurement of organic carbon, hydrogen, nitrogen, sulfur, and oxygen concentrations in marine sediments. *Chemosphere*, 48: 139–147

Saito R., Figueira R., Tessler M., Cunha, I. 2001. <sup>210</sup>Pb and <sup>137</sup>Cs geochronologies in the Cananeia-Iguape Estuary (São Paulo, Brazil). *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 249(1):257-261.

Saito Y., Nishimura A., Matsumoto E. 1989. Transgressive sand sheet covering the shelf and upper slope off Sendai, Northeast Japan. *Marine Geology*, 89(3): 245-258.

Salvia M. 2010. Aporte de la teledetección al estudio del funcionamiento del macrosistema Delta del Paraná: análisis de series de tiempo y eventos extremos Tesis de Doctorado, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires.

Salvia M., Morais M., Ceballos D., Madanes N., García Cortes M., Capello V., Manchiola J., Vicari R., Minotti P., Oddi J., di Francescantonio D., Karszenbaum H., Kandus P. 2011. La seca y el fuego. En: Kandus P., Minotti P., Borro M. *Contribuciones al conocimiento de los humedales del Delta del Río Paraná*



herramientas para la evaluación de la sustentabilidad ambiental. *San Martín: Universidad Nacional de Gral. Sam Martín*

Sampaio L., Freitas R., Máguas C., Rodrigues A., Quintino V. 2010. Coastal sediments under the influence of multiple organic enrichment sources: an evaluation using carbon and nitrogen stable isotopes. *Marine pollution bulletin*, 60(2): 272-282.

Sánchez-Cabeza, J. A., Díaz-Asencio, M., & Ruiz-Fernández, A. C. (2012). Radiocronología de sedimentos costeros utilizando  $^{210}\text{Pb}$ : modelos, validación y aplicaciones. Organismo Internacional de Energía Atómica, Centro Internacional de Viena.

Savage C. 2005. Tracing the influence of sewage nitrogen in a coastal ecosystem using stable nitrogen isotopes. *AMBIO: A Journal of the Human Environment*, 34(2): 145-150.

Serna A., Pätsch J., Dähnke K., Wiesner M., Hass H., Zeiler M., Hebbeln D., Emeis K. 2010. History of anthropogenic nitrogen input to the German Bight/SE North Sea as reflected by nitrogen isotopes in surface sediments, sediment cores and hindcast models. *Continental Shelf Research*, 30(15): 1626-1638.

Simionato C., Meccia V., Dragani W. 2009. On the path of plumes of the Río De La Plata Estuary main tributaries and their mixing scales. *Geoacta*, 34(2): 87-116.

Simionato C., Moreira D., Re M., Fossati M. 2011. Estudio de la dinámica hidro-sedimentológica del Río de la Plata: observación y modelación numérica de los sedimentos finos. Proyecto FREPLATA, CTMFM-CARP.

Smol J. P. 2007. Marine sediments tell it like it was. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 104(45): 17563-17564.

Smol J P. 2008. Pollution of lakes and rivers, a paleoenvironmental perspective. 2da edición. Editorial Blackwell

Sokal, R.R. & Rohlf, F.J. (2012). *Biometry: the principles and practice of statistics in biological research*. 4th edition. W.H. *Freeman and Company, New York*.

Struck U., Emeisa K., Voss M., Christiansen C., Kunzendorf H. 2000. Records of southern and central Baltic Sea eutrophication in  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{15}\text{N}$  of sedimentary organic matter. *Marine Geology*, 164 (3):157-171.

Sweeney R. & Kaplan I. 1980. Natural abundances of  $^{15}\text{N}$  as a source indicator for near-shore marine sedimentary and dissolved nitrogen. *Marine Chemistry*, 9(2): 81-94.

Tessler M. 2001. Taxas de sedimentação holocênica na plataforma continental sul do estado de São Paulo Tesis de Doctorado, Universidad de São Paulo.

Thornton S. & McManus J. 1994. Application of organic carbon and nitrogen stable isotope and COT/NT ratios as source indicators of organic matter provenance in estuarine systems: evidence from the Tay Estuary, Scotland. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 38(3): 219-233.

Tucker J., Sheats N., Giblin A., Hopkinson C., Montoya J. 1999. Using stable isotopes to trace sewage-derived material through Boston Harbor and Massachusetts Bay. *Marine Environmental Research*, 48(4): 353-375.

Urien M. 1967. Los sedimentos modernos del Río de la Plata. *Boletín SHIN*, 4(2), 113–213.

Usui T., Nagao S., Yamamoto M., Suzuki K., Kudo I., Montani S., Noda A., Minagawa, M. 2006. Distribution and sources of organic matter in surficial sediments on the shelf and slope off Tokachi, western North Pacific, inferred from C and N stable isotopes and C/N ratios. *Marine Chemistry*, 98(2): 241-259.

Venturini N., Pita A., Brugnoli E., García-Rodríguez F., Burone L., Kandravicius N., Hutton M., Muniz P. 2012. Benthic trophic status of sediments in a metropolitan area (Rio de la Plata estuary): Linkages with natural and human pressures. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 112: 139-152.

Vitousek P., Mooney H., Lubchenco J., Melillo J. 1997. Human Domination of Earth's Ecosystems. *Science, New Series*, 277(5325): 494-499.

Voss M., Larsen B., Leivuori M., Vallius H. 2000. Stable isotope signals of eutrophication in Baltic Sea sediments. *Journal of Marine Systems*, 25(3): 287-298.

Voß M. & Struck U. 1997. Stable nitrogen and carbon isotopes as indicator of eutrophication of the Oder river (Baltic Sea). *Marine Chemistry*, 59(1): 35-49.

Waldron S., Tatner P., Jack I., Arnott C. 2001. The impact of sewage discharge in a marine embayment: a stable isotope reconnaissance. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 52(1): 111-115.

Wang Y., Liu D., Richard P., Li X. 2013. A geochemical record of environmental changes in sediments from Sishili Bay, northern Yellow Sea, China: Anthropogenic influence on organic matter sources and composition over the last 100 years. *Marine pollution bulletin*, 77(1): 227-236.

Wells P. & Daborn G. 1997. The Río de la Plata. Una revisión ambiental. Un informe de antecedentes del Proyecto EcoPlata. *Dalhousie University, Halifax*.

Wilson G., Lamb A., Leng M., Gonzalez S., Huddart D. 2005.  $\delta^{13}\text{C}$  and COT/NTas potential coastal palaeoenvironmental indicators in the Mersey Estuary UK. *Quaternary Science Reviews*, 24(18):2015-2029.

Yu Y., Song J., Li X. & Duan L. 2012. Geochemical records of decadal variations in terrestrial input and recent anthropogenic eutrophication in the Changjiang Estuary and its adjacent waters. *Applied Geochemistry*, 27(8):1556-1566.

Zhang J., Wu Y., Jennerjahn T., Ittekkot V., He Q. 2007. Distribution of organic matter in the Changjiang (Yangtze River) Estuary and their stable carbon and nitrogen isotopic ratios: Implications for source discrimination and sedimentary dynamics. *Marine Chemistry*, 106(1): 111-126.

Zhou J. & Lau K. 1998. Does a monsoon climate exist over South America?. *Journal of Climate*, 11(5):1020-1040.

Zhuo-Yi Z., Wu Y., Zhang J., Du J., Zhang G. 2014. Reconstruction of anthropogenic eutrophication in the region off the Changjiang Estuary and central Yellow Sea: From decades to centuries. *Continental Shelf Research*, 72: 152-162.

Zimmerman A. & Canuel E. 2000. A geochemical record of eutrophication and anoxia in Chesapeake Bay sediments: anthropogenic influence on organic matter composition. *Marine Chemistry*, 69(1): 117-137

## **7. Anexo: Material publicado**