



PEDECIBA - Área Geociencias

Tesis para optar al Título de Magister en Geociencias

BIOGEOQUÍMICA DE LA MATERIA ORGÁNICA Y GRUPOS
METABÓLICOS MICROBIANOS EN SEDIMENTOS
SUPERFICIALES DEL MARGEN CONTINENTAL URUGUAYO
(36° 32'-34° 38 S, 53° 30'-51° 39' W)

Lic. Ana Laura Pita Magnou

Director de Tesis: Dra. Natalia Venturini

Co-director: Dr. Martin Bessonart

Facultad de Ciencias
Universidad de la República
Montevideo, Uruguay
2017

Página de aprobación

Director: Dra. Natalia Venturini

Co-director: Dr. Martin Bessonart

Tribunal:

Dra. Beatriz Brena

Dra. Cecilia Alonso

Dra. Márcia Bícego

Fecha:23/02/2017

Calificación: _____

Autor: Lic. Ana Laura Pita

Agradecimientos

Quiero agradecer a las siguientes instituciones por la financiación y soporte para realizar la Tesis: Programa de Desarrollo de las Ciencias Básicas (PEDECIBA), en particular al programa de Maestría del Área Geociencias; Laboratorio de Biogeoquímica Marina, Sección Oceanografía y Ecología Marina, Laboratorio de Recursos Naturales del Instituto de Ecología y Ciencias Ambientales (IECA), Facultad de Ciencias (UdelaR); al Laboratorio de Química Orgánica Marina del Instituto Oceanográfico de la Universidad de São Paulo – Brasil, a la Agencia Nacional de Investigación e Innovación (ANII) - beca de Maestría y a la DINARA por compartir las muestras utilizadas en el presente trabajo.

Agradecer a Cecilia Alonso, Márcia Bicego y Beatriz Brena por aceptar integrar el Tribunal de Tesis y por los aportes realizados en el proceso de corrección.

Agradezco especialmente a mi tutora Natalia por estar siempre a disposición, apoyándome, motivándome en la mejora de la Tesis y dándome confianza, Naty muchas gracias de corazón!

También a la Pitu por prestarme su hermoso cuarto durante la pasantía en la USP y cederme horas de su mamá y a Pablo por recibirme en su casa.

A mi co-orientador Martin por toda su confianza, apoyo y disposición.

Agradezco a Camila por sus importantes sugerencias e inmensa colaboración en la elaboración de la tesis.

A Larisa por toda la ayuda en el laboratorio y por alegrarme las largas jornadas de análisis, a Juan por la ayuda en la integración de las cromatografías y a los chiquilines y chiquilinas del piso 9 por la buena onda.

A toda la barra del piso 10 por todo el apoyo durante estos años, los extraño!

A Márcia por recibirme en el laboratorio, a Silvio, Lourival, Satie, y Ju por todo lo que me enseñaron y ayudaron en los análisis de n-alcanos y a todo los chiquilines del laboratorio de Química Orgánica Marina del Instituto Oceanográfico de la Universidad de São Paulo.

A mis tíos Hugo y Graciela y mi prima Camila por hacerme sentir en casa.

A Noé, Claudita y la Lady por compartir extensas jornadas de tesis y mucho más.

Agradecer especialmente a Leonardo mi Chopito por su inmensa paciencia, por acompañarme y bancar mis locuras.

A mi familia, a mamá por siempre apoyarme y acompañarme, sos inmensamente hermosa, a papá por creer siempre en mí y motivarme. A mis hermanas, a mis amigas y por último a mis sobrinas Emma y Carmela seres hermosos que me alegran la vida.

Contenido

Lista de Figuras	vii
Lista de Tablas	ix
Resumen	xi
Abstract	xiii
1 INTRODUCCIÓN	1
1.1 Márgenes Continentales	1
1.2 Antecedentes en el Margen continental uruguayo	3
1.3 Indicadores del estado trófico de los sedimentos - composición bioquímica de la materia orgánica	5
1.4 Indicadores del origen de la materia orgánica - n-alcanos	6
1.5 Indicadores de grupos metabólicos microbianos – ácidos grasos de los fosfolípidos	9
2 OBJETIVOS	12
2.1 Objetivo General	12
2.2 Objetivos específicos	12
3 ÁREA DE ESTUDIO	14
3.1 Masas de agua e hidrodinámica	15
3.2 Características sedimentológicas	19
3.3 Topografía	21
4 MATERIALES Y MÉTODOS	23
4.1 Muestreo	23
4.2 Análisis de laboratorio y parámetros utilizados para la caracterización de la materia orgánica sedimentaria y los grupos metabólicos microbianos	27
4.2.1 Análisis de biopolímeros orgánicos	27
4.2.2. Extracción, purificación y análisis de n-alcanos	29
4.2.3 Extracción, purificación y análisis de ácidos grasos de los fosfolípidos (PLFAs)	37
4.3 Análisis de datos	43
5 RESULTADOS	46
5.1 Composición bioquímica de la materia orgánica	46
5.2 N-alcanos	58

5.3	Ácidos grasos de los fosfolípidos.....	66
5.3.1	Identificación y categorías de ácidos grasos de los fosfolípidos.....	66
5.3.2	Grupos metabólicos microbianos	74
5.4	Análisis de Componentes Principales y de Agrupamiento.....	77
6	DISCUSIÓN	82
6.1	Composición, origen, fuentes y estado de degradación de la materia orgánica sedimentaria	82
6.2	Variación espacial asociada a procesos oceanográficos, sedimentológicos y topografía del área	93
7	CONCLUSIONES	102
8	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	105
9	ANEXOS - Concentración de los n-alcanos totales en $\mu\text{g g}^{-1}\text{ss}$ para sedimento superficial en las estaciones.....	117

Lista de Figuras

Figura 1. Esquema de la estructura química de un n-alcano, donde n representa el número de carbonos modificado de Lourenço (2007)...	7
Figura 2. Esquema de la estructura química de un fosfolípido, se componen de una molécula de glicerol con ácidos grasos esterificados en los carbonos 1 y 2 y un grupo fosfato unido a través de un enlace éster al carbono 3 que constituye la cabeza polar. Grupo glicerol identificado dentro del cuadro. Modificado de Bianchi & Canuel (2011).	11
Figura 3. Área prospectada durante la campaña UY0110 a bordo de B/O Miguel Oliver, ubicada de la Zona Económica Exclusiva del Uruguay (ZEE).	15
Figura 4 Esquema de la circulación regional del plataforma y talud continental del Atlántico Sudoccidental extraída de Mello et al. (2014) modificada de Matano et al. (2010), FSP: Frente Subtropical de Plataforma.	16
Figura 5. Topografía de fondo del área de estudio Se observan 5 cañones submarinos, la ubicación de montes submarinos (círculos azules) y de las depresiones (círculos verdes). Figura tomada de Mello (2013).	22
Figura 6. Topografía del área prospectada a bordo del B/O Miguel Oliver, se observan las isobatas separadas cada 100m y la posición de las estaciones analizadas. Se divide el área en 3 zonas: Norte, Media, y Sur donde se observa el número de estación dentro de cada zona.	26
Figura 7. Esquema de la metodología de análisis de los n-alcenos.	32
Figura 8. Esquema de las moléculas de Pristano y Fitano a partir de la descomposición de Fitol, modificado de Lourenço (2007).	37
Figura 9. Esquema de la metodología de análisis de los ácidos grasos de los fosfolípidos.	39
Figura 10. Nomenclatura omega utilizada para nombrar los ácidos grasos de los fosfolípidos, modificado de Bianchi & Canuel (2011).	40
Figura 11. Ejemplos de ácidos grasos a) SAFAs, b) RAMFAs iso y anteiso, MUFAs y PUFAs, modificado de Killops & Killops (2005).	41
Figura 12. Concentración de carbohidratos totales en en mg g ⁻¹ ss (CHO) de las distintas estaciones en el área de estudio presentadas por zona sobre la batimetría del área.	48
Figura 13. Concentración de lípidos totales en en mg g ⁻¹ ss (LPD) de las distintas estaciones en el área de estudio presentadas por zona sobre la batimetría del área.	49
Figura 14. Concentración de proteínas totales en mg g ⁻¹ ss (PRT) de las distintas estaciones en el área de estudio presentadas por zona con la batimetría del área.	50

Figura 15. <i>Box plot</i> de los 3 biopolímeros (CHO, LPD y PRT) agrupando las muestras por zona, se representa los máximos y mínimos, la mediana en cada zona para cada biopolímero.	52
Figura 16. Concentración de Carbono biopolimérico en mgC g ⁻¹ ss (BPC) de las distintas estaciones en el área de estudio presentadas por zona con la batimetría del área.....	54
Figura 17. Gráfico ternario de contribución de los biopolímeros al BPC.	56
Figura 18. Cromatograma donde se observa el perfil de los n-alcanos identificados.....	58
Figura 19. Concentración total de n-alcanos en µg g ⁻¹ ss (ΣC ₁₂ -C ₃₅) de las distintas estaciones en el área de estudio presentadas por zona sobre la batimetría del área.	60
Figura 20. Concentración de los n-alcanos en µg g ⁻¹ ss en sedimento superficial en las estaciones correspondientes a las estaciones a) BC3 y BC16 la zona norte, b) BC 22 y BC 31 zona media c) BC 33 zona sur. Box Corer (BC).....	62
Figura 21. Cromatograma del análisis de la estación BC11 donde se observan el perfil de los PLFAs identificados.	66
Figura 22. Porcentaje de contribución de las categorías de PLFAs en las distintas estaciones del área de estudio. Los PLFAs identificados se agruparon en 4 categorías: saturados (SAFAs), ramificados (RAMFAs), monoinsaturados (MUFAs) y poliinsaturados (PUFAs)..	67
Figura 23. Porcentaje de contribución de los grupos microbianos según los PLFAs presentes en los sedimentos de las estaciones presentado zonas.	75
Figura 24. Proyección en el plano de los resultados del ACP con rotación Varimax a) de las variables (loadings) y b) de las estaciones (scores).	80
Figura 25. Resultados del análisis Cluster utilizando los scores obtenidos en el ACP, la asignación de colores en las estaciones se corresponden con los grupos definidos por este análisis.	81

Lista de Tablas

- Tabla 1.** Estaciones de muestreo, posición y profundidad (Z) de las mismas ordenadas por zona: Norte, Media y Sur..... 24
- Tabla 2.** Rampa de temperatura del horno para la separación de n-
alcanos 33
- Tabla 3.** Grupos de microorganismos y sus PLFAs biomarcadores
específicos de estos grupos según Findlay *et al.* (1990). 42
- Tabla 4.** Matriz de correlación entre la profundidad (Z) y la concentración
de los biopolímeros: CHO, LPD y PRT, correlación significativa
cuando $p < 0,05$ indicado con * 51
- Tabla 5.** Concentración de Carbono Biopolimérico (BPC) en mgC g^{-1}
sedimento seco (ss), porcentaje de contribución de cada biopolímero
al BPC y razón proteínas carbohidratos (PRT: CHO). DS: desvío
estándar..... 55
- Tabla 6.** Valores de BPC en estaciones situadas en la cabecera o dentro
de cañones y estaciones del talud abierto cercanas a los mismos.
DS: desvío estándar. 57
- Tabla 7.** Concentración de alcanos en sedimentos superficiales y
relaciones e índices calculados a partir de las concentraciones de los
diferentes alcanos identificados en cada estación. nc: no calculado. 65
- Tabla 8.** Composición de los PLFAs (%) de los sedimentos en las
estaciones la zona norte del área de estudio. Los PLFAs identificados
se agruparon en categorías: saturados (SAFAs), ramificados
(RAMFAs) (i: iso; aiso: anteiso), monoinsaturados (MUFAs) y
poliinsaturados (PUFAs). 70
- Tabla 9.** Composición de los PLFAs (%) de los sedimentos en las
estaciones de la zona media del área de estudio. Los PLFAs
identificados se agruparon en categorías: saturados (SAFAs),
ramificados (RAMFAs, i: iso; aiso: anteiso), monoinsaturados
(MUFAs) y poliinsaturados (PUFAs). 71
- Tabla 10.** Composición de los PLFAs (%) de los sedimentos en
estaciones de la zona media del área de estudio. Los PLFAs
identificados se agruparon en categorías: saturados (SAFAs),
ramificados (RAMFAs, i: iso; aiso: anteiso), monoinsaturados
(MUFAs) y poliinsaturados (PUFAs). 72
- Tabla 11.** Composición de los PLFAs (%) de los sedimentos en
estaciones de la zona media y sur del área de estudio. Los PLFAs
identificados se agruparon en categorías: saturados (SAFAs),

ramificados (RAMFAs, i: iso; aiso: anteiso), monoinsaturados (MUFAs) y poliinsaturados (PUFAs)..... 73

Tabla 12. Valores medios y rangos de concentraciones de CHO, LPD, PRT y BPC de sedimentos de diferentes márgenes continentales y áreas costeras con profundidades comparables al área de estudio. ss: sedimento seco, DS desvió estándar. Del área de estudio se presentan las estaciones que presentaron los máximos y mínimos valores de los biopolímeros y BPC en el área de estudio..... 85

Resumen

Los márgenes continentales juegan un rol fundamental en los ciclos biogeoquímicos globales, son regiones de intensa actividad biológica y representan sitios claves de enterramiento de materia orgánica (MO) en los sedimentos del fondo marino. El origen y composición de la MO sedimentaria y la presencia de distintos grupos metabólicos microbianos, fueron evaluados en una porción del margen continental uruguayo y relacionados con los principales procesos oceanográficos y la morfología del área. Se analizaron diferentes marcadores biogeoquímicos en muestras de sedimento superficial, en un rango de profundidad entre 170 y 923 m. Las muestras fueron colectadas con “box corer” (50 x 50 x 50 cm³) a bordo del B/O Miguel Oliver durante la campaña oceanográfica realizada en el 2010, en el marco del proyecto de cooperación entre la Dirección Nacional de Recursos Acuáticos (DINARA) y el Instituto Español de Oceanografía (IEO). Se analizó la concentración de biopolímeros orgánicos (carbohidratos, lípidos y proteínas totales) a través de métodos colorimétricos. Para analizar la concentración y composición del perfil de n-alcanos se realizó la extracción de una alícuota de 10 g de sedimento con una mezcla de hexano/diclorometano (1:1; v:v) en microondas. Luego los extractos se purificaron en columnas de adsorción de sílice y alúmina 5% activadas y los compuestos de interés se analizaron mediante cromatografía a gas GC-FID. Para el análisis de los ácidos grasos de los fosfolípidos (PLFAs), se realizó una extracción de 5 g de sedimento con

cloroformo: metanol (2:1; v:v) y luego se fraccionaron en neutros y polares. La fracción polar se metiló y los PLFAs se analizaron por cromatografía a gas GC-FID. El área de estudio, según la concentración de biopolímeros, se caracteriza por ser un sistema eutrófico con gran acumulación de MO. En todas las estaciones los n-alcanos presentaron una distribución bimodal, indicando un origen mixto de la MO con una contribución autóctona bacteriana y alóctona continental, cuya principal fuente son las plantas de tipo C₄ o gramíneas. Los PLFAs mostraron la presencia de microeucariotas así como de bacterias tanto aeróbicas como anaeróbicas en todas las estaciones, sugiriendo la coexistencia o alternancia de condiciones de óxido-reducción en los sedimentos. Se encontró una mayor acumulación de MO en los cañones submarinos y canales que desembocan en los mismos. Según los diferentes marcadores biogeoquímicos, la zona sur del margen continental uruguayo presentó un importante aporte pelágico de MO lábil, asociado a la posición de las zonas frontales y a un ambiente deposicional. En contraste, las zonas media y norte presentan un mayor aporte de MO continental refractaria, asociado a los procesos de transporte de sedimentos que redistribuyen y retrabajan los sedimentos y el material orgánico a lo largo de la plataforma y hacia afuera de ella.

Palabras claves: materia orgánica sedimentaria, biopolímeros, n-alcanos, fosfolípidos, margen continental, Uruguay

Abstract

Continental margins play a fundamental role in global biogeochemical cycles, they are regions of intense biological activity and they represent key sites of organic matter (OM) burial in seabed sediments. The origin and composition of sedimentary OM and the presence of various microbial metabolic groups were assessed in a section of the Uruguayan continental margin and related to major oceanographic processes and the morphology of the area. Different biogeochemical markers were analyzed in surface sediment samples in a depth range between 170 and 923 m. Samples were collected with a box corer (50 x 50 x 50 cm³) on board the B/O Miguel Oliver during the oceanographic survey in 2010, under the cooperation project between the Dirección Nacional de Recursos Acuáticos (DINARA) and the Instituto Español de Oceanografía (IEO). The concentration of organic biopolymers (total proteins, lipids and carbohydrates) was analyzed by colorimetric methods. To analyze the concentration and composition of n-alkanes profile, an aliquot of 10 g of sediment was extracted with a mixture of hexane / dichloromethane (1:1; v:v) in a microwave oven. Later, the extracts were purified by on columns of silica and alumina adsorption 5% activated and the compounds of interest were analyzed by gas chromatography GC-FID. For analyzing phospholipid fatty acids (PLFAs), an extraction of 5 g of sediment was performed with chloroform: methanol (2:1; v:v), then they were fractionated in neutral and polar compounds. The polar fraction was methylated and

PLFAs were analyzed by gas chromatography GC-FID. The study area, according to the concentration of biopolymers, is characterized as a eutrophic system with great accumulation of OM. In all the stations the n-alkanes showed a bimodal distribution, indicating a mixed origin of the OM with a bacterial autochthonous contribution and an allochthonous continental one, which main source is from C₄ plants or grasses. PLFAs showed the occurrence of microeukaryotes organisms, aerobic and anaerobic bacteria in all the stations, suggesting the coexistence or alternation of oxide- reductive conditions in the sediments. Greater accumulation of OM was found in submarine canyons and channels that flow into those canyons. According to the different biogeochemical markers, the southern zone of the Uruguayan continental margin presented an important pelagic contribution of labile OM, associated with the position of the frontal areas and a depositional environment. In contrast, the middle and northern zones show a greater contribution of refractory continental OM, associated with sediment transport processes that redistribute and reshape the sediments and the organic material along the shelf and off the shelf.

Keywords: sedimentary organic matter, biopolymers, n-alkanes, phospholipids, continental margin, Uruguay

1 INTRODUCCIÓN

1.1 Márgenes Continentales

Los márgenes continentales son regiones de intensa actividad biológica y juegan un rol fundamental en los ciclos biogeoquímicos globales (Muller Karger *et al.*, 2005; Pusceddu *et al.*, 2010). A pesar de que su superficie es relativamente pequeña en relación al océano global, los márgenes continentales son áreas altamente productivas y que presentan complejos procesos oceanográficos (Muller Karger *et al.*, 2005). Aproximadamente el 90% del carbono orgánico global almacenado en los sedimentos marinos es acumulado en los márgenes continentales (Hedges & Keil, 1995). Los sedimentos marinos constituyen un registro de los cambios ambientales que suceden a distintas escalas de espacio y de tiempo en dichos ecosistemas (Killops & Killops, 2005).

De la materia orgánica que es producida por el fitoplancton en la zona eufótica, solo una pequeña fracción atraviesa la termoclina y llega al fondo marino. En zonas oceánicas profundas menos del 1 % de la producción primaria escapa a la remineralización en la columna de agua (Bianchi & Canuel, 2011). En contraste, en los márgenes continentales la eficiencia de enterramiento y preservación de la materia orgánica que ingresa al ambiente marino puede ser considerablemente mayor, llegando incluso al 40% (Hedges & Keil, 1995; Muller Karger *et al.*, 2005).

En el océano abierto la fuente principal de la materia orgánica particulada que se deposita en los sedimentos es la producción primaria. Sin embargo, en los márgenes continentales existe una gran diversidad de fuentes de materia orgánica (Schmidt *et al.*, 2010). Esto se debe a que los márgenes continentales también reciben aportes de materia orgánica terrígena y antropogénica, así como, de materia orgánica derivada de organismos autótrofos y heterótrofos marinos (Libes, 1992). Las principales fuentes de materia orgánica para los sedimentos marinos son: el fitoplancton, zooplancton, plantas superiores y bacterias. Si bien la biomasa bacteriana es relativamente menor, su productividad puede ser muy alta en ambientes acuáticos (Killops & Killops, 2005).

La acumulación de la materia orgánica en los sedimentos marinos está fuertemente influenciada por los procesos de transporte, la tasa de sedimentación y las condiciones ambientales postdeposicionales, las cuales en última instancia determinan la cantidad y calidad de la materia orgánica que se deposita y preserva en los sedimentos (Shmidt *et al.*, 2010).

La materia orgánica presente en los sedimentos marinos es la fuerza motriz de una serie de procesos físicos, químicos y biológicos, conocidos como diagénesis, que alteran su concentración y composición (Henrichs, 1992, Shultz & Zabel, 2006). Dichos procesos diagenéticos ocurren con mayor intensidad en la interfase agua-sedimento y en los primeros centímetros de la columna de sedimento, donde son estimulados

por eventos de resuspensión, erosión, transporte vertical y lateral, deposición (Mollenhauer & Eglinton, 2007) y por la bioturbación de la fauna bentónica (Aller *et al.*, 2001). Estos procesos determinan el balance entre la degradación y la conservación de la materia orgánica en los fondos oceánicos y tienen importantes consecuencias para el ciclo global del carbono (Wakeham & Canuel, 2006).

Los distintos márgenes continentales del planeta son sitios claves para el enterramiento del carbono orgánico pero los procesos que controlan su distribución y preservación en los sedimentos, dada su complejidad y diversidad, no han sido aun completamente elucidados (Schmidt *et al.*, 2010).

1.2 Antecedentes en el Margen continental uruguayo

El margen continental uruguayo se encuentra en el océano Atlántico sudoccidental, es considerado una de las regiones más productivas y energéticas del mundo (Schmid & Garzoli, 2009). Esto se debe principalmente a las particulares condiciones oceanográficas del área, donde se da la convergencia de la corriente de Brasil (CB) que circula hacia el sur con la Corriente de Malvinas (CM) que fluye en dirección norte, resultando en la Confluencia Brasil-Malvinas (CBM) (Schmid & Garzoli, 2009). Sobre la plataforma continental, la extensión de la CBM se conoce como el frente subtropical de plataforma (FSP) que separa aguas antárticas y aguas subtropicales (Piola *et al.*, 2000; 2008). A

su vez, se suma la influencia de aguas continentales, principalmente de la descarga del Río de la Plata, que aporta material orgánico y nutrientes (Brandini *et al.*, 2000; Piola *et al.*, 2008).

Existe una gran diversidad topográfica en el margen continental, con grandes cañones submarinos, paleocanales de escasa entidad y montes submarinos (de Mello & López, 2011). Es un margen pasivo, donde los procesos sedimentarios de plataforma están controlados por la contribución de los ríos, corrientes costeras y de plataforma (Urien *et al.*, 1980, Stow, 1985; Martins, 1988), mientras que el talud continental está influenciado por procesos sedimentarios verticales (hemipelágicos), transversales (de gravedad) y longitudinales (contorníticos) (Krastel *et al.*, 2011; Franco-Fraguas *et al.*, 2014).

Estudios previos, restringidos a una pequeña porción del margen continental uruguayo, han verificado que la respiración en condiciones óxicas y la desnitrificación ocurren en el primer centímetro de sedimento y que procesos de bioturbación mezclan rápidamente sedimentos superficiales en ambientes deposicionales (Haese *et al.*, 2000). A su vez, existen estudios en el Atlántico Sudoccidental (ASO), incluyendo la cuenca Argentina, en donde se caracterizan y comparan los procesos de remineralización de la materia orgánica (Hensen *et al.*, 2000). Estos estudios, observaron un desacople del flujo de materia orgánica entre la superficie y el fondo sugiriendo su ingreso al sistema por transporte lateral desde la plataforma a zonas más profundas del margen continental, a

través de procesos gravitacionales (turbidíticos) (Hensen *et al.*, 1998; 2000; 2003).

La mayoría de los trabajos han sido realizados a escala del ASO (Hensen *et al.*, 1998; 2000; Henkel *et al.*, 2011), siendo hasta el momento incipientes los estudios sobre el origen y las principales fuentes de materia orgánica, así como, sobre los principales procesos metabólicos microbianos en sedimentos del margen continental uruguayo.

1.3 Indicadores del estado trófico de los sedimentos - composición bioquímica de la materia orgánica

Una gran diversidad bioquímica puede encontrarse en la composición de la materia orgánica sedimentaria debido a que algunos componentes se degradan rápidamente mientras que otros se preservan de manera selectiva (Baldock *et al.*, 2004). La cantidad y calidad de la materia orgánica en sedimentos de zonas profundas depende de la materia orgánica producida en la zona eufótica y de las complejas transformaciones diagenéticas que sufren las partículas en la columna de agua, previamente a su deposición (Wassmann, 1998; Harvey, 2006). Una fracción importante de la materia orgánica sedimentaria corresponde a compuestos muy refractarios (ej. lignina, celulosa) que se caracterizan por tasas de degradación bajas, mientras que la fracción que comprende moléculas simples y/o combinadas como los biopolímeros orgánicos carbohidratos (CHO), lípidos (LIP) y proteínas (PRT) es más lábil y

fácilmente remineralizada (Pusceddu *et al.*, 2009). Los componentes de la fracción más lábil pueden utilizarse como indicadores del contenido orgánico o estado trófico de los sedimentos (Pusceddu *et al.*, 2011; Venturini *et al.*, 2012). Conocer las condiciones tróficas de los sedimentos es fundamental, ya que posibles alteraciones pueden modificar las condiciones redox de los mismos, el metabolismo bentónico y la actividad bioturbadora de los organismos heterotróficos bentónicos (Vezzulli & Fabiano, 2006; Pusceddu *et al.*, 2011) y en consecuencia, el destino final de la materia orgánica en los sedimentos marinos (Wakehan & Canuel, 2006; Bianchi & Canuel, 2011).

1.4 Indicadores del origen de la materia orgánica - n-alcenos

En los sistemas acuáticos, principalmente en los márgenes continentales, la composición de la materia orgánica sedimentaria es compleja debido a una amplia diversidad de fuentes (Schmidt *et al.*, 2010). Conocer las fuentes y el origen de esta materia orgánica contribuye a comprender los procesos que controlan su preservación y distribución en los sedimentos marinos (Hedge & Keil, 1995; Bianchi & Canuel 2001).

Los marcadores moleculares o biomarcadores son compuestos orgánicos que constituyen herramientas ampliamente utilizadas en ambientes acuáticos para distinguir diferentes orígenes y fuentes de materia orgánica (Bianchi & Canuel, 2011). Su elevada estabilidad

química y resistencia a la degradación hace que estos compuestos orgánicos conserven selectivamente información sobre su origen, incluso luego de sufrir diagénesis (Meyer, 2003).

Dentro de los marcadores moleculares, los biomarcadores lipídicos en particular, han sido ampliamente utilizados debido a su ubicuidad, buen potencial de preservación y amplia diversidad estructural, asociada con una alta especificidad biológica (Volkman, 2006). Son compuestos que presentan una distribución única o preferencial en las distintas fuentes de materia orgánica, permitiendo trazar diferentes orígenes. Poseen características estructurales (como el número de carbonos, número y posición de dobles enlaces, grupos funcionales, etc.) que proporcionan información acerca de su origen, las cuales a su vez, resultan en diferencias de reactividad de los marcadores moleculares (Bianchi, 2007). Entre estos, se encuentran los n-alcenos, los cuales son compuestos orgánicos formados solamente por carbono e hidrógeno, de cadena lineal y saturados, sintetizados por una gran diversidad de organismos (Bianchi & Canuel, 2011) (Figura 1).

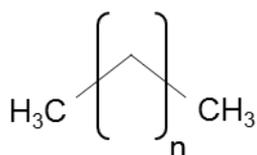


Figura 1. Esquema de la estructura química de un n-alceno, donde n representa el número de carbonos modificado de Lourenço (2007).

Estos compuestos, tienen mayores tiempos de residencia, estabilidad y grado de preservación en relación a otras moléculas orgánicas como por ejemplo los aminoácidos (Bianchi & Canuel, 2011).

Los n-alcenos de origen terrestre (alóctonos) llegan a los sedimentos de los márgenes continentales principalmente a través del aporte fluvial el cual transporta detritos vegetales (Volkman *et al.*, 1992). Sin embargo, también pueden ocurrir aportes mediante la deposición atmosférica de partículas que contienen estos compuestos (Simoneit *et al.*, 1991). En el ambiente marino su distribución está controlada por forzantes hidrodinámicas y sedimentológicas (Schmidt *et al.*, 2010). Estos compuestos generalmente están asociados a sedimentos finos, pudiendo ser transportados largas distancias. Por lo cual, se encuentra, con frecuencia en zonas marinas profundas, un enriquecimiento de n-alcenos de origen terrestre (Pelejero, 2003). Por otro lado, la distribución de los n-alcenos de origen marino (autóctonos) depende de las condiciones hidrodinámicas (ej. corrientes superficiales, corrientes de contorno), pero principalmente de procesos ecológicos relacionados a la producción primaria (Schmidt *et al.*, 2010).

Los n-alcenos provenientes de fuentes autóctonas como las estructuras de algas marinas presentan típicamente cadenas cortas (< C₂₀) con número impar de carbonos con predominio de C₁₅, C₁₇ e C₁₉, mientras que n-alcenos provenientes de estructuras de origen terrestre, como las ceras cuticulares de las plantas vasculares superiores, se

caracterizan por presentar también cadenas con número impar de carbonos pero largas ($> C_{20}$) con predominio de C_{27} , C_{29} y C_{31} (Volkman, 2006). Por otro lado, los n-alcenos de origen bacteriano presentan números de carbono entre C_{10} a C_{30} , predominando n-alcenos de cadenas pares (C_{12} a C_{24}) (Nishimura & Baker, 1986; Wang *et al.*, 2010). Los n-alcenos de cadena corta son más susceptibles a la degradación en relación a los n-alcenos de cadena larga, ya que su estructura molecular los hace más reactivos. En función de esto, los n-alcenos de cadena larga tienden a preservarse por más tiempo (Wakeham & Canuel, 2006). De esta manera, a través del análisis de n-alcenos presentes en los sedimentos marinos, es posible inferir el origen de la materia orgánica (Eglinton & Hamilton, 1963; Volkman, 2006), distinguir diferentes fuentes y establecer la reactividad y labilidad relativa de la materia orgánica (Meyers, 1997).

1.5 Indicadores de grupos metabólicos microbianos – ácidos grasos de los fosfolípidos

Las comunidades microbianas tienen un rol fundamental en el funcionamiento de los ecosistemas marinos, presentan una gran diversidad metabólica y son dominantes en la producción y el flujo de materia orgánica e inorgánica en los sistemas acuáticos (Jiao *et al.*, 2010), siendo esenciales en los ciclos biogeoquímicos globales (Azam & Malfati, 2007). Las reacciones diagenéticas, que determinan el balance

entre la degradación y la preservación de la materia orgánica en los fondos oceánicos son mediadas por microorganismos, principalmente, bacterias y arqueas (Bianchi & Canuel, 2011).

Los ácidos grasos, han sido ampliamente utilizados como biomarcadores lipídicos en ecología microbiana en diversos ambientes acuáticos, incluyendo sedimentos marinos (Zhukova, 2005; Bianchi & Canuel, 2011). Dentro de las distintas clases de ácidos grasos se encuentran los ácidos grasos de los fosfolípidos (PLFAs), componentes principales de las membranas celulares de los microorganismos vivos. Estos compuestos no presentan función de almacenamiento y luego de la muerte del organismo se degradan rápidamente a lípidos neutros, por lo tanto, son utilizados como indicadores de la presencia de microorganismos vivos (White et al., 1979; Tundil & White, 1992)

Los fosfolípidos presentan un grupo de cabeza polar y una cadena lateral unida por un enlaces éster, que varían en su composición entre los eucariotas y procariotas así como también dentro de muchos grupos procariotas (Ringelberg *et al.*, 1997; Drenovsky *et al.*, 2004) (Figura 2). Esta alta especificidad biológica permite el estudio de un amplio rango de organismos. Varios autores han utilizado a los PLFAs en estudios geoquímicos y ecológicos, como biomarcadores de distintas fuentes de materia orgánica y de la presencia de diversos grupos metabólicos microbianos en sedimentos marinos (Findlay *et al.*, 1990; Ogawa *et al.*, 2003; Zhukova, 2005; Li *et al.*, 2007).

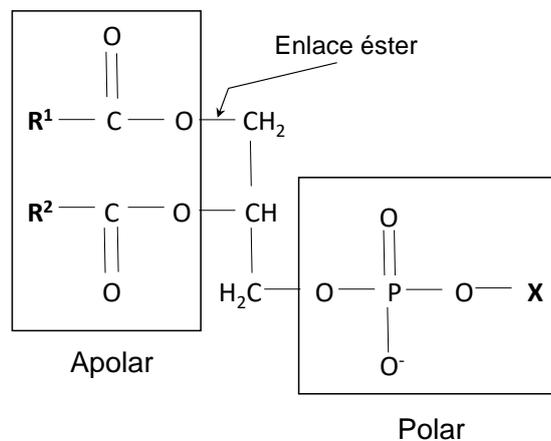


Figura 2. Esquema de la estructura química de un fosfolípido (fosfoglicerido), formada por dos ácidos grasos (R1 y R2, colas de ácidos grasos son apolares) unidos a una molécula de glicerol por enlaces éster y de un grupo fosfato unido a través de un enlace éster al carbono 3 del glicerol que constituye la cabeza polar. X es un grupo químico adicional Modificado de Bianchi & Canuel (2011).

El análisis de los PLFAs en sedimentos marinos, si bien no brinda información a nivel de especie, permite identificar distintos grupos metabólicos microbianos (Stoeck, 2002). Los ácidos grasos ramificados son característicos de bacterias sulfato reductoras, mientras que los ácidos grasos monoinsaturados están presentes principalmente en las membranas de bacterias oxidativas de sulfuro (Li *et al.*, 2007) u oxidativas de metano (Ogawa *et al.*, 2003). De esta manera, distintas clases de PLFAs en los sedimentos permiten inferir el metabolismo de las comunidades microbianas y reflejan la ocurrencia de condiciones ambientales y hábitats específicos, permitiendo identificar los procesos biogeoquímicos preponderantes en los sedimentos marinos (Li *et al.*, 2007).

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo General

Evaluar las variaciones espaciales en el origen y composición de la materia orgánica sedimentaria y la ocurrencia de distintos grupos metabólicos microbianos, en una porción del margen continental uruguayo (plataforma continental externa, talud superior y medio) y su relación con los principales procesos oceanográficos y la morfología del área.

2.2 Objetivos específicos

- i. Caracterizar el estado trófico de los sedimentos superficiales a través del uso de los biopolímeros orgánicos (PRT, LIP y CHO totales).
- ii. Inferir el origen y distinguir las fuentes predominantes del material orgánico depositado en los sedimentos superficiales utilizando los n-alcanos como marcadores moleculares.
- iii. Identificar grupos metabólicos microbianos y las condiciones geoquímicas (ambiente oxidante o reductor) asociadas a su presencia a partir del análisis y composición de los PLFAs en sedimentos superficiales.
- iv. Evaluar las inter-relaciones entre la composición y origen de la materia orgánica, el estado trófico de los sedimentos superficiales y

los grupos metabólicos microbianos con los principales procesos oceanográficos y la morfología del área.

Mediante el uso integrado de diferentes *proxies*, el presente estudio busca profundizar en el conocimiento de los procesos (biogeoquímicos y oceanográficos) que ocurren en el margen continental uruguayo y que controlan la distribución y preservación/degradación de la materia orgánica sedimentaria.

3 ÁREA DE ESTUDIO

El área de estudio se localiza en el margen continental uruguayo y comprende una zona explorada por el B/O Miguel Oliver durante la campaña oceanográfica realizada en enero y febrero del 2010. Dicha campaña fue realizada en el marco de un proyecto de cooperación entre la Dirección Nacional de Recursos Acuáticos (DINARA) y el Instituto Español de Oceanografía (IEO). El margen continental uruguayo está compuesto por una extensa plataforma continental que se ensancha hacia el margen argentino, una pendiente pronunciada y un extenso elevamiento continental (Urien & Ewing, 1974). Esta zona abarca una faja batimétrica entre 170 y 923 m de profundidad aproximadamente, entre las latitudes 36°54' – 34°64' S y longitudes 53°71' – 51°66' W (Figura 3). La misma, incluye una porción de la plataforma externa, quiebre de plataforma y talud continental de la Zona Económica Exclusiva (ZEE) del Uruguay.

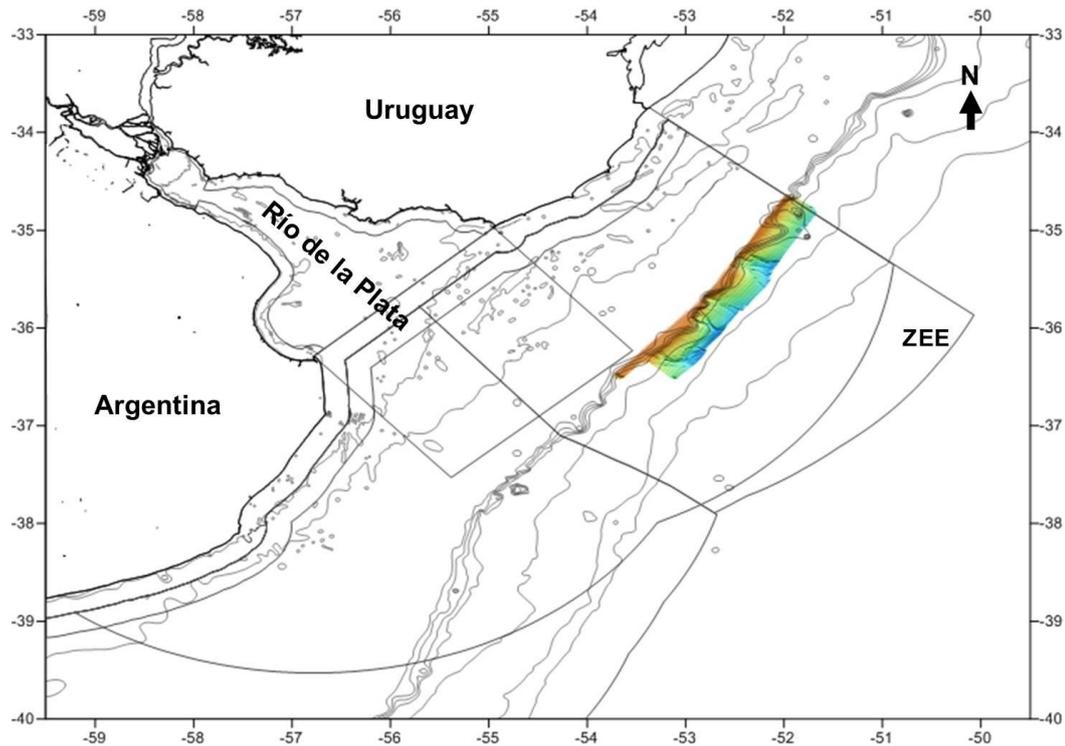


Figura 3. Área prospectada durante la campaña UY0110 a bordo de B/O Miguel Oliver, ubicada de la Zona Económica Exclusiva del Uruguay (ZEE).

3.1 Masas de agua e hidrodinámica

El área de estudio se encuentra superficialmente afectada por 2 corrientes que transportan masas de agua con características termohalinas contrastantes, la Corriente de Brasil (CB) y la Corriente de Malvinas (CM). La CB es la corriente de borde oeste del Giro Subtropical del Atlántico Sur, la cual se origina al Sur de los 10° S de la bifurcación de la Corriente Ecuatorial del Sur y fluye a lo largo del margen continental de América del Sur (Stramma & England, 1999; Schmid & Garzoli, 2009).

Entre los 33 y 38° latitud S, la CB se separa de la plataforma continental en dirección SE y converge con la CM, formando un intenso frente conocido como la Confluencia Brasil-Malvinas (Piola & Gordon, 1989).

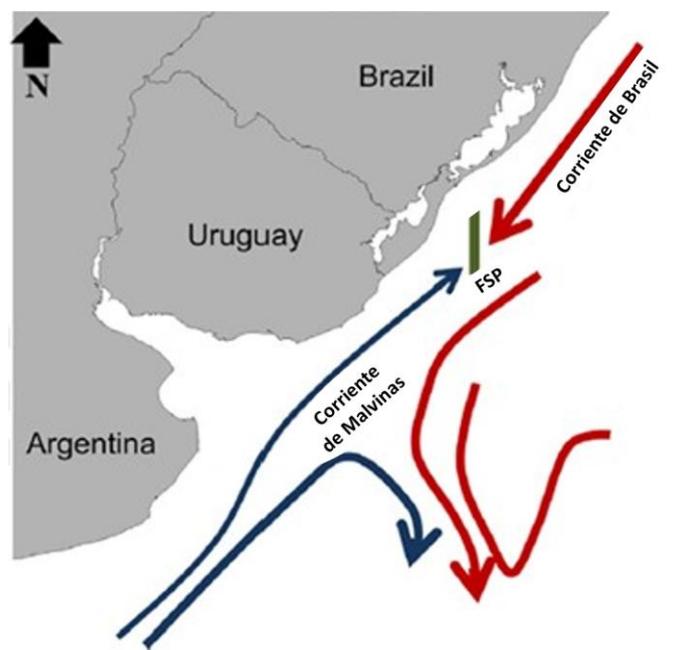


Figura 4 Esquema de la circulación regional del plataforma y talud continental del Atlántico Sudoccidental extraída de Mello et al. (2014) modificada de Matano et al. (2010), FSP: Frente Subtropical de Plataforma.

El transporte de la CB es débil a su inicio, luego tiende a aumentar en su recorrido hacia el sur a medida que se separa de la plataforma (Peterson & Stramma, 1991). Se han estimado transportes de 39 Sverdrup (Sv) ($1 \text{ Sv} = 10^6 \text{ m}^3\text{s}^{-1}$) alrededor de los 33° latitud S y en la zona de convergencia con la Corriente de Malvinas para las latitudes entre los 38 y 40° S entre 18-48 Sv (Peterson & Stramma, 1991; Peterson,

1992; Cirano *et al.*, 2006). La CM es un meandro de la Corriente Circumpolar Antártica, sus aguas fluyen hacia el norte siguiendo el borde y quiebre de la plataforma argentina hasta alcanzar la CB. Se ha estimado el transporte de la CM en 60 Sv en los primeros 2000 m y alcanzando 76 Sv en latitudes 42 ° S (Peterson ,1992). La CB se extiende en dirección sur a lo largo del quiebre de plataforma transportando 2 masas de agua, el Agua Tropical (AT) y el Agua Central del Atlántico Sur (ACAS) o Agua Subtropical (AST). El AT es un agua superficial que se encuentra en los primeros 200 m de profundidad, formada debido a intensa irradiación y exceso de evaporación, se caracteriza por temperaturas potenciales (θ) > 20 °C y salinidades > 36 (Piola & Matano, 2001). Por su parte el ACAS se forma en el frente subtropical como resultado de la mezcla entre la CB y la CM. La misma fluye por debajo del AT (en los primeros 500 m de profundidad) con la Corriente de Brasil y está definida por θ entre 10 y 20 °C y salinidades entre 34.2 y 36 (Ortega & Martínez, 2007).

Por otro lado, desde el sur y ocupando los primeros 500 m de profundidad proviene con la CM, la masa de Agua Subantártica (ASA), caracterizada por θ entre 4 y 15 °C y salinidades entre 33.7 y 34.15 (Piola & Gordon, 1989). Bajo las masas de agua superficiales, hasta aproximadamente los 1000 m de profundidad se encuentra el Agua Antártica Intermedia (AAI) definida por θ entre 3.0 y 4.0 °C y salinidades entre 34.2 y 34.3 (Tomczak & Godfrey, 2003). La AAI fluye hacia el norte con la CM hasta alcanzar la Confluencia Brasil-Malvinas, allí se desvía

hacia el este incorporándose al giro subtropical y circula asociada a la corriente de giro. Al llegar al continente americano se bifurca en 2 ramas una norte que atraviesa Ecuador en dirección N y una sur que fluye en dirección SW bajo la CB (Núñez-Riboni *et al.*, 2005). Debajo de la AAI se encuentra la porción superior del Agua Circumpolar Profunda (ACP) caracterizada por $\theta < 2.9$ °C y un mínimo de oxígeno disuelto ($O_2 < 200$ $\mu\text{mol kg}^{-1}$), ambas fluyen hacia el norte con la Corriente de Malvinas (Piola & Matano, 2001; Tomczak & Godfrey, 2003).

La zona de convergencia CB y CM es distinguida como una de las regiones más energéticas del planeta (Gordon, 1981; Chelton *et al.*, 1990). Dependiendo del régimen de vientos, en invierno se ubica cerca de 39° S y en verano cerca de 36° S, la posición media es cerca de los 38° S (Schmid & Garzoli, 2009). Este proceso oceanográfico de gran escala está estrechamente relacionado con la circulación en la plataforma, donde el frente de plataforma subtropical, separa aguas subantárticas de aguas subtropicales (Piola *et al.*, 2000)

El frente generado por la confluencia de las corrientes de Brasil y de Malvinas, determina la existencia de gradientes horizontales pronunciados, tanto de temperatura como de salinidad. Además las zonas frontales están relacionadas con movimientos verticales del agua en el océano, facilitando que nutrientes presentes en profundidad alcancen la superficie (Brandini *et al.*, 2000). Estos procesos, sumados a la descarga continental de material orgánico y de nutrientes promovida por el Río de la

Plata y a la existencia de resurgencias de quiebre de plataforma, determinan una elevada concentración de clorofila *a* y producción primaria en el área (Brandini *et al.*, 2000; Piola *et al.*, 2008).

3.2 Características sedimentológicas

El margen continental uruguayo es pasivo, formado por tres cuencas sedimentarias: Punta del Este, Pelotas y Oriental del Plata cuya génesis está relacionada a la división Gondwanica y al surgimiento del Océano Atlántico (de Santa Ana *et al.*, 2008; Veroslavsky *et al.*, 2010). La evolución, morfología y cobertura sedimentaria del margen continental uruguayo es reflejo de la dinámica asociada a las sucesivas variaciones del nivel del mar durante el Cenozoico (Urien & Martins, 1979; Urien *et al.*, 1980a, 1980b; Martins *et al.*, 2003). La plataforma continental tiene una pendiente suave con una extensión promedio de 120 km y la zona de quiebre de la plataforma está ubicada entre los 160 a 220 m de profundidad (Urien & Ewing, 1974; Muñoz *et al.*, 2011).

El mayor conocimiento sobre la distribución de sedimentos en el margen continental está asociado a la plataforma (Urien & Martins, 1979; Urien *et al.* 1980a, 1980b; López-Laborde, 1998), sin embargo, en el talud el conocimiento está restringido básicamente al talud superior (250 - 500 m) y medio (500 - 1000 m) (Muñoz *et al.*, 2011; Franco-Fraguas *et al.*, 2014).

Los procesos sedimentarios más importantes en el talud continental son los procesos contorníticos que consisten en el retrabajamiento y deposición de sedimentos por la acción de corrientes de fondo (longitudinales al talud), procesos hemipelágicos, a través de los cuales, sedimentos terrígenos y partículas biogénicas caen lentamente por la columna de agua hasta depositarse en el fondo y turbidíticos transportes gravitatorios transversales al talud (Krastel *et al.*, 2011; Soto *et al.*, 2011; Franco-Fraguas *et al.*, 2014). Existe evidencia de terrazas contorníticas sobre el talud continental en la zona sur del área, como continuación del Sistema Contornítico deposicional del margen continental argentino norte (Krastel *et al.*, 2011; Hernández Molina *et al.*, 2011; Franco-Fraguas *et al.*, 2014).

Los sedimentos superficiales de la plataforma y el talud están dominados por arena y arena limosa con porcentajes variables de arcilla (Franco-Fraguas *et al.*, 2014). Los carbonatos en general en el área de estudio oscilan entre 3.6 – 32%, pero en la zona ubicada más hacia el norte en la plataforma y el talud superior los valores de CaCO_3 son mayores (48-56%) (de Mello, 2013). El sedimento bajo la zona de Confluencia Brasil-Malvinas está caracterizado por altas concentraciones de carbono orgánico, bajo contenido en carbonatos y altas proporciones de sedimentos de grano medio (Frenz *et al.*, 2003). La descarga del Río de la Plata es reconocida por una lengua de sedimentos arenosos terrígenos moderadamente seleccionados, que se extiende hasta los

4000 m de profundidad (Frenz *et al.*, 2003). Los sólidos en suspensión del Río de la Plata son transportados y depositados en el estuario y en la plataforma continental interna uruguaya alcanzando la plataforma continental brasilera (Ayup-Zoulain, 1987; Mahiques *et al.*, 2010).

3.3 Topografía

El área se caracteriza topográficamente por la presencia de 4 cañones submarinos y el comienzo de un quinto en el extremo sur, ubicados con su eje principal en dirección E-SE (de Mello & López, 2011) (Figura 4). El área presenta en el fondo 63 formaciones de tamaño menor, 22 de ellas fueron clasificadas como montes submarinos con una altura de hasta 24 m y 1200 m de diámetro, distribuidos entre los 250 y 400 m de profundidad y 41 como *pockmarks* o depresiones someras redondeadas (Carranza *et al.*, 2012). Los montes submarinos están ubicados principalmente en la zona central y norte del área y presentaron arrecifes coralinos de aguas profundas asociados (Carranza *et al.*, 2012). Tanto los *pockmarks* como los montes submarinos, han sido asociados a zonas con escapes de fluidos en la superficie (de Santa Ana *et al.*, 2008; de Mello & López, 2011). A su vez, fueron identificados varios surcos erosivos (*guilles*) cerca de la isobata de 500 m, los cuales poseen hasta 10 m de profundidad (de Mello & López, 2011).

El talud continental uruguayo presenta un cambio latitudinal en la pendiente aumentando hacia el norte y en la configuración de los cañones

cuyas cabeceras se encuentran en la zona sur a mayor profundidad (de Mello & López, 2011; Franco-Fraguas et al., 2014).

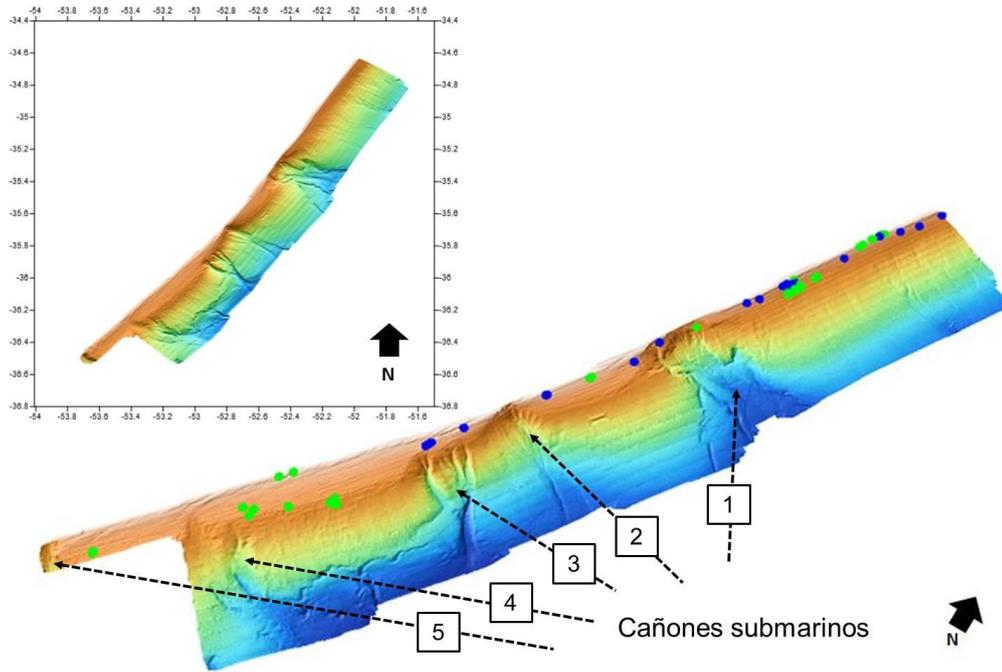


Figura 5. Topografía de fondo del área de estudio Se observan 5 cañones submarinos, la ubicación de montes submarinos (círculos azules) y de las depresiones (círculos verdes). Figura tomada de Mello (2013).

4 MATERIALES Y MÉTODOS

4.1 Muestreo

Se colectaron 40 muestras de sedimento superficial con un “box corer” (50 x 50 x 50 cm) durante la campaña UY0110, a bordo del B/O Miguel Oliver. Las muestras fueron obtenidas entre los 36°54' y 34°64' de latitud S y entre 53° 71' y 51°66' de longitud W, en un rango de profundidad entre 170 y 923 m (Tabla 1, Figura 5). El área de estudio fue dividida en tres zonas: Zona Sur (ubicada desde el cañón 2 hacia el sur), Zona Media (ubicada entre los cañones 1 y 2) y Zona Norte (ubicada del cañón 1 hacia el norte). Esta zonificación facilita la presentación y discusión de los resultados y se basa en antecedentes sobre diferencias hidrodinámicas y de procesos sedimentarios que se observan en el área de estudio (Krastel *et al.*, 2011; de Mello, 2013; Franco-Fraguas *et al.*, 2014). Dado que el quiebre de plataforma ocurre entre a los 160 y 220 m de profundidad (Urien & Ewing, 1974), la mayoría de las estaciones corresponden al talud medio y superior, contando solo con 3 estaciones ubicadas en la plataforma continental externa (BC11, BC12 y BC21) (Tabla 1, Figura 5).

Algunas de las estaciones analizadas se ubican en diferentes formaciones topográficas que caracterizan al área de estudio, de manera que se cuenta con una representación de la heterogeneidad topográfica y de los procesos oceanográficos que se dan en la misma.

Tabla 1. Estaciones de muestreo, posición y profundidad (Z) de las mismas ordenadas por zona: Norte, Media y Sur.

Estación	Latitud	Longitud	Z (m)
Zona Norte			
BC2	-34,96	-52,10	762
BC3	-34,78	-51,94	861
BC4	-34,87	-52,14	313
BC5	-34,83	-52,05	643
BC16	-35,10	-52,29	436
Zona Media			
BC11	-35,18	-52,39	218
BC12	-35,17	-52,39	174
BC14	-35,22	-52,29	813
BC15	-35,24	-52,39	608
BC17	-35,24	-52,28	950
BC18	-35,35	-52,51	393
BC19	-35,36	-52,48	758
BC20	-35,39	-52,54	304
BC21	-35,47	-52,60	206
BC22	-35,39	-52,50	759
BC23	-35,61	-52,66	415
BC25	-35,46	-52,52	502
BC26	-35,36	-52,48	727
BC27	-35,49	-52,46	822
BC30	-35,46	-52,57	314
BC31	-35,59	-52,51	919
BC32	-35,54	-52,56	519
BC34	-35,73	-52,83	273
BC36	-35,75	-52,79	709
BC38	-35,68	-52,65	923
BC40	-35,66	-52,75	338
Zona Sur			
BC33	-35,84	-52,88	456
BC35	-35,80	-52,88	271
BC41	-35,85	-52,86	670
BC42	-35,93	-52,95	476
BC45	-36,10	-53,09	511
BC50	-36,16	-53,31	239
BC52	-36,12	-53,17	396
BC53	-36,29	-53,38	480
BC54	-36,18	-53,19	534
BC55	-36,15	-53,13	588
BC56	-36,21	-53,08	937
BC57	-36,22	-53,18	755
BC59	-36,26	-53,27	669
BC60	-36,38	-53,31	859

* Latitud y longitud en decimales; **Estación se nombra según número de Box Corer

En la zona norte la estación BC3 se ubica sobre surcos erosivos *guillies* en el talud medio y la estación BC16 se encuentra sobre una elevación o montículo. Dentro de la zona media las estaciones BC22 y BC26 están situadas dentro del cañón 1 y la BC40 al lado del inicio del cañón 2. La zona sur cuenta con una estación (BC59), ubicada en la meseta que une 2 canales que desembocan en el cañón 4 y también una estación ubicada sobre uno de los canales de dicho cañón (BC53). A su vez, la estación BC35 se encuentra cercana a una agrupación de montes submarinos y donde además se corroboró la presencia de arrecifes coralinos (Carranza *et al.*, 2012).

Es relevante mencionar que únicamente aquellos “box corers” que presentaron un buen estado de preservación de la interfase agua-sedimento fueron procesados y que las muestras fueron colectadas del centro del “box corer” para evitar el efecto de borde y cualquier perturbación o alteración de los sedimentos. Las muestras fueron acondicionadas en bandejas de aluminio previamente calcinadas (450 °C, 4h) y mantenidas congeladas a -20 °C en oscuridad. Posteriormente, el sedimento fue liofilizado, homogeneizado en mortero de porcelana y guardado para su posterior análisis.

Es importante aclarar que los biopolímeros orgánicos fueron analizados en las 40 estaciones. Sin embargo, los n-alcanos y los PLFAs fueron analizados en 24 de las 40 estaciones (desde BC2 a BC34), ya

que no se contó con suficiente cantidad de muestra en las restantes estaciones.

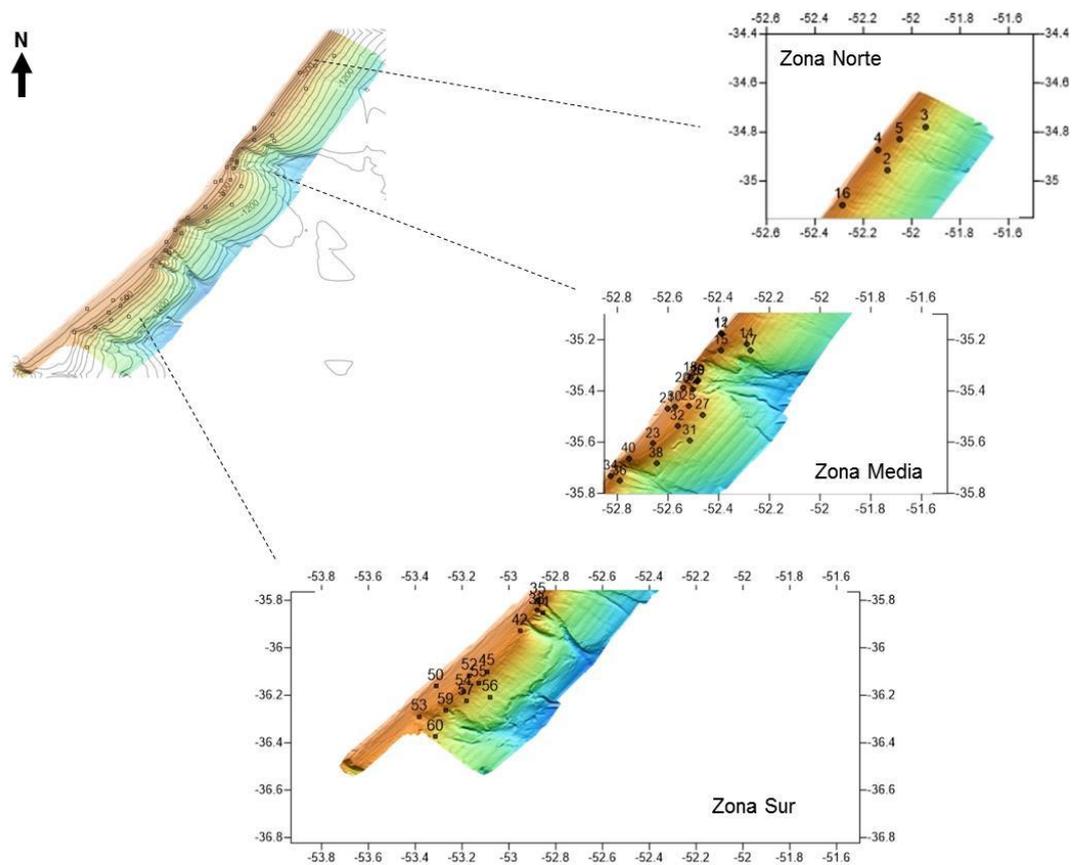


Figura 6. Topografía del área prospectada a bordo del B/O Miguel Oliver, se observan las isobatas separadas cada 100m y la posición de las estaciones analizadas. Se divide el área en 3 zonas: Norte, Media, y Sur donde se observa el número de estación dentro de cada zona.

4.2 Análisis de laboratorio y parámetros utilizados para la caracterización de la materia orgánica sedimentaria y los grupos metabólicos microbianos

4.2.1 Análisis de biopolímeros orgánicos

El análisis de los biopolímeros orgánicos se realizó en 40 muestras cubriendo un área mayor que el resto de los *proxies* analizados. El análisis de los biopolímeros orgánicos se realizó en el Laboratorio de Biogeoquímica Marina del Instituto de Ecología y Ciencias Ambientales de la Facultad de Ciencias, Universidad de la República. Las tres clases principales de biopolímeros orgánicos (carbohidratos, lípidos y proteínas) en las muestras de sedimento superficial fueron analizadas por métodos colorimétricos, utilizando un espectrofotómetro Thermo Scientific Evolution 60S. Los carbohidratos totales (CHO) fueron determinados según la metodología descrita por Dubois *et al.* (1956) y modificada para sedimento por Gerchacov & Hatcher (1972). Este método colorimétrico se basa en la capacidad de los azúcares simples, oligosacáridos, polisacáridos y sus derivados de formar furfural (aldosas) y de 5-hidroximetilfurfural (cetosas) ante la presencia de fenol y ácido sulfúrico concentrado, el cual puede leerse espectrofotométricamente a 485 nm. Los lípidos totales (LPD) fueron extraídos con cloroformo/metanol (2:1 v/v) en ultrasonido durante 20 minutos según el método de Bligh & Dyer (1959) y determinados por calcinación según Marsh & Weinstein (1966), haciendo la lectura a 375 nm. Para la determinación de proteínas totales

(PRT) se utilizó el método de Lowry *et al.* (1951) modificado para sedimento por Hartree (1972) y Rice (1982). Dicho método se basa en las reacciones de iones de Cu^{+2} con los enlaces peptídicos formando complejos proteína-ión Cu^{+2} en medio alcalino que provocan el desdoblamiento de la estructura tridimensional de la proteína, exponiéndose los residuos fenólicos de tirosina los cuales reducen el reactivo de Folin Ciocalteau, dando un producto azul que se lee colorimétricamente a 750 nm. Como blanco para cada análisis se utilizó sedimento calcinado (450 °C, 4 h). Los blancos fueron tratados y analizados de la misma forma que las muestras. Para las CHO, LPD y PRT fue construida una curva de calibración con un coeficiente de determinación $r^2 > 0,95$ utilizando glucosa, tripalmitina y BSA como patrones, respectivamente. A partir de las mismas se calcularon las concentraciones de los distintos biopolímeros. Todos los análisis fueron hechos por triplicado y las concentraciones de los biopolímeros expresadas en mg g^{-1} de sedimento seco.

La razón proteínas/carbohidratos (PRT: CHO) fue calculada en las distintas muestras y utilizada como indicador del estado de degradación de la materia orgánica (Galois *et al.*, 2000; Pusceddu *et al.*, 2009a). Las PRT representan la fuente más importante de nitrógeno para los organismos heterotróficos, son utilizadas a una tasa de consumo mayor que los carbohidratos y por lo tanto se degradan más rápidamente (Joseph *et al.*, 2008). Valores de la razón PRT: CHO > 1 indican la

presencia de materia orgánica viva o recién generada, mientras que valores PRT: CHO < 1 indican material detrítico antiguo o más degradado (Cividanes *et al.*, 2002)

Las concentraciones de CHO, LPD y PRT se convirtieron en equivalentes de carbono utilizando los factores de conversión 0,40, 0,75 y 0,49 mg de C mg⁻¹, respectivamente (Fabiano & Danovaro, 1994). La suma de los equivalentes de carbono representada por los tres biopolímeros se consideró como la fracción de carbono biopolimérico (BCP), que es un estimador de la fracción lábil de la materia orgánica particulada (Fabiano *et al.*, 1995; Dell'Anno *et al.*, 2002) y un indicador del estado trófico de los sedimentos (Pusceddu *et al.*, 2011, Venturini *et al.*, 2012).

4.2.2. Extracción, purificación y análisis de n-alcenos

El análisis de n-alcenos en las 24 muestras de sedimento se llevó a cabo en el Laboratorio de Química Orgánica Marina del Instituto Oceanográfico de la Universidad de São Paulo – Brasil, en base a la metodología descrita en UNEP (1992) modificada por Lourenço (2007) (Figura 6).

Para eliminar cualquier posible contaminación todo el material de vidrio y objetos utilizados se colocaron previamente (durante 8 h) en baño de Extran alcalino (Merck) diluido. Luego fue enjuagado 5 veces con agua de la canilla y por último con agua destilada. Exceptuando el material de

vidrio volumétrico y las pinzas y espátulas que fueron secados a temperatura ambiente, el material se secó en estufa a 150 °C y finalmente se colocó en mufla (450 °C, 4 h) para remover sustancias orgánicas que pudieran interferir en el análisis.

Para el análisis se utilizaron solventes de alta pureza: n-hexano, diclorometano (Merck, Alemania). El sílice, la alúmina y el sulfato de sodio, también fueron muflados y almacenados en frascos de vidrio en desecador para evitar la absorción de humedad. El sílice y la alúmina utilizadas en el proceso de purificación, fueron activadas en estufa a 140 °C por 2 h, enfriadas en desecador y parcialmente desactivadas con un 5 % en masa de agua destilada. El agua destilada utilizada en este procedimiento estaba libre de cualquier contaminación por compuestos orgánicos dado que fue previamente extraída con n-hexano (7 x 30 ml de n-hexano 2 l⁻¹ de agua).

Antes de la extracción, se le adicionó a cada muestra de 10 g de sedimento liofilizado los patrones *subrogantes* (100 µl de hexadeceno/eicoseno a 50 ng µl⁻¹). La extracción fue realizada con 20 ml de una mezcla de hexano/diclorometano (1:1; v:v) utilizando un microondas (MARS 5- CEM Corporation). La rampa de temperatura utilizada en la extracción consistió en el calentamiento durante 5 minutos hasta alcanzar 71 °C, se mantuvo dicha temperatura durante 10 minutos y luego prosiguió el enfriamiento durante 15 minutos hasta alcanzar la temperatura ambiente. Posteriormente, a cada frasco de extracción se le

adicionó cobre activado con el fin de eliminar el azufre inorgánico. Cada extracto fue concentrado en evaporador de rotación hasta alcanzar un volumen aproximado de 1ml.

La purificación de los extractos fue realizada en columnas de adsorción de sílice y alúmina 5% desactivadas. La elución del extracto fue realizada con 10 ml de n-hexano. Cada uno de los extractos fue concentrado hasta un volumen final de 900 μl en evaporador de rotación y luego se le agregó tetradeceno 100 μl ($50\text{ng } \mu\text{l}^{-1}$) como estándar interno o cromatográfico. Se realizaron 3 tandas de análisis, 2 de 9 muestras y una de 6. Para verificar la posible existencia de contaminación durante el procedimiento, en cada tanda se realizó el análisis de un blanco del método usando 10 g de sulfato de sodio (Na_2SO_4), los cuales pasaron por el mismo procedimiento que las muestras

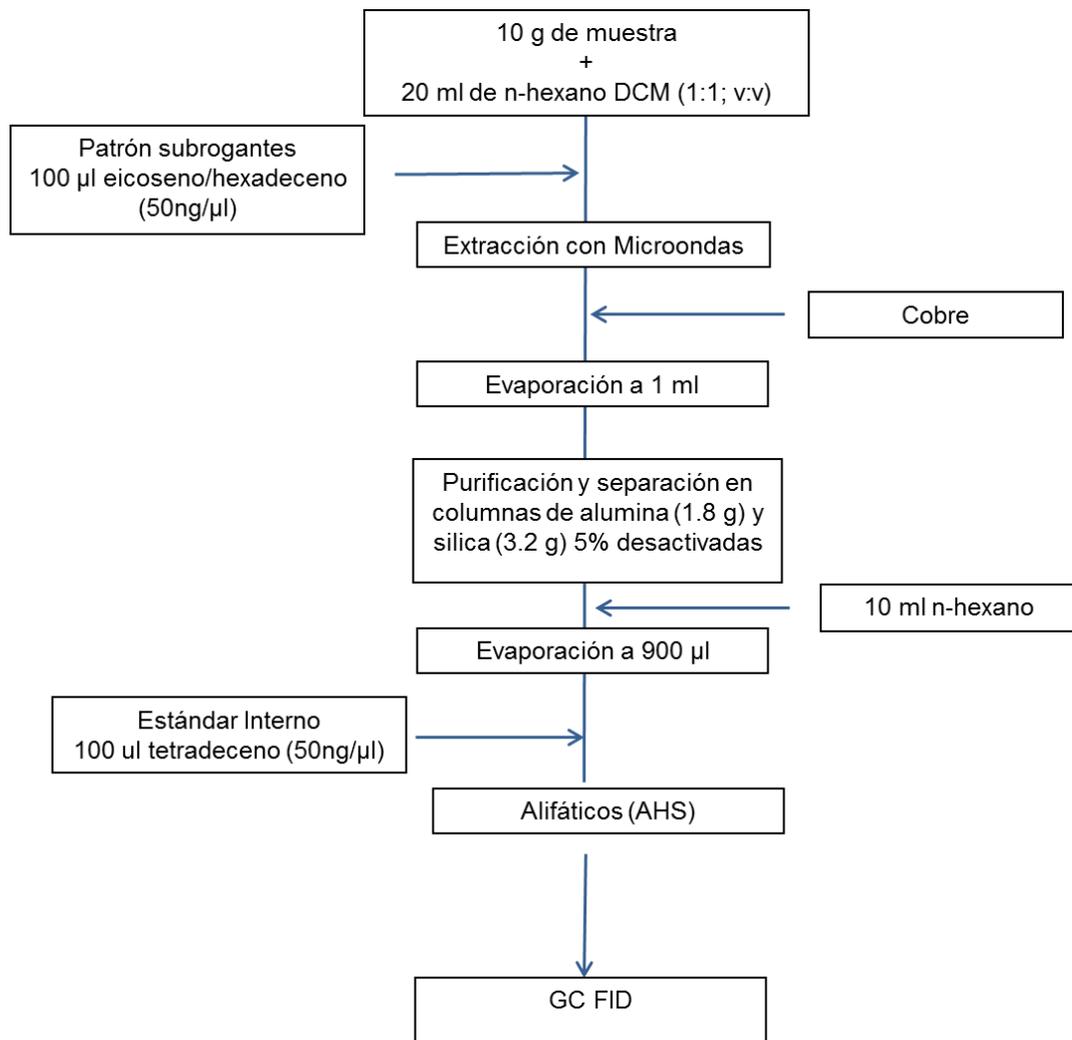


Figura 7.Esquema de la metodología de análisis de los n-alcanos.

Los n-alcanos fueron identificados y cuantificados a través de la inyección de 1 μ l de cada extracto en un cromatógrafo a gas Agilent 6890, equipado con detector de ionización de llama (GC-FID). Fue utilizada una columna cromatográfica con 50 m de longitud, 320 μ m de diámetro interno y 0.17 μ m de espesor y una composición de 5% fenil y 95% dimetilpolisiloxano. El gas portador utilizado fue el H₂, con un flujo de 57.4 ml min⁻¹. La temperatura del inyector fue programada para ser constante a 300 °C y las inyecciones fueron hechas en modo *splitless*. El detector se programó para mantenerse a 325 °C con un flujo de aire sintético de 450 ml min⁻¹, de H₂ 40 ml min⁻¹, N₂ de 45 ml min⁻¹. La rampa de temperatura del horno del GC-FID fue programada de acuerdo con la tabla 2.

Tabla 2. Rampa de temperatura del horno para la separación de n-alcanos

	Tasa (°C/min)	Temperatura (°C)	Tiempo (min)
Inicio	-	40	0
Rampa 1	20	60	0
Rampa 2	5	290	5
Rampa 3	10	300	12

La identificación de los compuestos se basó en los tiempos de retención de cada uno de los compuestos de interés a partir de la inyección de un patrón externo (AccuStandard, EUA) que contiene n-alcanos entre n-C₁₂ n-C₃₅.

Para la cuantificación se utilizó una curva analítica con coeficiente de determinación ($r^2 > 0.995$) la cual fue construida a través de la inyección de 6 concentraciones conocidas del patrón externo (0; 1,0; 2,5; 5; 7,5 y 10 ng μl^{-1}) que contiene n-alcanos entre n-C₁₂ n-C₃₅ más 2 isoprenoides: fitano y pristano. Los patrones *surrogate* y el estándar interno o cromatográfico se utilizaron para el control del desempeño del método y la cuantificación de los compuestos de interés, respectivamente. Las concentraciones de los n-alcanos se expresaron en $\mu\text{g g}^{-1}$ de sedimento seco.

Para garantizar la calidad de los resultados obtenidos se realizó un Control de Calidad del método (CITAC/EURACHEM, 2002) que consiste en el análisis simultáneo de: un blanco, un blanco enriquecido, muestras enriquecidas y sus duplicados, duplicados de las muestras y material de referencia certificado (IAEA-408).

También se realizó una adición de patrones subrogantes al blanco y las muestras enriquecidas, para estimar posibles pérdidas y/o ganancias durante el procedimiento analítico. La recuperación de los subrogantes fue calculada en función la cantidad de patrón agregado al inicio y el obtenido al final del proceso y a partir del mismo se realizaron las correcciones en los compuestos analizados. El límite de recuperación aceptado para los hidrocarburos es de 50 a 120% (Denoux *et al.*, 1998) y todas las muestras analizadas presentaron recuperación dentro de este intervalo.

El límite de Detección del Método (LDM) corresponde a la menor concentración a partir de la cual un analito en una matriz puede ser detectado, con un intervalo de confianza mínimo de 99% de que su concentración es mayor que 0 (Wade & Cantillo, 1994). El LDM utilizado para cuantificar los n-alcenos fue entre 0,001 y 0,034 $\mu\text{g g}^{-1}$ según el compuesto.

Para evaluar la contribución de aportes de n-alcenos terrestres en ambientes marinos se calculó la Razón Terrestres Acuáticos (TAR_{HC} por su sigla en inglés Terrestrial Aquatic Ratio) (Meyer, 1997) la cual se basa en las diferencias entre cadenas sintetizadas por organismos marinos y terrestres o sea la relación entre los homólogos pares e impares de estos compuestos.

$$\text{TAR}_{\text{HC}} = \frac{C_{27} + C_{29} + C_{31}}{C_{15} + C_{17} + C_{19}}$$

Valores $\text{TAR}_{\text{HC}} > 1$ indican una mayor contribución de alcanos de origen terrestre en relación a los marinos, mientras que $\text{TAR}_{\text{HC}} < 1$ reflejan una dominancia de hidrocarburos de origen acuático.

La contribución relativa entre plantas superiores y gramíneas como fuentes de materia orgánica se evaluó a través de Índice Alcano (Schefu^ß *et al.*, 2003):

$$\text{IA} = \frac{C_{31}}{C_{31} + C_{29}}$$

Dicho índice permite evaluar diferentes fuentes terrestres de materia orgánica. Si bien las plantas terrestres producen preferentemente n-alcenos de cadena larga con número impar de carbonos, la distribución de los mismos difiere entre los tipos de vegetación, siendo los valores de IA > 0.5 característicos de la vegetación del tipo C₄ o gramínea y valores de IA < 0.5 asociados a plantas vasculares.

Por otro lado, se calculó el índice de Preferencia Impar Par (OEP según su sigla en inglés, Odd Even Preference), el cual permite la distinción entre homólogos pares e impares y es utilizado como indicador del origen de la materia orgánica (Saclan & Smith, 1970). Es una relación que incorpora el peso en porcentaje de 5 n-alcenos consecutivos centrados en el n-alceno que presenta un número de carbonos i +2. Siendo C_i el peso relativo en porcentaje de un n-alceno que contiene i carbonos por molécula.

$$OEP = \left[\frac{C_i + 6C_{i+1} + C_{i+2}}{4C_{i+1} + 4C_{i+3}} \right] (-1)^{i+1}$$

El pristano y fitano son isoprenoides regulares o sea n-alcenos acíclicos ramificados con un grupo metilo cada 4 carbonos (Figura 7). Son productos de la descomposición del fitol (cadena lateral de la Clorofila a). El cual, bajo condiciones oxidativas se transforma preferentemente en pristano, mientras que en condiciones anóxicas se descompone a fitano (Killops & Killops, 2005). Por lo tanto, la relación pristano fitano es

utilizada como un indicador de las condiciones del ambiente o sea, si es reductor u oxidativo.

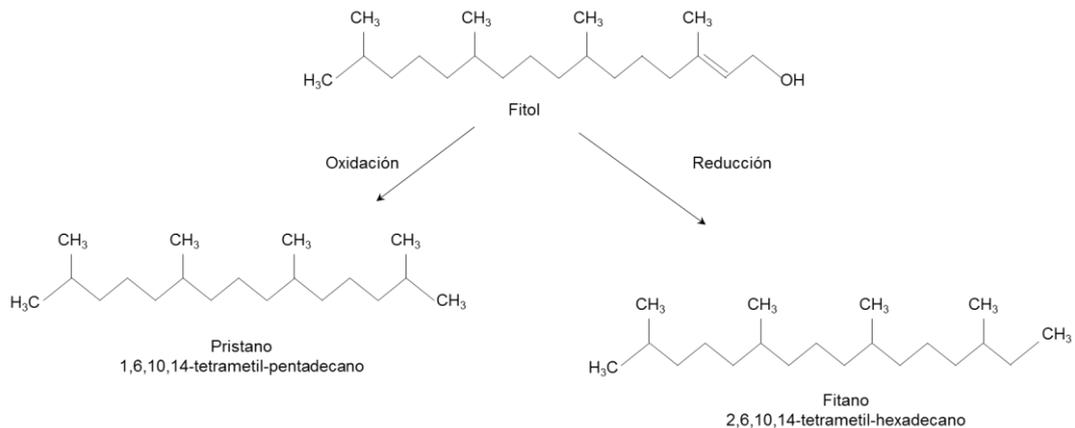


Figura 8. Esquema de las moléculas de Pristano y Fitano a partir de la descomposición de Fitol, modificado de Lourenço (2007).

Por otro lado, se calculó la relación Pristano /C₁₇ y Fitano /C₁₈, estas relaciones se utilizan como indicadores del grado de degradación microbiana dado que los compuestos lineales tienden a degradarse más rápidamente que los compuestos isoprenoides ramificados (González-Vila *et al.*, 2003).

4.2.3 Extracción, purificación y análisis de ácidos grasos de los fosfolípidos (PLFAs)

El análisis de los ácidos grasos de los fosfolípidos en las 24 muestras de sedimento se llevó a cabo en el Laboratorio de Recursos Naturales del Instituto de Ecología y Ciencias Ambientales de la Facultad

de Ciencias, Universidad de la República.

Los lípidos para el análisis de los PLFAs se extrajeron a partir de 5 g de sedimento en baño de ultrasonido con una mezcla de cloroformo: metanol (2:1, v/v) durante 20 minutos según Folch *et al.* (1957) modificado. Luego de la filtración en papel Whatman N°1, los extractos fueron concentrados en evaporador de rotación a 39 °C. Los extractos fueron fraccionados en lípidos neutros y polares por elución con cloroformo y metanol, respectivamente en columnas de sílice activadas (Sep-pack).

Para el análisis de los ácidos grasos, la fracción polar que contenía los fosfolípidos, se transmetiló con ácido sulfúrico en metanol (Christie, 1982). Previamente, se agregó el ácido nonadecanoico (19:0) como estándar interno. Los ésteres metílicos de los ácidos grasos de los fosfolípidos (FAMES) así obtenidos o sea los PLFAs se purificaron por cromatografía de adsorción (Fox, 1990). Los PLFAs se separaron utilizando un cromatógrafo a gas Hewlett Packard 5890, equipado con un detector de ionización de llama (GC-FID), con una columna capilar de 30 m de longitud, 0.32 mm de diámetro interno y 0.25 µm de espesor de la película. El gas portador utilizado fue el N₂ con un flujo de 0.65 ml s⁻¹. La temperatura del inyector y del detector fue programada para mantenerse constante a 250°C y las inyecciones fueron hechas en modo Split. La rampa de temperatura del horno del GC-FID fue programada a 145°C por 5 minutos y un incremento hasta 225 °C a una tasa 3 °C/min.

Los PLFAs se identificaron mediante una mezcla conocida de estándares (BAMEs: estándar de ésteres metílicos de ácidos bacterianos mezclado con estándares de FAMEs C₁₀-C₂₄) y se cuantificó el total de los mismos usando el estándar interno (19:0) (Figura 8).

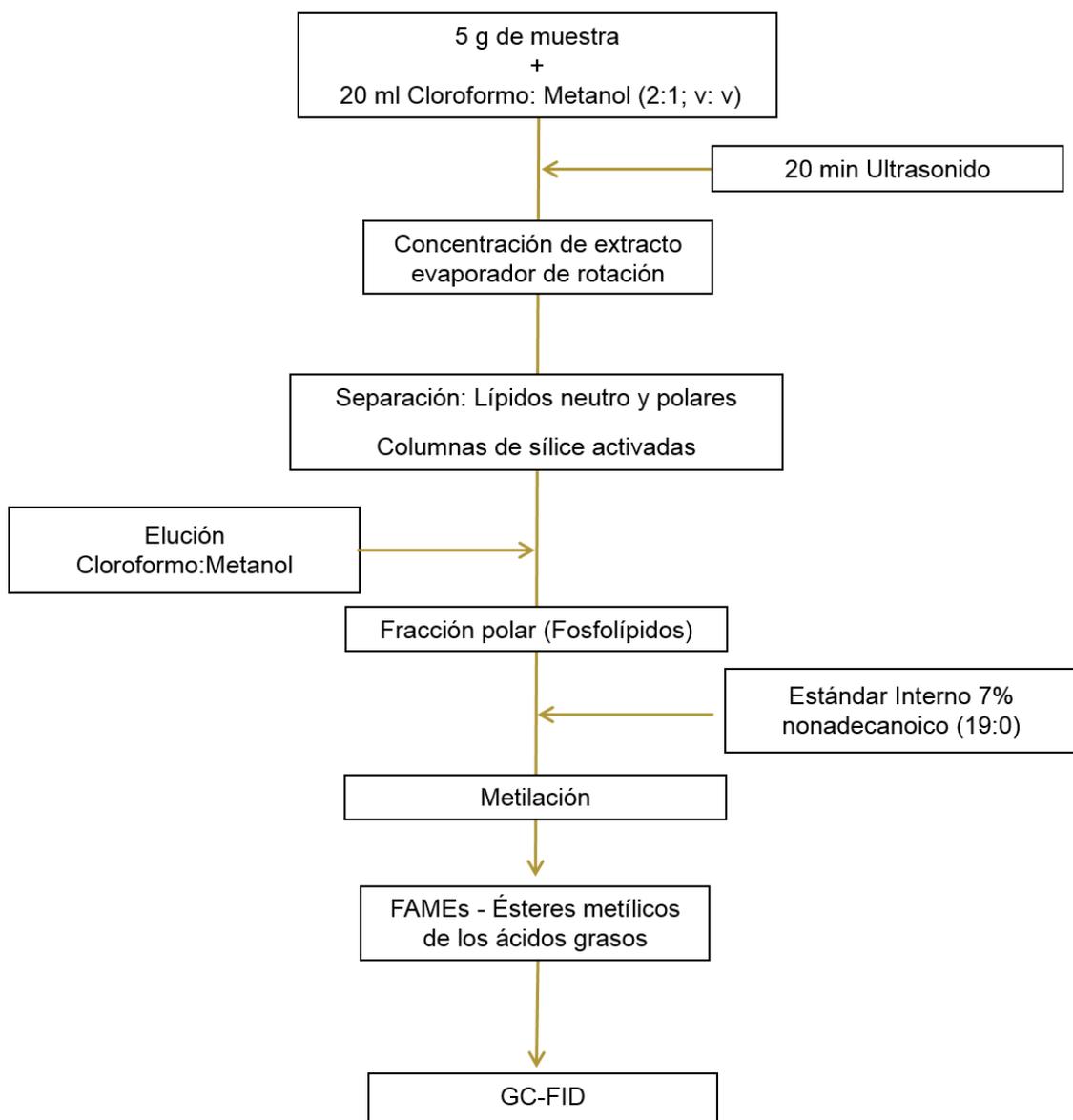


Figura 9. Esquema de la metodología de análisis de los ácidos grasos de los fosfolípidos.

La confirmación de los picos identificados fue realizada en GC/MS según se describe en Díaz-López et al. (2009) y cada fosfolípido identificado se expresó como porcentaje del total de PLFA obtenidos en el perfil.

Se identificaron 43 ácidos grasos de los fosfolípidos, los cuales fueron denominados utilizando la nomenclatura Omega: A: B ω C (Figura 9), donde A es el número de carbonos, B es el número de dobles enlaces, C la posición del primer doble enlace relativo a la posición del carbono ω que es el que está unido al grupo metilo al final de la cadena (Bianchi & Canuel, 2011).

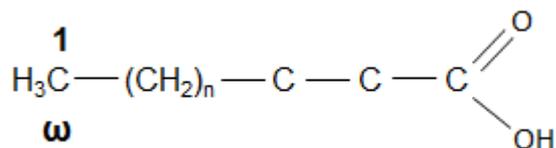


Figura 10. Posición del C utilizada en la nomenclatura omega para nombrar los ácidos grasos de los fosfolípidos, modificado de Bianchi & Canuel (2011).

Para evaluar la presencia de distintos grupos microbianos los PLFAs identificados se agruparon en 4 categorías: saturados (SAFAs) aquellos que presentan enlaces simples, ramificados (RAMFAs) ácidos grasos con grupo metilo que según la posición del mismo se nombran como *iso* posición del grupo metilo n-1 y *anteiso* posición n-2 con respecto a la notación ω antes mencionada, monoinsaturados (MUFAs) presentan

un doble enlace en la cadena y poliinsaturados (PUFAs) ácidos grasos que contienen más de un doble enlace (Figura 10).

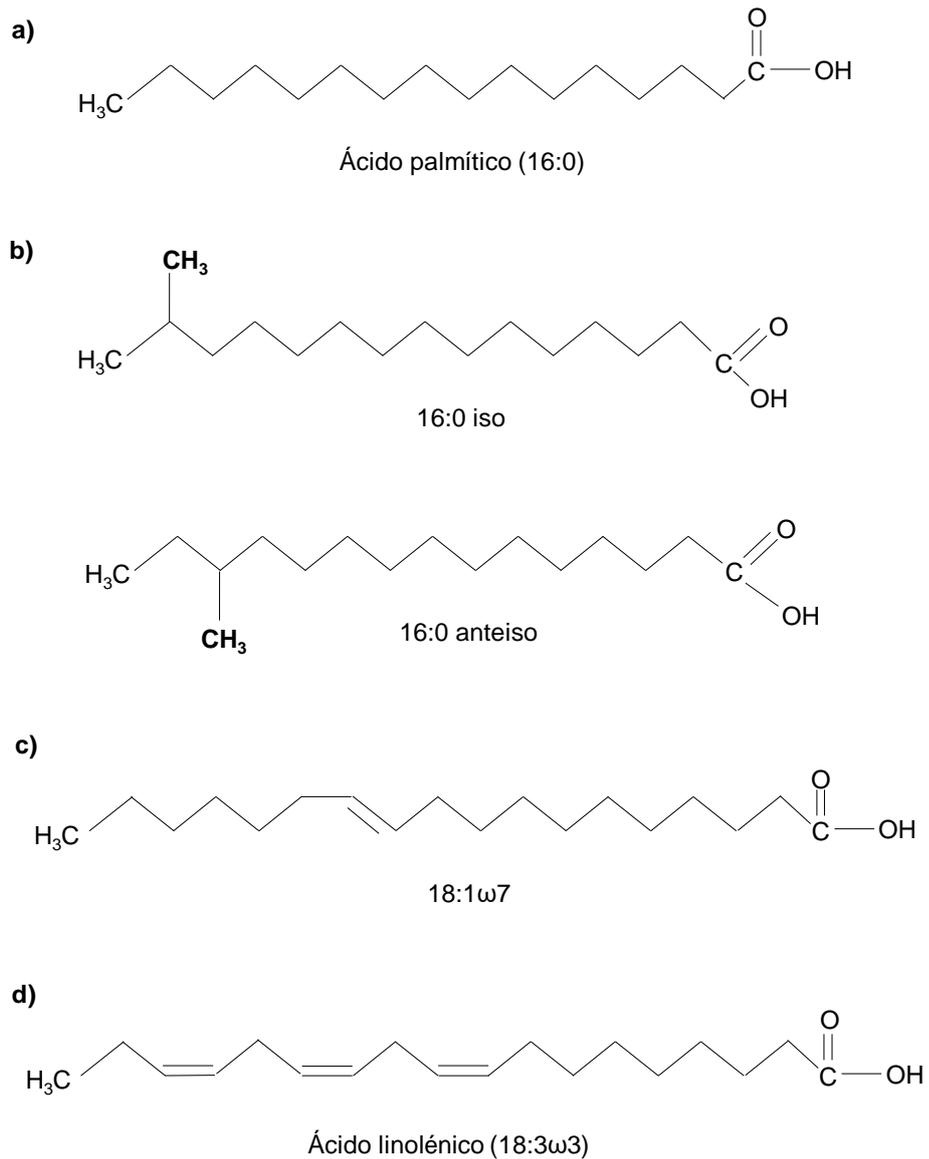


Figura 11. Ejemplos de ácidos grasos a) SAFAs, b) RAMFAs iso y anteiso, MUFAs y PUFAs, modificado de Killops & Killops (2005).

De los perfiles de los PLFAs obtenidos para las distintas estaciones, se identificaron los PLFAs específicos de determinados grupos de microorganismos según Findlay *et al.* (1990) (Tabla 3). En el presente estudio debido a la metodología utilizada no se identificaron ácidos grasos con grupos hidroxilo y ciclopropil en sus cadenas. Estos ácidos grasos son biomarcadores específicos del Grupo microbiano VI propuesto por Findlay *et al.* (1990), el cual comprende a las bacterias sulfato reductoras y otras bacterias anaeróbicas. Por lo tanto, dicho grupo microbiano se incluye dentro del grupo III como bacterias anaeróbicas. El termino procariota utilizado por Findlay *et al.* (1990) y en el presente estudio se refiere únicamente al dominio Bacteria, quedando excluido el grupo Archea en el presente estudio.

Tabla 3. Grupos de microorganismos y sus PLFAs biomarcadores específicos de estos grupos según Findlay *et al.* (1990).

Grupos Microbianos	PLFAs biomarcadores
I) Microeucariotas (microalgas y microzoobentos)	PUFAs: C16, C18, C20, C22
II) Procariotas aeróbicos y eucariotas	MUFAs: 16:1, 17:1, 18:1, 18:2
III) Procariotas Gram + y otras bacterias anaeróbicas	15:0, 17:0 (SAFAs), Ramificados (RAMFAs): 15:0i, 16:0i, 16:0ai,

4.3 Análisis de datos

Se realizó un análisis descriptivo de los datos (media, mediana, máximo y mínimo). Para establecer la existencia o no de alguna relación entre las variables (ej. profundidad y biopolímeros) se utilizó una matriz de correlación lineal considerando los coeficientes de correlación de Pearson significativos a un $p < 0.05$.

El análisis espacial de los resultados se realizó sobre mapas batimétricos sobre los cuales se superpusieron los distintos biomarcadores. El mapa base utilizado fue extraído de Mello (2014) y el análisis fue realizado utilizando el Software libre QSIG.

Para identificar los principales factores (fuentes diferentes y/o estado diagenético) que controlan la distribución y composición de la materia orgánica sedimentaria en el área de estudio, se realizó un Análisis de Componentes Principales (ACP). Para ello, se construyó una matriz (24 estaciones x 19 variables) utilizando los datos de los tres biopolímeros y sus índices, la concentración y los índices de n-alcanos y las categorías de los PLFAs. Previamente al análisis de componentes principales, se testeó la normalidad de los datos a través del Test de Shapiro-Wilk y los mismos se estandarizaron ($(x-\mu)/\sigma$) (Zar, 1999).

El ACP es un método paramétrico que requiere previa asunción de la normalidad en cada variable. Es un método utilizado para reducir la dimensionalidad de un conjunto de datos y determinar los factores o

componentes que explican en mayor parte de la varianza de los datos (Retnam *et al.*, 2013). Los componentes principales derivados son combinaciones lineales de las variables originales, pero tienen la propiedad de que la varianza máxima se encuentra a lo largo del primer eje (componente o factor 1), el máximo de la varianza restante se encuentra a lo largo del segundo eje (componente o factor 2), y así sucesivamente (Zar, 1999).

Posteriormente, se cambiaron las coordenadas del ACP mediante la rotación “Varimax” para obtener grupos de variables llamadas “factores Varimax”, donde cada variable posee un alto “loading” (alta correlación) con un único factor “Varimax” pero un muy bajo, casi cero “loading” o correlación con los demás factores. De esta forma, cada factor “Varimax” está compuesto por unas pocas variables con alto “loading” o correlación, siendo que las demás variables presentan muy bajo, casi cero “loading” o correlación con dicho factor. Según Liu *et al.* (2003) los “loadings” >0.75 son considerados fuertemente correlacionados, entre $0.74-0.50$ como moderados y en el rango de $0.49-0.30$ se consideran correlaciones débiles. En el presente estudio sólo se consideraron correlaciones fuertes.

Los “loadings” de las variables y los “scores” de las estaciones respecto a los dos primeros factores, los cuales explicaron el mayor porcentaje de la varianza de los datos, fueron representados mediante su proyección en un plano o diagrama de ordenación.

Luego se realizó un análisis de agrupamiento o Cluster en modo Q

(agrupando las estaciones), utilizando los scores del ACP como variables. La Distancia Euclídeana y el Método de Agrupamiento de Ward se utilizaron para agrupar estaciones con características similares respecto a la composición de la materia orgánica sedimentaria. Todos los análisis fueron realizados utilizando el Software Statistica® Versión 7.

5 RESULTADOS

5.1 Composición bioquímica de la materia orgánica

La concentración de carbohidratos totales (CHO) (valor medio de 3 réplicas por estación) en la zona norte varió entre $2,50 \pm 0,22 \text{ mg g}^{-1}$ de sedimento seco (ss) en la estación BC4 ubicada en el talud superior y $5,10 \pm 0,78 \text{ mg g}^{-1}$ ss en la estación BC3 ubicadas en el talud medio donde se encuentran montículos (Figura 11). En la zona media del área de estudio los valores medios de CHO presentaron un mínimo de $1,45 \pm 0,08 \text{ mg g}^{-1}$ ss en la estación BC12 situada en la plataforma externa y un máximo de $16,41 \pm 0,03 \text{ mg g}^{-1}$ ss en BC22, ubicada en el talud medio dentro del cañón 1 (Figura 11). En la zona sur la concentración de CHO presentó valores entre $3,18 \pm 0,77 \text{ mg g}^{-1}$ ss en BC42 y $13,67 \pm 0,39$ en BC53 mg g^{-1} ss, ambas estaciones se encuentran en el talud superior, pero la estación BC53 donde se observó el máximo valor, se sitúa dentro de un canal que desemboca en el cañón 4 (Figura 11).

Las concentraciones de lípidos totales (LPD) (valor medio de 3 réplicas por estación) en la zona norte presentaron valores medios que variaron entre $0,78 \pm 0,04 \text{ mg g}^{-1}$ ss en la estación BC4 y $1,76 \pm 0,10 \text{ mg g}^{-1}$ ss en la estación BC3 (Figura 12). Al igual que lo observado para los CHO, en la zona media la concentración mínima de LPD fue de $0,25 \pm 0,04 \text{ mg g}^{-1}$ ss en la estación BC12, localizada en la plataforma externa y

la máxima fue $5,51 \pm 0,07 \text{ mg g}^{-1}\text{ss}$ en la estación BC22 ubicada en el talud medio dentro del cañón 1 (Figura 12). Las concentraciones de LPD en la zona sur variaron entre $1,33 \pm 0,30 \text{ mg g}^{-1}\text{ss}$ en la estación BC60 del talud medio y $6,04 \pm 0,26 \text{ mg g}^{-1}\text{ss}$ en BC53 (Figura 12). La estación BC53 donde se observó el máximo de LPD, se sitúa dentro de un canal que desemboca en el cañón 4.

En la zona norte la concentración de proteínas totales (PRT) (valor medio de 3 réplicas por estación) presentó el valor mínimo en la estación BC2 situada en el talud medio, el cual fue $1,63 \pm 0,05 \text{ mg g}^{-1}\text{ss}$. La concentración máxima de PRT fue de $2,15 \pm 0,15 \text{ mg g}^{-1}\text{ss}$ en la estación BC4, localizada en el talud superior (Figura 13). La concentración de PRT en la zona media varió entre $0,90 \pm 0,04 \text{ mg g}^{-1}\text{ss}$ en la estación BC12 localizada en la plataforma externa y $4,48 \pm 0,69 \text{ mg g}^{-1}\text{ss}$ en la estación BC40. Esta última, está situada al lado del inicio del cañón 2, a una profundidad correspondiente al talud superior (Figura 13). Por su parte en la zona sur la menor concentración de PRT fue $1,70 \pm 0,08 \text{ mg g}^{-1}\text{ss}$ en la estación BC33 localizada en el cañón 3, en el talud superior. Mientras que la máxima concentración de PRT fue de $6,08 \pm 0,34 \text{ mg g}^{-1}\text{ss}$ y se registró también en la estación BC53, la cual se sitúa en un canal que desemboca en el cañón 4 (Figura 13).

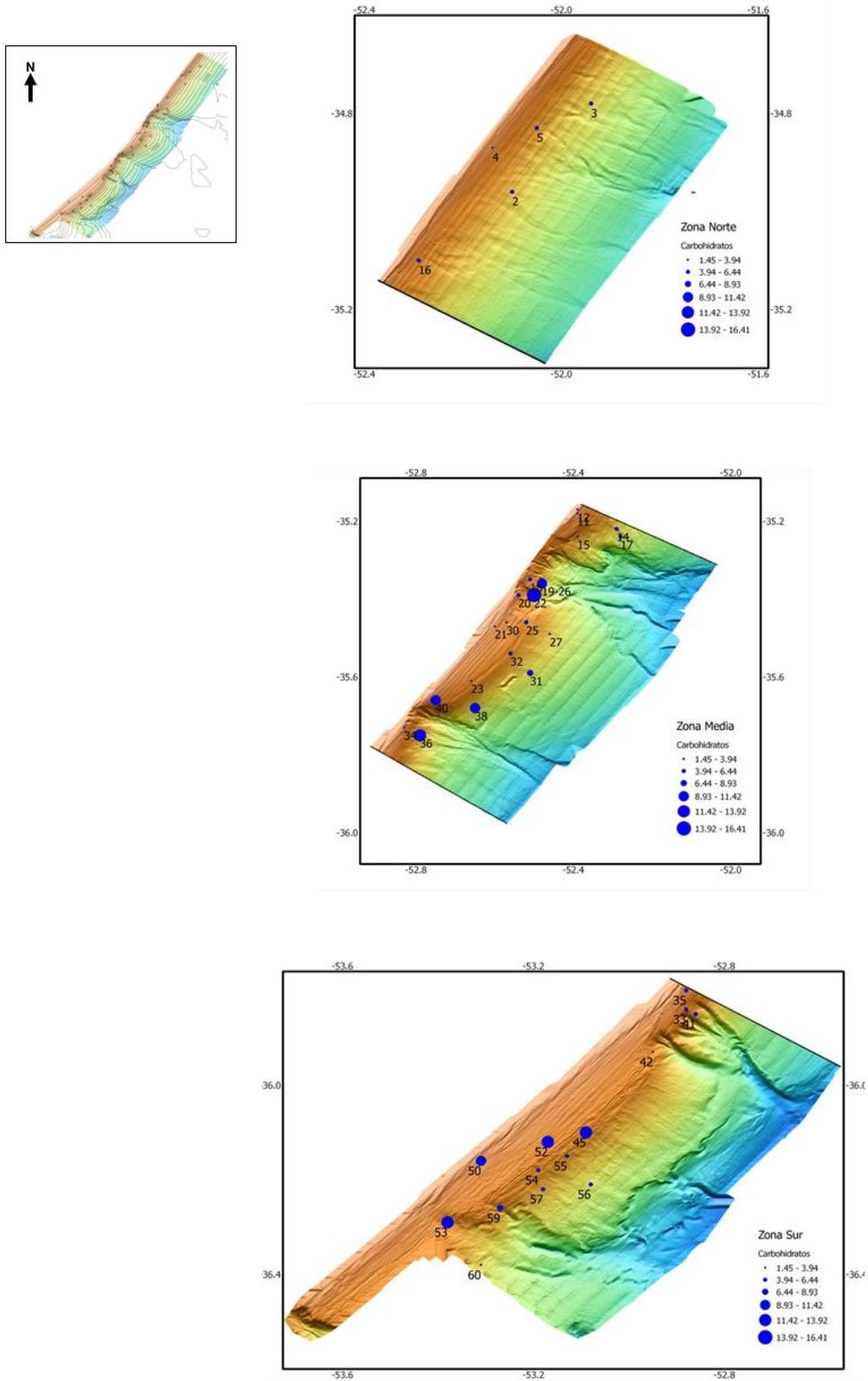


Figura 12. Concentración de carbohidratos totales en en $\text{mg g}^{-1}\text{ss}$ (CHO) de las disitntas estaciones en el área de estudio presentadas por zona sobre la batimetría del área.

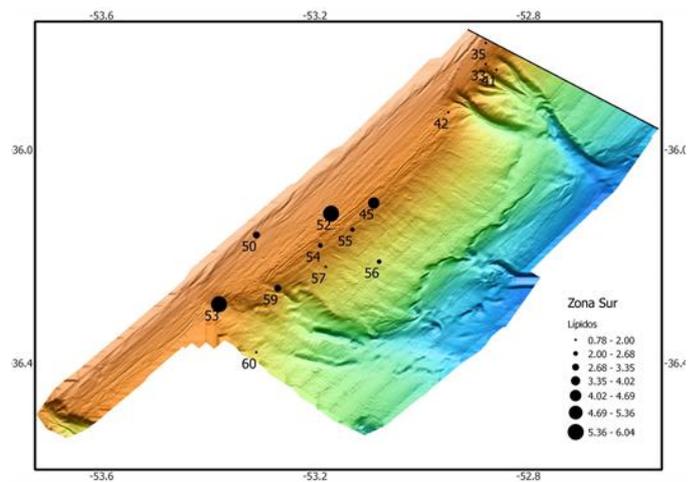
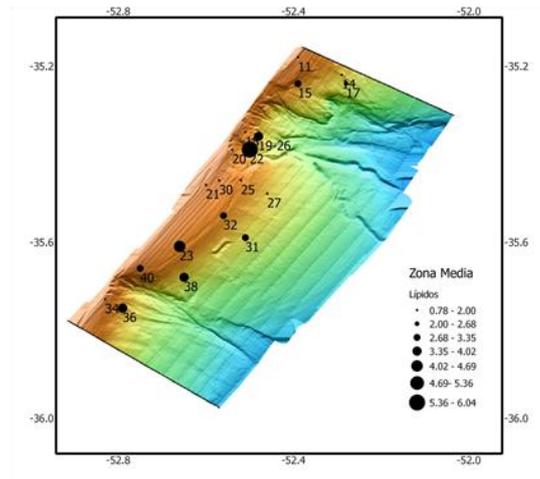
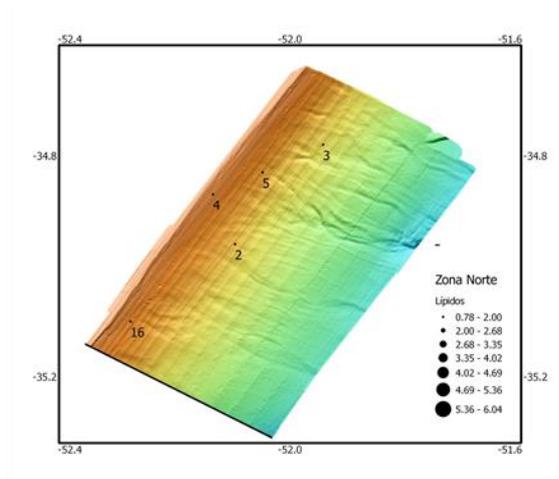
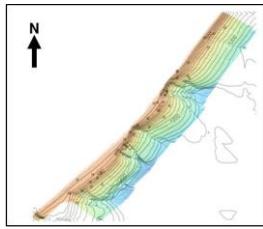


Figura 13. Concentración de lípidos totales en en $\text{mg g}^{-1}\text{ss}$ (LPD) de las disitntas estaciones en el área de estudio presentadas por zona sobre la batimetría del área.

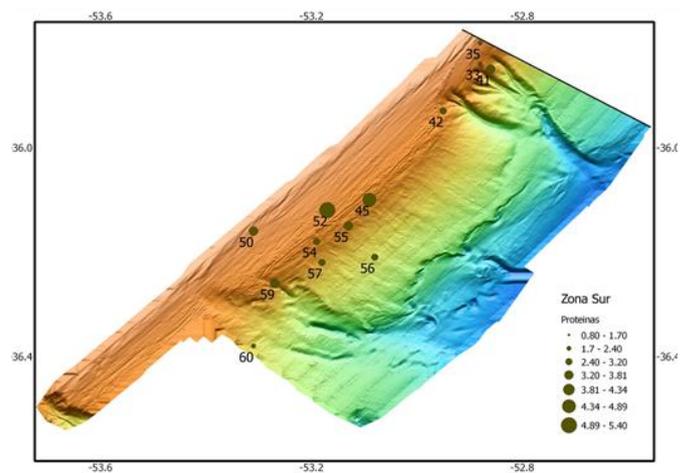
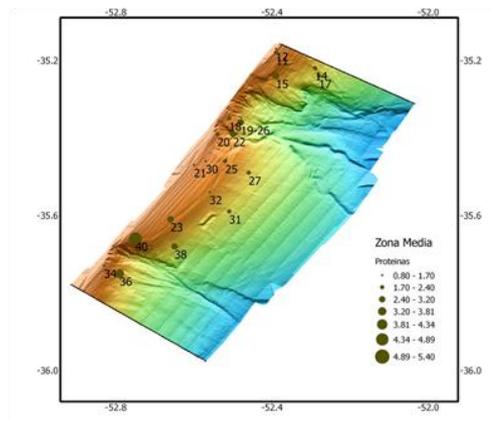
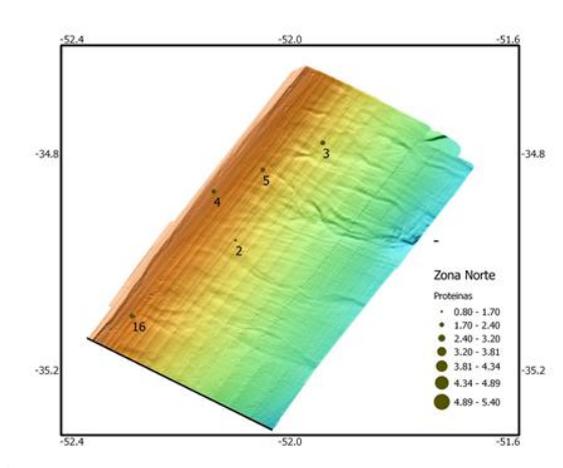
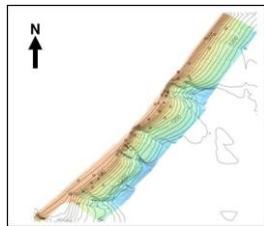


Figura 14. Concentración de proteínas totales en $\text{mg g}^{-1}\text{ss}$ (PRT) de las distintas estaciones en el área de estudio presentadas por zona con la batimetría del área.

No hubo correlación significativa entre la profundidad y la concentración de biopolímeros. Se observó una correlación significativa entre los tres biopolímeros ($p < 0,05$) (Tabla 4).

Tabla 4. Matriz de correlación entre la profundidad (Z) y la concentración de los biopolímeros: CHO, LPD y PRT, correlación significativa cuando $p < 0,05$ indicado con *.

	Z	CHO	LPD	PRT	BCP
Z	1				
CHO	0,2059	1			
LPD	0,2386	*0,8155	1		
PRT	0,0656	*0,6658	*0,7148	1	
BCP	0,2189	*0,9518	*0,9339	*0,7986	1

Se construyeron gráficos *Box plot* de las concentraciones de cada biopolímero agrupando los datos por zona, se observó que la zona norte presentó menor concentración de CHO y LPD en relación a la zona media y zona sur (Figura 14). La zona sur es la que presentó mayores concentraciones de PRT en relación a las otras zonas (Figura 14).

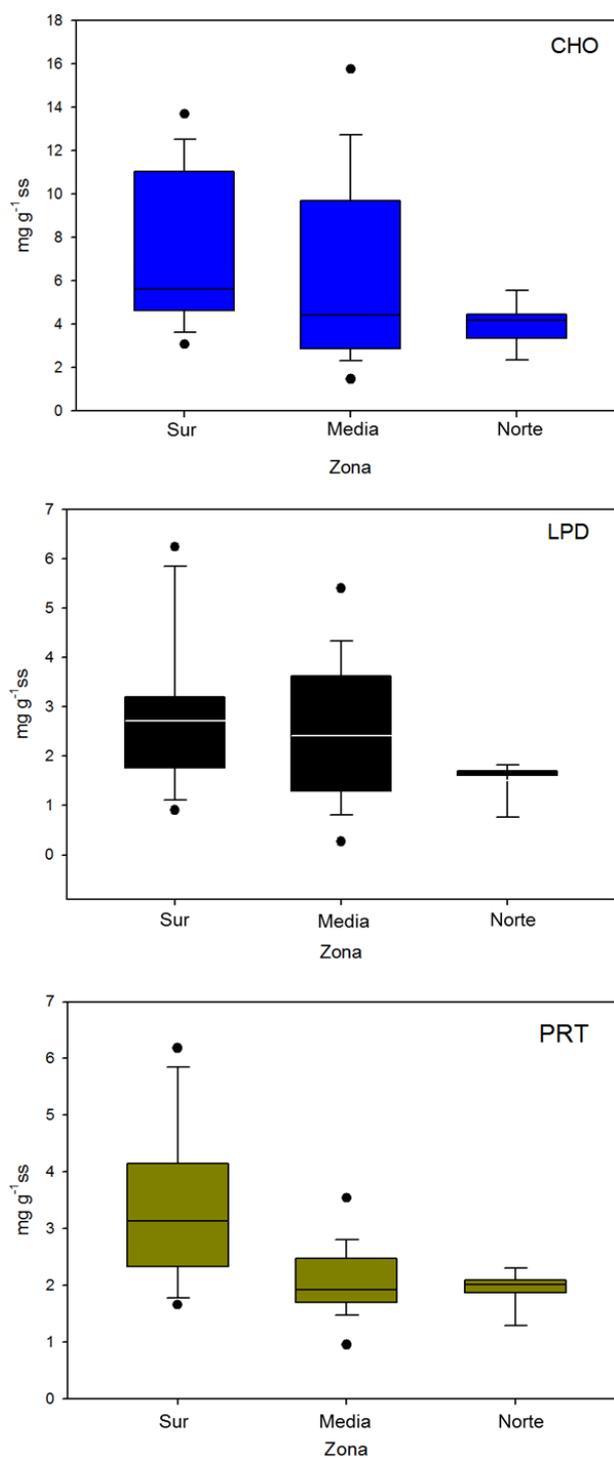


Figura 15. *Box plot* de los 3 biopolímeros (CHO, LPD y PRT) agrupando las muestras por zona, se representa los máximos y mínimos, la mediana en cada zona para cada biopolímero.

Los valores medios del carbono biopolimérico (BPC) presentaron en la zona norte un valor mínimo de $2,64 \pm 0,14 \text{ mgC g}^{-1}\text{ss}$ en la estación BC4 y un máximo de $4,41 \pm 0,27 \text{ mgC g}^{-1}\text{ss}$ en la BC3 (Figura 15 y Tabla 5). En la zona media los valores de BPC variaron entre $1,21 \pm 0,04$ y $11,98 \pm 0,05 \text{ mgC g}^{-1}\text{ss}$. Nuevamente, el mínimo y el máximo correspondieron a estaciones BC12 y BC22, localizadas en la plataforma externa y en el talud medio dentro del cañón 1, respectivamente. En la zona sur, los valores medios de BPC variaron entre $3,59 \pm 0,20 \text{ mgC g}^{-1}\text{ss}$ en la estación BC60 situada en el talud medio y $12,98 \pm 0,52 \text{ mgC g}^{-1}\text{ss}$ en la BC53, localizada en un canal que desemboca en el cañón 4 (Figura 15 y Tabla 5).

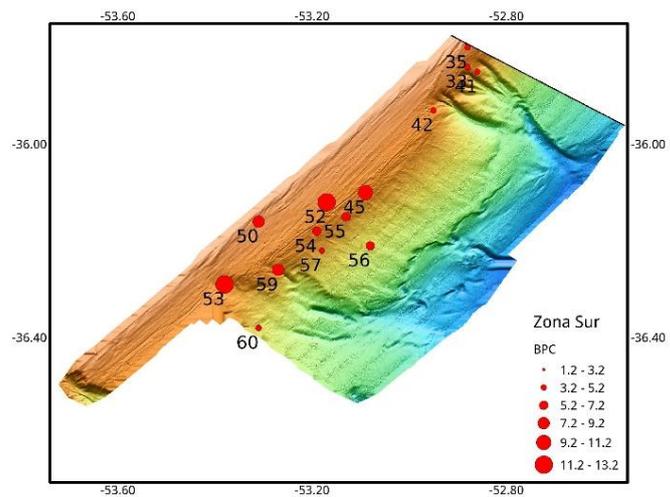
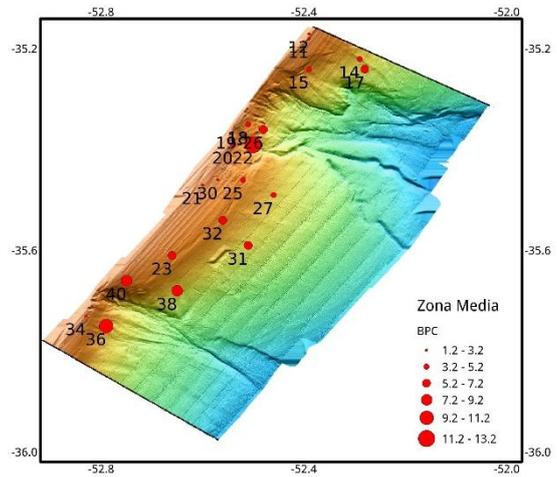
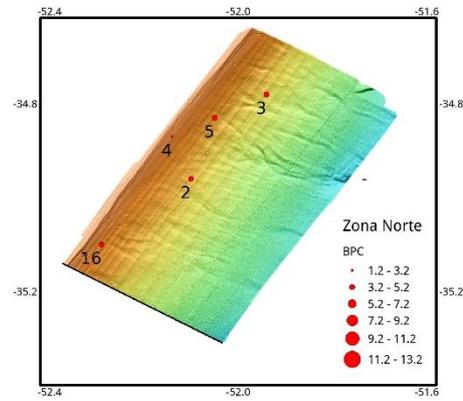
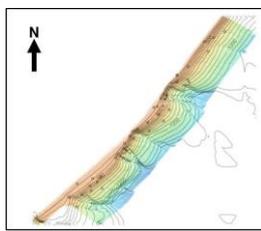


Figura 16. Concentración de Carbono biopolimérico en $\text{mgC g}^{-1}\text{ss}$ (BPC) de las distintas estaciones en el área de estudio presentadas por zona con la batimetría del área.

Tabla 5. Concentración de Carbono Biopolimérico (BPC) en mgC g⁻¹ sedimento seco (ss), porcentaje de contribución de cada biopolímero al BPC y razón proteínas carbohidratos (PRT: CHO). DS: desvío estándar.

Estación	BPC		% Contribución al BPC			PRT:CHO
	mgC g ⁻¹	DS	CHO	LPD	PRT	
Zona Norte						
BC2	3,46	0,28	46,79	35,96	17,25	0,40
BC3	4,41	0,27	46,21	29,97	23,82	0,42
BC4	2,64	0,14	37,84	22,17	39,98	0,86
BC5	3,97	0,03	43,84	32,00	24,15	0,45
BC16	3,88	0,02	43,91	31,73	24,36	0,47
Zona Media						
BC11	2,56	0,05	40,73	25,18	34,08	0,67
BC12	1,21	0,04	48,11	15,42	36,48	0,62
BC14	4,02	0,08	44,16	30,21	25,63	0,47
BC15	4,74	0,02	22,15	51,33	26,52	0,95
BC17	5,36	0,04	46,56	34,35	20,97	0,37
BC18	3,34	0,11	50,32	24,19	25,48	0,41
BC19	8,10	0,64	50,14	34,92	14,94	0,25
BC20	4,76	0,21	52,30	28,00	19,69	0,31
BC21	2,75	0,08	52,37	21,85	25,78	0,40
BC22	11,98	0,05	54,79	34,75	10,46	0,16
BC23	5,57	0,20	15,90	61,93	22,16	1,18
BC25	3,49	0,15	48,96	26,73	24,30	0,41
BC26	7,86	0,06	47,08	38,02	14,90	0,26
BC27	3,22	0,04	36,22	34,86	28,92	0,65
BC30	3,04	0,06	42,95	29,86	27,19	0,51
BC31	5,78	0,28	44,79	38,31	16,91	0,30
BC32	5,43	0,22	47,02	38,00	14,98	0,26
BC34	2,98	0,12	35,84	39,73	24,44	0,56
BC36	10,11	0,57	54,69	29,48	15,83	0,24
BC38	8,62	0,49	52,42	33,13	14,46	0,23
BC40	9,03	0,94	50,21	25,46	24,33	0,40
Zona Sur						
BC33	4,40	0,18	48,34	32,59	19,07	0,32
BC35	3,77	0,12	44,48	30,30	25,22	0,46
BC41	5,00	0,43	39,71	28,33	31,95	0,66
BC42	3,85	0,46	33,03	32,45	34,52	0,85
BC45	10,36	0,57	47,01	31,20	21,79	0,38
BC50	8,34	0,23	53,47	24,61	21,92	0,33
BC52	11,39	1,05	40,45	37,30	22,24	0,45
BC53	12,98	0,52	42,13	34,90	22,97	0,45
BC54	5,93	0,30	41,17	33,07	25,76	0,51
BC55	5,81	0,13	38,34	30,52	31,14	0,66
BC56	5,36	0,13	40,38	30,50	29,12	0,59
BC57	4,83	0,15	39,84	28,09	32,08	0,66
BC59	7,57	0,04	44,22	31,77	24,01	0,44
BC60	3,59	0,20	40,30	27,86	31,84	0,64

Con respecto a la contribución relativa de cada biopolímero al BPC, se observó en general que los CHO fueron los que contribuyeron en mayor proporción, seguidos por los LPD y luego por las PRT en las tres zonas del área de estudio (Figura 16). La excepción fueron las estaciones BC4 ubicada en la zona norte y BC42 en la zona sur, ambas en el talud superior, donde las PRT fueron la clase predominante entre los biopolímeros orgánicos, representando 40 y 34,5 % del BPC, respectivamente (Figura 16 y Tabla 5).

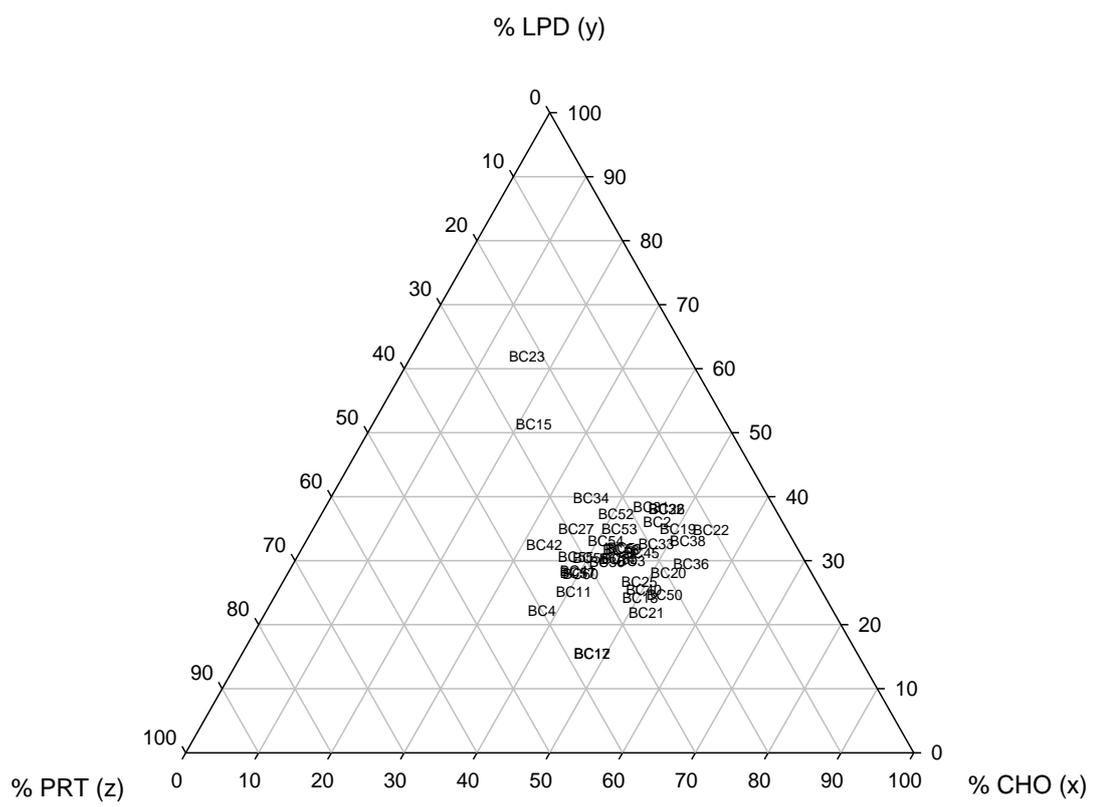


Figura 17. Gráfico ternario de contribución de los biopolímeros al BPC.

Por otro lado, en las estaciones BC15, BC23 y BC34 ubicadas en la zona media del área de estudio, en el talud superior, los LPD presentaron una mayor contribución que el resto de los biopolímeros. En la estación BC15 los LPD representaron el 51,3% del BPC, en la BC23 el 61,9% y en la estación BC34 el 39,7% (Figura 16 y Tabla 5).

La razón PRT: CHO presentó valores menores a 1 ($PRT: CHO < 1$) en todas las estaciones, a excepción de la estación BC23 localizada en el sector medio, en el talud superior (Tabla 5).

Se obtuvieron mayores concentraciones del BPC en estaciones ubicadas dentro de cañones o en canales que desembocan en los mismos en relación a estaciones del talud abierto de profundidades similares (Tabla 6).

Tabla 6. Valores de BPC en estaciones situadas en la cabecera o dentro de cañones y estaciones del talud abierto cercanas a los mismos. DS: desvío estándar.

			Profundidad	BPC	
			m	mg C g ⁻¹ ss	DS
Zona Media	Talud NE	BC14	813	4,02	0,08
	Cañón 1	BC22	759	11,98	0,05
		BC26	727	7,86	0,06
	Talud SW	BC27	822	3,22	0,04
Zona Sur	Cañón 3	BC33	456	4,40	0,18
	Talud SW	BC42	476	3,85	0,46
	Talud NE	BC57	755	4,83	0,15
	Cañón 4	BC53	480	12,98	0,52
		BC59	669	7,52	0,04

5.2 N-alcenos

Los n-alcenos identificados y cuantificados en todas las muestras de sedimentos superficiales del área de estudio fueron los homólogos C₁₂ a C₃₅, a su vez se identificaron y cuantificaron los isoprenoides fitano y pristano (Figura 17).

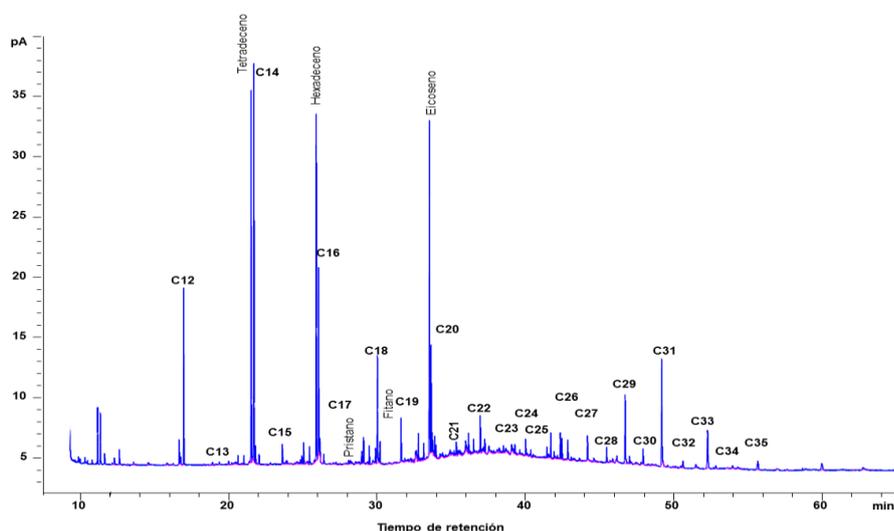


Figura 18. Cromatograma donde se observa el perfil de los n-alcenos identificados.

La concentración total de n-alcenos ($\sum C_{12}-C_{35}$) en sedimentos superficiales de la zona norte, varió entre $3,9 \mu\text{g g}^{-1}$ de sedimento seco (ss) en la estación BC4 correspondiente al talud superior y $10,35 \mu\text{g g}^{-1}$ ss en la estación BC2 localizada en el talud medio (Figura 18). En la zona media los n-alcenos presentaron la menor concentración de $1,86 \mu\text{g g}^{-1}$ ss

en la estación BC12, estación ubicada en la plataforma externa, mientras que la mayor concentración de n-alcanos en esta zona fue de $13,54 \mu\text{g g}^{-1}\text{ss}$ en la estación BC22 que está dentro del cañón 1, en el talud medio (Figura 18). También, fueron registradas altas concentraciones de n-alcanos en las estaciones BC19 y en la BC31. La zona sur se encuentra representada por una única estación, la BC33, ubicada en uno de los canales que desembocan en el cañón 3 en el talud superior. La concentración de n-alcanos en esta estación fue igual a $4,55 \mu\text{g g}^{-1}\text{ss}$ (Figura 18). No hubo correlación entre la profundidad (Z) y la concentración de n-alcanos ($p>0,05$).

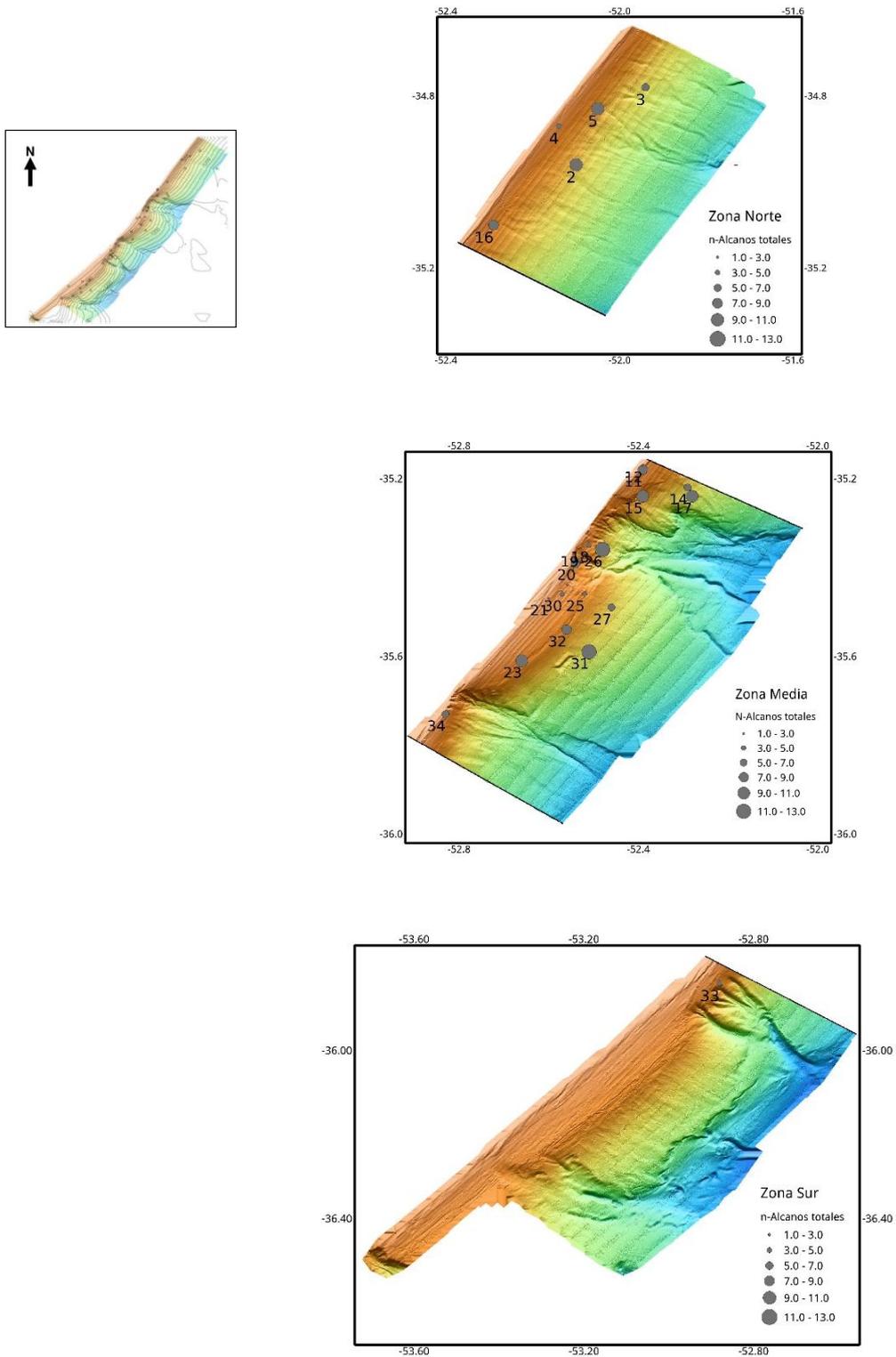


Figura 19. Concentración total de n-alcenos en $\mu g g^{-1} ss$ ($\Sigma C_{12}-C_{35}$) de las distintas estaciones en el área de estudio presentadas por zona sobre la batimetría del área.

En las tres zonas del área de estudio y en todas las estaciones, los n-alcanos presentaron una distribución bimodal, con un predominio de n-alcanos de cadena corta con número par de carbonos y de cadena larga con número impar de carbonos (Figura 19 y Anexo I). Dicha distribución bimodal de los n-alcanos presentó una moda correspondiente a los n-alcanos C₁₂-C₂₀ y la otra moda los n-alcanos C₂₇-C₃₅, presentándose en general dentro de la distribución, mayores concentraciones en la primera moda. Cabe aclarar, que en ninguna muestra se observó durante el procesamiento de los cromatogramas, la presencia la mezcla compleja no resuelta o UCM según su sigla en inglés (Unresolved Complex Mixture).

Entre los n-alcanos identificados en todas las estaciones de las tres zonas, el C₁₄ fue el que presentó mayor concentración en la primera moda, mientras que el C₃₁ fue el más abundante en la segunda moda (Figura 19 b, Anexo). La excepción fue en la estación BC31, situada en la zona media, en donde el C₃₂ fue el n-alcano que presentó mayor concentración (Figura 19 b). En general, en todas las muestras, en la primera moda le siguieron al C₁₄ en orden de concentración decreciente los n-alcanos C₁₆ > C₁₂ > C₁₈ > C₂₀, mientras que en la segunda moda respecto al C₃₁ siguieron en orden decreciente los homólogos C₂₉ > C₃₃ > C₂₇ > C₃₅.

El índice TAR_{HC} presentó valores altos > 1 en toda el área de estudio variando entre 9.93 en la estación BC25 y 20 en la estación BC34,

ambas pertenecientes a la zona media y localizadas en el talud superior (Tabla 7).

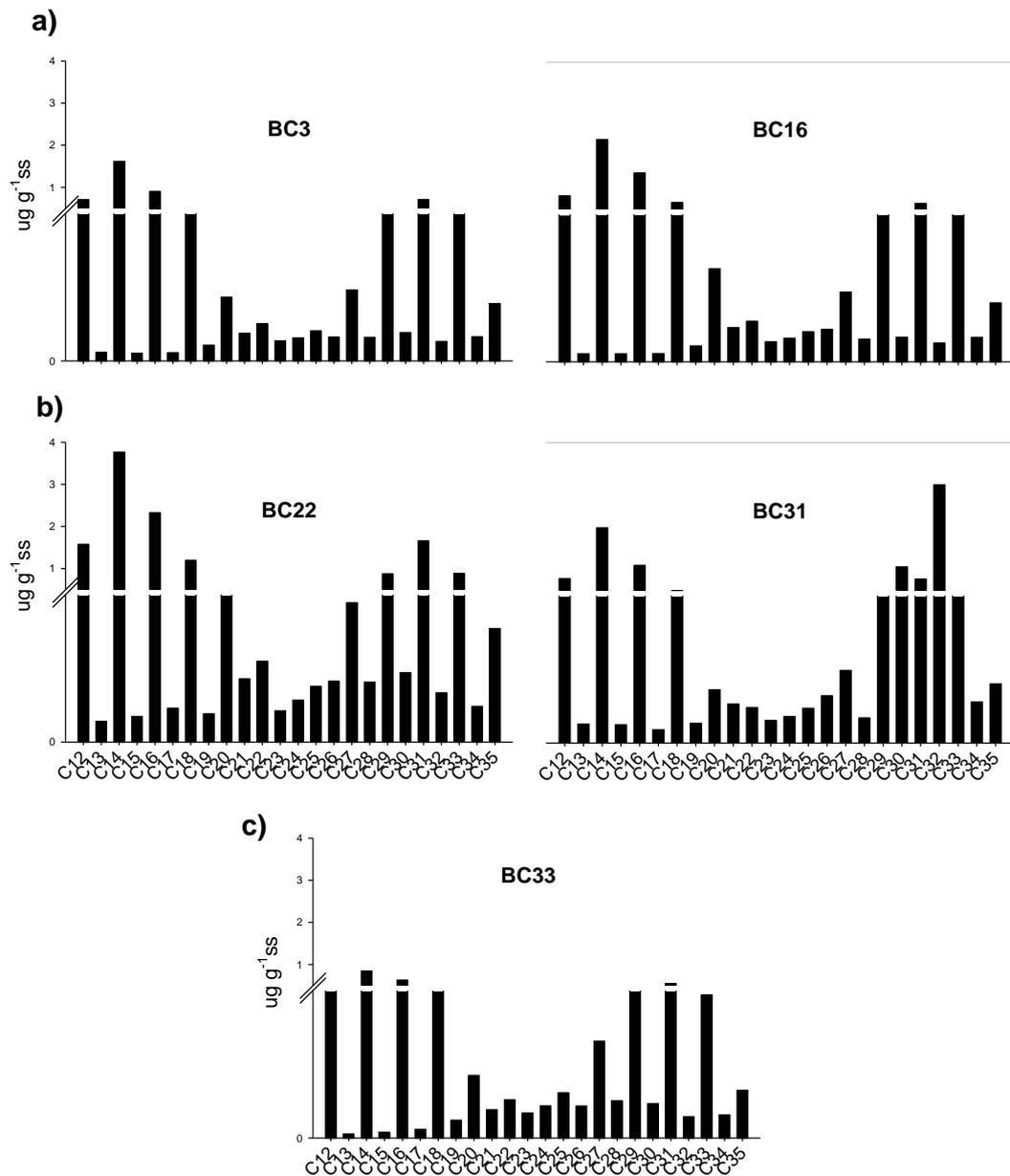


Figura 20. Concentración de los n-alcenos en $\mu\text{g g}^{-1}\text{ss}$ en sedimento superficial en las estaciones correspondientes a las estaciones a) BC3 y BC16 la zona norte, b) BC 22 y BC 31 zona media c) BC 33 zona sur. Box Corer (BC).

Los isoprenoides fitano y pristano se identificaron y cuantificaron en todas las estaciones, presentando concentraciones entre 0.05 y 0.27 $\mu\text{g g}^{-1}$ ss y 0.03 y 0.26 $\mu\text{g g}^{-1}$ ss, respectivamente (Tabla 7). La relación pristano y fitano (Prist/Fit) fue menor a 1 en todas las estaciones a excepción de la estación BC23 ubicada en la zona media (Tabla 7).

La relación Pristano: C_{17} (Prist/ C_{17}) presentó valores > 1 en todas las estaciones, los cuales variaron entre 1,78 en la estación BC2 de la zona norte y 5,73 en la estación BC30 ubicada en la zona media, ambas en el talud superior. Sin embargo, la relación Fitano: C_{18} (Fit/ C_{18}) presentó valores < 1 en todas las estaciones, los cuales variaron desde 0,18 en la estación BC2 localizada en el talud superior en la zona norte hasta 0,34 en la estación BC12 situada en la plataforma externa en la zona media (Tabla 7).

Los índices OEP_{12-16} y OEP_{16-20} calculados en las distintas estaciones fueron similares y presentaron valores que variaron desde 0,01 a 0,02 y desde 0,03 a 0,10, respectivamente (Tabla 7). Esto refleja la fuerte predominancia de n-alcenos pares en estos rangos. Sin embargo, los índices OEP calculados entre los homólogos pares e impares de cadena larga, en general fueron altos, indicando la dominancia de los n-alcenos impares sobre los pares entre los de cadena larga. El OEP_{27-31} varió entre 0,73 y 12,5 y el OEP_{29-33} entre 0,33 y 19,88. En las estaciones BC4 y BC12 los índices OEP no se calcularon dado que los alcanos de cadena larga par (C_{28} , C_{30} y C_{32}) estuvieron por debajo del límite de

detección del método. En la estación BC31 el OEP₂₇₋₃₁ y el OEP₂₉₋₃₃ presentaron valores inversos a los obtenidos en el resto de las muestras, debido a que el C₃₂ fue el n-alcano con mayor concentración (Tabla 7).

En las tres zonas del área de estudio y en todas las estaciones el índice alcanos (IA) presentó valores mayores a 0.5 (Tabla 7).

Tabla 7. Concentración de alcanos en sedimentos superficiales y relaciones e índices calculados a partir de las concentraciones de los diferentes alcanos identificados en cada estación. nc: no calculado.

Estación	$\Sigma n\text{-alcanos}$ $\mu\text{g ss}^{-1}$	TAR _{HC}	Pristano	Fitano	Prist/Fit	Prist/C17	Fit/C18	OEP ₁₂₋₁₆	OEP ₁₆₋₂₀	OEP ₂₇₋₃₁	OEP ₂₉₋₃₃	IA
Zona Norte												
BC2	10,35	11,60	0,04	0,18	0,25	1,78	0,18	0,01	0,03	7,22	12,75	0,68
BC3	6,23	19,41	0,04	0,11	0,35	2,35	0,23	0,01	0,05	7,60	13,07	0,65
BC4	3,90	11,80	0,03	0,09	0,37	3,27	0,25	0,01	0,05	nc	nc	0,66
BC5	9,74	11,82	0,05	0,17	0,29	1,93	0,22	0,01	0,04	6,08	11,67	0,67
BC16	7,40	16,67	0,05	0,15	0,35	3,17	0,23	0,01	0,04	6,94	12,70	0,67
Zona Media												
BC11	7,62	10,93	0,04	0,15	0,26	2,22	0,21	0,01	0,03	6,23	10,23	0,64
BC12	1,86	11,92	0,03	0,05	0,51	nc	0,34	nc	0,09	nc	nc	0,67
BC14	6,95	16,30	0,05	0,15	0,34	2,81	0,24	0,01	0,04	7,99	12,98	0,66
BC15	10,11	17,59	0,08	0,18	0,45	2,65	0,22	0,01	0,04	6,73	12,68	0,65
BC17	10,53	12,06	0,06	0,16	0,35	1,85	0,24	0,01	0,05	2,14	12,47	1,00
BC18	4,31	11,47	0,05	0,10	0,51	3,05	0,28	0,01	0,07	11,62	9,65	0,62
BC19	13,54	16,70	0,10	0,21	0,47	1,94	0,21	0,01	0,05	6,99	12,61	0,65
BC20	7,87	10,50	0,05	0,15	0,33	2,08	0,23	0,01	0,04	7,13	13,34	0,67
BC21	2,73	12,88	0,03	0,07	0,49	2,84	0,29	0,02	0,10	11,68	17,50	0,63
BC22	14,54	15,75	0,17	0,27	0,60	2,40	0,23	0,01	0,05	6,84	12,13	0,65
BC23	10,69	14,71	0,26	0,19	1,33	5,11	0,24	0,02	0,06	6,95	11,93	0,64
BC25	4,41	9,93	0,07	0,13	0,51	4,13	0,25	0,01	0,05	12,05	19,88	0,66
BC26	11,57	17,57	0,12	0,19	0,65	3,09	0,23	0,01	0,05	7,30	12,60	0,65
BC27	5,06	14,35	0,06	0,11	0,54	3,80	0,25	0,01	0,05	6,58	13,40	0,66
BC30	3,06	16,96	0,06	0,08	0,70	5,73	0,32	0,02	0,08	5,96	11,30	0,65
BC31	11,08	12,52	0,06	0,14	0,47	2,38	0,27	0,02	0,06	0,73	0,33	0,66
BC32	8,45	11,52	0,14	0,21	0,67	3,43	0,22	0,02	0,04	6,75	11,88	0,64
BC34	5,19	20,00	0,06	0,12	0,53	4,33	0,25	0,01	0,05	4,92	9,42	0,64
Zona Sur												
BC33	4,55	17,16	0,09	0,11	0,79	4,91	0,28	0,01	0,07	5,18	8,78	0,59

TAR_{HC}: Relación terrestres acuáticos = $(C_{27}+C_{29}+C_{31}) / (C_{15}+C_{17}+C_{19})$ (Meyers, 1997); Pr: Pristano; Fit: Fitano;

OEP: Índice preferencia impar par = $[C_i+6C_{i+2}+C_{i+4}/4C_{i+1}+4C_{i+3}]^{(-1)^{i+1}}$ (Scalan & Smith, 1970);

IA: Índice Alcano = $C_{31}/C_{31}+C_{29}$ (Schefu⁸ *et al.*, 2003). IA > 0.5 característico de vegetación tipo gramínea, IA < 0.5 asociados a plantas vasculares

5.3 Ácidos grasos de los fosfolípidos

5.3.1 Identificación y categorías de ácidos grasos de los fosfolípidos

Se identificaron en total 43 ácidos grasos de los fosfolípidos (PLFAs) con un número de carbonos entre C₁₂ y C₂₂ (Figura 20). Del total de PLFAs identificados en las distintas estaciones del área de estudio, se consideraron únicamente 32, aquellos que contribuyeron en mayor porcentaje al total de ácidos grasos identificados.

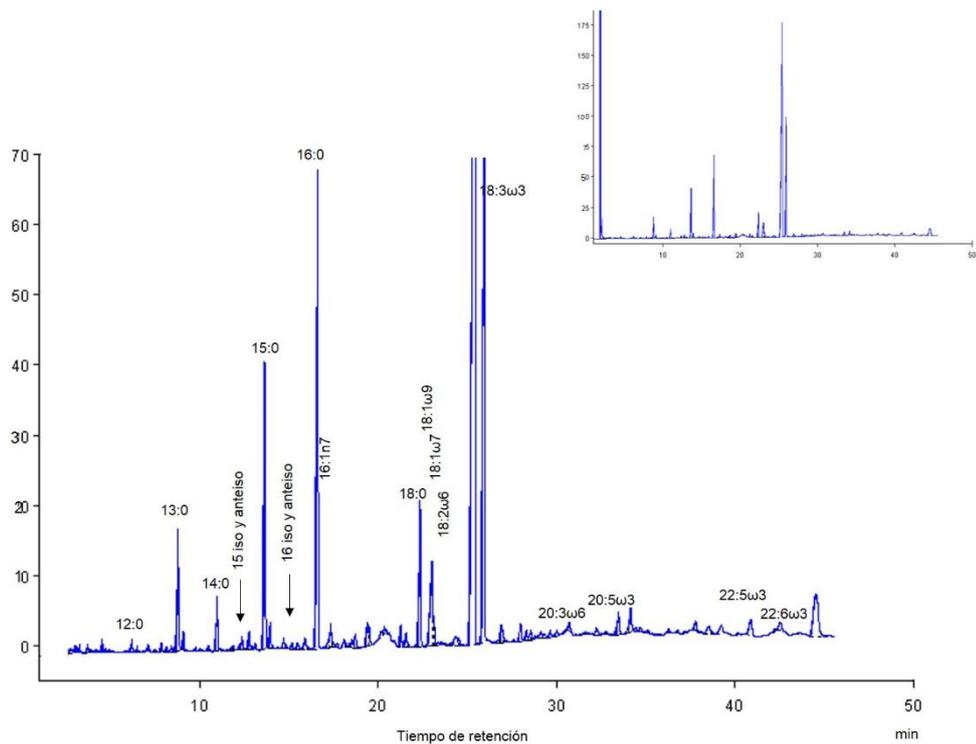


Figura 21. Cromatograma del análisis de la estación BC11 donde se observan el perfil de los PLFAs identificados.

Los PLFAs identificados en cada estación se clasificaron en: saturados (SAFAs), ramificados (RAMFAs), monoinsaturados (MUFAs) y poliinsaturados (PUFAs). La contribución relativa de cada uno de ellos al total de PLFAs varió entre las distintas estaciones del área de estudio (Figura 21).

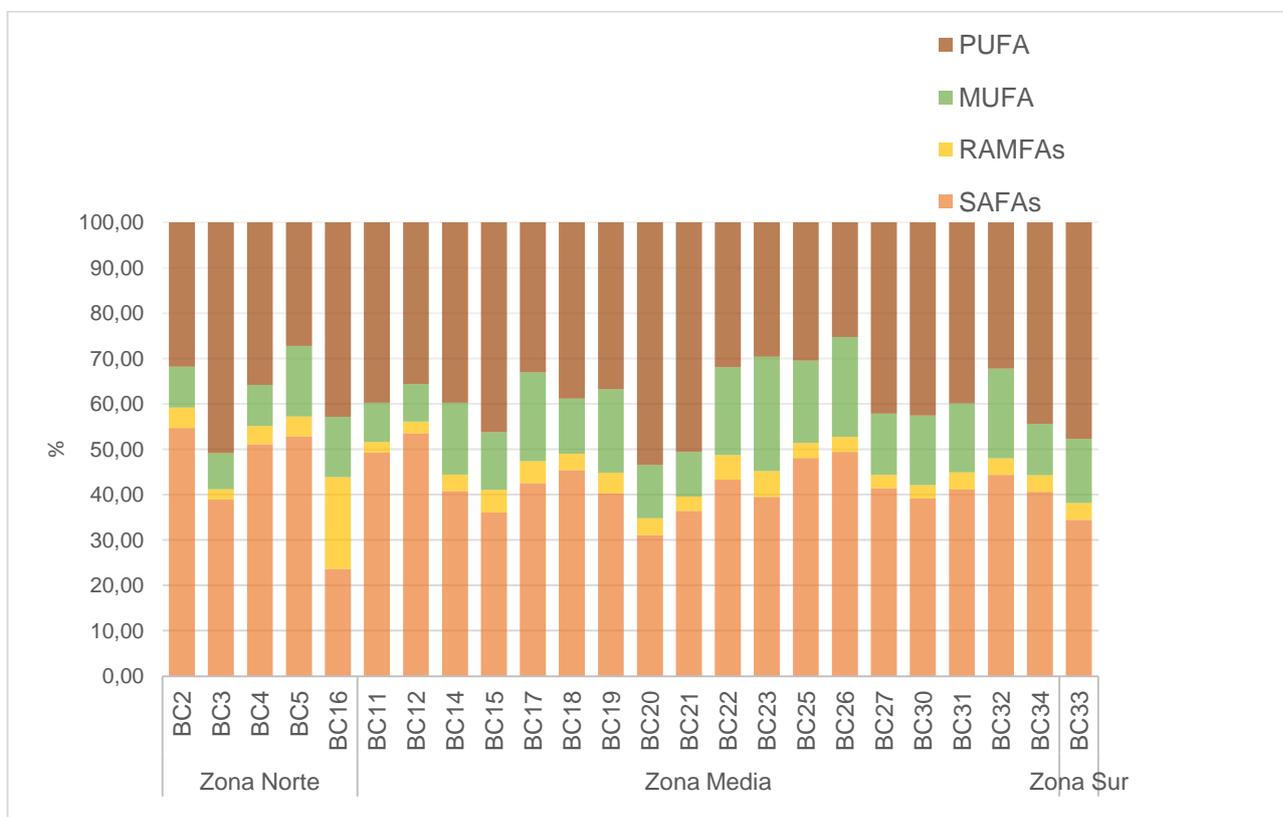


Figura 22. Porcentaje de contribución de las categorías de PLFAs en las distintas estaciones del área de estudio. Los PLFAs identificados se agruparon en 4 categorías: saturados (SAFAs), ramificados (RAMFAs), monoinsaturados (MUFAs) y poliinsaturados (PUFAs).

En la zona norte las estaciones BC2 y BC5 ubicadas en el talud medio y la estación BC4, localizada en el talud superior, presentaron una mayor contribución SAFAs, los cuales representaron 52,31%, 52% y 49,13% del total de PLFAs, respectivamente (Figura 21). En contraste, en las estaciones BC3 y BC16, localizada la primera en el talud medio sobre *guilles* y la segunda en el talud superior, los PUFAs fueron los que más contribuyeron con 49,38% y 40,57%, respectivamente (Figura 21). En casi todas las estaciones en orden decreciente de contribución al total de PLFAs siguieron los MUFAs y los RAMFAs, excepto en la estación BC16, donde los RAMFAs contribuyeron en mayor porcentaje (Figura 21 y Tabla 8).

En la zona media los SAFAs fueron los PLFAs predominantes en la mayoría de las estaciones (Figura 21). Los SAFAs contribuyeron con un mínimo de 28,90 % en la estación BC20 situada en el talud superior y un máximo de 51,94 % en la BC12, situada en la plataforma externa. Los PUFAs representaron entre un 24,3 y 49,68 % del total de los PLFAs, siendo la categoría con segunda mayor contribución en las estaciones ubicadas en el talud superior BC15, BC20, BC30 y BC34 y también en la estación BC21 situada la plataforma externa. Además en todas las estaciones en orden decreciente de contribución al total de los PLFAs le siguieron los MUFAs y los RAMFAs (Figura 21 y Tablas 9, 10 y 11).

La zona sur cuenta con una única estación en donde los PUFAs representaron un 45,6 % del total de PLFAs, seguidos de los SAFAs con

un 32,91%. Luego, en orden decreciente de contribución al total de PLFAs le siguieron los MUFAs y los RAMFAs (Figura 21 y Tabla 11).

Tabla 8. Composición de los PLFAs (%) de los sedimentos en las estaciones la zona norte del área de estudio. Los PLFAs identificados se agruparon en categorías: saturados (SAFAs), ramificados (RAMFAs) (i: iso; aiso: anteiso), monoinsaturados (MUFAs) y poliinsaturados (PUFAs).

PLFAs	BC2	BC3	BC4	BC5	BC16
SAFAs	52,31	37,78	49,13	51,00	22,34
12:0	0,34	0,20	0,31	0,37	0,23
13:0	2,90	2,12	0,27	3,76	7,63
14:0	4,04	1,73	2,75	4,35	2,57
15:0	7,09	3,86	11,12	7,75	5,63
16:0	27,14	14,81	23,19	23,77	1,05
17:0	1,46	0,06	1,32	1,11	0,06
18:0	9,12	14,14	9,07	8,90	4,96
20:00	0,22	0,87	1,11	1,00	0,23
RAMFAs	4,35	2,18	3,85	4,21	19,22
15:0 iso	1,34	0,62	0,99	1,38	1,07
15:0 aiso	1,81	0,82	1,48	1,80	1,37
16:iso	0,62	0,28	0,54	0,56	0,43
16:aiso	0,58	0,47	0,84	0,46	16,35
MUFAs	8,62	7,73	8,76	15,03	12,63
16:1 ω 9	0,78	0,37	0,19	1,01	2,82
16:1 ω 7	2,46	1,09	0,73	4,44	0,59
16:1 ω 5	0,40	0,14	0,44	0,70	0,48
17:1	0,41	0,19	0,32	0,26	0,12
18:1 ω 9	4,17	2,61	2,40	5,68	4,61
18:1 ω 7	0,40	3,34	4,67	2,94	4,02
PUFAs	30,37	49,38	34,37	26,25	40,57
18:2 ω 6	0,70	0,63	0,82	0,36	1,09
18:2 ω 4	0,40	0,57	0,43	0,07	0,25
18:3 ω 6	0,15	0,08	0,11	0,03	0,09
18:3 ω 3	20,91	44,10	26,91	20,26	34,24
18:3 ω 4	0,15	0,11	0,14	0,11	0,77
18:4 ω 3	1,29	0,82	0,84	1,02	0,78
20:2 ω 9	0,21	0,16	0,39	0,27	0,15
20:2 ω 6	0,23	0,18	0,21	0,05	0,27
20:3 ω 6	0,50	0,23	0,42	0,20	0,35
20:4 ω 6	0,09	0,68	0,14	0,06	0,43
20:3 ω 3	0,26	0,14	0,24	0,24	0,34
20:5 ω 3	1,43	0,74	1,76	1,42	0,84
22:5 ω 3	2,97	0,79	1,37	2,07	0,86
22:6 ω 3	1,08	0,17	0,60	0,08	0,10
Total	95,66	97,08	96,11	96,49	94,76

Tabla 9. Composición de los PLFAs (%) de los sedimentos en las estaciones de la zona media del área de estudio. Los PLFAs identificados se agruparon en categorías: saturados (SAFAs), ramificados (RAMFAs, i: iso; aiso: anteiso), monoinsaturados (MUFAs) y poliinsaturados (PUFAs).

PLFAs	BC11	BC12	BC14	BC15	BC17	BC18	BC19	BC20
SAFAs	47,56	51,94	37,87	33,79	40,86	43,46	38,57	28,90
12:0	0,47	0,37	0,20	0,20	0,32	0,42	0,35	0,33
13:0	4,52	3,55	2,15	2,40	6,52	2,48	2,01	3,76
14:0	2,16	2,11	2,60	2,88	3,63	3,99	4,81	2,10
15:0	11,27	10,59	6,40	3,65	3,68	7,41	3,90	4,53
16:0	20,75	20,04	18,56	17,13	18,63	20,80	21,17	12,67
17:0	0,98	0,63	1,50	0,82	0,72	0,78	0,04	0,14
18:0	6,43	13,56	6,33	5,49	6,35	6,68	5,39	4,05
20:00	0,99	1,09	0,15	1,22	1,00	0,91	0,92	1,31
RAMFAs	2,25	2,54	3,43	4,73	4,66	3,42	4,41	3,40
15:0 iso	0,53	0,69	1,05	1,78	1,39	1,13	1,49	1,13
15:0 aiso	0,75	0,85	1,35	2,16	2,18	1,53	2,20	1,47
16:iso	0,29	0,37	0,44	0,59	0,58	0,44	0,55	0,57
16:aiso	0,69	0,63	0,60	0,19	0,51	0,33	0,17	0,23
MUFAs	8,31	8,06	14,72	11,94	18,80	11,67	17,60	10,93
16:1 ω 9	0,44	0,16	0,23	0,89	1,08	0,59	0,73	0,75
16:1 ω 7	1,02	0,29	2,02	3,54	6,23	2,70	5,22	2,60
16:1 ω 5	0,24	0,20	0,21	0,58	0,86	0,40	0,67	0,55
17:1	0,27	2,31	0,14	0,17	0,09	0,23	0,09	0,51
18:1 ω 9	2,71	4,65	3,27	4,26	7,09	6,38	7,92	3,84
18:1 ω 7	3,62	0,45	8,85	2,50	3,45	1,38	2,96	2,69
PUFAs	38,36	34,54	36,90	43,30	31,71	37,15	35,21	49,68
18:2 ω 6	1,13	0,07	0,85	0,95	1,04	0,75	0,76	1,14
18:2 ω 4	0,77	0,76	0,46	0,58	0,20	0,26	0,52	0,37
18:3 ω 6	0,32	0,14	0,13	0,27	0,11	0,06	0,15	0,14
18:3 ω 3	30,82	26,34	25,76	35,76	24,10	28,59	29,14	32,81
18:3 ω 4	0,21	0,30	0,71	0,68	0,71	0,34	0,54	0,82
18:4 ω 3	0,69	0,52	1,00	1,00	0,65	0,34	0,58	1,30
20:2 ω 9	0,34	0,37	0,20	0,33	0,22	0,24	0,19	0,25
20:2 ω 6	0,05	0,17	0,19	0,36	0,13	0,26	0,24	0,38
20:3 ω 6	0,61	1,17	3,65	0,13	0,28	2,30	0,19	3,15
20:4 ω 6	0,06	0,09	0,43	0,71	0,35	0,07	0,21	5,62
20:3 ω 3	0,09	0,05	0,46	0,57	0,04	0,22	0,40	1,69
20:5 ω 3	1,12	1,80	0,96	1,14	1,08	0,86	1,02	0,65
22:5 ω 3	1,41	2,30	0,97	0,61	2,57	1,86	0,59	0,90
22:6 ω 3	0,75	0,45	1,13	0,21	0,24	1,00	0,70	0,46
Total	96,48	97,09	92,92	93,75	96,03	95,71	95,79	92,91

Tabla 10. Composición de los PLFAs (%) de los sedimentos en estaciones de la zona media del área de estudio. Los PLFAs identificados se agruparon en categorías: saturados (SAFAs), ramificados (RAMFAs, i: iso; aiso: anteiso), monoinsaturados (MUFAs) y poliinsaturados (PUFAs).

PLFAs	BC21	BC22	BC23	BC25	BC26	BC27	BC30	BC31
SAFAs	34,79	40,02	37,58	45,84	47,62	39,49	36,81	39,30
12:0	0,29	0,37	0,27	0,36	0,20	0,22	0,16	0,33
13:0	5,90	6,18	1,80	1,81	2,97	3,18	4,52	1,83
14:0	1,82	6,22	5,54	5,85	6,30	2,90	2,54	4,73
15:0	5,39	1,87	2,30	3,96	2,38	6,67	5,35	3,42
16:0	13,84	24,10	21,98	26,86	28,67	19,42	17,71	22,27
17:0	0,92	0,34	0,69	0,69	0,54	0,77	0,70	0,65
18:0	5,53	0,12	4,15	5,44	5,79	5,31	5,11	5,10
20:00	1,09	0,81	0,85	0,86	0,77	1,03	0,72	0,96
RAMFAs	3,05	4,95	5,40	3,16	3,19	2,82	2,77	3,63
15:0 iso	0,85	1,92	2,30	1,25	1,13	1,01	0,80	1,06
15:0 aiso	1,17	2,19	2,30	1,20	1,42	0,90	0,94	1,25
16:iso	0,41	0,61	0,58	0,43	0,41	0,35	0,31	0,38
16:aiso	0,61	0,23	0,22	0,28	0,24	0,56	0,72	0,95
MUFAs	9,40	17,92	23,95	17,29	21,22	12,85	14,49	14,54
16:1 ω 9	0,66	1,10	0,92	0,66	0,66	0,54	0,39	0,61
16:1 ω 7	1,40	0,47	8,13	4,98	5,38	3,01	2,24	3,93
16:1 ω 5	0,58	1,00	0,99	0,44	0,45	0,47	0,32	0,42
17:1	0,24	0,72	0,33	0,18	0,37	0,12	0,09	0,34
18:1 ω 9	3,32	10,15	9,52	8,78	11,76	3,79	5,65	7,13
18:1 ω 7	3,19	4,48	4,06	2,25	2,61	4,92	5,80	2,11
PUFAs	48,32	29,45	28,10	29,03	24,32	40,16	39,99	38,13
18:2 ω 6	1,18	0,98	0,58	0,74	0,70	0,87	1,25	1,29
18:2 ω 4	0,06	0,40	0,15	0,07	0,10	0,22	0,33	0,28
18:3 ω 6	0,03	0,20	0,07	0,02	0,11	0,12	0,06	0,11
18:3 ω 3	41,68	22,73	21,66	24,03	18,48	32,90	29,64	32,22
18:3 ω 4	0,64	1,01	0,79	0,39	0,56	0,87	0,80	0,53
18:4 ω 3	0,50	0,05	0,05	0,33	0,32	0,31	0,73	0,38
20:2 ω 9	0,23	0,16	0,30	0,19	0,11	0,33	0,41	0,14
20:2 ω 6	0,18	0,16	0,07	0,06	0,09	0,16	0,26	0,15
20:3 ω 6	0,33	0,35	0,35	0,32	0,80	1,44	0,34	0,26
20:4 ω 6	0,07	0,18	0,78	0,32	0,03	0,40	1,10	0,30
20:3 ω 3	0,07	0,10	0,36	0,02	0,35	0,07	0,67	0,23
20:5 ω 3	1,23	0,58	1,05	1,01	1,14	1,06	0,60	1,00
22:5 ω 3	1,53	2,34	1,45	1,38	1,15	1,17	3,48	0,91
22:6 ω 3	0,57	0,21	0,42	0,14	0,40	0,21	0,33	0,33
Total	95,56	92,35	95,04	95,32	96,36	95,32	94,06	95,60

Tabla 11. Composición de los PLFAs (%) de los sedimentos en estaciones de la zona media y sur del área de estudio. Los PLFAs identificados se agruparon en categorías: saturados (SAFAs), ramificados (RAMFAs, i: iso; aiso: anteiso), monoinsaturados (MUFAs) y poliinsaturados (PUFAs).

PLFAs	Zona Media		Zona Sur
	BC32	BC34	BC33
SAFAs	42,76	38,77	32,91
12:0	0,20	0,30	0,20
13:0	4,75	1,51	2,10
14:0	4,80	3,95	3,19
15:0	3,94	5,26	4,05
16:0	22,78	20,31	16,97
17:0	0,63	0,84	0,68
18:0	4,75	5,54	4,65
20:00	0,90	1,05	1,07
RAMFAs	3,57	3,45	3,53
15:0 iso	1,46	1,22	1,22
15:0 aiso	1,18	1,31	1,50
16:iso	0,42	0,51	0,47
16:aiso	0,50	0,40	0,34
MUFAs	19,06	10,80	13,51
16:1 ω 9	0,89	0,64	0,71
16:1 ω 7	5,68	2,51	4,00
16:1 ω 5	0,65	0,33	0,52
17:1	0,37	0,10	0,14
18:1 ω 9	8,13	3,96	5,35
18:1 ω 7	3,34	3,26	2,77
PUFAs	31,02	42,36	45,57
18:2 ω 6	0,71	0,42	0,66
18:2 ω 4	0,20	0,25	0,23
18:3 ω 6	0,15	0,08	0,47
18:3 ω 3	25,18	36,72	39,86
18:3 ω 4	0,82	0,18	0,61
18:4 ω 3	0,40	0,39	0,57
20:2 ω 9	0,22	0,09	0,27
20:2 ω 6	0,09	0,13	0,13
20:3 ω 6	0,40	0,33	0,04
20:4 ω 6	0,10	0,20	0,05
20:3 ω 3	0,38	0,03	0,34
20:5 ω 3	0,84	1,05	1,12
22:5 ω 3	1,06	1,38	1,04
22:6 ω 3	0,49	1,10	0,16
Total	96,41	95,38	95,52

5.3.2 Grupos metabólicos microbianos

El grupo I constituido por microeucariotas (microalgas y microzoobentos) fue el mayormente representado en todas las estaciones de las tres zonas (Figura 22). En la zona norte el porcentaje mínimo de 26 % fue observado en la estación BC5 ubicada en el talud medio, mientras que el máximo de 38 % correspondió a la estación BC16 donde se encuentra un montículo. Por su parte en la zona media, el grupo I representó un mínimo de 24 % en la estación BC26 localizada en el talud medio en el cañón 1 y un máximo de 50 % en la BC20 ubicada en el talud superior. En la única estación correspondiente a la zona sur, la BC33 situada al inicio del cañón 3, este grupo representó un 42 % (Figura 22).

Dentro de los PLFAs indicadores de microeucariotas el PUFA 18:3 ω 3 fue el ácido graso predominante, contribuyó en mayor porcentaje en todas las estaciones de las 3 zonas. Fue registrado un máximo de contribución de 44,01 % de dicho ácido graso en la estación BC3 y un mínimo de 18,5 % en la BC26. En general, el 22:5 ω 3, 20:5 ω 3 y 18:2 ω 6 fueron los ácidos grasos que le siguieron en orden decreciente de contribución. El resto de los PUFAs presentaron contribuciones menores (Tablas 8, 9, 10 y 11).

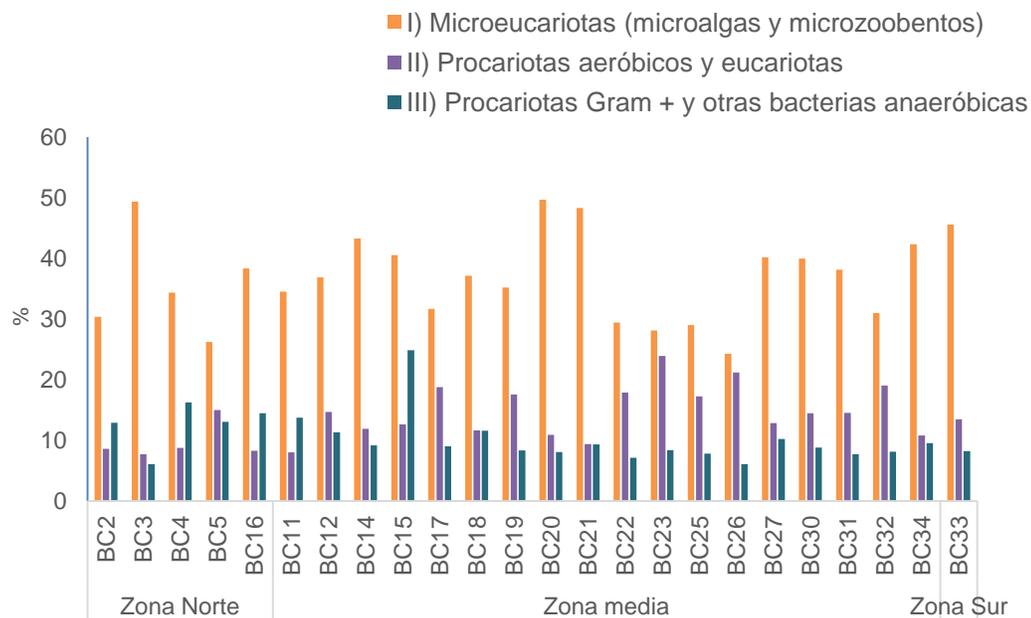


Figura 23. Porcentaje de contribución de los grupos microbianos según los PLFAs presentes en los sedimentos de las estaciones presentado zonas.

En las tres zonas, el segundo grupo metabólico microbiano mayormente representado fue el II constituido por procariotas aeróbicos y eucariotas o el III constituido por procariotas Gram + y otras bacterias anaeróbicas, dependiendo de la estación. En las estaciones de la zona norte BC2, BC4 y BC16 el grupo III compuesto por procariotas Gram + y bacterias anaeróbicas fue el más representado (Figura 22). En contraste, en las estaciones BC3 y BC5 el grupo II compuesto por procariotas aeróbicos y eucariotas presentó el segundo mayor porcentaje luego del grupo I. En la zona media el segundo grupo mayormente representado en la mayoría de

las estaciones fue el grupo II, excepto en las estaciones BC11 y BC15 donde el grupo III estuvo presente en mayor proporción, particularmente en la estación BC15 con 25 % (Figura 22).

En las estaciones BC18 y BC21, también de la zona media, el grupo II y el III estuvieron igualmente representados. En la única estación de la zona sur, el grupo II compuesto por procariotas aeróbicos y eucariotas fue el segundo mayormente representado, después del grupo I, con un 14 % y luego le siguió el grupo III constituido por procariotas Gram + y bacterias anaeróbicas con un 8 % (Figura 22).

Los PLFAs representantes del grupo II presentes en las muestras en mayor proporción fueron en orden decreciente de contribución, los ácidos grasos monoinsaturados 18:1 ω 9, 16:1 ω 7 y 18:1 ω 7 (Tablas 8, 9, 10 y 11).

En el grupo III dominaron los ácidos grasos saturados impares 15:0 y 17:0 junto con los ácidos grasos ramificados 15:0 iso y anteiso y 16:0 iso y anteiso (Tablas 8, 9, 10 y 11).

También, se observaron altos porcentajes del 16:0 (ácido palmítico) seguido del 18:0 y 14:0 en todas las estaciones de las tres zonas, a excepción de la estación BC16, ubicada sobre un montículo, en el talud medio en la zona media, donde el 15:0 indicador de origen bacteriano fue el que presentó mayor porcentaje en relación a otros PLFAs.

5.4 Análisis de Componentes Principales y de Agrupamiento

Según los resultados del ACP con rotación Varimax, el primer factor explicó un 30 % de la varianza total de los datos y el segundo factor un 17% (Figura 23). El factor 1 presentó altos “loadings” o correlación positiva con los tres biopolímeros (CHO, LPD y PRT), el BPC, la concentración de n-alcanos y el porcentaje de MUFAs (Figura 23 a). En contraste, este factor presentó correlación negativa con las razones PRT: CHO, Fit/ C₁₈, el índice OEP₁₆₋₂₀, y el porcentaje de PUFAs (Figura 23 a). El factor 2 presentó altos “loadings” o correlación positiva con los índices TAR_{HC}, OEP₁₂₋₁₆ y OEP₂₇₋₃₁, las razones Prist: Fit y Prist/ C₁₇ (Figura 23 a). Este factor presentó correlación negativa con el índice alcano (IA) y el porcentaje de SAFAs (Figura 23 a). El análisis de agrupamiento o Cluster realizado con los “scores” del ACP permitió identificar 4 grupos de estaciones (Figura 24). El grupo I (GI) estuvo compuesto por las estaciones BC21 y BC30 ubicadas en la porción más al sur de la zona media y por la BC33 la cual se encuentra situada en el cañón 3, en la zona sur. (Figura 24). Los “scores” negativos de las estaciones en el ACP indican menor estado trófico de los sedimentos (menor BPC, CHO, LPD y PRT) y la presencia de materia orgánica fresca o lábil procedente de la columna de agua, así como la presencia de microeucariotas (OEP₁₆₋₂₀ y PUFAs) (Figura 23 b). En contraste, en el grupo III (GIII) compuesto por las estaciones BC19, BC22 y BC26 ubicadas dentro o en canales que

desembocan en el cañón 1 (Figura 24), los “scores” positivos con el factor 1 en el ACP, indican un mayor estado trófico en los sedimentos (mayor BPC, CHO, LPD y PRT) y mayor contenido de materia orgánica detrítica o parcialmente degradada no específica o derivada de diversas fuentes (PRT: CHO, n-alcanos y MUFAs) (Figura 23 b). Por otro lado, el grupo IV (GIV) fue constituido por las estaciones BC2, BC4, BC5, BC11, BC12 y BC17 ubicadas en la zona norte y en la porción más al norte de la zona media (Figura 24). Los “scores” negativos con el factor 2 del ACP para estas estaciones, indican la presencia de materia orgánica más recalcitrante derivada del aporte terrígeno de gramíneas y la presencia de procariontas Gram + y otras bacterias anaeróbicas (IA y SAFAs: 15:0 y 17:0) (Figura 23 b). El grupo II (GII) estuvo constituido por las estaciones BC3, BC14, BC5, BC16, BC18, BC20, BC25, BC27, BC31 y BC32 ubicadas en la zona norte y media en diferentes batimetrías. Los “scores” positivos de estas estaciones con el factor 2 en la ACP, indican aportes de materia orgánica de origen terrestre y bacteriano (TAR_{HC} , OEP_{27-31} , OEP_{29-33} y OEP_{12-16}) (Figuras 23 b y 24). La posición central de este grupo respecto al factor 1 en la ACP, indica tanto la ocurrencia de procariontas Gram + y otras bacterias anaeróbicas (RAMFAs, principalmente en BC16), como de procariontas Gram – aeróbicos y otras bacterias aeróbicas (MUFAs) en esas estaciones. Cabe resaltar que la estación BC23 formó parte del grupo I de acuerdo a los resultados del

Cluster, sin embargo, en el ACP se correlacionó positivamente con el factor 2 y presentó una relación $\text{Prist}/\text{Fit} > 1$ (Figura 23 y 24).

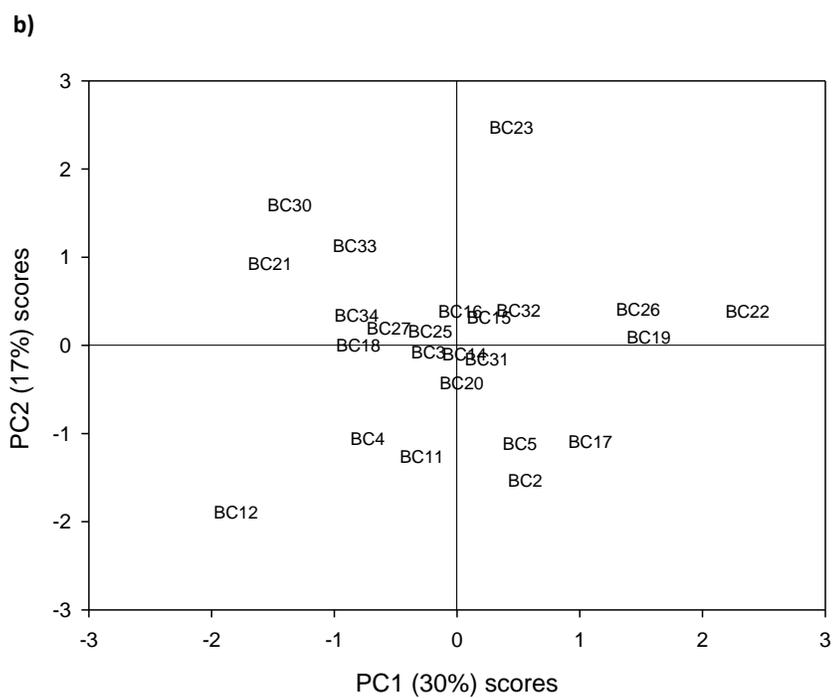
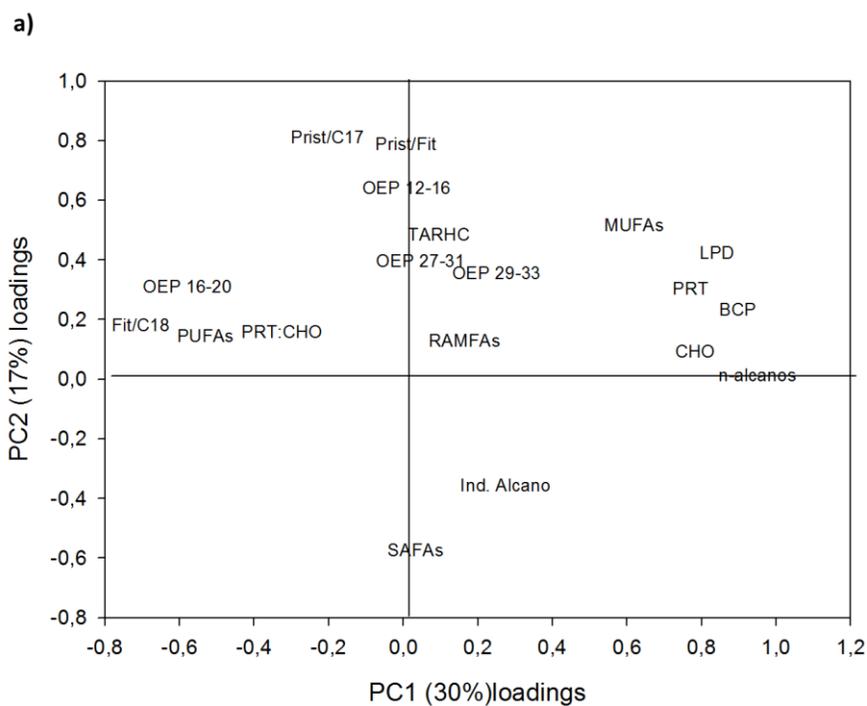


Figura 24. Proyección en el plano de los resultados del ACP con rotación Varimax a) de las variables (loadings) y b) de las estaciones (scores).

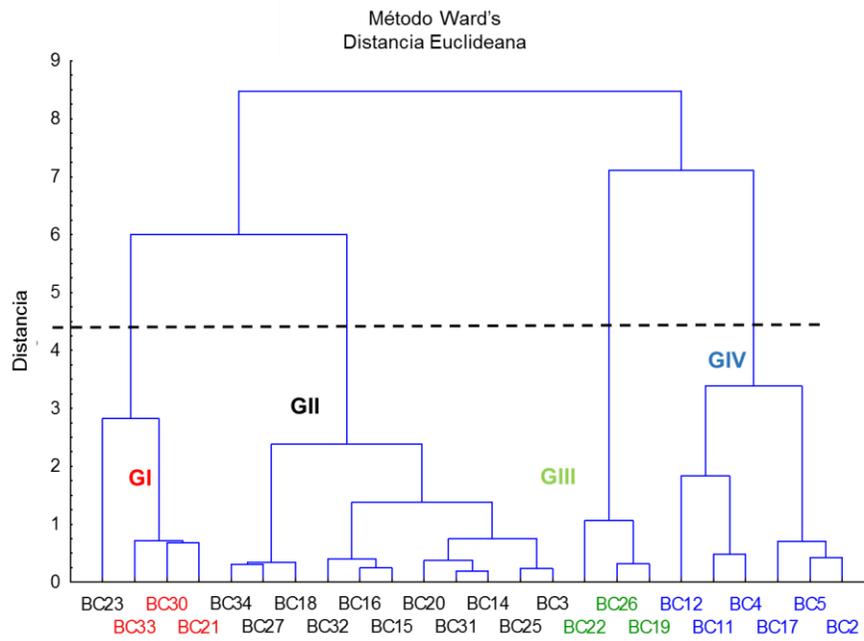


Figura 25. Resultados del análisis Cluster utilizando los scores obtenidos en el ACP, la asignación de colores en las estaciones se corresponden con los grupos definidos por este análisis.

6 DISCUSIÓN

6.1 Composición, origen, fuentes y estado de degradación de la materia orgánica sedimentaria

La composición bioquímica de la materia orgánica sedimentaria en el área de estudio no ha sido previamente cuantificada. Al comparar el contenido de CHO, LPD, PRT y el BPC obtenidos con los reportados en otros ambientes marinos se observa que son similares a los cuantificados en el margen continental portugués y catalán, en el Mar Egeo y el golfo de St. Lawrence (Tabla 12). Estas áreas geográficamente distantes y con diferentes características topográficas y procesos hidrodinámicos, presentan la característica común de ser altamente productivas (Colombo *et al.*, 1996; Danovaro *et al.*, 1999; Brandini *et al.*, 2000; Pusceddu *et al.*, 2010) al igual que el área de estudio. Asimismo, los valores obtenidos para el margen continental uruguayo son mayores a los reportados en márgenes continentales del Mar Adriático y estaciones del talud del Mar de Creta, en el Mar Mediterráneo, áreas consideradas como meso-oligotróficas (Tabla 12). Los valores de BPC obtenidos en la mayoría de las estaciones del margen continental uruguayo son característicos de sistemas eutróficos con gran acumulación de materia orgánica en sedimentos superficiales (Dell Anno *et al.*, 2002; Pusceddu *et al.*, 2009a; 2010).

La variación en la concentración del BPC en sedimentos marinos se relaciona a variaciones en la productividad de las aguas superficiales, reflejándose en los aportes de materia orgánica y flujo de carbono desde la capa fótica a los sedimentos (García *et al.*, 2008; Pusceddu *et al.*, 2009a; 2011). Si bien el *input* de material orgánico se espera disminuya exponencialmente con el aumento de la profundidad (Danovaro *et al.*, 1999), no se obtuvo correlación entre el contenido de los biopolímeros y la profundidad, sugiriendo que en el área de estudio existen en los sedimentos otros aportes de materia orgánica además del aporte pelágico. Se debe considerar, que los sedimentos integran la variación temporal y espacial de la producción primaria exportada, pero también el carbono orgánico detrítico transportado por procesos de advección lateral, así como, la producción de carbono orgánico *in situ* (Pusceddu *et al.*, 2009a; 2011).

Al comparar las concentraciones de los diferentes biopolímeros con las registradas en otros márgenes continentales y áreas costeras se observó que los valores de LPD son notoriamente más altos (Rango: 0,8 - 6.04 mg g⁻¹ ss), alcanzando a cuadruplicar los máximos cuantificados en otras áreas (Tabla 12). Algunos autores sugieren que altas concentraciones de LPD en sedimentos se asocian a la acumulación de detritos derivados de productores primarios así como de pellets fecales del zooplancton (Isla *et al.*, 2006; Baldi *et al.*, 2010). Los pellets fecales presentan tamaños que permiten una tasa de sedimentación considerablemente mayor que la de restos del fitoplancton (Killops & Killops, 2005). Estos representan un eficiente sistema

de transporte de componentes orgánicos tanto lábiles como refractarios a los sedimentos marinos (Roger & Bjorn, 2001; Killops & Killops, 2005). El área de estudio presenta elevados niveles de productividad biológica asociados a zonas frontales (Acha *et al.*, 2004; Martínez & Ortega, 2015), las cuales presentan alta abundancia y diversidad de zooplancton (Boltovsky, 1999, Berasategui *et al.*, 2005; UDELAR-ANCAP, 2014).

Además, las concentraciones de PRT registradas en el área de estudio son similares a las de otros márgenes continentales altamente productivos (Tabla 11), destacándose los valores máximos en estaciones situadas en la zona sur del área de estudio (BC45: 4,61 mg g⁻¹ ss; BC53: 6,28 mg g⁻¹ ss). Dentro de los biopolímeros, las PRT representan la fracción más lábil de la materia orgánica, constituyen la principal fuente de nitrógeno y son degradadas más rápidamente que los CHO (Dell'Anno *et al.*, 2002; Joseph *et al.*, 2008). Por lo tanto, las concentraciones de PRT y LPD registradas en el área de estudio, principalmente en la zona sur, sugieren la presencia de materia orgánica marina relativamente más fresca o producida recientemente (Pusceddu *et al.*, 2003), derivada de la alta producción primaria y secundaria en las zonas frontales del área de estudio (Ortega & Martínez, 2007; Brandini *et al.*, 2000).

Tabla 12. Valores medios y rangos de concentraciones de CHO, LPD, PRT y BPC de sedimentos de diferentes márgenes continentales y áreas costeras con profundidades comparables al área de estudio. ss: sedimento seco, DS desvió estándar. Del área de estudio se presentan las estaciones que presentaron los máximos y mínimos valores de los biopolímeros y BPC en el área de estudio.

Margen	Profundidad	CHO		LPD		PRT		BPC		Fuente	
		m	mg g ⁻¹ ss	DS	mg g ⁻¹ ss	DS	mg g ⁻¹ ss	DS	mgC g ⁻¹ ss		DS
Portugués	Cañón Nazaré	485	1,94	0,31	0,73	0,11	2,59	0,90	2,59	0,65	Pusceddu <i>et al.</i> , 2010
		897	2,28	0,63	0,77	0,17	2,43	0,18	2,68	0,47	
	Talud N	416	0,36	0,03	0,10	0,02	0,25	0,05	0,25	0,05	
		959	0,68	0,12	0,11	0,01	0,72	0,13	0,72	0,13	
	Cañón Cascáis	455	2,99	0,44	1,06	0,05	2,77	0,27	3,35	0,34	
		1021	1,81	0,42	0,83	0,13	2,73	0,28	2,68	0,40	
Talud S	1002	2,32	0,16	0,44	0,03	3,19	1,43	1,96	0,21		
Catalán	Talud N	334	2,99	0,48	0,40	0,10	2,67	0,48	2,80	0,51	
		1022	4,89	0,54	0,14	0,03	2,32	0,31	3,20	0,39	
	Cañón Lacaze-duthiers	43	3,53	0,65	0,73	0,19	3,67	0,29	3,76	0,55	
		990	3,51	0,60	0,83	0,19	2,63	0,14	3,32	0,45	
	Cañón Cap de Creus	960	3,37	0,51	0,90	0,08	1,29	0,09	2,65	0,31	
	Talud S	398	1,83	0,12	1,14	0,37	2,16	0,41	2,87	0,53	
985		1,33	0,19	0,28	0,06	0,34	0,03	0,91	0,14		
Mar Adriático	Cañón B	370	1,24	0,04	0,11	0,00	0,56	0,14	0,85	0,09	
		590	1,73	0,03	0,05	0,01	0,43	0,07	0,94	0,05	
	Talud	196	1,18	0,23	0,05	0,01	0,36	0,07	0,68	0,14	
		406	0,58	0,30	0,18	0,01	1,33	0,26	1,02	0,26	
	Cañón C	908	0,50	0,08	0,28	0,07	1,44	0,46	1,11	0,31	
		341	0,59	0,12	0,02	0,01	0,14	0,02	0,32	0,06	
593	1,22	0,10	0,16	0,01	0,79	0,11	1,00	0,10			
721	1,31	0,10	0,17	0,02	0,78	0,07	1,03	0,09			
Mar de Creta	Talud W	520	1,98	0,13	0,14	0,01	0,28	0,05	1,03	0,13	
	Talud E	216	1,61	0,45	0,90	0,20	0,19	0,04	1,41	0,43	
		590	1,75	0,26	0,52	0,19	0,24	0,02	1,21	0,29	
Mar Egeo	Sur - Mar de Creta	900	6,82	0,91	0,27	0,02	2,06	0,09	4,21	-	
		1194	11,58	0,30	0,74	0,03	3,53	0,03	7,56	-	
	Norte	153	4,15	0,03	0,79	0,14	3,48	0,19	4,46	-	
		340	3,60	0,08	0,40	0,07	2,98	0,25	3,78	-	
		700	5,93	0,43	0,69	0,03	5,50	0,02	6,40	-	
		970	4,49	0,22	0,74	0,07	6,59	0,27	6,46	-	
Golfo St. Lawrence Atlántico Norte	350	9,8	Rango: 8,5-10,8	1,1	Rango: 0,9-1,4	0,3	Rango: 0,2-0,4	-	-	Colombo <i>et al.</i> , 1996	
Uruguayo Atlántico Suroccidental	Zona Norte	BC4	313	2,50	0,22	0,78	0,04	2,15	0,15	2,64	0,14
		BC3/Guilles	861	5,10	0,78	1,76	0,10	2,14	0,13	4,41	0,27
	Zona Media	BC12	174	1,45	0,08	0,25	0,04	0,90	0,04	1,21	0,04
		BC 22/Cañón 1	759	16,41	0,03	5,51	0,07	2,58	0,05	11,98	0,05
	Zona Sur	BC42	476	3,18	0,77	1,66	0,27	2,71	0,09	3,85	0,46
BC53/Cañón 4	480	13,67	0,39	6,04	0,26	6,08	0,34	12,98	0,52	Área de estudio del presente trabajo	

El BPC es frecuentemente utilizado como una estimación de la fracción lábil del carbono orgánico, pero se debe considerar la proporción relativa de cada biopolímero ya que pueden derivar de contribuciones distintas (Pusceddu *et al.*, 2007; 2009). La fracción dominante del BPC en la mayoría de las estaciones fue la de los CHO. Las altas contribuciones de los CHO junto con la razón PRT: CHO menor a 1 en casi todas las estaciones, indica la presencia de materia orgánica sedimentaria detrítica y degradada (Dell'Anno *et al.*, 2002; Pusceddu *et al.*, 2009a).

Los CHO son los principales compuestos orgánicos producidos por los organismos autótrofos por fotosíntesis y también forman parte de los tejidos estructurales y de reserva de las plantas terrestres y acuáticas. Las plantas superiores presentan grandes cantidades de este biopolímero principalmente como celulosa y lignina, (Killops & Killops, 2005). El predominio de CHO en la mayoría de las estaciones del área de estudio, podría estar asociado al aporte de detritos orgánicos degradados desde la columna de agua hacia los sedimentos pero también al aporte de material terrígeno. Las descargas continentales principalmente del Río de la Plata aportan al área de estudio material orgánico y nutrientes de origen terrestre (Piola *et al.*, 2008; Martínez & Ortega, 2015). Estos compuestos son potencialmente más recalcitrantes a la biodegradación en comparación con compuestos orgánicos de origen marino (Wakeham & Canuel, 2006; Sánchez - García *et al.*, 2009), constituyendo una posible fuente de CHO en los sedimentos del margen continental uruguayo.

Las concentraciones de n-alcános totales (1.86-14.54 $\mu\text{g g}^{-1}\text{ss}$) fueron similares a las registradas en otras áreas costeras (0.7-15.8 $\mu\text{g g}^{-1}\text{ss}$ en Yellow Sea, Wu *et al.*, 2001; Wu *et al.*, 2001; 2-20.6 $\mu\text{g g}^{-1}\text{ss}$ en NE mar Egeo, Apostolopoulou *et al.*, 2015). Una distribución bimodal de n-alcános como la obtenida en todas las estaciones del área de estudio no es muy común. La predominancia de n-alcános impares de cadena larga ha sido ampliamente registrada en sedimentos de diversos ambientes acuáticos, sin embargo el predominio de n-alcános de cadena corta con número par de carbonos es menos frecuente (Elías *et al.*, 1997; Wang *et al.*, 2010)

La abundancia de n-alcános de cadena larga con número impar de carbonos ha sido ampliamente utilizada como indicador del origen terrestre de la materia orgánica (Pearson & Eglinton, 2000; Zhang *et al.*, 2006). La predominancia de n-alcános impares de cadena larga, el índice OEP₂₇₋₃₁ (0,73-12,5) y el índice TAR_{HC} mayor a 1 obtenidos en todas las estaciones indican aporte de materia orgánica de origen terrestre al área de estudio (Volkman, 2006; Wang *et al.*, 2010). Esta predominancia de n-alcános de cadena larga en muestras de sedimento es una característica común en hidrocarburos alifáticos naturales. Si bien también están presentes en los organismos marinos como el fitoplancton, constituyen una pequeña proporción (3-4%) (Bianchi & Canuel, 2011). Además, los n-alcános marinos se degradan preferentemente antes y durante la deposición, mientras que los de origen terrestre son más resistentes a la

degradación por su estructura molecular (Meyer, 1997).

Las máximas concentraciones registradas en el rango de n-alcános entre C₂₇-C₃₅, reflejadas en los índices OEP₂₇₋₃₁ son características de n-alcános presentes en ceras cuticulares de plantas vasculares superiores (Eglinton & Hamilton, 1967; Volkman, 2006). Los n-alcános terrestres además de presentar preferentemente cadena larga con número impar de carbonos, presentan diferencias entre la distribución de los homólogos según el tipo de vegetación de la cual deriven. La fuente de materia orgánica terrestre presente en los sedimentos del área de estudio según el IA proviene principalmente de plantas del tipo C₄ o gramíneas (Schefuß *et al.*, 2003; Eglinton & Eglinton, 2008). Las gramíneas sintetizan preferentemente el n-alcáno C₃₁ que presentó la máxima abundancia en los perfiles de n-alcános obtenidos para el área de estudio (Zhan *et al.*, 2006). La pradera natural de la zona templada, con un alto número de especies y predominio de las gramíneas, es el principal tipo de vegetación del Uruguay (Escudero, 2004). Por lo tanto, el principal aporte de materia orgánica de origen terrestre, tendría una relación directa con la cobertura vegetal de las áreas donde drena el Río Uruguay y sus afluentes, los cuales desembocan en el Río de la Plata y zonas costeras.

De Mello *et al.* (2014), identificaron en el área de estudio la presencia de aguas costeras en el océano abierto, así como elevados caudales de los ríos Negro y Uruguay a partir de setiembre de 2009, previamente al muestreo del presente trabajo. A su vez, el periodo

anterior al muestreo coincide con la máxima magnitud del evento El Niño (de Mello *et al.*, 2014), durante el cual es reconocido que se produce un aumento en la precipitación sobre el territorio uruguayo (Pisciottano *et al.*, 1994; Díaz *et al.*, 1998; de Mello *et al.*, 2013) provocando a un aumento en la descarga del Río de la Plata. Un aumento de n-alcanos de cadena larga impar asociado a aportes fluviales y a la zona de influencia de la pluma del Río de la Plata ha sido verificado también en el margen continental brasilero (Sales de Freitas, 2011).

La predominancia de n-alcanos de cadena corta par ha sido reportada tanto en sedimentos recientes como antiguos, incluyendo sistemas acuáticos marinos, estuarinos y continentales sugiriendo un origen autóctono derivado de bacterias (Debyser *et al.*, 1977; Grimalt *et al.*, 1985; Nishimura & Baker, 1986; Wang *et al.*, 2010). Esta inusual distribución de n-alcanos en sedimentos recientes ha sido asociada según diferentes autores a tres posibles fuentes.

Una fuente es a partir de procesos reductores de ácidos grasos con el mismo número de carbonos (Debyser *et al.*, 1977). Los perfiles de ambos biomarcadores, mostraron que los PLFAs que presentaron mayor contribución fueron el 16:0 seguido del 18:0, mientras que en los perfiles de n-alcanos, los homólogos pares de cadena corta con mayores concentraciones fueron el C₁₄ seguido del C₁₆. Esto sugiere que al menos una fracción de los n-alcanos de cadena corta par deriva de la reducción de ácidos grasos con el mismo número de carbonos.

Otra posibilidad la representan las fuentes biogénicas, o sea, *input* directo microbiano. (Grimalt & Albaigés, 1987; Nishimura & Baker, 1986; Elías *et al.*, 1997; 2000). Las bacterias producen n-alcanos de cadena corta entre C₁₄ y C₂₂ con altas concentraciones de uno o dos n-alcanos (ej. C₁₆, C₁₈) y con predominancia de pares sobre impares, similar a lo detectado en el presente trabajo (Simoneit *et al.*, 1977; Grimalt *et al.*, 1985; Nishimura & Baker, 1986). A partir del perfil de PLFA, los MUFAs y RAMFAs, el 15:0 y 17:0 presentes en todas las estaciones, indican la presencia de bacterias tanto aeróbicas como anaeróbicas (Findlay *et al.*, 1990; Ogawa *et al.*, 2003 ; Dijkman *et al.*, 2010). El pristano y fitano, isoprenoides presentes en todas las muestras son productos de la descomposición del fitol, cadena lateral de la clorofila, que bajo condiciones anóxicas se transforma preferentemente en fitano (Killops & Killops, 2005). Por lo tanto, las razones Prist/Fit menores a 1 en todas las estaciones, excepto BC23, sugieren un ambiente deposicional altamente reductor o condiciones anóxicas en etapas tempranas de la diagénesis (González-Vila *et al.*, 2003; Volkman, 2006). Las bacterias Gram + y otros procariontes anaeróbicos se desarrollan en condiciones anóxicas, produciendo n-alcanos de cadena corta par (Wang *et al.*, 2011).

La tercera posible fuente es la alteración microbiana de detritos orgánicos (Elías *et al.*, 1997; Wang *et al.*, 2011). La alta contribución de PUFAs, compuestos lábiles, al total de los fosfolípidos, indica la presencia de materia orgánica fresca (Wakeham & Canuel, 2006). En todas las

estaciones se identificaron los 3 grupos de microorganismos según el perfil de PLFAs, variando la contribución de cada uno pero siempre dominando los microeucariotas (microalgas y microzoobentos). Las altas contribuciones de 22:5 ω 3, 20:5 ω 3 y 18:2 ω 6, sumadas a las del ácido palmítico (16:0) y del 16:1 ω 7 evidencian la presencia de diatomeas (Wang *et al.*, 2010), las cuales representan una fuente autóctona de materia orgánica sedimentaria lábil. Por otro lado, el ácido linolénico (18:3 ω 3), común a los eucariotas, también presentó junto con el 22:6 ω 3 alta contribución. Algunos autores sugieren los PUFA ω 3 y ω 6 son indicadores de flagelados heterótrofos y protozoarios (Zhukova & Kharlamento, 1992; Zhukova, 2005).

Los detritos orgánicos presentes en los sedimentos según la información de los distintos biomarcadores utilizados, provienen de aportes pelágicos y terrestres. El retrabajamiento microbiano de dicha materia orgánica incluye su degradación, así como, un aporte *in situ* derivado de la biosíntesis de biomasa microbiana (Uhle *et al.*, 2007). La razón Prist/C₁₇ mayor a 1 indica actividad bacteriana en todas las estaciones del área de estudio, independientemente de la fuente predominante de materia orgánica (González-Vila *et al.*, 2003). Sin embargo, la razón Fit/C₁₈ fue menor a 1 en todas las estaciones. El C₁₈ fue uno de los n-alcanos pares de mayor concentración en el perfil y en relación al fitano. Dado que los isoprenoides ramificados tienden a degradarse más lentamente que sus vecinos lineales (Yasser & Rania,

2012), se esperaría una menor concentración del C₁₈ ante actividad bacteriana. Pero a su vez, la biomasa bacteriana contribuye directamente a la alta concentración de este compuesto (Wang et al., 2011). La presencia de PLFAs indicadores de microeucariotas autótrofos y bacterias tanto aeróbicas como anaeróbicas, sugieren una alternancia o coexistencia de metabolismo microbiano aeróbico y anaeróbico en los sedimentos, y por lo tanto, de las condiciones de óxido-reducción (Keith-Roach *et al.*, 2002). La heterogeneidad de los sedimentos es una posible explicación, las comunidades microbianas se ven afectadas por las propiedades locales de los sedimentos (ej. concentración de oxígeno) así como la propia fauna bentónica (ej. procesos de bioturbación), la cual puede modificar las características fisicoquímicas del sustrato (Aller *et al.*, 2001; Findlay & Watling, 1990, 1998; Stoeck *et al.*, 2002). Otra posibilidad, son los procesos de transporte de sedimentos como aportes verticales y laterales de materia orgánica para el fondo, identificados en el área de estudio por diversos autores, los cuales pueden provocar modificaciones en las condiciones de óxido-reducción (Henrichs, 1992; Krastel *et al.*, 2011; Soto *et al.*, 2011). Entonces, las discrepancias observadas entre las relaciones de los isoprenoides y sus n-alcenos vecinos, así como la presencia simultánea de grupos metabólicos microbianos aeróbicos y anaeróbicos en los sedimentos, podrían relacionarse a la heterogeneidad del sustrato, así como, a procesos de transporte de sedimentos.

La fuerte predominancia de n-alcenos con número par de carbonos

de cadena corta y los bajos índices OEP₁₂₋₁₆ y OEP₁₆₋₂₀ se asocian tanto a la alteración microbiana de detritos orgánicos como a la presencia de materia orgánica de origen autóctono microbiano (bacterias y diatomeas entre otros). Por lo tanto, la distribución bimodal de n-alcanos en el margen continental uruguayo estaría asociada por un lado a un aporte significativo de material terrígeno y por otro, a la producción de biomasa bacteriana *in situ* durante la degradación de esta materia orgánica, con alternancia de condiciones oxidativas y reductoras. Además, ocurre un aporte pelágico importante de materia orgánica de origen marino, principalmente en la zona sur y media al sur del área de estudio.

6.2 Variación espacial asociada a procesos oceanográficos, sedimentológicos y topografía del área

El menor estado trófico de los sedimentos, la presencia de materia orgánica lábil y de microeucariotas (PUFAs, OEP₁₆₋₂₀, Fit/C₁₈) en las estaciones del grupo I (GI) está asociado a un aporte pelágico y a la actividad microbiana, dada la influencia de las zonas frontales y su alta productividad tanto primaria como secundaria (Brandini *et al.*, 2000; Acha *et al.*, 2004; Piola *et al.*, 2008). De Mello *et al.* (2014) estimaron para el área de estudio una productividad primaria (PP: 365- 1365 gC m⁻²año⁻¹) y flujos de carbono (Jz: 26-331 gCm⁻²año⁻¹) característicos de una región altamente productiva. Pero los máximos valores de estos parámetros

fueron registrados en la zona sur del área principalmente en la porción cercana a la plataforma (de Mello *et al.*, 2014), asociándolos a frentes termohalinos dados por la presencia del Frente Subtropical de Plataforma (FSP) (Piola *et al.*, 2000; Schmid & Grazoli, 2009). Adicionalmente, las aguas del Río de la Plata aportan nutrientes y contribuyen al FSP, al encontrarse las descargas continentales con aguas provenientes de las corrientes de Brasil y Malvinas en la plataforma (Piola *et al.*, 2000). Hacia el norte, este frente se sitúa sobre la plataforma más somera, mientras que al sur se encuentra cercano al quiebre de la plataforma y a mayores profundidades, donde se ubican las estaciones de la zona sur y media del área de estudio (Piola *et al.*, 2000; Ortega & Martínez, 2007). Distintos autores sugieren que la zona sur del área se caracteriza como un sistema altamente productivo y deposicional, dado que el flujo de la CM es menos energético en comparación con el de la CB (Krastel *et al.*, 2011; Franco-Fraguas *et al.*, 2014), lo cual se refleja en un mayor aporte de material orgánico fresco en los sedimentos.

Desde su producción en la zona eufótica hasta su deposición en los sedimentos, la materia orgánica es modificada por la acción de diferentes organismos que la consumen, la alteran metabólicamente y por último la degradan resultando en la pérdida selectiva de los compuestos más lábiles (Wakeham & Canuel, 2006). Las estaciones del GI se ubican a profundidades relativamente menores (plataforma y talud superior) y es de esperar que el tiempo de permanencia y modificación del material

orgánico en la columna de agua sea menor. Esto, asociado a la alta productividad y a un ambiente deposicional explicaría la mayor concentración de compuestos lábiles (PUFAs) en las estaciones del GI.

La estación BC23 perteneciente al GI, con presencia de materia orgánica relativamente más fresca o producida recientemente, se diferenció del resto por presentar un ambiente deposicional oxidativo (Killops & Killops, 2005). Condiciones óxicas en los primeros centímetros de la columna de sedimento han sido reportadas para el talud continental uruguayo (Haese *et al.*, 2000). En general, estas condiciones pueden ser atribuidas a procesos de bioturbación y bioirrigación de la fauna bentónica que mezclan rápidamente los sedimentos superficiales (Aller *et al.*, 2001). En el área de estudio, trabajos sobre la fauna bentónica se concentran principalmente en la zona de la plataforma indicando una gran abundancia y diversidad de especies de los grupos Mollusca y Polychaeta, sin embargo, al igual que en otras áreas, en zonas profundas es esperable una alta biodiversidad de organismos bentónicos (UDELAR - ANCAP, 2014). La presencia de gasterópodos en la plataforma y talud superior y de un gran número de *taxa* de poliquetos en la plataforma ha sido verificada en el margen continental uruguayo (Scarabino, 2006; Carranza *et al.*; 2008b). Estos últimos presentan un papel fundamental en los ciclos biogeoquímicos, promoviendo la aeración y mezcla de capas sedimentarias superficiales y subsuperficiales (Gage & Tyler, 1992).

En contraste, el mayor estado trófico (mayor BCP) de las estaciones del grupo III (GIII) ubicadas dentro o en canales que desembocan en el cañón 1, en el talud medio, estaría asociado a la acumulación de materia orgánica en el mismo. A su vez, la mayor concentración de BPC en las estaciones situadas en los cañones 3 y 4 (no incluidas en el ACP, debido a que solo se analizaron los biopolímeros) respecto a las estaciones del talud abierto a similar profundidad, evidencian una acumulación de materia orgánica asociada a la topografía. Los cañones son ambientes altamente dinámicos a través de los cuales grandes cantidades de sedimento y materia orgánica pueden ser atrapados o transportados desde la plataforma al océano profundo (Canals *et al.*, 2006; de Stigter *et al.*, 2007; Pusceddu *et al.*, 2010). Varios autores discuten el rol de los cañones como acumuladores o conductos que transportan material orgánico a zonas más profundas (Canals *et al.*, 2006; de Stigter *et al.*, 2007; García *et al.*, 2008). El presente trabajo abarca muestras de la plataforma, talud superior y medio hasta aproximadamente 1000 m de profundidad pero no cuenta con estaciones del talud inferior que permitan identificar posibles procesos de transporte hacia zonas más profundas.

La materia orgánica detrítica presente en las estaciones del GIII, asociada a diversas fuentes (PRT: CHO, n-alcanos y MUFAs), indican al igual que lo observado en otros cañones, una mezcla de material autóctono fitodetrítico/pelágico, de origen bacteriano y también de

material terrestre (de Stigter *et al.*, 2007; Tesi *et al.*, 2010). Se deben considerar los procesos de transporte de sedimentos y deposición en las zonas donde se ubican los cañones ya que determinarán la composición del material orgánico acumulado en ellos (García *et al.*, 2008; Xu *et al.*, 2010). El transporte de sedimentos a lo largo de los cañones y a través del talud no es constante ni unidireccional, sino que intermitente, observándose ciclos de resuspensión y transporte de sedimentos alternados con intervalos de acumulación (de Stigter *et al.*, 2007; Tesi *et al.*, 2010; Pusceddu *et al.*, 2011). En el margen continental uruguayo los principales procesos de transporte de sedimentos son los contorníticos (longitudinales) y los transversales al talud (turbidíticos y gravitacionales de masas), los cuales a su vez interactúan (Krastel *et al.*, 2011; Soto *et al.*, 2011; Franco-Fraguas *et al.*, 2014). Los materiales transportados por las corrientes de turbidez, canalizados por los cañones, son en parte, distribuidos paralelamente al talud por la acción de masas de agua que circulan paralelas al mismo (Soto *et al.*, 2011; Hernández-Molina *et al.*, 2016). Dichos procesos se reflejan en el origen tanto autóctono como alóctono de la materia orgánica detrítica (degradada) en las estaciones del GIII.

Si bien todas las estaciones del área de estudio presentaron una contribución de materia orgánica de origen continental, en los grupos II y IV este aporte fue más evidente (TAR_{HC} , OEP_{27-31} , OEP_{29-33} , IA). La extensión de la pluma de Río de la Plata representa un aporte de material

orgánico terrestre a lo largo y hacia afuera de la plataforma en el área de estudio. Según diferentes autores, la extensión de la pluma varía estacionalmente, en verano (estación del muestreo del presente trabajo), en promedio se propaga hacia el suroeste alcanzando los 37,5° S y hacia el noreste se extiende hasta los 32° S expandiéndose hacia afuera de la plataforma incluyendo la zona norte del área de estudio (Piola et al., 2008). A su vez, varios estudios en el Atlántico Sudoccidental (ASO) han reportado el desacople del flujo de materia orgánica desde la superficie hacia el fondo, sugiriendo su ingreso al sistema por procesos dependientes de la energía del ambiente como el transporte lateral (corrientes de contorno), o desde la plataforma a zonas más profundas del margen continental, a través de procesos gravitacionales y turbidíticos (Hensen *et al.*, 1998; 2000; 2003; Krastel *et al.*, 2011; de Franco-Fraguas *et al.*, 2014).

En el margen continental uruguayo se pueden diferenciar procesos de transporte de sedimentos asociados a la energía del ambiente, principalmente entre la zona sur y norte. En la zona sur del área, en el talud continental, existe evidencia de terrazas contorníticas, las cuales van desapareciendo hacia el norte del área sobre el talud medio (al Norte del cañón 1), donde ocurre un aumento en la proporción de sedimentos más finos, sugiriendo un ambiente de menor energía favorable para la deposición (de Mello, 2013; Franco-Fraguas *et al.*, 2014). Dichos sistemas se forma por la acción de las AAI que interaccionan con el talud

continental, las cuales son una continuación del sistema contornítico deposicional del margen continental argentino norte (Krastel *et al.*, 2011; Hernández Molina *et al.*, 2011; Franco-Fraguas *et al.*, 2014). La presencia de materia orgánica continental en las estaciones del GII y GIV situadas en el talud superior y medio, reflejan posiblemente la influencia de estos procesos de transporte de sedimentos como las corrientes de contorno, que producen eventos de resuspensión y deposición, las cuales retrabajan los sedimentos y el material orgánico asociado a ellos (de Stigter *et al.*, 2007).

Por otro lado, en el talud superior al norte del área de estudio Franco- Fraguas *et al.* (2014) encontraron un ambiente erosivo asociado a una elevada energía de las corrientes de contorno, las cuales impedirían la deposición de sedimentos favoreciendo su transporte hacia afuera de la plataforma (de Mello *et al.*, 2014; Hernández Molina *et al.*, 2011). De esta manera, las estaciones del GII y GVI de la plataforma y talud superior y medio en la zona norte y media más al norte, estarían sometidas a la acción de estos procesos de erosión que podrían explicar la prevalencia de material orgánico terrestre refractario o recalcitrante.

Por lo tanto, la notoria contribución de materia orgánica terrestre en las estaciones del GII y GIV ubicadas en la zona media y norte, estaría asociada a los aportes del Río de la Plata y zonas costeras adyacentes, como a los procesos de transporte de sedimentos que redistribuyen estos aportes a lo largo de la plataforma y hacia afuera de ella.

Estos grupos presentan además de un marcado *input* terrestre, la presencia de materia orgánica de origen bacteriano, ya sea por biomasa bacteriana producida *in situ* como derivada de productos de degradación. La mayor contribución de fosfolípidos indicadores del grupo de procariontas Gram + y otras bacterias anaeróbicas en la estación BC16 podría ser explicada por la ubicación de la misma sobre un montículo en la zona norte (Tundil & White, 1992; Rutters *et al.*, 2002; Zhukova, 2005). La heterogeneidad espacial asociada a los montículos puede producir variación en los procesos de sedimentación así como en la biota (Pusceddu *et al.*, 2009b), pero para poder evaluar si hay diferencias en las comunidades de organismos, así como, en la composición de la materia orgánica, sería necesario contar con muestras del talud adyacente. Los grupos II y IV se diferenciaron entre sí en el segundo grupo de microorganismos dominantes. Hay una mayor presencia de procariontas Gram – aeróbicas y otras bacterias aeróbicas en las estaciones del GII, excepto en la BC16, mientras que en el GIV dominan los procariontas Gram + aeróbicos y otras bacterias anaeróbicas. La estación BC16 se ubica sobre una elevación submarina y estas estructuras han sido asociadas a zonas con escapes de gases o fluidos (ej. metano, petróleo y agua) en la superficie (Penn *et al.*, 2006; de Mello & López, 2011). Esto, podría explicar la ocurrencia de procariontas Gram + y otras bacterias anaeróbicas como segundo grupo metabólico microbiano dominante en dicha estación. La coexistencia de distintos grupos

metabólicos microbianos en proporciones distintas, podría asociarse a la complejidad y variabilidad topográfica y de los procesos sedimentarios (Keith-Roach *et al.*, 2002; Volkman *et al.*, 2008; Schmidt *et al.*, 2010). También, a procesos de microescala producto de cambios locales en las condiciones físicas y químicas de los sedimentos por la presencia de macrofauna y los procesos de bioturbación asociados (Aller *et al.*, 2001).

7 CONCLUSIONES

La aplicación de diversos marcadores biogeoquímicos (biopolímeros, n-alcanos y PLFAs) permitió caracterizar el estado trófico, origen, fuentes y grupos metabólicos microbianos de la materia orgánica sedimentaria, de una porción del margen continental uruguayo.

De acuerdo a las concentraciones de biopolímeros orgánicos y del carbono biopolimérico (BPC) el margen continental uruguayo es un sistema eutrófico con gran acumulación de materia orgánica en sedimentos superficiales.

La distribución bimodal de n-alcanos indica un origen mixto de la materia orgánica sedimentaria en el área de estudio, con una contribución autóctona bacteriana y alóctona continental, cuya principal fuente son las plantas de tipo C₄ o gramíneas. Este aporte continental está asociado a la cobertura vegetal de las áreas donde drena el Río Uruguay y sus afluentes, los cuales desembocan en el Río de la Plata y zonas costeras.

La presencia de micoreucariotas (microalgas y microzoobentos) en el área de estudio corrobora también un origen autóctono marino de la materia orgánica, cuyos aportes derivan de la productividad primaria y secundaria en la columna de agua.

La primer moda del perfil de n-alcanos presente en todas las estaciones y sus índices, evidencian un *input* directo de biomasa bacteriana producto de la degradación de la materia orgánica. Esto se ve

reforzado por la presencia de los grupos metabólicos microbianos procariotas Gram + y bacterias anaeróbicas, procariotas Gram – aérobicas y bacterias aeróbicas identificados en el margen continental uruguayo, los cuales indican la coexistencia o alternancia de condiciones de óxido-reducción en los sedimentos.

A partir de los diferentes marcadores biogeoquímicos utilizados, se puede afirmar que en la zona sur del margen continental uruguayo, existe un aporte pelágico importante de materia orgánica de origen marino. Dicho aporte de materia orgánica lábil presenta una estrecha relación con la posición de las zonas frontales (CBM y el frente subtropical de plataforma y la influencia de las aguas continentales del Río de la Plata) que provocan una alta productividad.

En contraste, en la zona media y norte del margen continental uruguayo existe un mayor aporte de materia orgánica continental asociado a la influencia de la pluma del Río de la Plata y zonas costeras adyacentes. La prevalencia de material orgánico de origen terrestre refractario o recalcitrante en estas zonas, está asociada también al transporte de sedimentos (contorníticos y turbidíticos) que redistribuye y retrabaja los sedimentos y el material orgánico asociado a ellos a lo largo de la plataforma y hacia afuera de ella.

Asociado a la topografía del área de estudio, los marcadores biogeoquímicos utilizados indican una acumulación de materia orgánica en los cañones y canales que desembocan en los mismos. El material

acumulado o capturado en estos cañones resulta de una mezcla de aportes orgánicos pelágicos, de biomasa bacteriana producida *in situ* y de material terrestre.

Este estudio demuestra la heterogeneidad biogeoquímica espacial del margen continental uruguayo, asociada a la complejidad y variabilidad de los procesos oceanográficos y sedimentarios y a la topografía del área, los cuales determinan los aportes y distribución de la materia orgánica en el fondo marino.

8 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Acha M.; Mianzan H. W.; Guerrero R. A.; Favero M., Bava, J. 2004. Marine fronts at the continental shelves of austral South America Physical and ecological processes. *Journal of Marine Systems*, 44: 83-105.
- Aller, R. C., Aller J. Y., Kemp P. F. 2001. Effects of particle and solute transport on rates and extent of remineralization in bioturbated sediments. *Organism-Sediment Interactions*. In: Aller J.Y., Woodin S. A., Aller R. C. (Eds.), University of South Carolina Press, Columbia, 315p.
- Aller, R. C. 1982. The Effects of Macrobenthos on Chemical Properties of Marine Sediment and Overlying Water. *Animal-Sediment Relations*. Cap 2, The Biogenic Alteration of Sediments. Ed: McCall P. L. & Tevesz M. J. S., Springer Science+Business Media New York, 331p.
- Apostolopoulou, M-V., Monteyne, E., Krikonis, K., Pavlopoulos, K., Roose, P., Dehairs, F. 2012. n-Alkanes and stable C, N isotopic compositions as identifiers of organic matter sources in *Posidonia oceanica* meadows of Alexandroupolis Gulf, NE Greece. *Marine Pollution Bulletin*, 99 (1-2): 346–355.
- Ayup-Zouain R. N. 1987. Intercâmbio Sedimentar entre o Río de La Plata Exterior e a Plataforma Continental Adjacente. *Pesquisas*, 19: 105-126.
- Azam, F. & Malfati, F. 2007. Microbial structuring of marine ecosystem. *Nature Reviews Microbiology*, 5:782-791.
- Baldi F., Marchetto D., Pini F., Fani R., Michaud L., Lo Giudice A., Berto D., Giani M. 2010. Biochemical and microbial features of shallow marine sediments along the Terra Nova Bay (Ross Sea, Antarctica). *Continental Shelf Research*, 30: 1614-1625.
- Baldock, J. A., Masiello, C. A., Gélinas, Y., Hedges J. I. 2004. Cycling and composition of organic matter in terrestrial and marine ecosystems. *Marine Chemistry*, 92: 39-64.
- Berasategui, A. D., Menu Marque, S., Gómez-Erache, M., Ramírez, F. C., Mianzana, H. W., Acha, E. M. 2005. Copepod assemblages in a highly complex hydrographic region. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 66(3-4): 483–492.
- Bianchi, T. S., Canuel, E. A. 2011. *Chemical Biomarkers in Aquatics Systems*. Princeton University Press, 417p.
- Bianchi, T. S., and E. A. Canuel. 2001. *Organic geochemical tracers in estuaries*. *Organic Geochemistry*, 451p.
- Bianchi, T. S., L. A. Wysocki, M. Stewart, T. R. Filley, McKee, B. A. 2007. Temporal variability in terrestrially derived sources of particulate organic carbon in the lower Mississippi River. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71: 4425-4437.

- Bligh E. G., Dyer W. J. 1959. A rapid method for lipid extraction and purification. *Canadian Journal of Biochemistry and Physiology*, 37: 911-917.
- Boltovskoy, D., Gibbons, M. J. Hutchings, L. Binet, D. 1999. General biological features of the South Atlantic. *South Atlantic Zooplankton*. Backhuys Publishers, Leiden, The Netherlands, 1-42.
- Brandini, F. P., Boltovskoy, D., Piola, A., Kocmur, S., Röttgers, R., Abreu, P. C., Lopes, R. M., 2000. Multiannual trends in fronts and distribution of nutrients and chlorophyll in the southwestern Atlantic (30-62 °S). *Deep-Sea Research, Part I. Oceanographic Research Papers*, 47: 1015-1033.
- Canals M., Puig, P., Durieu de Madron, X, Heussner, S, Palanques, A, Fabres, J. 2006. Flushing submarine canyons. *Nature*, 444: 354–357.
- Carranza, A.; Scarabino, F., Brazeiro, A., Ortega, L., Martínez, S. 2008b. Assemblages of megabenthic gastropods from Uruguayan and northern Argentinean shelf: Spatial structure and environmental controls. *Continental Shelf Research*, 28: 788-796.
- Carranza, A., Muñoz, A., Kitahara, M., Scarabino, F., Ortega, L., López, G., Franco-Fraguas, G., de Mello, C., Acosta, J., Fontán, A., 2012. Deep-water coral reefs from the Uruguayan outer shelf and slope. *Marine Biodiversity*, 42(3):411-414.
- Chelton, D. B., M. G. Schlax, D. L. Witter, and J. G. Richman (1990), GEOSAT altimeter observations of the surface circulation of the Southern Ocean, *Journal of Geophysical Research*, 95: 877-903.
- Cirano, M., Mata, M. M., Campos, J. D. E., Deiró, N. F. R. 2006. A circulação oceânica de larga escala na região oeste do Atlântico Sul com base no modelo de circulação global OCCAM. *Revista Brasileira de Geofísica*, 24(2): 209-230.
- Cividanes, S., Incera, M. & Lopéz, J. 2002. Temporal variability in the biochemical composition of sedimentary organic matter in an intertidal flat of the Galician coast (NW Spain). *Oceanologica Acta*, 25: 1-12.
- CITAC-Eurachem. 2002. Guide to Quality in Analytical Chemistry. CITAC (The Cooperation on International Traceability in Analytical Chemistry) and EURACHEM (A Focus for Analytical Chemistry in Europe), 2nd edition, 57p.
- Christie, G. W. 1982. *Lipid analysis*. Pergamon Press, Oxford, Inglaterra, 152p.
- Colombo, J. C., Silverberg, T. N., Gearing, J. N. 1996. Biogeochemistry of organic matter in the Laurentian Trough, II. Bulk composition of the sediments and relative reactivity of major components during early diagenesis. *Marine Chemistry*, 51: 295-314.
- Danovaro, R., Marrale, D., Della Croce, N., Parodi, P., Fabiano, M. 1999. Biochemical composition of sedimentary organic matter and bacterial distribution in the Aegean Sea: trophic state and pelagic-benthic coupling. *Journal of Sea Research*, 42: 117-129.
- Debyser, Y. Pelet, R., Datstillung, M. 1977. Géochimie organique des sédiments marins récents: Mer Noire, Baltique, Atlantique (Mauritanie). In *Advances*

- in Organic Geochemistry*. Eds. R. Campus, R. and Goni, J, Enadimsa, Madrid, pp. 289-320.
- Dell' Anno, A., Mei, M. L. & Danovaro, R. 2002. Assessing the trophic state and eutrophication of coastal marine system: a new approach based on the biochemical composition of sediment organic matter. *Marine Pollution Bulletin*, 44: 611-622.
- de Mello, C. 2013. Caracterización del margen continental uruguayo utilizando foraminíferos bentónicos vivos y su relación con las condiciones ambientales. *Tesis de posgrado maestría Geociencias PEDCIBA*. Facultad de Ciencias-Universidad de la República, Uruguay, 175p.
- de Mello, C., López, G., 2011. Mapeo del fondo marino en el borde de plataforma y talud de la Zona Económica Exclusiva (ZEE) uruguayo. *Informe técnico de Hidroacústica*. Laboratorio de Tecnología Pesquera. Dirección Nacional de Recursos Acuáticos, 10p.
- de Mello, C., Burone, L., Ortega, Franco-Fraguas, P., Lahuerta, N. Mahiques, M., Marin, Y. 2014. Benthic foraminiferal distributions on the Uruguayan continental margin (South-western Atlantic) and controlling environmental factors. *Continental Shelf Research*, 91:120-133
- Denouz, G.; Gardinali, P., Wade, T. L. 1998. Quantitative determination of polynuclear aromatic hydrocarbons by Gas Chromatography/Mass Spectrometry-Selected Ion Monitoring (SIM) mode. NOAA Technical Memorandum NOS ORCA. 130:129-139.
- de Santa Ana, H., Latrónica, L., Tomasini, J., Morales, E., Ferro, S., Gristo P., Machado, L., Veroslavsky, G., Ucha, N. 2008. Economic and exploratory review of gas hydrates and other gas manifestations of the Uruguayan continental shelf. Proceedings of the 6th International Conference on Gas Hydrates (ICGH 2008). Vancouver, British Columbia, CANADA.
- De Stigter, H. C., Boer, W., de Jesus Mendes, P. A., Jesus, C. C., Thomsen, L., van den Berch, G. D., van Weering, T. C. E. 2007. Recent sediment transport and deposition in the Nazaré Canyon, Portuguese continental margin. *Marine Geology*, 246: 144-164.
- Díaz-López, M. Pérez, M.J., Acosta, N. G., Jerez, S., Lorenzo, A., Rodríguez, C. 2009. Effect of dietary substitution of fish oil by Echium oil on growth, plasma parameters and body lipid composition in gilthead seabream (*Sparus aurata* L.). *Aquaculture nutrition*, 15(5): 500-512.
- Díaz, A. F., Studzinski, C. D. & Mechoso, C. R., 1998. Relationships between precipitation anomalies in Uruguay and southern Brazil and sea surface temperature in the Pacific and Atlantic oceans. *Journal of Climate*, 11(2), 251-271.
- Dijkman, N., Boschker, H. T. S., Stal, L. J., Kromkamp, J. C. 2010. Composition and heterogeneity of microbial community in coastal microbial mat as revealed by the analysis of pigments and phospholipid-derived fatty acids. *Journal of Sea Research*, 63: 62-70.

- Dubois, M., Gilles, K., Hamilton, J. K., Rebers & Smith F. 1956. Colorimetric method for the determination of sugars and related substances. *Analytical Chemistry*, 28: 350-356.
- Drenovsky R. E., Vo, D., Graham, K. J., Scow, K. M. 2004. Soil Water Content and Organic Carbon Availability Are Major Determinants of Soil Microbial Community Composition. *Microbial Ecology*, 48(3): 424-430.
- Eglinton, G., Hamilton, R. 1963. The distribution of n-alkanes. Eds. Swian T. Chemical Plant Taxonomy. Academic Press, p: 187-208.
- Eglinton, G. & Hamilton, R. J. 1967. Leaf Epicuticular Waxes. *Science*, Volume 156: 1322-1335.
- Eglinton, T. I. & Eglinton, G. 2008. Molecular proxies for paleoclimatology. *Earth and Planetary Science Letters*, 275 (1-2):1-16.
- Elías, V. O., Simoneit, B. R. T., Cardoso, J. N. 1997; Even N-Alkane Predominance on the Amazon Shelf and A Northeast Pacific Hydrothermal System. *Naturwissenschaften*, 84: 415-420.
- Elias, V. O., Cardoso, J. N., Simoneit, B. R. T. 2000 .Acyclic Lipids in Amazon Shelf Waters. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 50: 231-243.
- Escudero, 2004. *Informe de consultoría, Subcomponente Bosque nativo*. Proyecto Combinado GEF/IBRD "Manejo Integrado de Ecosistemas y Recursos Naturales en Uruguay, Montevideo Uruguay, 46p.
- Fabiano & Danovaro 1994 Fabiano, M. & Danovaro, R. 1994. Composition of organic matter in sediments facing a river estuary (Tyrrhenian Sea): relationships with bacteria and microphytobenthic biomass. *Hydrobiologia*, 277: 71-84
- Fabiano, M., Danovaro, R., Frascetti, S. 1995. A three-year time series of elemental and biochemical of organic matter in subtidal sand sediments of the Ligurian Sea (Northwestern Mediterranean). *Continental Shelf Research*, 15: 1453-1469.
- Findlay, R. H., King, G. M. Watling, L. 1989. Efficacy of phospholipid analysis in determining microbial biomass in sediments. *Applied and Environmental Microbiology*; 2888-2893.
- Findlay, R. H. and Watling, L. 1998. Seasonal variation in the structure of a marine benthic microbial community. *Microbial Ecology*, 36: 23-30.
- Findlay, R. H., Trexler, M. B., Guckert, J. B., White, D. C. 1990. Laboratory study of disturbance in sediments: response of microbial community. *Marine Ecology Progress Series*, 62: 121-133.
- Folch, J., Lees M., Stanley, G. H. S. 1951. A simple method for isolation and purification of total lipids from animal tissues. *Journal Biological Chemistry*, 226: 497-509.
- Fox, C. 1990. *Studies on polyunsaturated fatty acid nutrition in larvae of a marine fish: the herring, Clupea harengus L.* Tesis Doctoral, Universidad de Stirling, Escocia, 196 pp.
- Franco-Fraguas P., Burone L., Mahiques M., Ortega L., Urien C., Muñoz A., López G., Marín Y., Carranza, A., Lahuerta N., de Mello C. 2014.

- Hydrodynamic and geomorphological controls on surface sedimentation of the Subtropical Shelf Front/ Brazil-Malvinas Confluence transition off Uruguay (Southwestern Atlantic Continental margin). *Marine Geology*, 349: 24-36.
- Frenz, M., Höppner, R., Stuetz, J. B. W., Wagner, T., Henrich, R. 2003. Surface Sediment Bulk Geochemistry and Grain-Size Composition Related to the Oceanic Circulation along the South American Continental Margin in the Southwest Atlantic. *The South Atlantic in the Late Quaternary: Reconstruction of Material Budgets and Current Systems*. M. S. Wefer G., Ratmeyer V. Berlin Heidelberg New York Tokyo, Springer-Verlag, 347-373.
- Gage, J. D. & Tyler, P. 1992. Deep-sea Biology: A Natural History of Organisms at the Deep-Sea Floor. Cambridge University Press, Cambridge, 524 p.
- Galois, R., Blanchard, G., Seguignes, M., Huet, V., Joassard, L. 2000. Spatial distribution of sediment particulate organic matter on two estuarine mudflats: a comparison between Marennes-Oléron Bay (France) and the Humber estuary. *Continental Shelf Research*, 20: 1199-1217.
- Garcia, R., Van Oevelen, D., Soetaert, K., Thomsen, L., De Stigter, H.C. and E. Epping, 2008. Deposition rates, mixing intensity and organic content in two contrasting submarine canyons. *Progress in Oceanography*, 76, 192–215.
- Gerchakov, S. M., Hatcher, P. G. 1972. Improved technique for analysis of carbohydrates in the sediment. *Limnology and Oceanography*, 17: 938-943.
- González-Vila, F. J., Polvillo, O., Boski, T., Moura, D., de Andres, J. R. 2003. Biomarkers patterns in a time-resolved holocene/terminal Pleistocene sedimentary sequence from the Guadiana river estuarine area (SW Portugal/Spain border). *Organic Geochemistry*, 34: 1601-1613.
- Gordon, A. L., 1981. South Atlantic thermocline ventilation, *Deep Sea Research*, 28:1239-1264.
- Grimalt, J. 1985 n-Alkane distributions in surface sediments from the Arabian Gulf. *Naturwissenschaften*, 72(1): 35-37.
- Grimalt, J. & Albaigés, J. 1987. Sources and occurrence of C₁₂-C₂₂n-alkane distributions with even carbon-number preference in sedimentary environments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51(6): 1379-1384.
- Harvey, H. R. 2006. Source and Cycling of Organic Matter in the Marine Water Column. In: Volkman J. K. (Ed.), *Handbook of Environmental Chemistry: Reactions and Processes 1 (N)*, vol. 2. Springer, Berlin, p: 1-25.
- Hartree, E. F. 1972. Determination of proteins: A modification of the Lowry method that gives a linear photometric response. *Analytical Biochemistry*, 48: 422-427.
- Hedges, J. I., Keil, R. G. 1995. Sedimentary organic matter preservation: an assessment and speculative synthesis. *Marine Chemistry*, 49: 81-115.

- Henrichs, S. M. 1992. Early diagenesis of organic matter in marine sediments: Progress and perplexity. *Marine Chemistry*, 39: 119-149.
- Hensen, C., Landenberger, H., Zabel, M., Schulz, H.D., 1998. Quantification of diffusive benthic fluxes of nitrate, phosphate, and silicate in the southern Atlantic Ocean. *Global Biogeochemical Cycle*, 12(1): 193-210.
- Hensen, C., Zabel, M., Schulz, H.D., 2000. A comparison of benthic nutrient fluxes from deep-sea sediments off Namibia and Argentina. *Deep-Sea Research II*, 47: 2029-2050.
- Hensen C., Zabel, M., Pfeifer, K., Schwenk, T., Kasten, S., Riedinger, N., Schulz, H.D., Boetius, A., 2003. Control of sulfate pore-water profiles by sedimentary events and the significance of anaerobic oxidation of methane for the burial of sulfur in marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67(14): 2631- 2647.
- Hernández-Molina F. J., Serra, N., Dorik A. V. Stow, D. A. V., Llave, E., Ercilla, G., David Van Rooij, D. V. 2011. Along-slope oceanographic processes and sedimentary products around the Iberian margin. *Geo-Marine Letters*, 31:315-341.
- Hernández-Molina, F. J., Soto, M., Piola A. R., Tomasini, J., Benedict Preu, B., Thompson, P., Badalini, G., Adam Creaser, Roberto A. Violante, Ethel Morales, E., Paterlini, M., De Santa Ana, H. 2016. A contournite depositional system along the Uruguayan continental margin: Sedimentary, oceanographic and paleoceanographic implications. *Marine Geology*, 378: 333–349
- Hernández-Molina, F. J., Preu, B., Violante, R. A., Piola, A. R., Paterlini, C. M. 2011. Las terrazas contorníticas en el margen continental Argentino: implicaciones morfosedimentarias y oceanográficas. *Geogaceta*, 50(2): 145-148.
- IAEA-408. Reference Material, Organochlorine, petroleum hydrocarbons and sterols in sediments sample. *International Atomic Energy Agency*, 8p.
- Isla, E., Rossi, S., Palanques, A., Gili, J. M., Gerdes, D., Arntz, W. 2006. Biochemical composition of marine sediment from the eastern Weddell Sea (Antarctica): high nutritive value in a high benthic-biomass environment, *Journal of Marine Systems*, 60: 255-267.
- Jiao, N., Henndl, G. J., Hansell, D. A., Benner, R. Kattner, G., Wilhelm, S. W., Kirchman, D. L., Weinbauer, M. G., Luo, T., Chen, F., Azam F. 2010. Microbial production of recalcitrant dissolved organic matter: long-term carbon storage in the global ocean. *Nature Reviews Microbiology*, 8: 539-599.
- Joseph, M. M., Kumar, C. S. R., Kumar, T. R. G., Renjith, K. R. & Chandramohanakumar, N. 2008. Biogeochemistry of surficial sediments in intertidal system of a tropical environment. *Chemistry and Ecology*, 24: 247-258.

- Keith-Roach, M. J., Bryan, N. D., Bardget, R. D., Livens, F. R. 2002. Seasonal changes in the microbial community of a salt marsh, measured by phospholipid fatty acid analysis. *Biogeochemistry*, 60(1): 77-96.
- Killops, S., Killops, V. 2005. Introduction to Organic Geochemistry. 2da edición. Blackwell Science Ltd, Oxford, 393p.
- Krastel, S., Wefer, G., Hanebuth, T. J. J., Antobreh, A. A., Freudenthal, T., Preu, B., Schwenk, T., Strasser, M., Violante, R., Winkelmann, D. 2011. Sediment dynamics and geohazards off Uruguay and the de la Plata River region (northern Argentina and Uruguay) M78/3 shipboard scientific party. *Geo-Marine Letters*, 31(4):271-283.
- Li, Y., Peacock, A. D., White, D. C., Geyer, R., Zhang, C. L. 2007. Spatial patterns of bacterial biomarkers in marine sediments of Gulf of Mexico. *Chemical Geology*, 238: 168-179.
- Libes, S. M. 1992. An Introduction to Marine Biogeochemistry. John Wiley & Son, New York; 734p.
- Liu, C., Lin, K., Kuo, Y. 2003. Application of factor analysis in assessment of groundwater quality in Blackfoot disease area in Taiwan. *Science of the Total Environment*, 313:77-89.
- López-Laborde, J. 1998. La delimitación de la Plataforma Continental Uruguayana según el artículo 76 -párrafo 4 -literal a) -inciso i). Tareas a desarrollar. Informe interno. Departamento de oceanografía, División Geología Marina. SOHMA.
- Lourenço, R. A. 2007. Aplicação de marcadores orgânicos moleculares em estudos oceanográficos e paleoceanográficos: estudo de caso da Margem Continental Superior do Sudeste do Brasil. Tesis de Doctorado – Universidad de São Paulo, 142p.
- Lowry, O. H., Rosebrough, N. J., Farr, A. L., Randall, R. J. 1951. Protein measurement with the folin phenol reagent. *Journal Biology Chemistry*, 193: 265-275.
- Mahiques, M. M., Sousa, S. H. M., Furtado. The Souther Brazilian Shelf: general characteristics quaternary evolution and sediment distribution. *Brazilian Journal of Oceanography* 58: 25-34.
- Martínez, A. & Ortega, L. 2015. Delimitation of domains in the external Río de la Plata estuary, involving phytoplanktonic and hydrographic variables. *Brazilian Journal of Oceanography*, 63(3):217-228.
- Martins, L. R., Martins, I. R., Urien, C. M. 2003. Aspectos sedimentares da plataforma continental na área de influencia de Rio de La Plata. *Gravel* 1, 68-80.
- Marsh, J. B., Weinstein, D. B. 1966. Simple charring methods for determination of lipids. *The Journal of Lipid Research*, 7: 574-576.
- Meyers, P. A. 1997. Organic geochemical proxies of paleoceanographic, paleolimnologic, and paleoclimatic processes. *Organic Geochemistry*, 27: 213-250.

- Muñoz, A., Fontan, A., Marin, Y., Carranza, A., Franco Fraguas, P., Rubio, L. 2010. Informe de Campaña Uruguay 0110. Buque de Investigación Oceanográfica y Pesquera Miguel Oliver (SGM), 78p.
- Muller Karger, F., Varela, R., Thunell, R., Luerksen, R., Hu, C., Wlask, J. 2005. The importance of continental margins in the global carbon cycle. *Geophysical Research Letters*, 32: doi: 10.1029/2004GL021346: issn; 0094-8276.
- Nishimura, M. & Baker, E. W. 1986. Possible origin of n-alkanes with a remarkable even-to-odd predominance in recent marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 50(2): 299-305.
- Núñez-Riboni, I., Boebel, O., Ollitrault, M., You, Y., Richardson, O. L., & Davis, R. 2005. Lagrangian circulation of Antarctic Intermediate Water in the subtropical South Atlantic. *Deep Sea Research II*, 52: 545-564.
- Ogawa, M., Tanimoto, D., Okamoto T., Saito Y., Jing Z., Takeuchi A., Naganuma T. 2003. Ester-linked phospholipid fatty acids in marine sediments: Testing the possibility of methane seepage in the Japan Sea. *Aquatic Ecosystem Health & Management*, 6(4):397-408.
- Ortega, L. & Martínez, A. 2007. Multiannual and seasonal variability of water masses and fronts over the Uruguayan shelf. *Journal of Coastal Research*, 21:219-231.
- Pelejero, C. 2003. Terrigenous n-alkanes input in South China Sea: high resolution records and surface sediments. *Chemical Geology*, 200: 89-103.
- Penn, K., Wu, D., Eisen, J.A., Ward, N., 2006. Characterization of bacterial communities associated with deep-sea corals on Gulf of Alaska seamounts. *Applied and Environmental Microbiology*, 72: 1680–1683.
- Peterson, R. G. 1992. The boundary currents in the western Argentine Basin. *Deep Sea Research*, 39(3): 623-644.
- Peterson, R. & Stramma, L. 1991. Upper-level circulation in South Atlantic Ocean. *Progress in Oceanography*, 26(1):1-73.
- Piola, A. R. & Gordon, A. L. 1989. Intermediate water in southwest South Atlantic. *Deep Sea Research*, 36: 1-16.
- Piola, A. R., Campos, E. J. D., Moller, O. O., Charo, M., Martinez, C., 2000. Subtropical shelf front of eastern South America, *Journal Geophysic Res.*, 105 (3): 6566–6578
- Piola, A. R., Romero, S .I, Zajaczkovski, U. 2008. Space-time variability of the Plata plume inferred from ocean color. *Continental Shelf Research*, 28:1556-1567.
- Piola, A. R. & Matano, R. P. 2001. Brazil and Falklands (Malvinas) currents, in Steele, J.H., et al., eds., *Encyclopedia of ocean sciences*, Volume 1: London, Academic Press, 340-349.
- Pisciottano, G., Díaz, A., Cazes, G., Mechoso, C. R., 1994. El Niño Southern Oscillation impact on rainfall in Uruguay. *Journal of Climate*, 7(8):1286-1304.

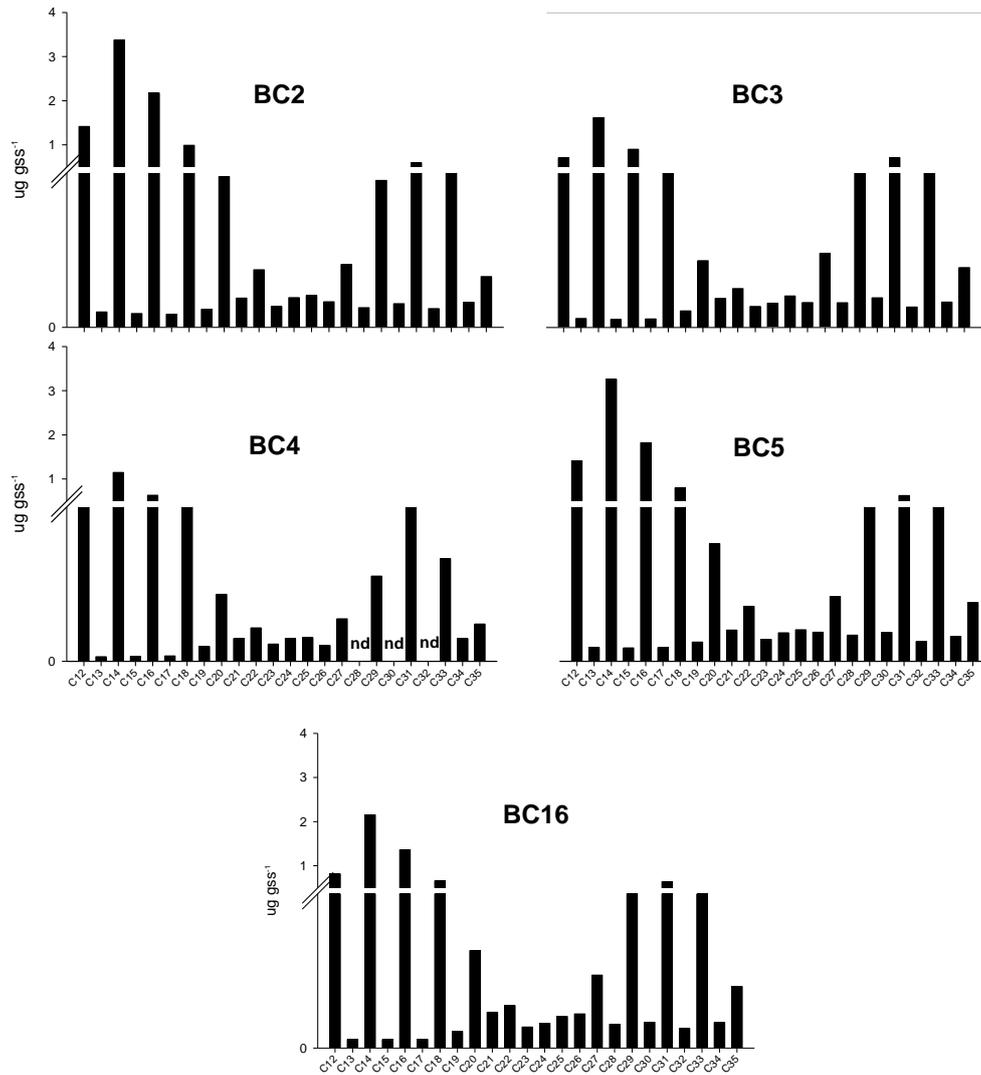
- Pusceddu, A., Bianchelli S., Gambi, C., Danovaro, R. 2011. Assessment of benthic trophic status of marine coastal ecosystems: Significance of meiofaunal rare taxa. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 93: 420-430.
- Pusceddu, A., Dell' Anno, A., Danovaro, R., Manini, E., Gianluca, S. & Fabiano, M. 2003. Enzymatically Hydrolyzable Protein and Carbohydrate Sedimentary Pools as Indicators of the Trophic State of Detritus Sink System: A Case Study in a Mediterranean Coastal Lagoon. *Estuaries*, 26 (3): 641-650
- Pusceddu, A., Dell'Anno, A., Fabiano, M., Danovaro, R. 2009a. Quantity and bioavailability of sediment organic matter as signatures of benthic trophic status. *Marine Ecology Progress Series*, 375: 41-52.
- Pusceddu, A., Gambi, C., Zeppilli, D., Bianchelli, S., Danovaro, R. 2009b. Organic matter composition, metazoan meiofauna and nematode biodiversity in Mediterranean deep-sea sediments. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 56 (11), 755-762.
- Pusceddu, A., Gambi, C., Manini, E. & Danovaro, R., 2007. Trophic state, ecosystem efficiency and biodiversity of transitional aquatic ecosystem: analysis of environmental quality based on different benthic indicators. *Chemistry and Ecology*, 23 (6): 505-515.
- Pusceddu, A., Bianchelli, S., Canals, M., Sanchez-Vidal, A., Durrieu De Madron, X., Heussner, S., Lykousis V., de Stigter H., Trincardi F., Danovaro R. 2010. Organic matter in sediments of canyons and open slopes of the Portuguese, Catalan, Southern Adriatic and Cretan Sea margins. *Deep-Sea Research I*, 57: 441–457
- Rajendran, N. & Nagatomo, Y. 1999. Seasonal changes in sedimentary microbial communities of two eutrophic bays as estimated by biomarkers. *Hydrobiologia* 393: 117–125.
- Retnam, A., Zakaria, M. P., Juahirb, H., Ahmad, A. Z., Zalia, M. A., Kasim M. F. 2013. Chemometric techniques in distribution, characterization and source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHS) in aquaculture sediments in Malaysia. *Marine Pollution Bulletin*, 69:55-66.
- Rice, D. L. 1982. The detritus nitrogen problem: New observations and perspectives from organic geochemistry. *Marine Ecology Progress Series*, 9: 153-162.
- Ringerlberg, D. B., Sutton, S., White, D. C. 1997. Biomass, bioactivity and biodiversity: Microbial ecology of deep subsurface: analysis of ester-linked phospholipid fatty acids. *FEMS Microbiology Reviews*, 20:371-377.
- Roger, S. W. & Bjorn, M. 2001 Feces in Aquatic Ecosystems. *BioScience*, 51(7):537-544.
- Rütters H., Henrik S., Heribert C. Jürgen R. 2002. Phospholipid analysis as a tool to study complex microbial communities in marine sediments. *Journal of Microbiological Methods*, 48: 149-160.

- Saclan, R. S., Smith, J. E. 1970. An improved measure of the odd-even predominance in the normal alkanes of sediment extracts and petroleum. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 34: 611-620.
- Sales de Freitas, F. 2011. Caracterização da matéria orgânica sedimentar da Plataforma Continental Sudeste Brasileira através de n-alcenos de cadeia longa e isótopos estáveis de carbono e nitrogênio. Mestre em Ciências, área de Oceanografia Química e Geológica. Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo, Brasil, 104p.
- Sanchez-Garcia, L., de Andres, J. R., Martin-Rubi, J. A., & Louchouart, P. 2009. Diagenetic state and source characterization of marine sediments from the inner continental shelf of the Gulf of Cadiz (SW Spain), constrained by terrigenous biomarkers, *Organic Geochemistry*, 40, 184–194.
- Scarabino F. 2006. Faunística y taxonomía de invertebrados bentónicos marinos y estuarinos de la costa uruguaya. En: Menafría R Rodríguez-Gallego L Scarabino F & D Conde (eds), Bases para la conservación y el manejo de la costa uruguaya. Vida Silvestre Uruguay, Montevideo, 668pp
- Schefuß, E., Ratmeyer, V.; Stuut, J.-B. W.; Jansen, J. H. F.; Damsté, J. S. S. 2003. Carbon isotopes analyses of n-alkanes in dust from the lower atmosphere over the central eastern Atlantic. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 10:1757-1767.
- Schmidt, F., Hinrichs, K-U, Elvert, M. 2010. Sources, transport, and partitioning of organic matter at a highly dynamic continental margin. *Marine Chemistry*, 118: 33-55.
- Schmid C. & Garzoli, S. L. 2009. New observations of the spreading and variability of the Antarctic Intermediate Water in the Atlantic. *Journal of Marine Research*, 67, 815–843.
- Simoneit, B. R. T. 1977; The Black Sea, a sink for terrigenous lipids. *Deep Sea Research*, 24 (9): 813-830.
- Simoneit, B. R. T., Sheng, G., Chen, X., Fu, J., Zhang, J., Xu, Y. 1991. Molecular marker study of extractable organic matter in aerosols from urban areas of China. *Atmospheric Environment. Part A. General Topics* 25(10), 2111-2129.
- Shultz, H. D. & Zabel, M. 2006. *Marine Geochemistry*. 2da Edición, Springer-Verlag Berlin Heidelberg 1999, 2006; 582p
- Soto, M., Morales, E., Veroslavsky, G., de Santa Ana, H., Ucha, N., Rodríguez, P., 2011. The continental margin of Uruguay: crustal architecture and segmentation. *Marine and Petroleum Geology*, 28:1676-1689.
- Stoeck, T., Kröncke, Duineveld, G. C. A., Palojarvi. 2002. Phospholipid fatty acid profiles at depositional and non-depositional sites in the North Sea. *Marine Ecology Progress Series*, 241: 57-70.
- Stow, D. A. V., 1985. Fine-Grained Sediments in Deep Water: An Overview of Processes and Facies Models. *Geo-Marine Letters* 5:17-23.
- Stramma, L. & England, M. 1999. The mean circulation of South Atlantic. *Journal of Geophysical Research*, 104:20863-20883.

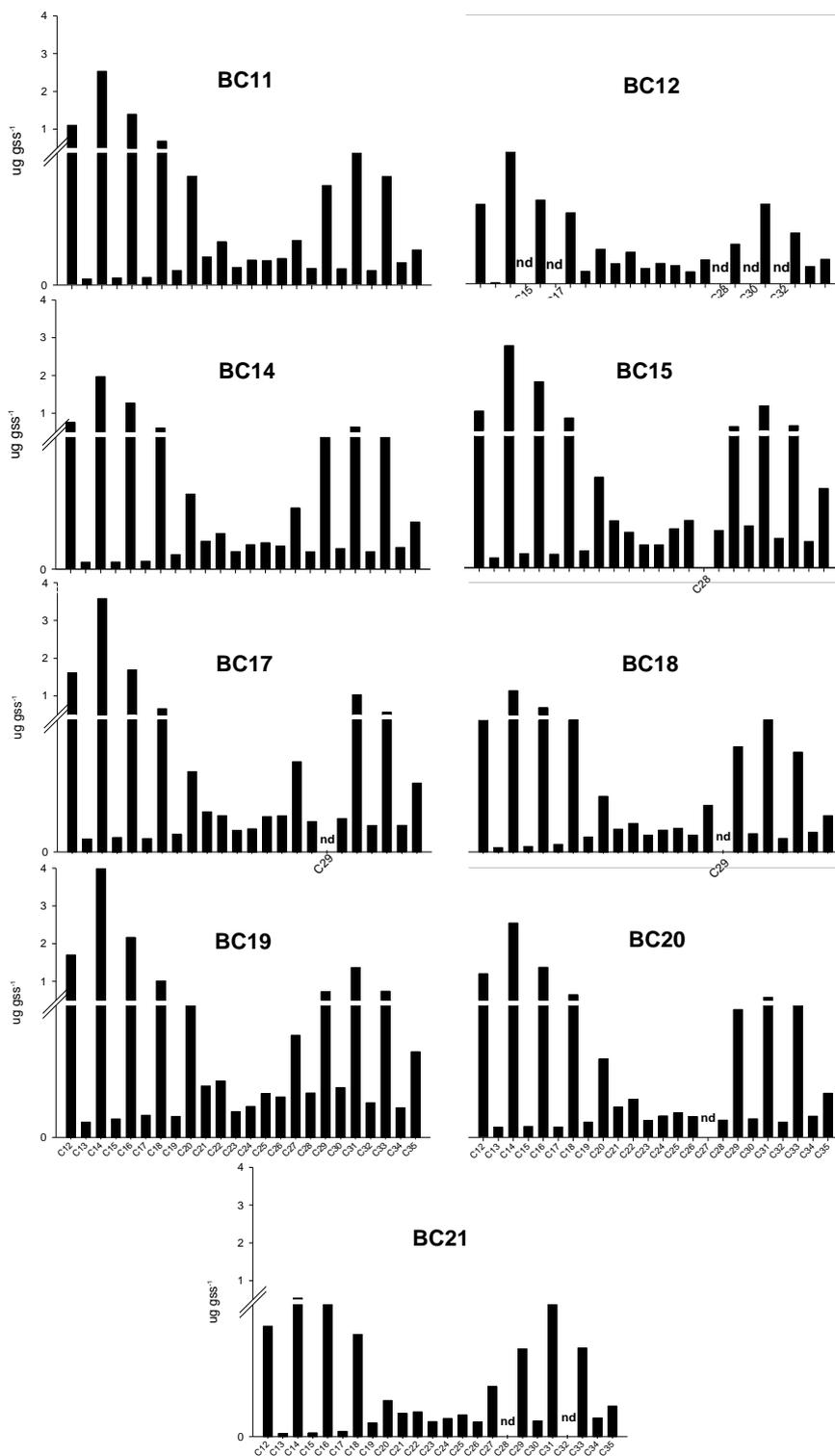
- Tesi, T., Puig, P., Palanques, A., Goñi, M.A., 2010. Lateral advection of organic matter in cascading-dominated submarine canyons. *Progress in Oceanography*, 84 (3–4): 185– 203.
- Tomczak, M., Godfrey, J.S., 2003. Regional Oceanography: An Introduction 2nd improved edition. Daya Publishing House, Delhi. 390p.
- Tunlid, A., White, D. C. 1992. Biochemical Analysis of biomass, community structure, nutritional status, and metabolic activity of microbial communities in soil. In: Stotzky G. and Bollag J. M. (Eds), *Soil Biochemistry*. Marcel Dekker, New York, 229–262.
- UDELAR-ANCAP, 2014. Programa Oceanográfico de caracterización del margen continental uruguayo ZEE. Zona editorial 375 p.
- Uhle, M. E., Sikes, E. L., Nodder, S. D., Pilditch, C. A. 2007. Sources and diagenetic status of organic matter in the Hauraki Gulf, New Zealand: Evidence from the carbon isotopic composition of D-and L-amino acids. *Organic Geochemistry* 38: 440-457.
- UNEP (United Nations Environment Programme).1992. Determination of petroleum hydrocarbons in sediments. Reference Methods for Marine Pollution Studies. N° 20, 75p.
- Urien, C. M., Ewing, M. 1974. Recent sediments and environment of southern Brazil, Uruguay, Buenos Aires, and Rio Negro continental shelf. *The Geology of Continental Margins*. C. A. Burk, Drake, C.L. New York, N.Y., Springer: 157-177
- Urien, C. M., Martins, L. R. 1979. Sedimentación marina en América del Sur Oriental. Memorias del seminario sobre ecología bentónica y sedimentación de la plataforma continental del Atlántico Sur. Parte 1: Geología y Sedimentación. Unesco. Oficina regional de ciencia y tecnología para América Latina y el Caribe: 43-66.
- Urien, C. M., Martins, L. R., Martins, I. R. 1980a. Evolução geológica do Quaternário do litoral atlântico uruguaio, plataforma continental e regiões vizinhas. *Notas Técnicas*, 3:743.
- Urien, C. M., Martins, L. R., Martins, I. R. 1980b. Modelos deposicionais na plataforma continental do Rio Grande do Sul (Brasil), Uruguai e Buenos Aires. *Notas Técnicas*, 3:13-25.
- Venturini, N., Pita, A.L., Brugnoli, E., García-Rodríguez, F., Burone, L., Kandratavicius, 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.
- Veroslavsky, G.; Ucha, N.; de Santa Ana, H., Soto, M. 2010. Caracterización del Sistema de Transferencia del Río de la Plata: implicancias en la evolución geológica y geomorfológica del margen continental uruguayo. VI Congreso Uruguayo de Geología, 12 al 14 de mayo de 2010, 55.
- Vezzulli, L. & M. Fabiano. 2006. Sediment biochemical and microbial variables for the evaluation of trophic status along the Italian and Albanian

- continental shelves. *Journal of Marine Biological Association of the United Kingdom*, 86: 27-37.
- Volkman, J. K., Holdsworth, D. G., Neill, G. P., Bavor Jr, H. J. 1992. Identification of natural, anthropogenic and petroleum hydrocarbons in aquatic sediments. *Science Total Environment*, 122: 203-219.
- Volkman, J. K., 2006. Lipid markers for marine organic matter. En: Volkman J. K. (Ed.), *Handbook of Environmental Chemistry: Reactions and Processes 2* (N), vol. 2. Springer, Berlin, p. 27-70.
- Wade, T. L. & Cantillo, Y. A. 1994. Use of standards and reference material in the measurement of chlorinated hydrocarbon residues. Chemistry Workbook. NOAA Technical Memorandums NOS ORCA 77, Silver Spring, Maryland, 59p.
- Wang, Y., Fang, F., Zhang, T., Li, Y., Wi, Y., He, D. 2010 Predominance of even carbon-numbered n-alkanes from lacustrine sediments in Linxia Basin, NE Tibetan Plateau: Implications for climate change. *Applied Geochemistry*, 25(10):1478-1486.
- Wakeham, S. G. & Canuel, E. A. 2006. Degradation and preservation of organic matter in marine sediments. En: Volkman J.K. (Ed.), *Handbook of Environmental Chemistry: Reactions and Processes 2* (N), vol. 2. Springer, Berlin, p. 295–321.
- Wassmann, P. 1998. Retention versus export food chains: controlling sinking loss from marine pelagic systems. *Hydrobiologia*, 363: 29-57.
- White, D. C., Davis, W. M., Nickels, J. S., King, J. D., Bobbie, R. J. 1979. Determination of the sedimentary microbial biomass by extractable lipid phosphate. *Oecologia* 40, 51–62.
- Yasser, M. M. & Rania, M. E. 2012. Biomarker. En Dhanarasu S. (Ed.), *Chromatography and its applications*, doi: 10.5772/35750.
- Wu, Y., Zhang, J., Mi, T., Li, B. 2001 .Occurrence of n-alkanes and polycyclic aromatic hydrocarbons in the core sediment of the Yellow Sea. *Marine Chemistry*, 76 2001 1–15
- Zhang, Z.; Zhao, M.; Eglinton, G.; Lu, H.; Huang, C-Y. 2006. Leaf wax lipids as paleovegetational and paleoenvironmental proxies for the Chinese Loess Plateau over the last 170 kyr. *Quaternary Science Reviews*, 25: 575-594.
- Zar, J., H. 1999. Bioestatistical Analysis. 4 ed. Prentice-Hall In., Upper Saddle River, New Jersey, 663p.
- Zhukova, N .V. 2005. Variation in Microbial Biomass and Community Structure in Sediments of Peter the Great Bay (Sea of Japan/East Sea), as Estimated from Fatty Acid Biomarkers. *Ocean Science Journal*, 40 (3): 1-9.
- Zhukova, N. V. & Kharlamento, V. I. 1992. Source of essential fatty acids in marine microbial loop. *Aquatic Marine Ecology*, 17:153-157.
- Xu, J. P., Swarzenski, P. W. Noble, M. An-Chun Li, A-C. 2010 Event-driven sediment flux in Hueneme and Mugu submarine canyons, southern California. *Marine Geology*, 269: 74–88.

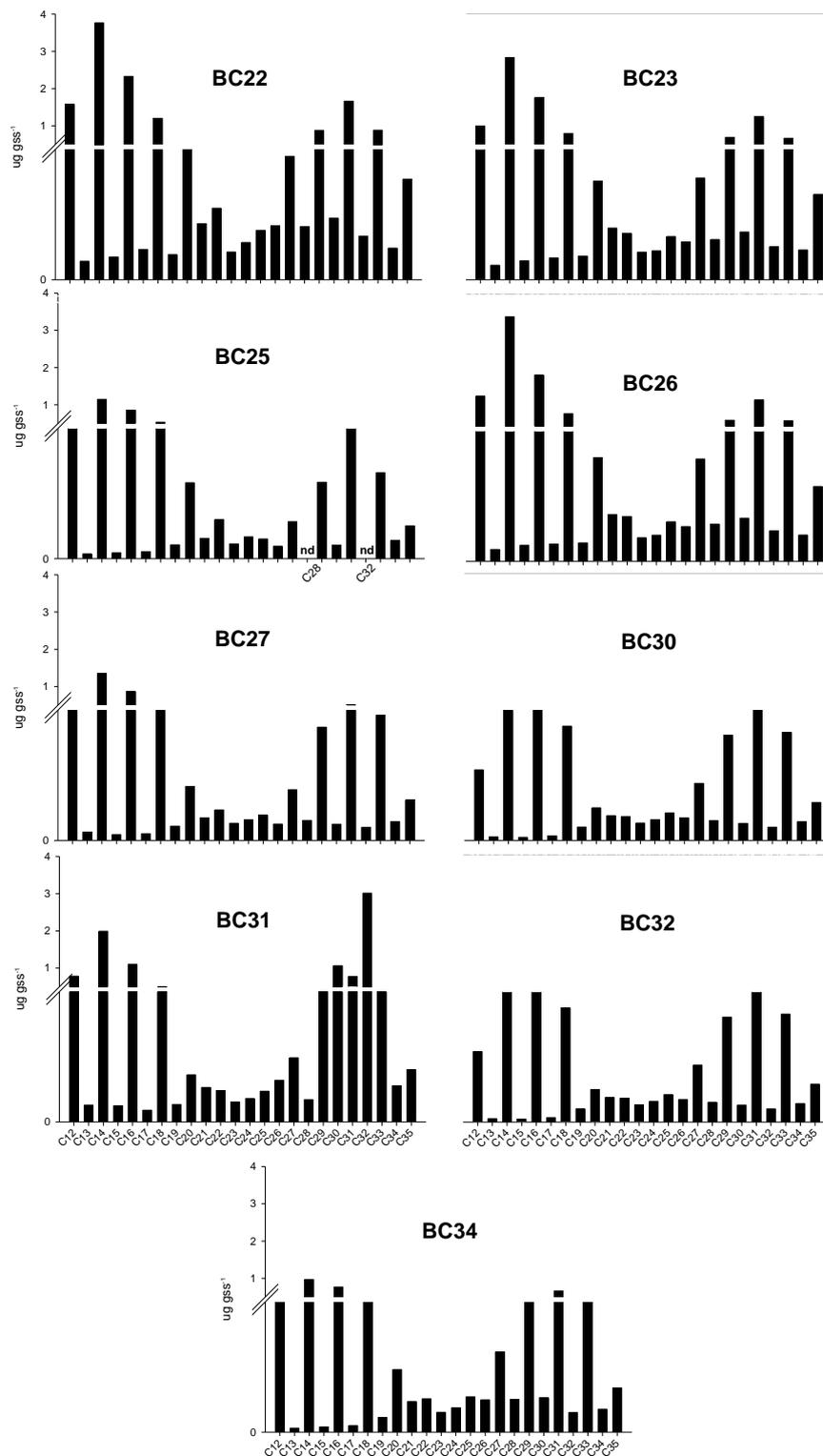
9 ANEXOS - Concentración de los n-alcenos totales en $\mu\text{g g}^{-1}\text{ss}$ para sedimento superficial en las estaciones.



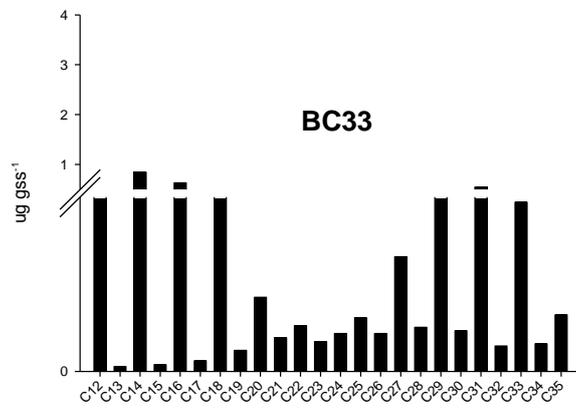
Concentración de n-alcenos en $\mu\text{g g}^{-1}\text{ss}$ para sedimento superficial en las estaciones correspondientes a la zona norte. Nd: no detectable.



Concentración de n-alcacos en $\mu\text{g g}^{-1}$ ss para sedimento superficial en las estaciones de la zona media (los Box Corer (BC) 11 al 21). nd: no detectable.



Concentración de n-alcenos en $\mu\text{g g}^{-1}\text{ss}$ para sedimento superficial en las estaciones de la zona media (los Box Corer (BC) 22 al 32 y 34). nd: no detectable.



Concentración de n-alkanos en $\mu\text{g g}^{-1}\text{ss}$ para sedimento superficial en la estación BC33 correspondiente a la zona sur. nd: no detectable.