



UNIVERSIDAD  
DE LA REPÚBLICA  
URUGUAY



**PEDECIBA**  
Geociencias

Facultad de Ciencias, Universidad de la República  
Oceanografía y Ecología Marina  
PEDECIBA Geociencias  
Tesis de Doctorado

---

**CARACTERÍSTICAS GEOQUÍMICAS Y ESTRATIGRÁFICAS DEL  
ANTROPOCENO, INFERIDAS A PARTIR DEL REGISTRO  
SEDIMENTARIO DEL SISTEMA COSTERO LAGUNAR MÁS  
GRANDE DEL MUNDO**

---

Autor: CAROLINA BUENO SILVA

Orientador: Dr. Felipe García Rodríguez, Centro Universitario Regional del  
Este, Rocha. Universidad de la República.

Coorientadores: Dr. Rubens Figueira, Universidad de San Pablo & Dra. Laura  
Fornaro, Centro Universitario Regional del Este, Rocha, Universidad de la  
República.

Montevideo, Uruguay  
(10 de diciembre de 2021)

El tribunal evaluador de la presente tesis estuvo conformado por:

Dra. Leda Sánchez (Presidenta) – Facultad de Ciencias, UdelaR

Dr. Daniel Panario – Facultad de Ciencias, UdelaR

Dr. Iran Corrêa – Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Comisión de Seguimiento:

Dra. Elena Peel

Dr. Gonzalo Blanco

## **Agradecimientos**

A mi familia, que a pesar de las distancias están siempre cerca y me apoyan de forma incondicional (porque somos Buenos y de Fierro). Una dedicación especial a Marce, mi compañero, mi amigo, mi esposo que sin su apoyo, paciencia y compañía esto no hubiera sido posible nunca.

A mis orientadores, Rubens por abrirme las puertas de tu laboratorio y recibido en varias oportunidades, siempre dispuesto a responder todas mis preguntas. Laura, por tus correcciones tan detalladas que sin duda mejoraron el manuscrito final. Y Felo... Felo querido, no tengo más que palabras de agradecimiento, mil gracias por todo, por tu apoyo, tu paciencia, dedicación y energía, por siempre estar pendiente y motivándome, por recibirme en Brasil, por ese seguimiento no solo a la tesis sino también a mi estado de ánimo con todos sus altibajos. Un genio.

A las amigas que me regaló la vida que me acompañaron durante todo este proceso y celebran conmigo la finalización de esta etapa. A mis compañeros de Oceanografía, Mati, Marcel, Sofi, Come, Pablo, Jenny, Maru, Nati que estuvieron presente siempre acompañando y haciendo el aguante, especialmente a Adri y Noe, empezamos compartiendo un espacio en el laboratorio y terminamos forjando una amistad entrañable. A Lau e Isma, por esa paciencia y aguante incondicional, Laurita desde siempre yendo a Brasil, abriendo testigos, macerando muestras... e Isma con los mil y un pedido para las imágenes.

Quiero agradecer también a las diferentes instituciones que hicieron posible la realización de esta tesis: Laboratorio de Oceanografía y Ecología Marina de la Facultad de Ciencias (OEM), Laboratorio de Química Inorgánica Marina de la Universidad de San Pablo (USP), Universidad Federal de Río Grande (FURG), Centro Universitario Regional del Este, sede Rocha, Agencia Nacional de Investigación e Innovación (ANII), y el Programa de PEDEBIBA-Geociencias.

## **Gracias**

## Índice General

	<b>Sección</b>	<b>Pág.</b>
Índice General		IV
Índice de Figuras		VI
Índice de Tablas		X
Resumen		XII
Abstract		XIII
1 Introducción.....		1
1.1 Antropoceno.....		1
1.2 Estudios Paleoambientales.....		3
1.3 Geocronología.....		5
1.4 Sedimentología.....		7
1.5 Metales.....		8
1.6 Composición isotópica de la materia orgánica.....		12
1.7 Antecedentes y justificación.....		14
1.7.1 Desarrollo histórico del sector primario de la economía en la cuenca del sistema Patos-Merín.....		14
1.7.2 Evaluación de impactos y estado del conocimiento.....		21
2 Hipótesis.....		24
3 Objetivos.....		24
3.1 Objetivo General.....		24
3.2 Objetivos Específicos.....		24
4 Materiales y Métodos.....		25
4.1 Área de estudio.....		25
4.1.1 Características generales del sistema.....		25
4.1.2 Contexto geológico y geomorfológico.....		31
4.1.3 Hidrografía e hidrodinámica.....		33
4.2 Colecta de muestras.....		37
4.3 Análisis de laboratorio.....		38
4.3.1 Geocronología.....		38
4.3.2 Análisis Granulométrico.....		39
4.3.3 Metales y As.....		40

4.3.4	Isótopos Estables.....	41
4.3.5	Microplásticos.....	42
4.4	Análisis de datos.....	43
5	Resultados.....	44
5.1	Laguna de los Patos.....	44
5.1.1	Geocronología y litología.....	44
5.1.2	Caracterización geoquímica del registro paleolimnológico.....	49
5.1.3	Relaciones entre elementos detríticos o litogénicos.....	51
5.1.4	Elementos potencialmente derivados de actividades antrópicas.....	53
5.1.5	Composición de la materia orgánica.....	54
5.2	Laguna Merín.....	57
5.2.1	Geocronología y litología.....	57
5.2.2	Caracterización geoquímica del registro paleolimnológico.....	62
5.2.3	Relaciones entre elementos detríticos o litogénicos.....	64
5.2.4	Elementos potencialmente derivados de actividades antrópicas.....	65
5.2.5	Composición de la materia orgánica.....	66
6	Discusión.....	67
6.1	Laguna de los Patos.....	67
6.1.1	Geocronología y litología.....	67
6.1.2	Caracterización geoquímica del registro paleolimnológico.....	69
6.1.3	Relaciones entre elementos detríticos o litogénicos.....	71
6.1.4	Elementos potencialmente derivados de actividades antrópicas.....	74
6.1.5	Composición de la materia orgánica.....	76
6.2	Laguna Merín.....	79
6.2.1	Geocronología y litología.....	79
6.2.2	Caracterización geoquímica del registro paleolimnológico.....	81
6.2.3	Relaciones entre elementos detríticos o litogénicos.....	83
6.2.4	Elementos potencialmente derivados de actividades antrópicas.....	84
6.2.5	Composición de la materia orgánica.....	85
7	Consideraciones finales.....	85
8	Limitaciones del estudio.....	89
9	Bibliografía.....	90

## Índice de Figuras

<b>Figura</b>	<b>Descripción</b>	<b>Página</b>
Fig. 1	Esquema del ciclo del $^{210}\text{Pb}$ y los procesos de sedimentación en lagos. Se ilustran las principales fuentes y vías de transporte de este radionucleido, diferenciando entre $^{210}\text{Pb}$ soportado y no soportado. Se indican los sedimentos de origen alóctono (externo al lago, ej.: elementos de la cuenca o que ingresan desde la atmósfera), y origen autóctono (del propio lago). En los registros continuos, los sedimentos se depositan cronológicamente, donde las capas superficiales integran la información de las condiciones limnológicas más recientes.....	4
Fig. 2	Cronología de procesos de las principales líneas de evolución de la historia agrícola en la cuenca del sistema Patos-Merín. Modificado de Miguel (2009).....	16
Fig. 3	<b>A)</b> Área cultivadas de arroz (ha) en el lado uruguayo (azul) y brasileño (verde) de la cuenca de la Laguna Merín, y en toda la cuenca (naranja). <b>B)</b> Datos históricos de área cultivada (ha) de los diferentes cultivos del lado brasileño de la cuenca de la Laguna Merín. Se observa que históricamente los arrozales ocuparon la mayor superficie agrícola de la cuenca, y ocurre un auge en la producción de soja después del año 2010. Fuentes: ACA, (2020); IBGE, (2020); IRGA (2020).....	18
Fig. 4	Izquierda: R2 de la relación área plantada de soja en la cuenca de la Laguna Merín vs. precio internacional de la soja en el período 1988-2018. Derecha: El R2 de la relación área plantada vs. precio internacional de la soja aumenta a un 75% si se considera un rezago de 4 años para la adecuación de la producción (especulación de precios, adquisición de tecnología, preparación de la tierra, cosecha, distribución y exportación).....	20
Fig. 5	Precio relativo de la soja con respecto al del arroz para los productores brasileños (considerando para cada una de las commodities el precio al productor en USD/t) durante el período 1991-2016. Fuente de información: FAO, (2021).....	20

Fig. 6	Modelo Correctivo. Este incorpora las modificaciones existentes a un enfoque integrado de cuenca y sugiere la construcción de obras de regulación y acumulación de agua en los principales ríos de la cuenca (embalses doble propósito: regular las crecientes o inundaciones y garantizar el agua de riego para los diferentes usos). Tomado de Eguía (2018).....	23
Fig. 7	Área de estudio: Laguna de los Patos (Brasil) y Laguna Merín (Uruguay/ Brasil) formando el sistema de lagunas costeras más grande del mundo. Río Yaguarón: Frontera entre Uruguay y Brasil.....	26
Fig. 8	Foto aérea de la represa-esclusa construida en 1977 en el Canal San Gonzalo. Imagen modificada de Google Earth.....	28
Fig. 9	<b>A)</b> Principales centros poblados en la región del sistema lagunar Patos-Merín. Fuente: <i>LandScan</i> , (2019). <b>B)</b> Se destaca en verde las áreas cultivadas. Cuadrado violeta: Represa/Esclusa del Canal San Gonzalo. Los círculos rojos en los cuerpos lagunares señalan los sitios de colecta de los testigos de sedimento.....	29
Fig. 10	Cultivos de arroz (panel superior) y soja (inferior) para la cuenca de la Laguna Merín del lado uruguayo (verde), mesorregión Sudeste de Río Grande do Sul (azul) y mesorregión Metropolitana de Porto Alegre (rojo). El mapa incluido dentro de la imagen inferior muestra las diferentes mesorregiones de Río Grande do Sul, destacándose en azul la mesorregión Sudeste y en rojo la Metropolitana de Porto Alegre. Fuentes: ACA (2021), IBGE (2021), IRGA (2021). .....	30
Fig. 11	<b>A)</b> Unidades geológicas del territorio uruguayo y brasileño asociadas al sistema lagunar Patos-Merín. Elaborado en base a datos georreferenciados de DINAMIGE e IBGE. <b>B)</b> Esquema de las principales lagunas/barrera de la PCRS y sus respectivas edades asociadas a los estadios isotópicos marinos. Modificado de Barboza et al. (2021). El corte transversal señalado con una línea punteada en la Fig. 11A se corresponde con el perfil mostrado en líneas punteadas en la Fig. 11B.....	32
Fig. 12	Hidrografía del sistema lagunar Patos-Merín, donde se destacan los principales cuerpos lagunares y ríos tributarios del sistema. Canal San	

Gonzalo: conexión natural entre los dos principales sistemas lagunares. Cuadrado amarillo: Represa/Esclusa del Canal San Gonzalo. Río Yaguarón: Frontera Uruguay/Brasil. Azul: Región Hidrográfica del Río Guaíba. Verde: Subcuencas de la Región Hidrográfica Litoral que aportan a la Laguna de los Patos. Naranja: cuenca de la Laguna Merín (Uruguay). Con círculos rojos se identifican los nombres y sitio de colecta de los testigos de sedimento.....	34
Fig. 13 Facies sedimentarias del sistema Patos-Merín de acuerdo a Blott & Pye (2012), indicando la posición de los depocentros PM I and MM VI, en el sedimento superficial y en el cuerpo de agua. Modificado de Bortolin et al. (2020).....	35
Fig. 14 Algunos de los instrumentos utilizados durante la digestión total de las muestras de sedimento. Izquierda: campana de extracción, centro: frascos de teflón, derecha: microondas.....	40
Fig. 15 Izquierda: microscopio estereoscópico (Opticam OPZTS), acoplado a una cámara digital (OP THD). Derecha: imagen de microplástico tomada con la cámara digital (OP THD).....	43
Fig. 16 Ecuación polinómica de tercer grado utilizada para calcular la edad de los diferentes intervalos del registro sedimentario obtenido en los testigos PT7, PT4 y G4.....	46
Fig. 17 Distribución vertical de diferentes variables analizadas en los testigos de sedimento PT7, PT4 Y G4. De izquierda a derecha: actividad de $^{210}\text{Pb}$ ( $\text{Bq kg}^{-1}$ ). Tasas de sedimentación $v$ ( $\text{cm a}^{-1}$ ) derivadas a partir del modelo CRS. Actividad del radionucleido $^{137}\text{Cs}$ ( $\text{Bq Kg}^{-1}$ ). Distribución vertical de las diferentes fracciones granulométricas destacando en verde la fracción arena, en rojo el limo y en amarillo la arcilla. En el testigo G4, la suma de las fracciones limo y arcilla (lodo) se muestra en violeta. La información granulométrica de los testigos PT7, PT4 y G4 fue tomada de Ivanoff (2020) (PT7 y PT4) y Miyoshi (2017) (G4).....	48
Fig. 18 Razón K/Al, Ti/Al, Ti/Ca y V/Cr estudiada en los testigos de sedimento PT7, PT4 y G4. Los triángulos naranjas en el gráfico Ti/Ca	



representan las inundaciones registradas en el Río Guaíba hasta el año 2015 (PdPA, 2021).....	53
Fig. 19 Distribución vertical en los testigos de sedimento PT7, PT4 y G4 de los valores de factor de enriquecimiento para As, Ba, Cr, Cu, Ni, Zn y Pb, elementos que potencialmente pueden derivarse de actividades antropogénicas.....	54
Fig. 20 Distribución vertical de las variables indicadoras de la composición de materia orgánica COT (%), NT (%), $\delta^{13}C$ (‰), $\delta^{15}N$ (‰) en los testigos de sedimento PT7, PT4 y G4.....	56
Fig. 21 Ecuación utilizada para calcular la edad de los diferentes intervalos de la columna sedimentaria en los testigos MIR2 y MIR4. La misma fue derivada a partir de los años obtenidos con el modelo CRS.....	59
Fig. 22 Descripción de las unidades litológicas identificadas en los testigos MIR2 y MIR4 a partir del color y las características granulométricas observadas.....	60
Fig. 23 Distribución vertical de diferentes variables analizadas en los testigos de sedimento MIR2 y MIR4. De izquierda a derecha: actividad de $^{210}Pb$ (Bq kg <sup>-1</sup> ). Tasas de sedimentación v (cm a <sup>-1</sup> ) derivadas a partir del modelo CRS. Actividad del Radionucleido $^{137}Cs$ (Bq Kg <sup>-1</sup> ). Distribución vertical de las diferentes fracciones granulométricas destacando en verde la fracción arena, en rojo el limo y en amarillo la arcilla. Distribución vertical de Microplásticos (cantidad de Microplásticos/g).....	61
Fig. 24 Razón K/Al, Ti/Al, Ti/Ca y V/Cr estudiada en los testigos de sedimento MIR2 (panel superior) y MIR4 (panel inferior).....	65
Fig. 25 Distribución vertical en los testigos de sedimento MIR2 y MIR4 de los valores de factor de enriquecimiento (FE) para As, Ba, Cr, Cu, Ni, Zn y Pb, elementos que potencialmente pueden derivarse de actividades antropogénicas.....	66
Fig. 26 Distribución vertical de las variables indicadoras de la composición de materia orgánica COT (%), N (%), $\delta^{13}C$ (‰), $\delta^{15}N$ (‰) en los testigos de sedimento MIR2 y MIR4.....	67

Nota: En el manuscrito, las figuras con nomenclatura “A”, corresponden al Anexo IX

## Índice de Tablas

<b>Tabla</b>	<b>Descripción</b>	<b>Página</b>
Tabla 1	Descripción de las razones elementales utilizadas en el presente estudio para la caracterización geoquímica del registro paleolimnológico.....	11
Tabla 2	Principales elementos traza encontrados en sitios contaminados y su posible fuente antropogénica. Tomado de Sutherland et al., (2000) y Adriano, (2001).....	12
Tabla 3	Características generales y parámetros morfométricos básicos de los principales sistemas lagunares del sistema lagunar Patos-Merín. Fuentes: Ziesler & Ardizzone (1979); Calliari et al. (2009); Vieira et al. (2020); Bortolin et al. (2020).....	37
Tabla 4	Ubicación y profundidad de los sitios de colecta de cada testigo de sedimento y largo de testigo obtenido.....	38
Tabla 5	Porcentaje de recuperación obtenido para cada uno de los elementos estudiados, con respecto a la tabla de valores absolutos brindada por el fabricante. SS-2: n=12, CRM16: n=3.....	41
Tabla 6	Resultados obtenidos de edad (años) y tasa de sedimentación v (cm a-1), a partir del modelo CRS para los testigos colectados en la Laguna de los Patos.....	45
Tabla 7	Triángulo inferior (gris): Coeficiente de correlación de Pearson entre todos los elementos analizados para la caracterización geoquímica del ambiente sedimentario de la Laguna Merín. Triángulo superior (blanco): significancia estadística (p-valor). Se destacan en negrita las correlaciones positivas superiores a 0,50.....	50
Tabla 8	Resultados obtenidos de edad (años) y tasa de sedimentación v (cm a-1), a partir del modelo CRS para los testigos colectados en la Laguna Merín.....	57
Tabla 9	Triángulo inferior (gris): coeficiente de correlación de Pearson para cada par de elementos estudiados en la caracterización geoquímica del ambiente sedimentario de la Laguna Merín, incluidos aquellos con posible origen antropogénico y carbono orgánico total.	

Triángulo superior (blanco): significancia estadística (p-valor). Se destacan en negrita las correlaciones positivas superiores a 0,50..... 63

Nota: En el manuscrito, las tablas con nomenclatura "A", corresponden al Anexo

## Resumen

Los sedimentos integran información sobre las condiciones ambientales en el momento de su depósito. En sistemas impactados, el estudio de sedimentos para realizar reconstrucciones paleoambientales es una herramienta útil para evaluar la magnitud del cambio ocurrido y determinar las condiciones pre-impacto. En el presente estudio se evaluaron cinco testigos de sedimento en el sistema Patos-Merín desde una perspectiva histórica y contemporánea considerando el impacto antropogénico durante el último siglo. Para inferir la expresión de estos procesos en el registro sedimentario, se estudiaron los elementos terrígenos: Al, K, Ti; V y Cr para inferir las condiciones redox del sistema, y el enriquecimiento de los elementos As, Ba, Cu, Ni, Pb, Zn que potencialmente podrían provenir de actividades antropogénicas. También se estudió el carbono orgánico total, el nitrógeno total y sus isótopos estables  $\delta^{13}\text{C}$  y  $\delta^{15}\text{N}$  para determinar cómo las actividades humanas modificaron la composición de la materia orgánica en el sistema. En los testigos colectados en la Laguna Merín, también se analizaron microplásticos, para utilizarlos como marcador estratigráfico del Antropoceno. La zona centro sur de la Laguna de los Patos presentó condiciones naturales y sin evidencia de impactos humanos, y hacia la zona norte se encontraron niveles de contaminación moderada, después del año 2009 especialmente para As, Ba and Pb. Se infirió un deterioro progresivo del sistema después de 1980 en la zona de Guaíba, con un marcado cambio en la composición isotópica de la materia orgánica. En la Laguna Merín, los primeros cambios históricos observados están estrechamente relacionados a los cambios del uso del suelo, en particular del cultivo de arroz. Sin embargo, la principal forzante de los cambios geoquímicos se asoció a las plantaciones de soja ocurridas en la última década. En ambos sistemas, su gran tamaño y en consecuencia su gran potencial de dilución juega un rol importante atenuando los cambios geoquímicos relacionados al impacto humano.

**Palabras clave:** geocronología, isótopos estables, Laguna de los Patos, Laguna Merín, metales, microplásticos, paleolimnología, relaciones elementales

## Abstract

Sediments hold information about environmental conditions at the time of deposition. In impacted ecosystems, the study of sediments to perform palaeoenvironmental reconstructions is a useful tool to infer the magnitude of historical change that has occurred and determine the pre-impact conditions. In the present study, five sediment cores in the Patos-Merín system were evaluated from a historical and contemporary perspective considering the anthropogenic impact during the last century. To infer the expression of such processes in the sedimentary record, the terrigenous elements: Al, K, Ti were studied; V and Cr to infer the redox conditions of the system, and the enrichment of As, Ba, Cu, Ni, Pb, Zn that could potentially come from anthropogenic activities. Total organic carbon, total nitrogen, and their stable isotopes  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{15}\text{N}$  were also studied to determine changes in the composition of the organic matter derived from human impacts. In the sediment cores collected in Laguna Merín, microplastics were also analysed as a stratigraphic marker of the Anthropocene. The south-central zone of Laguna de los Patos exhibited natural conditions and without evidence of human impacts, but towards the north zone, moderate levels of contamination were found after 2009, especially for As, Ba and Pb. Progressive deterioration of the system was inferred after 1980 in the Guaíba area, with a marked change in the isotopic composition of the organic matter. In Laguna Merín, the first historical changes observed are closely related to changes in land use, particularly in rice cultivation. However, the main force behind the geochemical changes was associated with the soybean plantations that occurred in the last decade. Due to the large size of both systems, high dilution processes play an important role in attenuating geochemical changes related to human impact.

Keywords: geochronology, stable isotopes, Patos Lagoon, Mirim Lagoon, metals, microplastics, paleolimnology, elemental relationships

## 1. Introducción

### 1.1 Antropoceno

De acuerdo con la Unión Internacional de Ciencias Geológicas (UICG), la escala de tiempo geológico brinda un marco de referencia donde se representan los distintos eventos de la historia de la Tierra, y cada división o subdivisión está identificada por un depósito continuo de sedimento con características que permiten diferenciar una de otra. Una época es una subdivisión de un período geológico y generalmente refleja cambios significativos en la biota de cada período o transiciones de procesos geológicos (Ogg et al., 2016). El Período Cuaternario representa los últimos 2,58 millones de años, y se subdivide en las épocas Pleistoceno y Holoceno (Gibbard, 2015). El Pleistoceno es lo que coloquialmente se conoce como la Edad del Hielo y abarcó desde aproximadamente 2,58 Ma hasta aproximadamente 11.700 años, cubriendo el período más reciente de glaciaciones (Gibbard, 2015; Ogg et al., 2016). Durante el último Máximo Glacial ocurrido entre 25.000 y 18.000 años AP, la temperatura era aproximadamente 20 °C menor a la registrada actualmente, y el nivel del mar se encontraba aproximadamente 120 m por debajo del nivel actual (Bracco Boksar et al., 2011). Un aumento global de la temperatura y la consecuente deglaciación marca la transición del Pleistoceno al Holoceno (del Puerto et al., 2011), la cual ocurrió hace aproximadamente hace 11.700 años, y fue acompañada por un aumento del nivel del mar (Waters et al., 2016). Hace aproximadamente 6.000 años, el nivel del mar alcanzaba aproximadamente los 4 m sobre el nivel actual (Corrêa, 1996; Angulo et al., 2006; Prieto et al., 2017; Barboza et al., 2021), y el ascenso glacioeustático cesó (máximo transgresivo del Holoceno) (Bracco Boksar et al., 2011). Desde el máximo transgresivo del Holoceno, y transgresivos hasta llegar al actual del nivel del mar (Angulo et al., 2006; Bracco Boksar et al., 2011; del Puerto et al., 2011; Martínez & Rojas, 2013; Bracco et al., 2014; Prieto et al., 2017; Barboza et al., 2021).

El término Antropoceno (aún no reconocido por la UICG), refiere a una nueva época geológica posterior al Holoceno, caracterizada por la predominancia de la huella antrópica en el registro sedimentario (Crutzen & Stoermer, 2000; Waters

et al., 2016; Zalasiewicz et al., 2021). Si bien aún no hay un acuerdo oficial que sobre si el Antropoceno es un segmento específico en la escala de tiempo geológico, o un concepto más holístico como “Precámbrico”, éste es un término ampliamente utilizado por la comunidad científica. Esto se debe a que es evidente que el medio ambiente a escala global ha sido moldeado por la actividad humana, y estos cambios se ven reflejados de forma diversa en el registro estratigráfico. Waters et al. (2016) afirman que los sedimentos del Holoceno son marcadamente diferentes a los del Antropoceno, y que estos últimos incluyen una combinación de aluminio, plásticos, hormigón, metales, pesticidas y partículas procedentes de la combustión de combustible fósil, entre otros indicadores. A su vez, se señala un cambio importante en los ciclos biogeoquímicos del carbono, fósforo y nitrógeno. Asimismo, Smith et al. (2020) estudiaron la interacción entre las actividades humanas y los diferentes ciclos biogeoquímicos de los elementos y destacan que la quema de combustible fósil es el primer responsable del aumento de las concentraciones de dióxido de carbono en la atmósfera, lo que ha provocado un aumento en la temperatura global (Samset et al., 2020). A su vez, la cantidad de nitrógeno y fósforo en los suelos se ha duplicado durante el último siglo debido principalmente al incremento en el uso de fertilizantes. Este incremento de nutrientes que por escorrentía llega a lagos y océanos ha provocado deficiencias estacionales de oxígeno, afectando la microbiota local y en casos extremos provocado un aumento en la mortalidad de la macrobiota (Waters et al., 2016; Fuentealba et al., 2020).

En términos generales, Waters et al. (2016) proponen el año 1950 CE como el comienzo del Antropoceno, lo cual coincide con la llamada “Gran Aceleración” que se caracteriza por un crecimiento de la actividad económica y tecnológica a nivel global, acompañado de un aumento de la población y el consumo de recursos y ausencia de estrategias acordes de conservación (Steffen et al., 2004; 2015; Shoshitaishvili, 2020). Los microplásticos están siendo especialmente utilizados como marcadores cronoestratigráficos del Antropoceno a nivel global (Turner et al., 2019; Yang et al., 2021; Zalasiewicz et al., 2021). Esto se debe a que los plásticos son duraderos en escalas de tiempo humanas, especialmente cuando están enterrados en sedimentos fuera del alcance de la luz y no son

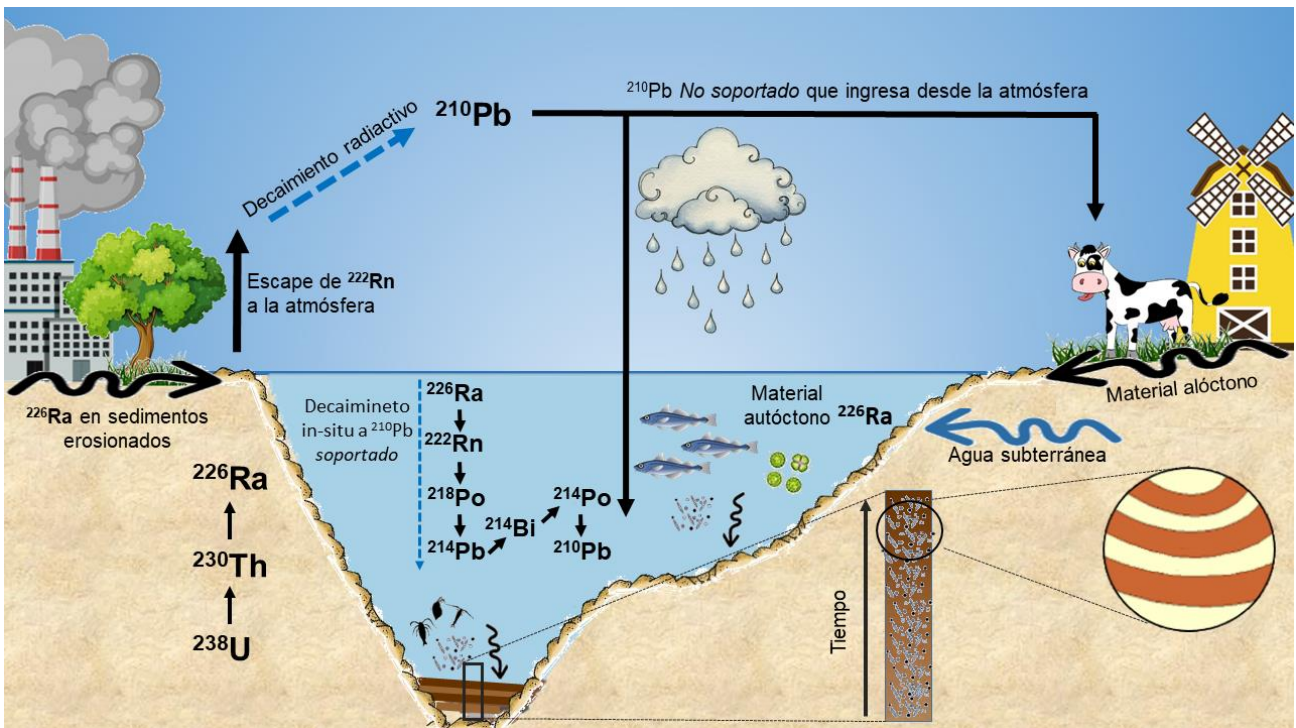
susceptibles a la fotólisis, mostrando a su vez cierta resistencia a la biodegradación microbiana (Shah et al., 2008). De este modo, su longevidad, alta capacidad de dispersión y acumulación sustentan su utilidad práctica como marcador estratigráfico del Antropoceno, considerándose como un componente físico del sistema sedimentario (Yang et al., 2021). La presencia de radionucleidos artificiales, como el  $^{137}\text{Cs}$ , también se utiliza como marcador estratigráfico del Antropoceno (Ferreira et al., 2016). El  $^{137}\text{Cs}$  es un radionucleido artificial de origen antrópico producido durante la fisión del  $^{235}\text{U}$ , cuyo período de semidesintegración es aproximadamente 30 años, y llegó a la atmósfera producto de pruebas o accidentes nucleares (Appleby, 2008; Sánchez-Cabeza et al., 2012; Ferreira et al., 2016; Azcune et al., 2020). En nuestra región geográfica, la actividad máxima de este radionucleido en el registro sedimentario debería corresponderse con el año 1963 debido a las pruebas nucleares francesas llevadas a cabo entre 1954 y 1962 donde este radionucleido artificial se vertió a la atmósfera (Ferreira et al., 2016).

## 1.2 Estudios paleoambientales

La paleolimnología es el estudio e interpretación de las condiciones y procesos pasados en las cuencas de ríos y lagos, con la intención de reconstruir su historia (Last & Smol, 2001). En estos ambientes, el registro sedimentario es el mayor archivo de información ya que refleja las condiciones ambientales del sistema en el momento de su depósito, integrando señales de los diferentes procesos físicos, químicos y biológicos (Rabalais et al., 2007; Burge et al., 2018). La sedimentación es el proceso por el cual los materiales provenientes de la cuenca que ingresan al sistema (alóctonos), o aquellos que ya se encuentran en éste (autóctonos), se depositan o precipitan en el sedimento (Fig. 1). Los elementos que sedimentan se acumulan cronológicamente quedando así las capas más recientes hacia la superficie y las más antiguas en el fondo (Smol, 2008) (Fig. 1). Si estos materiales se acumulan en una secuencia estratigráfica relativamente inalterada (ej. los procesos de mezcla no son mayores a la resolución temporal requerida), los testigos continuos de sedimento son archivos naturales de información indirecta, no solo sobre las condiciones pre-disturbio del sistema,



sino también de las trayectorias de los cambios sin importar si éstos son de origen natural o antrópico (Smol, 2007; 2008).



**Fig. 1** Esquema del ciclo del  $^{210}\text{Pb}$  y los procesos de sedimentación en lagos. Se ilustran las principales fuentes y vías de transporte de este radionucleido, diferenciando entre  $^{210}\text{Pb}$  soportado y no soportado. Se indican los sedimentos de origen alóctono (externo al lago, ej.: elementos de la cuenca o que ingresan desde la atmósfera), y origen autóctono (del propio lago). En los registros continuos, los sedimentos se depositan cronológicamente, donde las capas superficiales integran la información de las condiciones limnológicas más recientes.

Los estudios paleoambientales permiten estudiar el Antropoceno en su totalidad, y son especialmente útiles cuando las condiciones de referencia del sistema no han sido evaluadas (Smol, 2008). En el caso específico de los lagos, la paleolimnología es la herramienta por excelencia que permite llenar los vacíos históricos de información (Cohen, 2003). Para la mayoría de los sistemas acuáticos la información ambiental histórica directa es generalmente inexistente. Sin embargo, esta puede inferirse a través del análisis *multiproxy* en testigos continuos de sedimento (Smol, 2007; Dubois et al., 2017). Los *proxies* son descriptores indirectos de procesos del pasado que no pueden ser medidos directamente (Wefer et al., 1999; Li et al., 2021), por lo que incorporan información histórica a una línea de tiempo, estableciendo así una evolución del

sistema a distintas escalas temporales (años, décadas, siglos) (Skilbeck et al., 2005; Burge et al., 2018). Para poder realizar un correcto diagnóstico de las condiciones actuales del sistema, es imprescindible la determinación de los valores pre-disturbio de las variables de interés, así como la utilización de índices y métodos estadísticos que permitan inferir y cuantificar el nivel de impacto de las presiones antrópicas en sistemas históricamente prístinos (Abraham & Parker, 2008; Luoma & Rainbow, 2008; Birch, 2011; 2017; Burge et al., 2018).

### 1.3 Geocronología

La asignación de edades a los diferentes intervalos de profundidad de un testigo de sedimento permite determinar tasas de sedimentación y cronología de flujo de materiales. Esto hace posible contrastar las hipótesis planteadas que vinculan el comportamiento de las variables analizadas con los diferentes forzantes externos (Cohen, 2003; Smol, 2007). Hay cuatro clases de técnicas de datación absoluta: datación radiométrica, datación por daño por radiación, datación por racemización de aminoácidos y métodos de correlación de eventos (Cohen, 2003).

En el presente estudio se utilizó el método de datación radiométrica. Este método utiliza isótopos inestables (radiactivos), basándose en el hecho de que estos isótopos se transforman en sus productos de decaimiento mediante la emisión de radiación, a una velocidad conocida. El  $^{210}\text{Pb}$  es un radionucleido de origen natural perteneciente a la cadena de desintegración del  $^{238}\text{U}$ , y período de semidesintegración es de  $T_{1/2} = 22,23$  años. Dado que el  $^{210}\text{Pb}$  puede ser detectado hasta unas 5 veces su período de semidesintegración (aprox. 110 años), este radionucleido es muy útil en paleolimnología, en particular para el estudio del Antropoceno (Barsanti et al., 2020; Zalasiewicz et al., 2021). En sistemas cerrados (como podría ser una roca), la serie de decaimiento del  $^{238}\text{U}$  se encuentra en equilibrio. Sin embargo, en sistemas abiertos, este equilibrio se rompe principalmente por el escape hacia la atmósfera del  $^{222}\text{Rn}$ , el cual luego de varios decaimientos llega al  $^{210}\text{Pb}$  (Fig. 1), se asocia con aerosoles y precipita con la lluvia (Sánchez-Cabeza et al., 2012; Azcune et al., 2020), así como también por otros factores vinculados a la solubilidad de los diferentes nucleidos

y sus compuestos químicos en los medios (Mabit et al., 2014). Por esto, el  $^{210}\text{Pb}$  tiene dos posibles fuentes: el generado por decaimiento in-situ (Pb soportado) a partir del  $^{226}\text{Ra}$  natural del sedimento, y el de origen atmosférico (Pb no soportado) (Appleby, 2008) (Fig. 1). En algunos casos, el ingreso de agua subterránea al sistema también aporta radionucleidos como  $^{226}\text{Ra}$ , que posteriormente decaen in-situ a  $^{210}\text{Pb}$  (Swarzenski, 2014).

En geocronología, se han desarrollado diferentes modelos que utilizan el  $^{210}\text{Pb}$ , siendo los más utilizados el CIC (*Constant Initial Concentration*), y el CRS (*Constant Rate of Supply*) (Appleby & Oldfield, 1978; 1983). En el modelo CIC, el aporte de  $^{210}\text{Pb}$  varía en forma directamente proporcional con la tasa de sedimentación, mientras que en el modelo CRS la principal hipótesis es que el flujo de  $^{210}\text{Pb}$  no soportado a la superficie del sedimento es constante, pero hay posibles variaciones en la tasa de acumulación (Appleby, 2008), siendo así el más adecuado para ambientes dinámicos. Ambos modelos se basan en la premisa de que el  $^{210}\text{Pb}$  no soportado presente en los sedimentos decae siguiendo la ley de desintegración radiactiva, y en ausencia de perturbaciones que influyan sobre la tasa de sedimentación, el perfil de actividad en un testigo continuo de sedimento debería ajustarse a una exponencial negativa. Si el coeficiente de ajuste no es razonable, o se observan pendientes diferentes en distintos tramos del testigo, se asume una tasa de sedimentación variable (Sánchez-Cabeza & Druffel, 2009; Arias-Ortiz et al., 2018). Tanto el método CIC como el CRS tienen fortalezas y debilidades, por lo que presentan limitaciones (Appleby, 1998; Sánchez-Cabeza et al., 2012). El modelo CIC puede ser propenso a grandes errores bajo condiciones de mezcla significativa de los sedimentos superficiales, y el modelo CRS puede dar resultados inexactos si hay vacíos en el registro sedimentario (Appleby, 1998). Por este motivo, la reconstrucción histórica derivada de las metodologías que utilizan  $^{210}\text{Pb}$  deben ser contrastadas con algún método alternativo como ser trazadores radiactivos como  $^{137}\text{Cs}$  o  $^{240}\text{Pu}$  (siendo el  $^{240}\text{Pu}$  inmóvil en comparación al  $^{137}\text{Cs}$ ), eventos extremos que cambien la composición de los depósitos, o fuentes antrópicas bien identificadas como microplásticos, al igual que otras variables indicadoras como polen, silicofitolitos, diatomeas, entre otros (Sánchez-Cabeza et al., 2012).

## 1.4 Sedimentología

Con el fin de vincular los procesos decadales erosivos y de depósito con otros que ocurren en la superficie de la cuenca (i.e transporte), el ingreso de sedimentos a los registros sedimentarios se interpreta dentro del marco de la dinámica fuente-sumidero (Sømme et al., 2009; Jaeger & Koppes, 2016; Liu et al., 2016; Pechlivanidou et al., 2017; Bortolin et al., 2020). La formación de ambientes sedimentarios es el resultado del transporte de sedimentos (gravas, arenas o fangos) que originalmente formaron parte de una roca madre (fuente) y que fueron erosionados en la cuenca y transportados hasta su depósito o sumidero final (ej. lagos, planicies de inundación). Este transporte puede ser por gravedad, en suspensión en agua o aire, o inclusive incorporado en el hielo. La interacción del material sedimentario con el medio de transporte resulta en la formación de lechos que pueden ser preservados como estructuras sedimentarias y así brindar información sobre los procesos que ocurrieron en el momento de su depósito (Nichols, 2009).

Características como la forma y tamaño de los lagos y lagunas modulan procesos como la sedimentación, resuspensión, difusión, mezcla o enterramiento. Así, la morfometría de los diferentes sistemas influye directamente en la distribución de los sedimentos depositados (Håkanson, 2009; Bennett & Buck, 2016; Pongsivapai et al., 2021). Håkanson, (1977) dividió el lecho de los lagos en tres zonas basándose en su potencial de resuspensión: zona de erosión, zona de transporte y zona de acumulación. La zona de erosión se caracteriza por la presencia de sedimentos gruesos y no cohesivos. En la zona de transporte la sedimentación no es continua y puede verse interrumpida por procesos de resuspensión. Por último, la zona de acumulación también definida como zona de sedimentación, donde la resuspensión es mínima o no hay resuspensión. Esta zona de acumulación es de particular importancia porque es donde prevalecen los sedimentos finos, y las tasas de sedimentación son máximas (Balamurugan et al., 2014), permitiendo la formación de depocentros.

Desde el punto de vista fuente-sumidero, la exportación de material fino de origen terrestre, involucra mecanismos de erosión y resuspensión dentro de las

cuencas hidrográficas, transporte fluvial y descarga. Dicho proceso depende de las características geológicas, geomorfológicas, sedimentológicas e hidrológicas, pero su magnitud original está modulada por las precipitaciones, el viento y los atributos geológicos, como la composición del tamaño de grano de la cuenca de captación (Jung et al., 2020). El tamaño de las partículas y su distribución son propiedades fundamentales de los suelos y sedimentos, y tiene una gran influencia en muchas de sus propiedades incluyendo la susceptibilidad al arrastre, transporte y depósito, permeabilidad, reactividad química y productividad agrícola (Blott & Pye, 2012). La proporción en la que se encuentran los diferentes tamaños de clastos y su textura pueden proporcionar información sobre la historia del transporte del material y su ambiente de depósito (Nichols, 2009). La presencia de sedimentos finos es particularmente importante porque su superficie es químicamente activa. En el caso de las arcillas, su unidad estructural básica es un tetraedro con Si en el centro (Al o Fe pueden reemplazar parcialmente al Si en esta estructura), y cuatro oxígenos en cada uno de sus vértices. Este tetraedro Si-O se encuentra eléctricamente desbalanceado ( $\text{Si}^{4+}$  frente a  $4(\text{O}^{2-})$ ), por lo que debe unirse a otros cationes para ser eléctricamente neutro (Tournassat et al., 2015). Esta configuración le permite que ocurran reacciones de adsorción entre la superficie y otros elementos (algunos potencialmente contaminantes como los metales pesados) (Tournassat et al., 2015; Gu et al., 2019). En el caso de la materia orgánica, si bien está cargada negativamente, por lo que debería ser repelida por las cargas negativas de la superficie de las arcillas, existen múltiples interacciones intermoleculares no iónicas (ej. fuerzas de van der Waals) que ocurren simultáneamente y permiten la asociación entre las arcillas y el material orgánico (Borisover & Davis, 2015; Churchman et al., 2020). De esta forma, las características sedimentológicas de un ambiente controlan la abundancia de los diferentes elementos.

### 1.5 Metales

Una variable ampliamente utilizada en estudios paleolimnológicos es la concentración de metales en el sedimento. Estos elementos se encuentran naturalmente dentro de la corteza terrestre y el aporte natural de muchos de ellos al ambiente es insignificante con respecto al derivado de acciones

antropogénicas (Luoma & Rainbow, 2008; Birch, 2017). En los sistemas acuáticos, los metales son significativamente más abundantes en el sedimento que en la columna de agua, siendo los sedimentos un gran sumidero y reservorio de metales potencialmente reactivos (Horowitz, 1985; Birch, 2017). Así, la concentración de metales en testigos continuos de sedimento puede ser utilizada para inferir cambios históricos inducidos por el hombre especialmente del sector industrial y determinar la evolución de la salud del ecosistema (Tribovillard et al., 2006; Birch, 2011; Conrad et al., 2019).

La composición del sedimento en sistemas costeros y continentales está asociada a las características de la cuenca como ser topografía, pendiente, composición del suelo, clima y usos del suelo. Estas características no solo influyen en la cantidad de agua que ingresa por escorrentía, sino también la composición y cantidad del material que ingresa al sistema (Wetzel, 2001; Balamurugan et al., 2014; Anderson et al., 2019). Elementos como aluminio (Al), titanio (Ti) y hierro (Fe) son litogénicos (Arz et al., 1998; Spalletti et al., 2014). El Al se asocia principalmente con minerales arcillosos, mientras que Fe y Ti ocurren predominantemente en fracciones más gruesas. Hay una fuerte asociación entre Fe y Ti en fracciones de origen terrestre. Sin embargo, Fe es un elemento que es sensible a las condiciones redox del ambiente (su especiación y movilidad está estrechamente asociada a la disponibilidad de oxígeno), mientras que el Ti se considera diagenéticamente inerte (Davies et al., 2015). Por tanto, la relación Ti/Al puede utilizarse evaluar los cambios en el tamaño de grano del material que ingresa al sistema, e inferir sus posibles fuentes (Lim et al., 2019; Pérez et al., 2021) (Tabla 1) (Tabla 1).

En testigos de sedimento, el aumento en la relación entre titanio y calcio (Ti/Ca) comúnmente se asocia con el incremento de material alóctono al sistema, y al aporte de sedimento de origen terrestre (rico en Ti) (Affouri et al., 2017; Torrescano-Valle et al., 2019). El potasio (K) también es un elemento detrítico, y la relación K/Al se utiliza con frecuencia para evaluar cambios en las condiciones de humedad, ya que ambos elementos son removidos por solución durante la meteorización, sin embargo, el K se lixivia preferentemente en relación al aluminio (Clift et al., 2014) (Tabla 1).

En ecosistemas costeros, la influencia marina también afecta la composición de los sedimentos, ya que el comportamiento de algunos elementos químicos depende del gradiente de salinidad (Jordan, 2012; Liu et al., 2019). En sistemas salobres, la influencia marina puede inferirse mediante el análisis de Ca, ya que el carbonato de calcio ( $\text{CaCO}_3$ ) se utiliza como material para formar la concha de diferentes grupos marinos como los foraminíferos o cocolitofóridos (Davies et al., 2015). Sin embargo, en sistemas de agua dulce, el Ca y el estroncio (Sr) están relacionados a la meteorización de carbonatos en la cuenca (litogénicos) que llegan directamente al sistema, y la coprecipitación del carbonato con carbonato de estroncio ( $\text{SrCO}_3$ ) (autigénico) (Davies et al., 2015; Maltsev et al., 2020). La covariación de Ca y Sr en algunos casos puede sugerir que el Ca proviene principalmente de  $\text{CaCO}_3$  biogénico, y podría asociarse con productividad. Sin embargo, en ambientes costeros o de agua dulce, los cambios en la concentración de dichos elementos pueden reflejar una dilución de la señal de los mismos (Kylander et al., 2011) en lugar de cambios de productividad, por lo que la relación entre estos elementos debe utilizarse con precaución al reconstruir paleoambientes, en particular en zonas de suelos limosos o de rocas calizas como los que ocurren en la cuenca del sistema Patos Merín (Sombroek et al., 1969).

La disponibilidad de oxígeno también juega un rol importante regulando el contenido y la distribución de metales en los sedimentos, ya que afecta directamente la composición de los compuestos que forman dichos metales (Tribovillard et al., 2006; Davies et al., 2015; Yano et al., 2020). Algunos elementos, dependiendo de las condiciones del sistema están asociados en algunas facies, y separados en otras. Por ejemplo, en condiciones de disponibilidad de oxígeno, elementos como el vanadio (V), cromo (Cr) y hierro (Fe) pueden encontrarse juntos en silicatos ferromagnesianos e hidróxidos de hierro. Por otro lado, en condiciones reductoras estos elementos se encuentran en otros minerales (Tardy, 1975; Shaheen et al., 2019), por lo que exhiben un comportamiento geoquímico diferencial dependiendo de la disponibilidad de oxígeno (Tribovillard et al., 2006; Shaheen et al., 2019; Mallmann et al., 2020). Así, el comportamiento diferencial de estos elementos sensibles a las

condiciones redox como el V, y en menor medida el Cr, permiten distinguir ambientes con condiciones subóxicas o anóxicas/euxínicas (Tribouillard et al., 2006). En consecuencia, la relación V/Cr se utiliza como un *proxy* para inferir las condiciones de depósito del sistema, donde valores < 2 indican condiciones óxicas, entre 2-4 condiciones subóxicas, y > 4.25 anóxicas o euxínicas (Jones & Manning, 1994; Mouro et al., 2017; Lu et al., 2019) (Tabla 1).

En suelos contaminados, los metales más comúnmente encontrados son cadmio (Cd), cobre (Cu), cromo (Cr), mercurio (Hg), níquel (Ni), plomo (Pb) y zinc (Zn), entre otros y el metaloide arsénico (As) (Tabla 2), siendo todos estos elementos tóxicos (a partir de ciertas concentraciones) con potenciales efectos en los procesos biológicos incluso en bajas concentraciones (Galán & Romero, 2008; Luoma & Rainbow, 2008; Birch, 2011; Wuana & Okieimen, 2011; Birch, 2017). A su vez, el bario (Ba), es un elemento que se encuentra naturalmente en la corteza terrestre principalmente como barita (sulfato de bario) y witherita (carbonato de bario), por lo que se encuentra en la mayor parte de las aguas superficiales. Este elemento también puede ser liberado al medio ambiente a través de las emisiones industriales ya que al igual que el Sr se encuentra en cantidades importantes en el carbón y el *fuel oil* (Choudhury & Cary, 2001; Nalbandian, 2012) (Tabla 2), y su enriquecimiento en los sistemas acuáticos está asociado a actividades antropogénicas tanto mineras como industriales (Ali et al., 2017; Chałupnik et al., 2020).

**Tabla 1** Descripción de las razones elementales utilizadas en el presente estudio para la caracterización geoquímica del registro paleolimnológico.

<b>Razón elemental</b>	<b>Proceso indirecto asociado</b>	<b>Descripción</b>
K/Al	Cambios en los patrones de meteorización.	K es un elemento relativamente soluble en agua, y durante el proceso de meteorización es lixiviado preferentemente en relación al Al que es inmóvil. La relación K/Al debería disminuir durante la meteorización química debido al enriquecimiento del Al
Ti/Al	Cambios en el tamaño de grano.	Al está asociado principalmente a minerales arcillosos, mientras que el Ti ocurre predominantemente en fracciones litogénicas más gruesas
Ti/Ca	Ingreso de material de origen terrestre	El material de origen terrestre es rico en Ti, en comparación con Ca. Un aumento en la relación Ti/Ca se asocia con el ingreso de material alóctono al sistema de origen terrestre.
V/Cr	Condiciones redox del ambiente bentónico	Valores < 2 indican condiciones óxicas. Entre 2 y 4 condiciones subóxicas, y > 4.25 condiciones de anoxia o euxinia



**Tabla 2** Principales elementos traza encontrados en sitios contaminados y su posible fuente antropogénica. Tomado de Sutherland et al., (2000) y Adriano, (2001).

Elemento Trazo	Posible fuente antropogénica
As	Industria pirometalúrgica, depósitos de desechos y escombreras metálicas, fundición, conservación de la madera, combustión de fuel fósil, estiércol de aves, plaguicidas, vertederos de basuras.
Ba	Producción de caucho, aditivos de aceite lubricante, síntesis de combustibles, combustión de combustibles, fertilizantes fosfatados, lodos de plantas de tratamiento
Cd	Aceites lubricantes, diésel, neumáticos, fertilizantes fosfatados, lodos de plantas de tratamiento, insecticidas, galvanoplastia, pigmentos, baterías, combustión de carbón y aceite, incineración de desechos
Cu	Piezas de motores, fungicidas e insecticidas, antiincrustantes, corrosión de tuberías de Cu, alguicidas, hormigón y asfalto, caucho, fertilizantes fosfatados, lodos de depuradora
Hg	Insecticidas, fungicidas, material eléctrico, pinturas, plásticos, cosméticos, pinturas antiincrustantes y anti-moho, fertilizantes fosfatados, baterías, fuegos artificiales
Ni	Combustible diésel y escape de vehículos, aceite lubricante, pavimentación de asfalto, fertilizantes fosfatados, baterías de almacenamiento
Pb	Gasolina con plomo, gases de escape de automóviles, desgaste de neumáticos, aceites de lubricantes, caucho, hormigón, fabricación de pintura, fabricación de baterías, insecticidas, fertilizantes fosfatados, lodos de plantas de tratamiento
Zn	Desgaste de neumáticos, aceite de motor, baterías, galvanizado, conductos de aire acondicionado, pesticidas, fertilizantes fosfatados, lodos de plantas de tratamiento, líquido de transmisión, asfalto, hormigón, combustión de carbón, operaciones de fundición, incineración y combustión de madera.

## 1.6 Composición isotópica de la materia orgánica

La materia orgánica preservada en el registro sedimentario contiene información que ayuda a reconstruir sus condiciones ambientales pasadas, estudiar sus historias climáticas y determinar el impacto de las actividades humanas. Su firma isotópica ( $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ ), proporciona evidencia de los componentes de la biota lacustre y su cuenca, además de servir como *proxy* de origen del material orgánico (Meyers, 1994; 1997; 2003; Lamb et al., 2006; Bergamino et al., 2017; Tudurí et al., 2018). Cada una de las posibles fuentes de material orgánico en los sistemas acuáticos (ej. plantas terrestres, plantas acuáticas, bacterias, algas, carbono orgánico particulado, carbono orgánico disuelto), tiene una firma isotópica propia y una relación C/N específica que permite diferenciarlo de las

otras fuentes (Lamb et al., 2006, Bergamino et al., 2107; Mourelle et al., 2020), por lo que estas variables brindan información muy importante para estudiar cambios y transiciones históricas del uso del suelo (Meyers, 2003; Bergamino et al., 2017; Han et al., 2020; Kerr et al., 2020).

En los organismos fotosintetizadores, su firma isotópica particular está asociada a su fuente de carbono inorgánico y la forma de consumirlo (Sharp, 2017). Durante la fotosíntesis, las plantas utilizan preferencialmente el  $^{12}\text{C}$ , lo que resulta en materia orgánica con menores valores de  $^{13}\text{C}$  con respecto a su fuente de C inorgánico ( $\text{CO}_2$  atmosférico:  $\delta^{13}\text{C} \approx -7 \text{‰}$ ). Las plantas terrestres que utilizan la vía fotosintética C3 producen un cambio con respecto a su fuente de carbono de  $\approx -20 \text{‰}$ , y las plantas que utilizan la vía fotosintética C4 un cambio de  $\approx -7 \text{‰}$ , por lo que sus firmas isotópicas se encuentran alrededor de  $-27 \text{‰}$  y  $-14 \text{‰}$ , para plantas C3 y C4 respectivamente. En ambientes marinos, las algas utilizan el carbono inorgánico proveniente del bicarbonato ( $\delta^{13}\text{C} \approx 0 \text{‰}$ ), por lo que la materia orgánica marina tiene valores de  $\delta^{13}\text{C}$  entre  $-22$  y  $-20 \text{‰}$  (Meyers, 1994; Hoefs, 2009; Bergamino et al., 2017; Sharp, 2017). Debido al solapamiento en el rango de algunas firmas isotópicas, por lo general se utiliza la relación C/N como variable discriminante complementaria, ya que esta relación permanece constante en los diferentes organismos (Meyers & Teranes, 2002; Zhao et al., 2015; Tang et al., 2020).

La utilización del N como nutriente distingue dos grandes grupos de productores primarios, los que consumen las formas más fáciles de asimilar, y los organismos diazótrofos, que son aquellos que pueden fijar el N atmosférico. La fijación de N es energéticamente costosa, por lo que los organismos fijadores de nitrógeno en situaciones donde hay disponibilidad de otras formas disueltas, son superados por diatomeas y otras cianobacterias (Talbot, 2001; Duarte et al., 2018; Tang et al., 2020). Sin embargo, si se agotan las fuentes de nitrato y amonio, y hay disponibilidad de otros nutrientes clave como el fósforo y el hierro, los organismos diazótrofos pueden proliferar (Talbot, 2001; Cai et al., 2019). Estas diferentes formas de utilización del N se ven reflejadas en la firma isotópica de los organismos, por ende, en la composición isotópica de la materia orgánica sedimentaria (Coutinho Hennemann et al., 2015). La identificación de la

predominancia de unos u otros organismos, tiene implicancias directas en la paleolimnología, permitiendo reconstruir la productividad del sistema, o las especies predominantes en un ambiente (Torres et al., 2012; Coutinho Hennemann et al., 2015; Kerr et al., 2020).

Teniendo en cuenta lo mencionado anteriormente, en análisis paleolimnológicos, el contenido de materia orgánica junto con las firmas isotópicas de  $\delta^{13}\text{C}$  y  $\delta^{15}\text{N}$  pueden brindar información sobre el origen y composición de la materia orgánica en los cuerpos de agua, así como cambios en la productividad histórica del sistema (Hoeffs, 2009; Torres et al., 2012; Duarte et al., 2018; Cai et al., 2019; Kerr et al., 2020)

## 1.7 Antecedentes y justificación

### 1.7.1 Desarrollo histórico del sector primario de la economía en la cuenca del sistema Patos-Merín

Las prácticas agrícolas en América del Sur comenzaron hace aproximadamente 10.000 años (Doughty, 2010). La región del sur de Brasil y el este de Uruguay ya estaban ocupadas 5000 años AP por poblaciones nativas (Bracco et al., 2005). El registro paleobotánico indica que la adquisición del cultivo en estas poblaciones ocurrió en una etapa temprana (del Puerto & Inda, 2005). Sin embargo, la evidencia material indica que los vegetales cultivados tuvieron una baja incidencia, y que el principal sustento de dichas poblaciones era obtenido casi exclusivamente de la caza y la recolección (Bracco, 2006). El desarrollo agrícola a mayor escala, y las consecuentes grandes modificaciones al sistema, tuvo lugar después de la colonización europea en el siglo XVII (Mertz et al., 2007; Miguel, 2009) (Fig. 2).

En Río Grande do Sul, la historia agrícola tiene dos grandes líneas de evolución, cada una asociada a un tipo de vegetación natural resultado de diferentes condiciones ambientales y edafológicas: campos naturales (Ej. cuenca del Río Guaíba), región originalmente cubierta por vegetación de pastizales y floresta, originalmente cubierto por vegetación forestal (Ej. cuenca del Río Camaquã).

Estas dos grandes líneas evolucionaron de forma paralela, comenzando con sistemas agrarios indígenas y utilizando el suelo de formas diversas como ser la cría de animales en la zona de “campos”, o la agricultura para autoconsumo en la zona de “floresta”. En las regiones de transición como las zonas litorales de los principales cuerpos lagunares (Merín y Patos), las dos líneas de evolución ocurrieron de forma simultánea (Miguel, 2009) (Fig. 2). Es a partir de la década de 1960 que se constata una importante aproximación entre ambas (Miguel, 2009). Durante la década de 1960, se incorporaron nuevas tecnologías a la actividad agrícola como variedades de semillas de alto rendimiento (resistentes a plagas y variabilidad climática), así como el uso de fertilizantes y pesticidas lo que condujo a un aumento extraordinario del rendimiento de los cultivos, especialmente en los países en desarrollo (Alegre et al., 2014). Esto fue lo que se conoció como Revolución Verde (Mazoyer & Roudart, 2010; Alegre et al., 2014). La introducción de maquinaria en el trabajo agrícola generó un excedente de mano de obra que motivó no solo grandes movimientos de personas desde el campo a zonas urbanas (éxodo rural) (FAO et al., 2018), sino también la popularización del monocultivo de productos básicos (Mazoyer & Roudart, 2010).

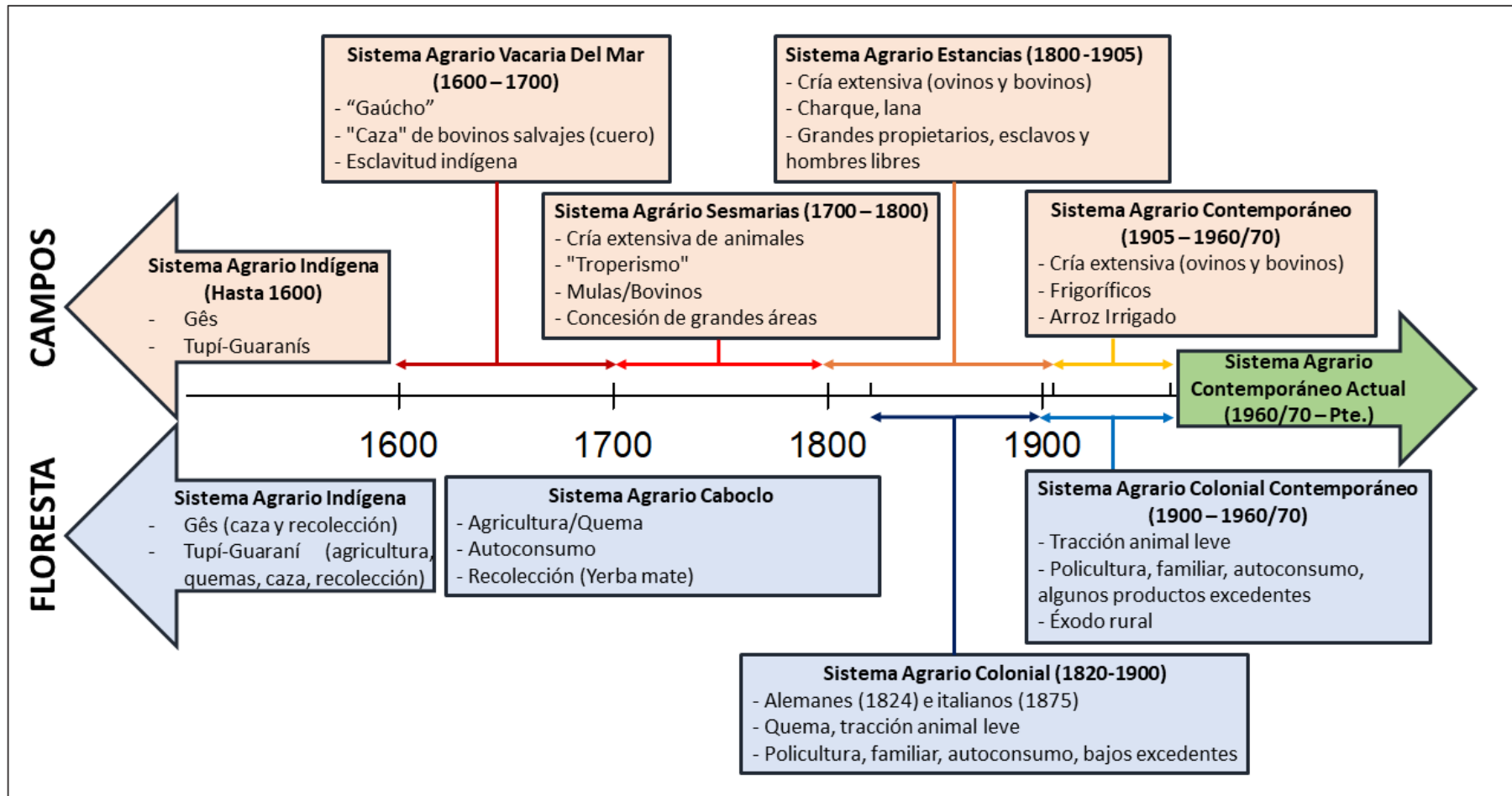
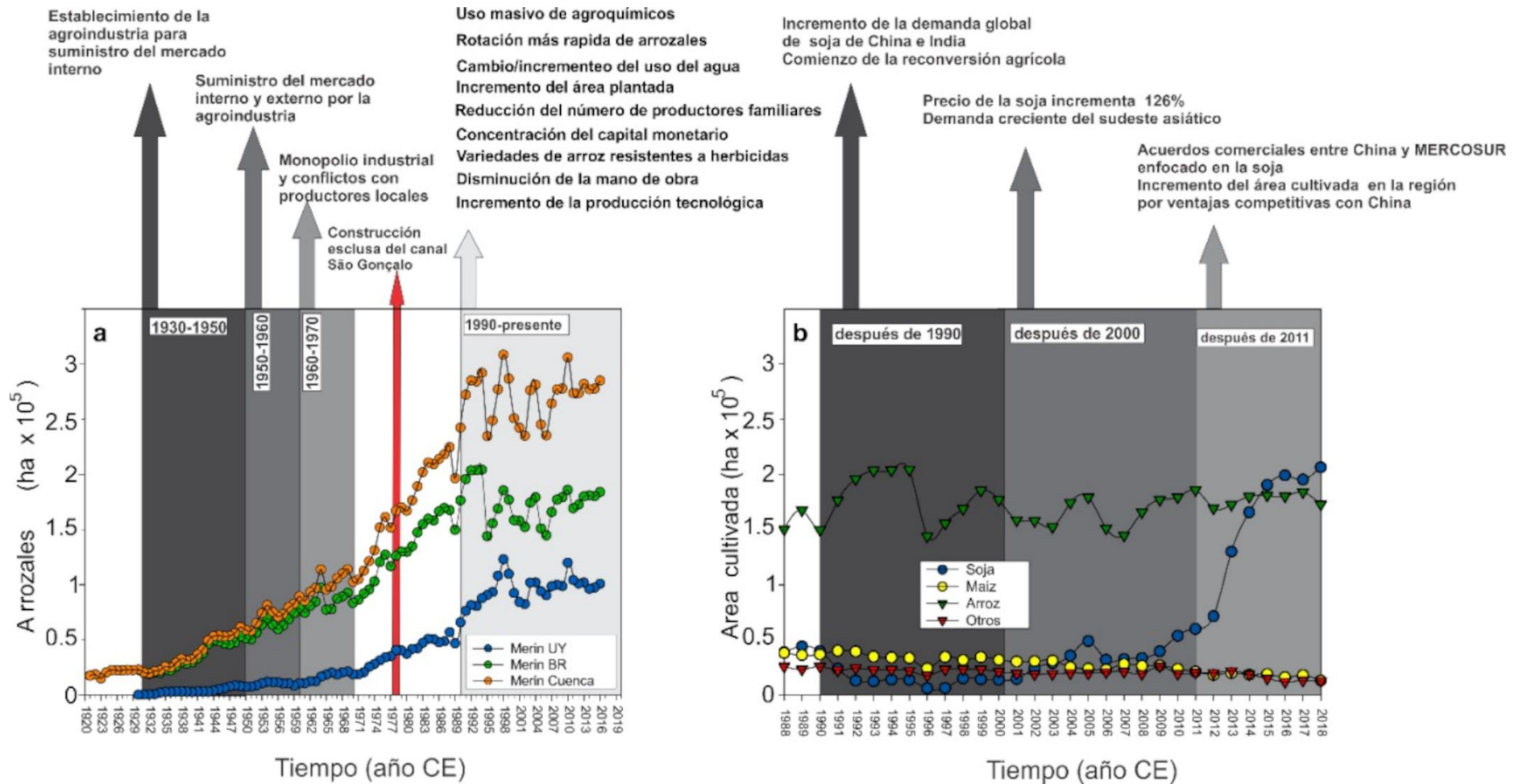


Fig. 2 Cronología de procesos de las principales líneas de evolución de la historia agrícola en la cuenca del sistema Patos-Merín. Modificado de Miguel (2009).

La zona litoral se encuentra en una región de bajo relieve y de suelos fértiles, sumado a una gran riqueza pesquera por lo que históricamente el desarrollo primario de la economía de la cuenca se produjo en el entorno de las lagunas (Seeliger & Odebrecht, 2010; Alegre et al., 2014; Borba, 2016).

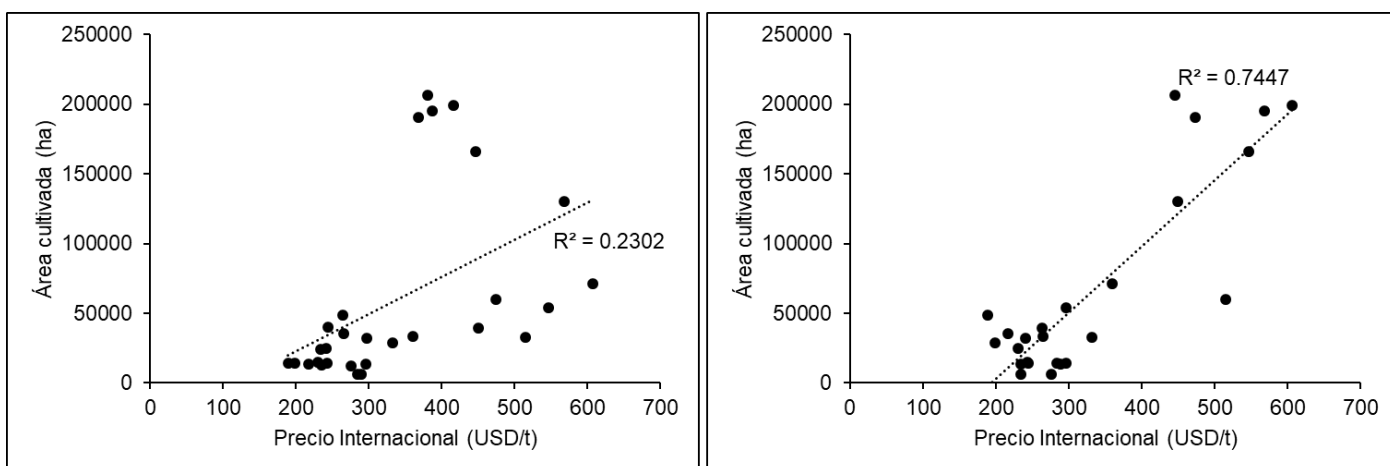
Particularmente en la cuenca de la Laguna Merín, el proceso histórico de intensificación agrícola comenzó después del 1900 (Miguel, 2009; ACA, 2020; IRGA, 2020; IBGE, 2021) (Fig. 2, Fig. 3a), y fue el arroz el cultivo por excelencia debido al bajo relieve y sus suelos naturalmente anegados (Borba, 2016). Los primeros arrozales fueron cultivados durante la década de 1920, cuya producción se intensificó durante la década de 1970 y la producción máxima se alcanzó después de 1990 (Fig. 3a). En la cuenca de la Laguna Merín, este crecimiento se vio ralentizado a principios de la década de 2000 (Fig. 3a), que coincide con una profunda crisis socioeconómica regional (Caetano, 2011). Como consecuencia, Uruguay y Brasil diversificaron sus socios comerciales fuera del MERCOSUR en busca de nuevos acuerdos comerciales y socios (Tabla A1) (Caetano, 2011).



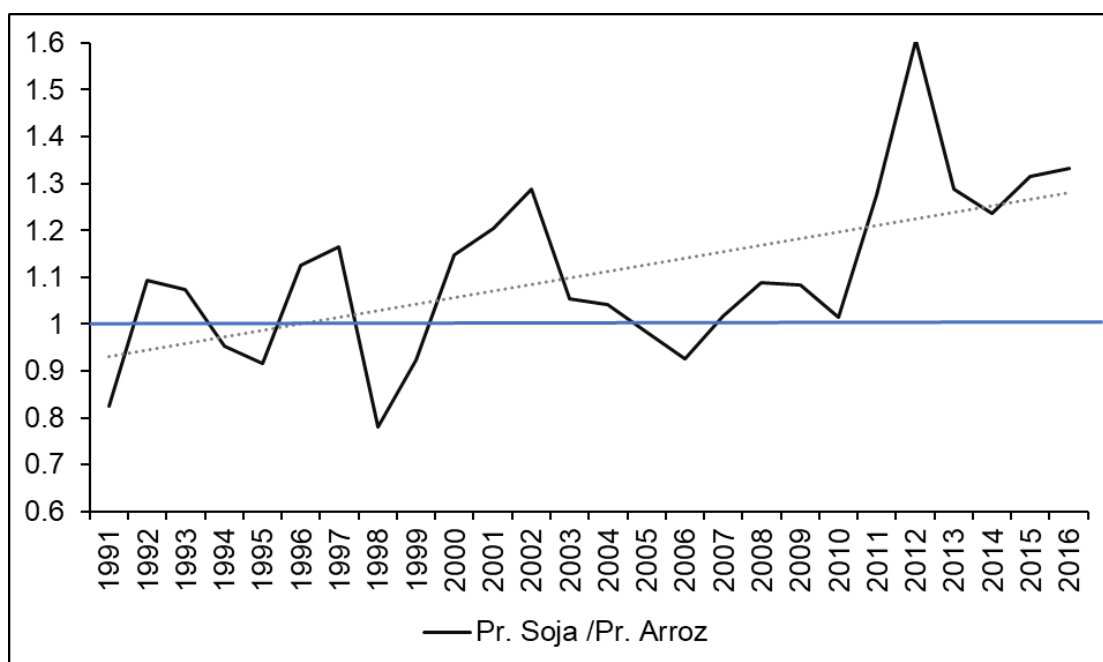
**Fig. 3. A)** Área cultivadas de arroz (ha) en el lado uruguayo (azul) y brasileño (verde) de la cuenca de la Laguna Merín, y en toda la cuenca (naranja). **B)** Datos históricos de área cultivada (ha) de los diferentes cultivos del lado brasileño de la cuenca de la Laguna Merín. Se observa que históricamente los arrozales ocuparon la mayor superficie agrícola de la cuenca, y ocurre un auge en la producción de soja después del año 2010. Fuentes: ACA, (2020); IBGE, (2020); IRGA (2020).

Adicionalmente, en lado brasileño de la cuenca se observó un incremento en la producción de soja después de 2006, que para 2013 ya alcanzaba un área cultivada similar a la de los arrozales (Fig. 3b). En Uruguay, el crecimiento agrícola de las plantaciones de soja se dio principalmente en las áreas tradicionales de la zona oeste del país, expandiéndose a otras áreas sin tradición agrícola como las regiones central y noreste. Sin embargo, los suelos de la cuenca de Merín no eran aptos para esta oleaginosa debido a problemas de drenaje (García-Préchac et al., 2010), por lo que las plantaciones en principio se desarrollaron principalmente en la cuenca alta del lado brasileño de la cuenca (Steinke & Saito, 2008). Este aumento en las plantaciones de soja en el lado brasileño de la cuenca es consecuencia de múltiples factores: incremento del precio internacional de la soja, aumento del precio relativo de soja respecto al arroz y acuerdos multilaterales, entre otros. Por un lado, el precio internacional de la soja tuvo un marcado aumento a partir del año 2006 (Tabla A2), lo que motivó a los productores a incorporar este producto en sus cultivos. Para la cuenca de la Laguna Merín, la relación precio vs área cultivada para el período 1988-2018 presentó un coeficiente de determinación ( $R^2$ ) de 0,23 (Fig. 4). Sin embargo, si se ajusta a un rezago del mercado de 4 años desde el aumento de precios y el ajuste del productor (es decir, especulación de precios, adquisición de tecnología, preparación de la tierra, cosecha, distribución y exportación), el  $R^2$  aumenta a 0,74 (Tabla A2, Fig. 4), lo que sugiere que el aumento observado en las plantaciones de soja después de 2010 es explicado principalmente por el aumento de su precio internacional. De forma complementaria, para los productores brasileños el precio relativo de la soja con respecto al del arroz (considerando para cada una de las *commodities* el precio al productor en USD/t) presentó una tendencia positiva para el período 1991-2016 (Fig. 5), indicando que el precio de la soja aumentó más que el del arroz. En particular, esta variable presenta valores superiores a 1 de manera constante posterior a 2007, lo que implica que el precio de la tonelada de soja valió más que la de arroz a partir de esa fecha (Fig. 5). Lo mencionado anteriormente, sumado a los acuerdos multilaterales específicos para el comercio de soja entre el MERCOSUR y China, el mayor consumidor de soja del mundo (Bartesaghi & Mangana, 2013), explica en gran parte el aumento de las áreas cultivadas con soja en la cuenca a partir del 2010.





**Fig. 4** Izquierda:  $R^2$  de la relación área plantada de soja en la cuenca de la Laguna Merín vs. precio internacional de la soja en el período 1988-2018. Derecha: El  $R^2$  de la relación área plantada vs. precio internacional de la soja aumenta a un 75% si se considera un rezago de 4 años para la adecuación de la producción (especulación de precios, adquisición de tecnología, preparación de la tierra, cosecha, distribución y exportación).



**Fig. 5** Precio relativo de la soja con respecto al del arroz para los productores brasileños (considerando para cada una de las *commodities* el precio al productor en USD/t) durante el período 1991-2016. Fuente de información: FAO, (2021).

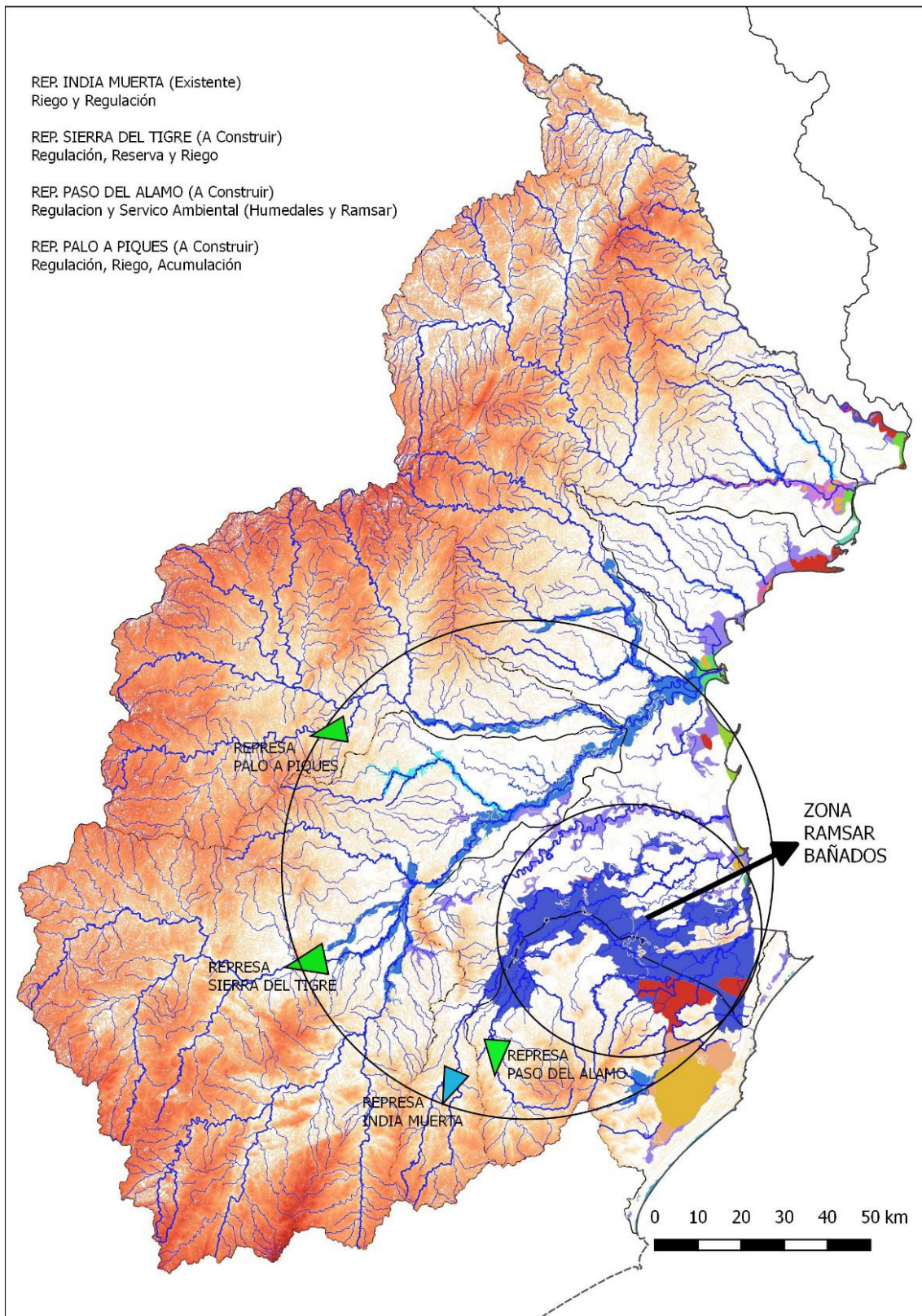
### 1.7.2 Evaluación de impactos y estado del conocimiento

La Laguna de los Patos exhibe dos regiones diferentes: la zona estuarina y la zona de agua dulce. Debido a su importancia ecológica y económica, la región estuarina ha sido profundamente estudiada en base a diferentes variables como los stocks y fuentes de carbono (Patterson, 2016), metales en sedimentos (Niencheski et al., 2004a), nutrientes inorgánicos disueltos, contaminación orgánica (Niencheski et al., 2004b), eutrofización, comunidades fitoplanctónicas, zooplanctónicas e ictiofauna (Odebrecht et al., 2010; 2013), entre otras. Sin embargo, la región de agua dulce de la laguna está mucho menos estudiada. Para esta región, los estudios se centran principalmente en la pesca artesanal y la geología (Kütter et al., 2008; Weschenfelder et al., 2014; Cernuschi et al., 2015; Ceni et al., 2016; Dillenburg et al., 2017; Hueck et al., 2018; Barboza et al., 2021). La concentración de metales en sedimento se estudió solo para sedimentos superficiales (Baisch & Wasserman, 1998), y la firma isotópica de la materia orgánica se analizó únicamente con el fin de proporcionar información para estudios tróficos (Claudino et al., 2013). Además, no se cuenta con información ambiental histórica o de línea de base para estas variables.

La Laguna Merín es el sistema de agua dulce más extenso de Uruguay y se encuentra incluida dentro del sistema de humedales Bañados del Este y Franja Costera, considerados uno de los sistemas de humedales más extensos, ricos y diversos de América del Sur. Si bien existen programas e iniciativas para la protección de estos humedales, se han producido impactos ambientales de relevancia destacándose la desecación, represamiento y canalización de humedales para ampliar la frontera agrícola arroceras, la quema de la biota con fines agropecuarios y la urbanización con fines turísticos (Achkar, et al., 2012). A excepción de algunos casos aislados (Friedrich et al., 2004; Santos et al., 2003; 2004), que tuvieron lugar hace más de dos décadas, no se han llevado a cabo estrategias de monitoreo o conservación para evaluar el estado limnológico de esta laguna con gran influencia agrícola. Por la tanto, existe una importante necesidad de llenar este vacío de información como insumo para la gestión ambiental de este cuerpo lagunar.

Actualmente se está planificando una hidrovía que unirá la Laguna Merín con la Laguna de los Patos. Este proyecto binacional denominado “Proyecto Binacional Brasil - Uruguay Transporte Multimodal en el sistema Laguna Merín - Lagoa dos Patos” tiene como fin mejorar la conectividad entre la región este de Uruguay y sur de Brasil, la cual actualmente es exclusivamente por carretera. Esto implicará la posibilidad de transportar mayores volúmenes de carga, y potencialmente podría consolidar la expansión del área sojera y triguera de más de 500.000 hectáreas aptas que tienen los departamentos de Treinta y Tres, Cerro Largo, Rivera y Tacuarembó (ACA, 2012; COSIPLAN, 2013). Dicho proyecto comprende diferentes proyectos individuales que incluyen el dragado del Río Tacuarí, el dragado, balizamiento y señalización del sistema Merín-Patos, construir una terminal portuaria en La Charqueada y dragado del Río Cebollatí, construir una terminal portuaria y dragado en el Río Tacuarí, y el dragado de la Laguna Merín (COSIPLAN, 2013; IDCL, 2021).

De acuerdo al informe realizado por Eguía (2018) para la FAO (Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura), históricamente las zonas aledañas a la Laguna Merín se consideraban “campo de medio año” debido a su inaccesibilidad en períodos húmedos, lo que limitaba su capacidad productiva. Con el fin de “recuperar” esas tierras, los productores fueron resolviendo estos problemas de forma espontánea e individual mediante obras de tomas en los cauces y pequeñas y medianas presas en cañadas y cursos secundarios. Este modelo de desarrollo espontáneo resultó ineficaz para atender los temas de carácter estructural de la cuenca y no consideró las problemáticas ambientales asociadas. El mencionado informe propone la implementación de un “Modelo Correctivo” con un enfoque estructural de cuenca, incorporando las modificaciones existentes a un enfoque integrado de la cuenca. En ese sentido, plantea la construcción de obras de regulación y acumulación de agua en los principales ríos de la cuenca (embalses doble propósito: regular las crecientes o inundaciones y garantizar el agua de riego para los diferentes usos (Fig. 6), lo que implicaría una modificación significativa de la distribución temporal y espacial del recurso, cubriendo las potenciales demandas actuales y futuras que puedan ser inferidas del desarrollo socio económico previsible, sin hacer mención a los impactos ambientales que esto podría ocasionar.



**Fig. 6** Modelo Correctivo. Este incorpora las modificaciones existentes a un enfoque integrado de cuenca y sugiere la construcción de obras de regulación y acumulación de agua en los principales ríos de la cuenca (embalses doble propósito: regular las crecientes o inundaciones y garantizar el agua de riego para los diferentes usos). Tomado de Eguía (2018).

Dados los vacíos de información evidenciados en cuanto a los datos históricos y ambientales, y considerando a su vez los futuros proyectos planificados para la región, el presente trabajo proporciona una línea de base integral de concentración de metales y característica de la materia orgánica (concentración de C, N y su señal isotópica) para el sistema Patos-Merín. Esto permitirá evaluar el impacto de las actividades antrópicas desde su comienzo, determinando la evolución temporal de las condiciones del sistema y a su vez realizar recomendaciones de manejo para futuros estudios en el área.

## **2. Hipótesis**

- El impacto antrópico en el sistema Patos-Merín asociado a los cambios en el uso del suelo provoca un aumento del ingreso de metales pesados al sistema.
- El patrón de distribución de la señal isotópica de carbono y nitrógeno de la materia orgánica sedimentaria refleja los cambios en el uso del suelo asociados a los cambios en el sector primario de la economía.

## **3. Objetivos**

### **3.1 Objetivo general**

Inferir la magnitud y fuente de los procesos históricos de contaminación en el estuario Patos-Merín mediante una reconstrucción paleoambiental en base a estudios geocronológicos, sedimentológicos, análisis de metales pesados y composición de la materia orgánica en el registro paleolimnológico.

### **3.2 Objetivos específicos**

1. Datar los testigos de sedimentos mediante la técnica de  $^{210}\text{Pb}$ , para inferir la cronología de los cambios históricos en la sedimentación del sistema.

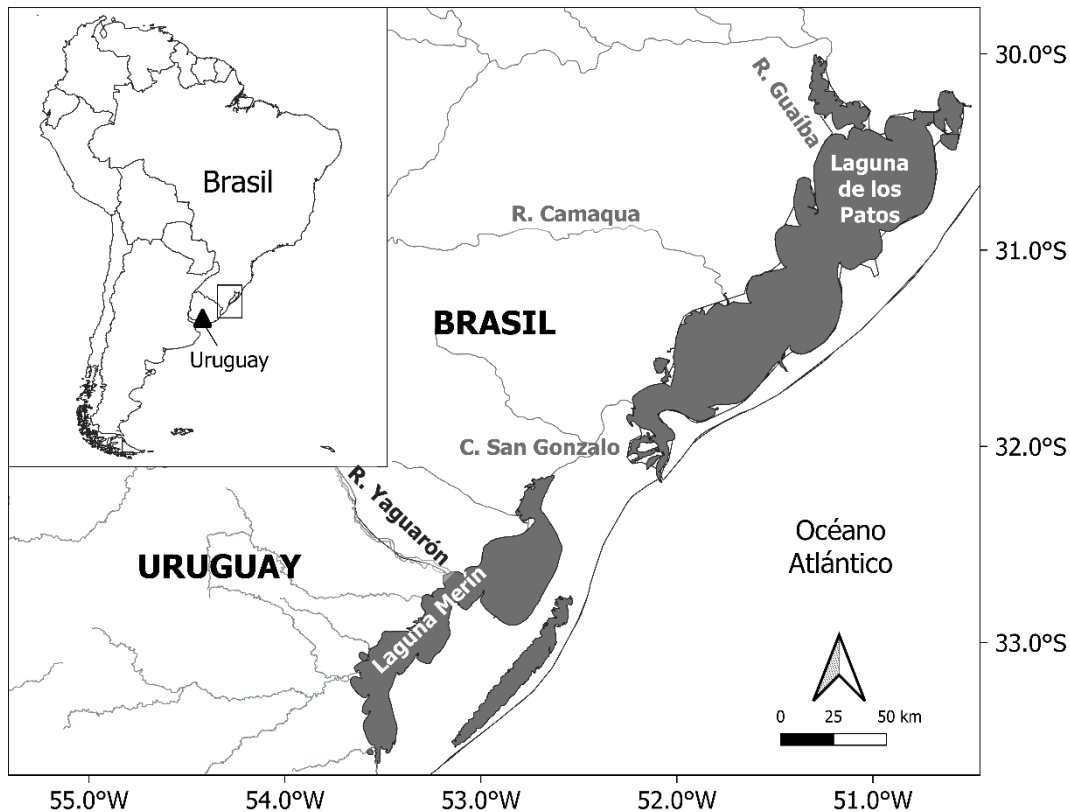
2. Determinar la concentración de As, Al, Ca, Ba, Cr, Cu, Fe, K, Ni, Pb, Sr, Ti, V y Zn en los testigos colectados, para relacionar su distribución con los impactos humanos relacionados a las actividades productivas.
3. Determinar la concentración de carbono orgánico, nitrógeno y sus isótopos estables ( $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ ) con el fin de caracterizar la materia orgánica del sistema e inferir las diferentes fuentes de aporte para evaluar los cambios de uso del suelo.
4. Inferir el efecto del proceso histórico de contaminación y relacionarlo al desarrollo económico, agrícola industrial y urbano, sobre los cuerpos de agua a partir de correlación cronológica con las señales sedimentarias.
5. Evaluar el uso de los microplásticos y el  $^{137}\text{Cs}$  como variables indicadoras del Antropoceno.
6. Comparar los resultados obtenidos con otros estudios similares.
7. Efectuar recomendaciones de manejo de la cuenca.

#### **4. Materiales y Métodos**

##### 4.1 Área de estudio

###### 4.1.1 Características generales del sistema

El sistema lagunar Patos-Merín, ( $30^{\circ}13' \text{ S}$ ,  $50^{\circ}35' \text{ W}$  –  $33^{\circ}37' \text{ S}$ ,  $53^{\circ}31' \text{ W}$ ), se encuentra ubicado en la Planicie Costera de Río Grande do Sul (PCRS). La Laguna de los Patos (Brasil) y la Laguna Merín (Brasil/Uruguay) se encuentran conectadas de forma natural a través del Canal San Gonzalo, formando el sistema lagunar costero más grande del mundo (Kjerfve, 1994; Möller et al., 1996; Mirlean et al., 2003; Achkar et al., 2012) (Fig. 7). Si bien la mayor parte de la laguna Merín (76 %) se encuentra en el lado brasileño, la mayor cantidad de afluentes se encuentran en territorio uruguayo (Oliveira et al., 2019; Jung et al., 2020) (Fig. 7).



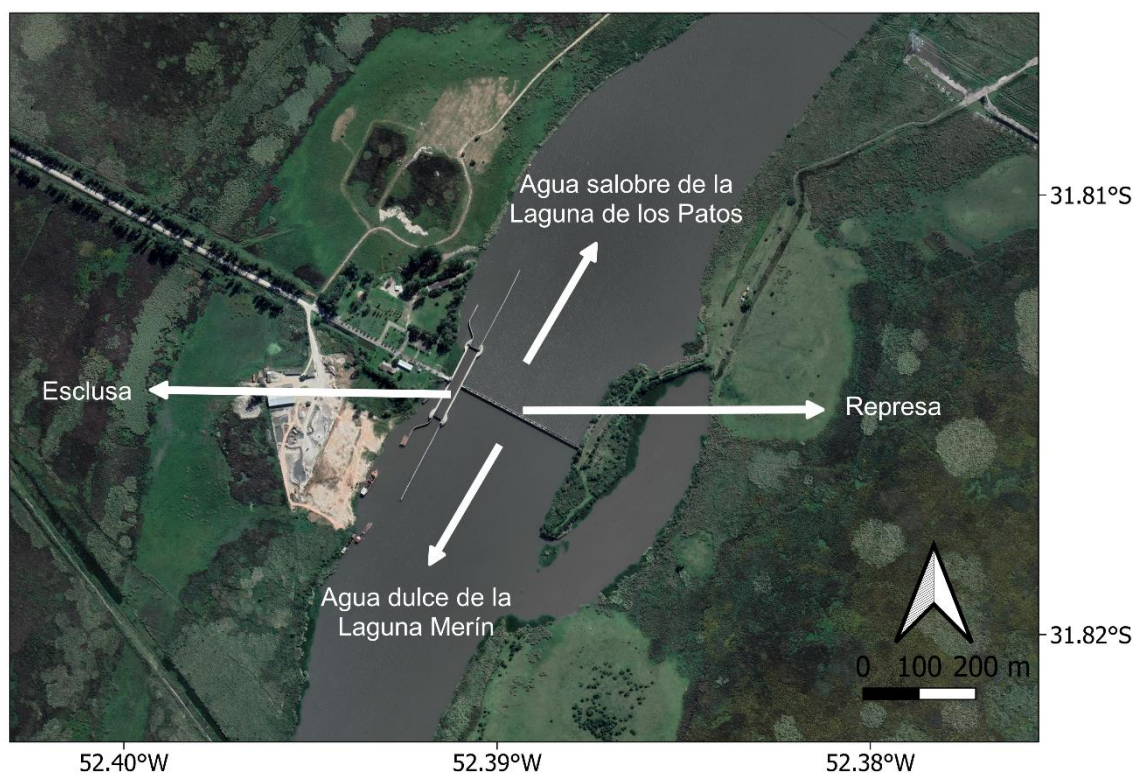
**Fig. 7.** Área de estudio: Laguna de los Patos (Brasil) y Laguna Merín (Uruguay/ Brasil) formando el sistema de lagunas costeras más grande del mundo. Río Yaguarón: Frontera entre Uruguay y Brasil.

De norte a sur, en el margen del Río Guaíba se ubica la ciudad de Porto Alegre. Esta ciudad es la capital del estado de Río Grande do Sul y posee más de 1,4 millones de habitantes. A sus alrededores se desarrollan diversos emprendimientos industriales que utilizan este sistema como destino final para volcar sus efluentes (Dias Prestes & Quadros Rückert, 2017). La Población de Porto Alegre aumentó exponencialmente entre 1872 y 1980, de menos de 50.000 habitantes en 1872 a más de 1.1 millones en 1980 (IBGE, 2010). Durante el siglo XX, el crecimiento urbano e industrial de la región metropolitana de la ciudad no contó con las obras de infraestructura adecuadas para la captación y tratamiento de las aguas residuales. En consecuencia, la calidad del agua del río alcanzó niveles críticos y considerados perjudiciales para la salud humana (Dias Prestes & Quadros Rückert, 2017). Este río es de gran importancia para la región ya que es la principal fuente de agua potable para la población de Porto Alegre y una importante vía de navegación que une la región central del Estado con la Laguna de los Patos, y consecuentemente con el Océano Atlántico.

Cerca de la región central de la laguna se encuentra la desembocadura del Río Camaquã. A pesar de la baja densidad urbana de la cuenca, tiene una importante actividad minera, con varios emprendimientos relacionados con la extracción de cobre, oro, piedra caliza, plomo, zinc, granito, arcilla y arena, localizados en su mayoría en la parte alta y media del río (SEMA, 2015). En la región sur, en los márgenes del estuario, se ubican las ciudades de Pelotas y Río Grande. En el estuario, la modificación antrópica más significativa fue la fijación de la Barra del Río Grande con la construcción de los Molhes (1911-1917), y la profundización asociada del Canal del Norte que da acceso al puerto de Río Grande. Estas obras tuvieron consecuencias en el ambiente, como la alteración de la línea de costa y modificación de la hidrodinámica natural del sistema y los flujos de sedimento con el océano (Calliari et al., 2010; Franzen et al., 2021). La influencia antrópica se ha visto intensificada desde comienzos del siglo XX, a partir del desarrollo urbano y portuario que aumentó la entrada de desechos domésticos y efluentes industriales, con consecuencias ambientales como eutrofización, ingreso de especies invasoras y explotación de recursos pesqueros (Odebrecht et al., 2013).

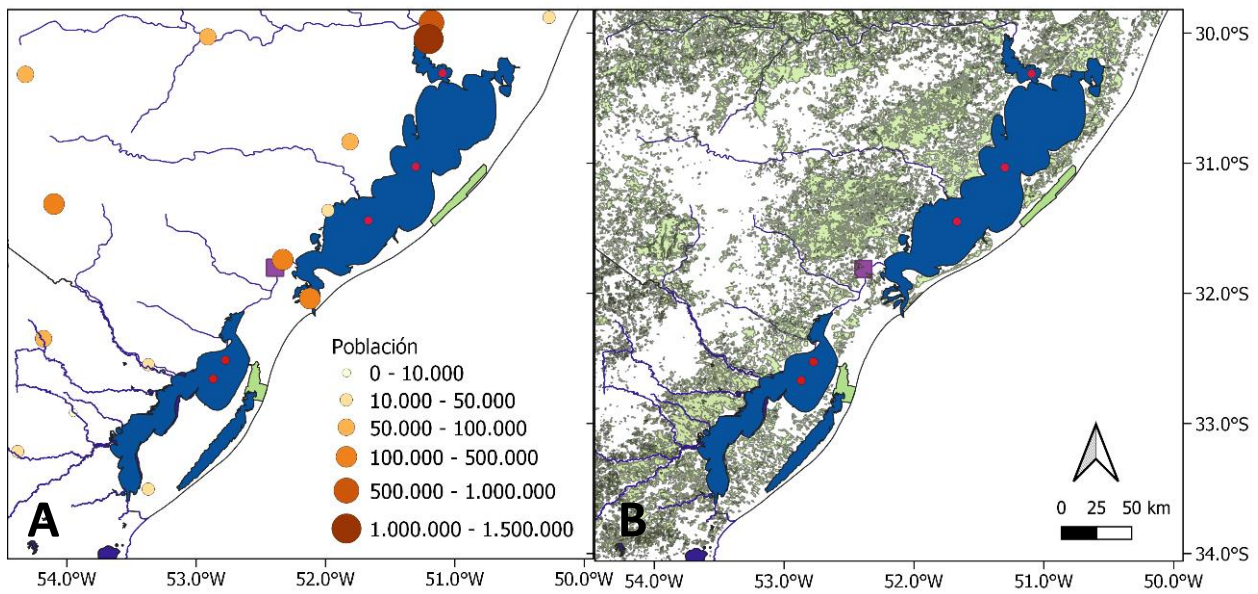
En la Laguna Merín, las principales modificaciones están asociadas al desarrollo del sector primario de la economía, particularmente al cultivo de arroz, principal recurso económico de la cuenca (Alegre et al., 2014). Con el objetivo de impedir la intrusión de agua salobre desde la Laguna de los Patos y garantizar una reserva de agua potable para las ciudades de Río Grande y Pelotas, así como evitar que el agua salobre perjudique los cultivos de arroz de su entorno, en 1977 se construyó una represa/esclusa en el Canal San Gonzalo (Burns et al., 2006; Hirata et al., 2010) (Fig. 8). De esta forma, la Laguna Merín pasó de ser un sistema estuarino a un sistema de agua dulce, con consecuencias directas en su fauna y procesos biogeoquímicos (Hartman & Harkot, 1990; Burns et al., 2006).



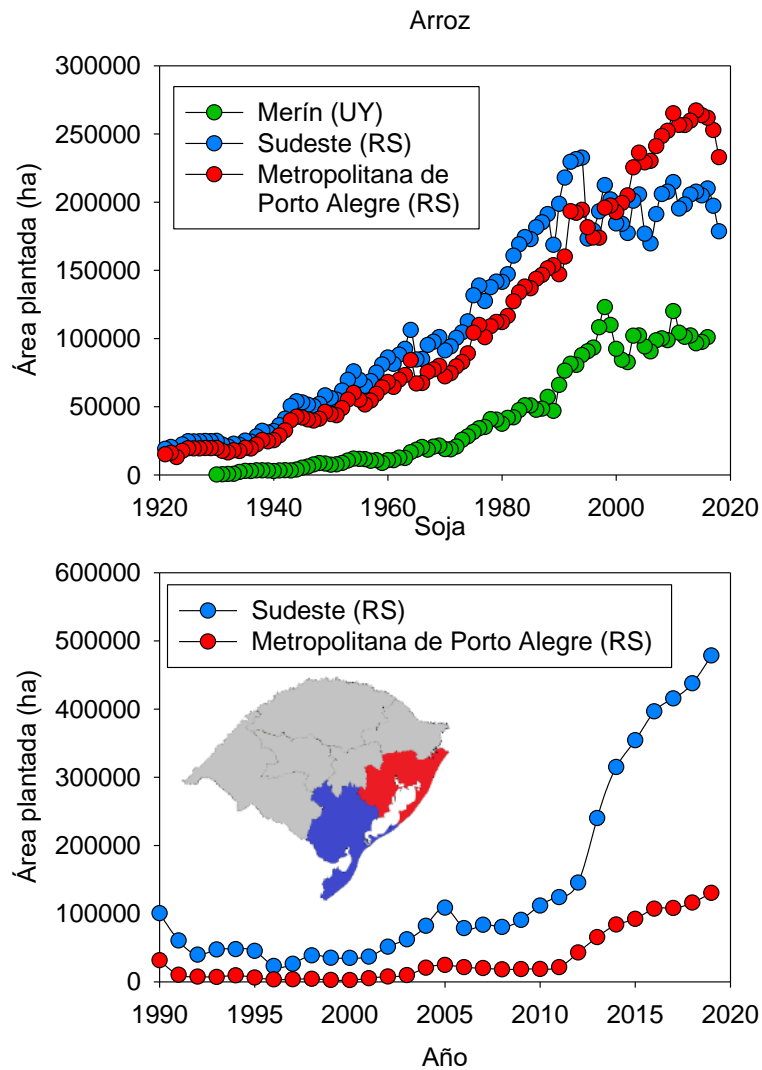


**Fig. 8** Foto aérea de la represa-esclusa construida en 1977 en el Canal San Gonzalo. Imagen modificada de Google Earth.

En cuanto a los usos del suelo, las áreas destinadas para uso urbano se encuentran cercanas a los ríos tributarios y las lagunas (Fig. 9A). De estos, los que concentran más habitantes se encuentran en territorio brasileño destacándose las ciudades de Río Grande y Pelotas en la zona sur de la Laguna de los Patos, y la ciudad de Porto Alegre en el margen del Río Guaíba en la zona norte del sistema (Fig. 9A). A pesar de encontrar grandes centros poblados, donde ocurre una intensa actividad industrial (Odebrecht et al., 2013; Dias Prestes & Quadros Rückert, 2017), el área de estudio es principalmente agrícola (Fig. 9B), destacándose históricamente las plantaciones de arroz desde principios del 1900, y a partir de la pasada década se constata una intensificación de las plantaciones de soja principalmente del lado brasileño (Mertz et al., 2007; MIN, 2008; Steinke & Saito, 2008; ACA, 2017) (Fig. 10). En Uruguay, si bien también hubo un aumento de las plantaciones de soja, estas no ocurrieron en la cuenca de la Laguna Merín debido al mal drenaje de los suelos (García-Préchac et al., 2010).



**Fig. 9 A)** Principales centros poblados en la región del sistema lagunar Patos-Merín. Fuente: *LandScan*, (2019). **B)** Se destaca en verde las áreas cultivadas. Cuadrado violeta: Represa/Esclusa del Canal San Gonzalo. Los círculos rojos en los cuerpos lagunares señalan los sitios de colecta de los testigos de sedimento.



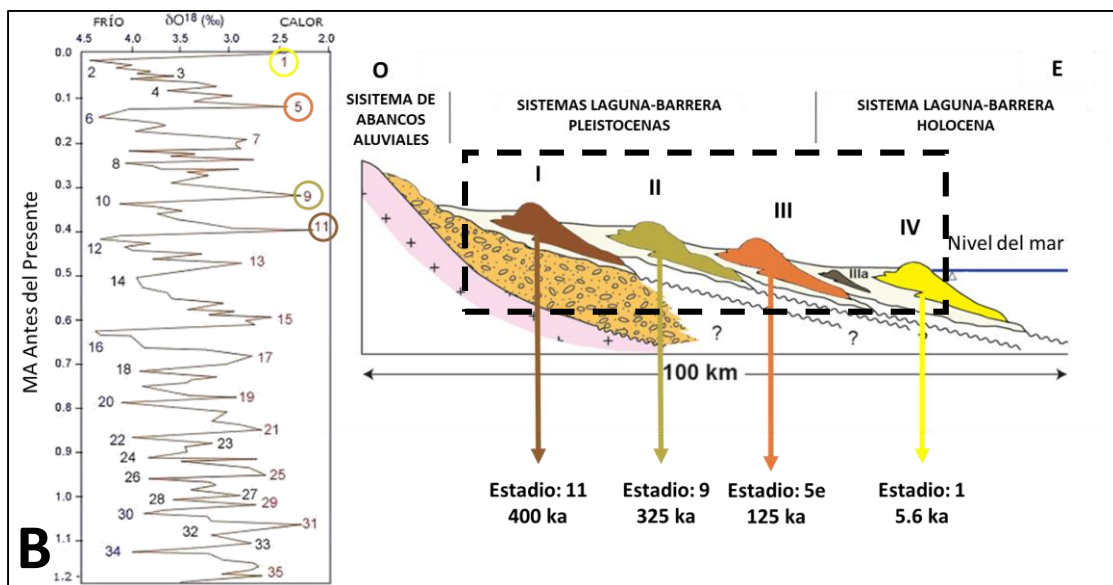
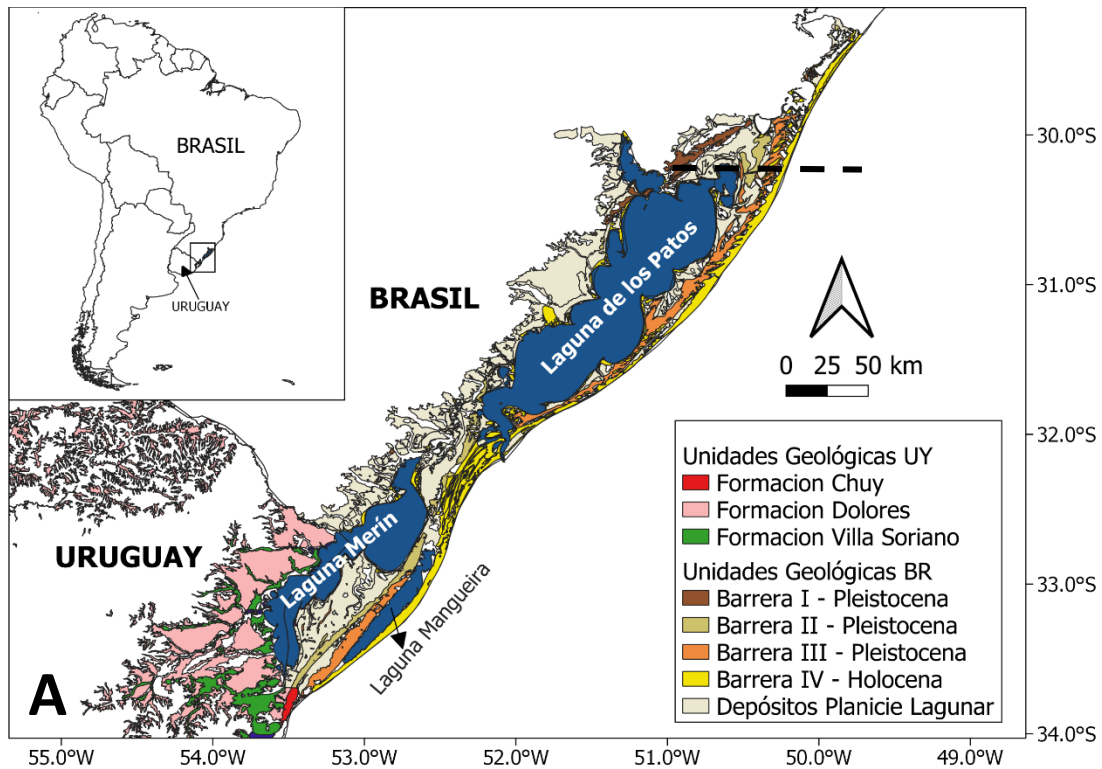
**Fig. 10** Cultivos de arroz (panel superior) y soja (inferior) para la cuenca de la Laguna Merín del lado uruguayo (verde), mesorregión Sudeste de Río Grande do Sul (azul) y mesorregión Metropolitana de Porto Alegre (rojo). El mapa incluido dentro de la imagen inferior muestra las diferentes mesorregiones de Río Grande do Sul, destacándose en azul la mesorregión Sudeste y en rojo la Metropolitana de Porto Alegre. Fuentes: ACA (2021), IBGE (2021), IRGA (2021).

Los emprendimientos mineros no son particularmente importantes en el lado uruguayo del área de estudio. Sin embargo, el 31 % de su superficie podría considerarse con importancia para la explotación minera debido principalmente a la presencia de materiales de interés económico como ser oro, hierro y otros metálicos (Achkar et al., 2012). En el lado brasileño sobre el arroyo Candiota, tributario del Río Yaguarón, se encuentra la central termoeléctrica Candiota, funcionando desde 1961 (CMEB, 2001) y la mina de carbón del mismo nombre. A su vez, la minería de áridos para la construcción (ej. arena) ha cobrado importancia en la cuenca de los ríos Camaquã y Guaíba (DNPM, 2016).

#### 4.1.2 Contexto geológico y geomorfológico

El origen y evolución de la región costera/atlántica de América del Sur es producto de las oscilaciones del nivel del mar asociadas a los ciclos glaciares-interglaciares durante el Cuaternario (Tomazelli et al., 2000; Weschenfelder et al., 2014; Dillenburger et al., 2017; Barboza et al., 2021). En la zona sur de Brasil y este de Uruguay, estas oscilaciones dieron lugar a la formación de la actual PCRS, una región fisiográfica que se extiende desde Torres (Brasil) hasta La Coronilla (Uruguay) (da Silva, 1979) (Fig. 11A). La PCRS está formada por cuatro sistemas de depósito laguna/barrera (I a IV) (Fig. 11A y 11B), cada uno de estos representando un ciclo transgresivo/regresivo del nivel del mar, cuya expresión geomorfológica está representada por cada barrera. Los estadios interglaciares registrados en la PCRS son el 11, 9, 5e y 1, que permiten asignar a cada barrera las edades aproximadas de 400 ka, 325 ka, 123 ka y 6 ka (Tomazelli et al., 2000; Dillenburger et al., 2017) (Fig. 11B).

La Barrera I está expuesta únicamente en la zona oeste de la Laguna de los Patos (Fig. 11A). El sistema Laguna-Barrera II ocurre principalmente en la porción sur de la planicie, y fue el responsable por el primer aislamiento de la Laguna Merín y la Laguna de los Patos. Actualmente constituye el margen este de la Laguna Merín (Fig. 11A). El desarrollo del sistema Laguna-Barrera III habría tenido como resultado la formación final de estas dos lagunas. Sin embargo, se estima que la Laguna Merín estuvo conectada con el océano Atlántico hasta hace cerca de 5.600 años AP, cuando se formó la Barrera IV (Dillenburger et al., 2017; Barboza et al., 2021). En el territorio uruguayo, las Barreras II y III se asocian a la Formación Chuy (definida por Delaney, (1963)), y los depósitos de planicie lagunar a la Formación Villa Soriano (definida por Goso, (1970) de acuerdo a Coronel et al., (1980) y Dolores (definida por Goso, (1965) como Formación Libertad II, según Martínez & Ubilla (2004)) (Almagro & Custodio, 2004) (Fig. 11A).



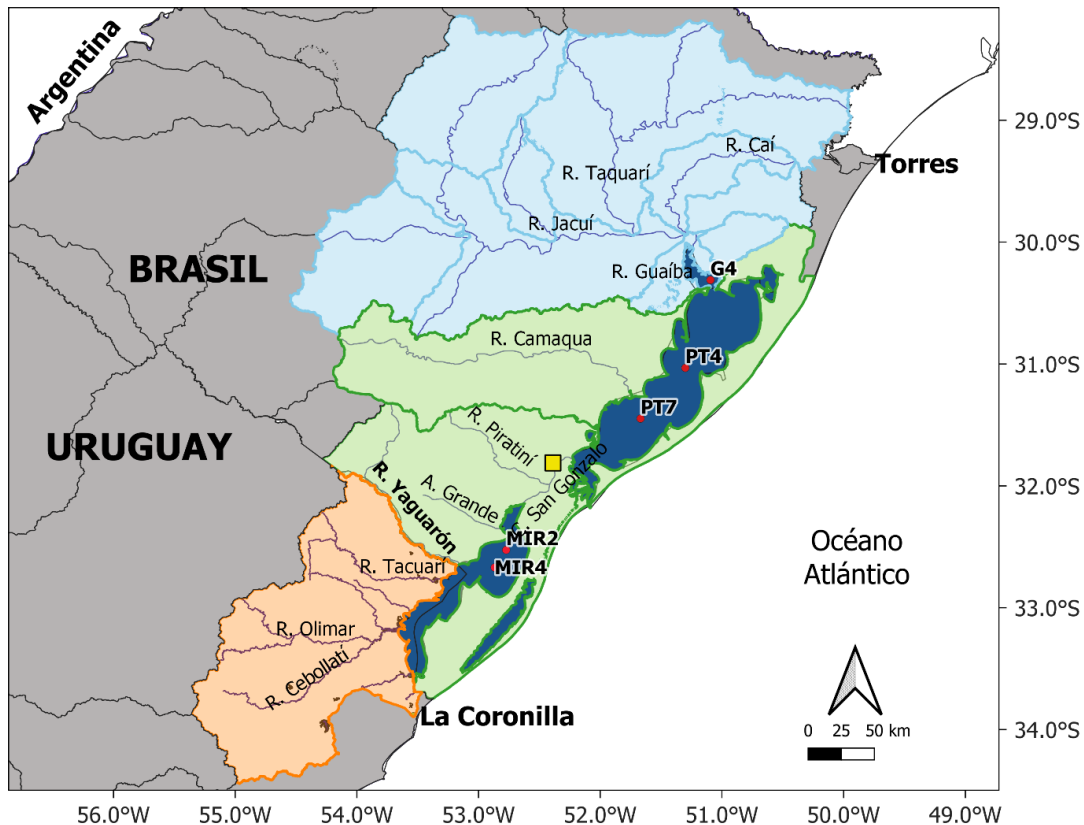
**Fig. 11 A)** Unidades geológicas del territorio uruguayo y brasileño asociadas al sistema lagunar Patos-Merín. Elaborado en base a datos georreferenciados de DINAMIGE e IBGE. **B)** Esquema de las principales lagunas/barrera de la PCRS y sus respectivas edades asociadas a los estadios isotópicos marinos. Modificado de Barboza et al. (2021) y Tomazelli & Villwock (2000). El corte transversal señalado con una línea punteada en la Fig. 11A se corresponde con el perfil mostrado en líneas punteadas en la Fig. 11B.

#### 4.1.3 Hidrografía e hidrodinámica

La Laguna de los Patos recibe el aporte de las 9 subcuencas de la región hidrográfica del Río Guaíba (aproximadamente 84.800 km<sup>2</sup>), de las subcuencas de la región hidrográfica litoral: Litoral Medio, Camaquã y Merín-San Gonzalo (aprox. 52.900 km<sup>2</sup>) y lo aportado por el lado uruguayo de la cuenca de la Laguna Merín (aprox. 28.800 km<sup>2</sup>), totalizando una cuenca de aproximadamente 166.500 km<sup>2</sup> para todo el sistema (Fig. 12).

El sistema Patos-Merín es alimentado por sedimentos de origen granítico provenientes del Escudo de Río Grande do Sul, y por rocas volcánicas y sedimentarias de la cuenca del Paraná (da Silva, 1979; Bortolin et al., 2020). En la Laguna de los Patos este material es incorporado principalmente por los ríos Guaíba, Camaquã y San Gonzalo y en la Laguna Merín por los ríos Cebollatí, Yaguarón, Tacuarí y Piratini (Bortolin et al., 2020). Para la Laguna de los Patos el limo (80 %) y la arcilla (15 %) son las principales fracciones granulométricas que se observan en suspensión. Estos sedimentos provienen principalmente de la cuenca y de la resuspensión por olas y viento (Jung et al., 2020). En la Laguna Merín, las principales fuentes de aporte de sedimento no se han evaluado hasta el momento, pero teniendo en cuenta que es parte del mismo sistema, se infiere una dinámica similar en cuanto al aporte de sedimentos.

La descarga de la Laguna Merín hacia la Laguna de los Patos está asociada al caudal del Canal San Gonzalo (promedio 566 m<sup>3</sup>s<sup>-1</sup>), el cual depende directamente del nivel del agua en la Laguna de los Patos, las condiciones de flujo del Río Piratini y del nivel del canal en su desembocadura, así como de la acción de los vientos (una de las principales forzantes) (Hartmann & Harkot, 1990). La descarga de la Laguna de los Patos varía entre 700 y 3000 m<sup>3</sup>s<sup>-1</sup>, con una mayor influencia de agua dulce principalmente en invierno y primavera. Durante los años influenciados por la fase El Niño, el caudal que ingresa a la laguna excede significativamente los valores promedio, con consecuencias directas sobre los procesos biogeoquímicos de los sedimentos, y la circulación de las aguas (Seeliger & Costa, 2002).

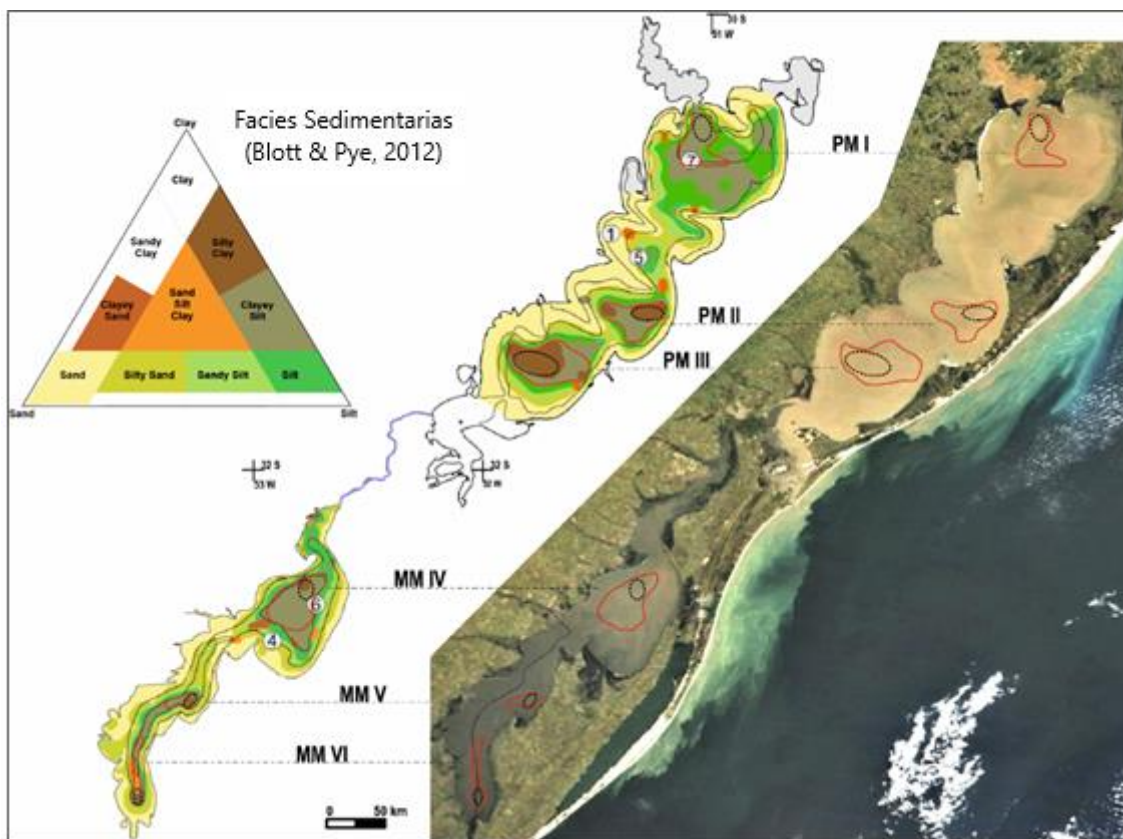


**Fig. 12** Hidrografía del sistema lagunar Patos-Merín, donde se destacan los principales cuerpos lagunares y ríos tributarios del sistema. Canal San Gonzalo: conexión natural entre los dos principales sistemas lagunares. Cuadrado amarillo: Represa/Esclusa del Canal San Gonzalo. Río Yaguarón: Frontera Uruguay/Brasil. Azul: Región Hidrográfica del Río Guaíba. Verde: Subcuencas de la Región Hidrográfica Litoral que aportan a la Laguna de los Patos. Naranja: cuenca de la Laguna Merín (Uruguay). Con círculos rojos se identifican los nombres y sitio de colecta de los testigos de sedimento.

El sistema tiene una orientación SO-NE paralelo a la costa, el cual se encuentra modulado por los vientos predominantes (Möller et al., 2001). Los vientos del NE son los que dominan durante el año, y los del SO presentan mayor velocidad (en promedio SO:  $9,8 \text{ m s}^{-1}$  y NE:  $3,6 \text{ m s}^{-1}$ ) (Panario et al., 1997; Möller et al., 2001; Fernandes et al., 2005; Oliveira et al., 2019; Bortolin et al., 2020). La dirección del viento modula los patrones de circulación del agua por lo que la circulación del agua en su mayoría se da en sentido Merín-Patos. Sin embargo, en épocas secas o de bajo caudal el agua revierte el sentido de circulación (Hirata et al., 2010).

En este ambiente sedimentario, las zonas litorales someras presentan procesos de resuspensión de sedimentos y están dominadas por sedimentos más

gruesos, donde la velocidad de corriente es superior a  $0,2 \text{ m s}^{-1}$ . En las zonas centrales, por debajo de la isóbata de los 4-5 m, ocurren los procesos de depósito de sedimento (Toldo et al., 2006; Bortolin et al., 2020), presentando condiciones propicias para la formación de depocentros permanentes de sedimento fino. Considerando la hidrodinámica del sistema, la cual se deriva principalmente del patrón de los vientos y la morfometría, así como de la descarga de sus afluentes (Bortolin et al., 2020; Vieira et al., 2020), el estudio de Bortolin et al. (2020) identificó distintas zonas de resuspensión y depósito de sedimentos lo que permitió inferir la ubicación geográfica de 6 depocentros para todo el sistema Patos-Merín. Los seis depocentros permanentes del Holoceno (PM I a MM IV) están dominados principalmente por facies arcillosas limosas (Blott & Pye, 2012) con un  $M_z$  (media aritmética del valor  $\Phi$ , siendo  $\Phi$  el logaritmo en base 2 del diámetro en mm) igual o superior a 7,5 (Fig. 13).



**Fig. 13** Facies sedimentarias del sistema Patos-Merín de acuerdo a Blott & Pye (2012), indicando la posición de los depocentros PM I and MM VI, en el sedimento superficial y en el cuerpo de agua. Modificado de Bortolin et al. (2020).



La Laguna de los Patos es la más grande del complejo lagunar (Tabla 3), y se encuentra conectada al Océano Atlántico por lo que es un ecosistema estuarino de características salobres. Esta laguna está dominada por sedimentos finos (fangos), donde se distinguen dos unidades morfológicas: la zona litoral donde predominan los sedimentos arenosos, y el cuerpo lagunar donde predominan los fangos, con menos de 4 % de arena (Toldo et al., 2000, Fig. 13). En la zona norte de la laguna predominan los sedimentos limosos, mientras que las arcillas se restringen a la zona sur. La zona de transición entre la zona de agua dulce y la región estuarina presenta depósitos de arena fina (Calliari et al., 2009; Bortolin et al., 2020).

La Laguna Merín, con un área de 3.830 km<sup>2</sup> (Ziesler & Ardizzone, 1979) (Tabla 3), es el segundo mayor sistema de agua dulce del continente, después del Lago Titicaca ubicado en la frontera entre Bolivia y Perú. Los sedimentos del fondo de esta laguna se caracterizan por la ausencia de plantas y detritos vegetales, junto con pocos fragmentos biogénicos y organismos bentónicos (Santos et al., 2004). Según su forma y orientación, en la Laguna Merín se identifican tres regiones, cada una de estas con una celda de circulación y un depocentro asociado. La región norte es la zona más ancha que alcanza casi 50 km y contiene la zona de mayor profundidad de la laguna y el mayor porcentaje de sedimentos finos (casi 100 %). La región central más angosta posee una composición de finos que consiste de un 30-40 % de limo y 20-30 % de arcillas, y el resto corresponde a arenas (máximo 30%). Finalmente, la región sur es similar a la región central tanto en dimensiones, así como en su distribución granulométrica (Vieira et al., 2020).

**Tabla 3** Características generales y parámetros morfométricos básicos de los principales sistemas lagunares del sistema lagunar Patos-Merín. Fuentes: Ziesler & Ardizzone (1979); Calliari et al. (2009); Vieira et al. (2020); Bortolin et al. (2020).

		Laguna Merín	Laguna de los Patos
Área	(km <sup>2</sup> )	3.830 <sup>a</sup>	9.810
Largo Máximo	(km)	190	265
Ancho Máximo	(km)	45	63
Línea de costa	(km)	547	1046
Profundidad. Promedio	(m)	5	5
Profundidad. Máxima	(m)	6	7
Desarrollo línea de costa <sup>b</sup>		2,49	2,98
Línea de costa/Área		0,14	0,11
Depocentros		3	3

<sup>a</sup> 76 % in Brasil, 24 % en Uruguay.

<sup>b</sup> Relaciona la longitud de la línea de costa de un lago con la longitud de la línea de costa de un lago perfectamente circular de igual área. Este valor refleja el potencial de un mayor desarrollo de comunidades litorales en proporción al volumen del lago (Wetzel, 2001).

#### 4.2 Colecta de muestras

Para el presente estudio se analizaron cinco testigos de sedimento, tres colectados en la Laguna de los Patos/Guaíba (PT7, PT4 y G4) y dos en la Laguna Merín (MIR2 y MIR4). Las dos campañas de muestreo realizadas (Patos y Merín) tuvieron diferentes fines, aunque en ambos casos se intentó coleccionar muestras dominadas por la fracción fina de sedimento. Por un lado, en la Laguna de los Patos, los sitios seleccionados corresponden a áreas centrales de mayor profundidad y cercano a los tributarios, con el fin de identificar la procedencia de los diferentes elementos y al mismo tiempo obtener una buena resolución espacial dentro del cuerpo lagunar. Por otro lado, en la Laguna Merín, los sitios fueron colectados en uno de los principales depocentros del Holoceno, ya que se buscaron los sitios con mayor depósito de sedimentos para poder realizar una reconstrucción paleoambiental más precisa.

Los testigos de sedimento de Patos y Guaíba (PT7, PT4 y G4) se colectaron en febrero de 2014 (Fig. 12, Tabla 4). Los testigos PT7 y PT4 se colectaron en la zona de agua dulce de la laguna y el testigo G4 en el Río Guaíba, cerca de la

conexión con la Laguna de los Patos. Cada testigo fue seccionado longitudinalmente en intervalos de 1 cm y las muestras se almacenaron en el Laboratorio de Química Inorgánica Marina (LaQiMar) de la USP, Brasil hasta su análisis.

Los testigos de sedimento correspondientes a la zona sur del sistema (Laguna Merín) (MIR2 y MIR4) se colectaron en el mes de diciembre de 2018 (Fig. 12, Tabla 4). Dichos testigos se tomaron en el depocentro MM IV de acuerdo a Bortolin et al. (2020) (Fig. 13). Los testigos obtenidos se almacenaron en oscuridad a 4 °C en la Universidad Federal de Río Grande, Brasil. Una vez abiertos, los testigos se clasificaron utilizando la tabla Munsell y luego se seccionaron en intervalos de 1 cm de espesor.

**Tabla 4.** Ubicación y profundidad de los sitios de colecta de cada testigo de sedimento y largo de testigo obtenido.

Testigo	Largo (m)	Latitud	Longitud	Profundidad (m)
PT7	3,55	31° 26' 52,0" S	51° 40' 10,0" W	6,44
PT4	3,79	31° 01' 55,0" S	51° 18' 04,0" W	5,69
G4	0,92	30° 18' 39,0" S	51° 05' 41,0" W	4,45
MIR2	1,89	32° 31' 32,9" S	52° 46' 24,0" W	6
MIR4	1,70	32° 40' 10,7" S	52° 52' 05,6" W	6

### 4.3 Análisis de laboratorio

#### 4.3.1 Geocronología

Los sedimentos recientes ( $\approx 120$  años) se dataron utilizando el método CRS, el cual se basa en la determinación de la actividad del  $^{210}\text{Pb}$  no soportado calculado como:  $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}} = ^{210}\text{Pb}_{\text{total}} - ^{210}\text{Pb}_{\text{soportado}}$ , donde el  $^{210}\text{Pb}_{\text{soportado}}$  se deriva de la actividad del  $^{226}\text{Ra}$ . Este modelo asume una tasa de sedimentación variable, característica de ecosistemas acuáticos dinámicos (Appleby & Oldfield, 1983).

$$\text{Ecuación del modelo CRS: } Vz = \lambda \frac{1}{\rho} \left[ \frac{I(^{210}\text{Pb}_{\text{xs}})_t - ( ^{210}\text{Pb}_{\text{xs}})_z}{A(^{210}\text{Pb}_{\text{xs}})_z} \right]$$

Donde:  $V_z$ : la tasa de sedimentación a la profundidad  $z$  ( $\text{cm}\cdot\text{año}^{-1}$ ),  $\lambda$ : tasa de decaimiento constante del  $^{210}\text{Pb}$  ( $0,03118 \text{ año}^{-1}$ ),  $\rho$ : densidad de la muestra ( $\text{kg}\cdot\text{cm}^3$ ),  $(I^{210}\text{Pb}_{\text{xs}})_t$ : inventario de  $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$  en el testigo de sedimento ( $\text{Bq}\cdot\text{cm}^{-2}$ );  $(I^{210}\text{Pb}_{\text{xs}})_z$ : inventario de  $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$  desde la superficie del testigo a la profundidad  $z$  ( $\text{Bq}\cdot\text{cm}^{-2}$ ),  $(A^{210}\text{Pb}_{\text{xs}})_z$ : actividad de  $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$  en la profundidad  $z$  ( $\text{Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ )

Los análisis fueron realizados en el laboratorio LaQIMar de la Universidad de San Pablo (USP), Brasil. Para ello se transfirieron aproximadamente 10 g de muestras de sedimento a contenedores sellados herméticamente por al menos 30 días para lograr el equilibrio radiactivo de la serie natural del  $^{238}\text{U}$  y colocados en un sistema de espectrometría gamma con detector de germanio de alta pureza (HPGe, EG&G ORTEC, modelo GMX25190P) con electrónica acoplada (preamplificador, MCA, ADC y sistema tipo buffer SPECTRUM MASTER). Dicho equipo tiene una resolución media de 1,97 keV para el fotopico de 1332,35 keV del  $^{60}\text{Co}$ . El control de calidad del método se evaluó mediante la determinación de los radionúclidos  $^{210}\text{Pb}$ ,  $^{226}\text{Ra}$  y  $^{137}\text{Cs}$  en los materiales de referencia IAEA-326 (suelo), IAEA-327 (suelo) e IAEA-385 (sedimento marino). Para calcular las edades de las columnas sedimentarias, los años derivados del modelo CRS se ajustaron a diferentes ecuaciones ( $R^2$  superior a 0,95 en todos los casos).

#### 4.3.2 Análisis granulométrico

Intervalos seleccionados de los testigos MIR2 y MIR4 fueron destinados a análisis granulométricos. El mismo se realizó en la Universidad Federal de Río Grande, utilizando un analizador de partículas láser HORIBA (modelo LA-950), en base a alícuotas de 5 g de sedimento húmedo. El instrumento de difracción láser tiene un rango dinámico de 3 mm a 10 nm. Se analizaron un total de 31 muestras, 10 del testigo MIR2 y 21 del testigo MIR4.

Los análisis granulométricos de los testigos de la Laguna de los Patos fueron realizados en el marco de los estudios realizados por Ivanoff (2020) (PT7 y PT4)

y Miyoshi (2017) (G4). Los testigos PT7 y PT4 fueron analizados con un analizador de partículas CILAS 1180 en el Instituto de Pesquisas Hidráulicas de la Universidad Federal do Rio Grande do Sul, el cual tiene un rango dinámico de 0,04 a 2500  $\mu\text{m}$  (Ivanoff, 2020). El análisis granulométrico del testigo G4 consideró solo la fracción fina, y realizó mediante tamizado en húmedo utilizando una submuestra de aproximadamente 15 gramos, la cual fue lavada en una sobre un tamiz de 63  $\mu\text{m}$ .

#### 4.3.3 Metales y As

La digestión es una metodología donde se utilizan diferentes reactivos y calor para descomponer las matrices físicas (como suelo o sedimento), y producir soluciones homogéneas (USEPA, 1996). Para el presente estudio, se realizó una digestión total de la muestra, la cual permite determinar todos los elementos que se encuentran combinados orgánica e inorgánicamente. La digestión total de los sedimentos de los testigos de Laguna de los Patos se realizó en el laboratorio LaQIMar de la Universidad de San Pablo (USP), los testigos de la Laguna Merín se analizaron en el Laboratorio de Hidroquímica de la Universidad Federal de Río Grande (FURG). En ambos casos se siguió el protocolo EPA 3052 (USEPA, 1996) el cual consiste en una digestión en microondas. Dicha digestión se realiza primero con ácidos fuertes, agregando inicialmente  $\text{HNO}_3$  y luego HF para la completa dilución de los silicatos (Loring & Rantala, 1992), y finalmente peróxido de hidrógeno al 30 % para eliminar completamente la materia orgánica (Fig. 14).



**Fig. 14** Algunos de los instrumentos utilizados durante la digestión total de las muestras de sedimento. Izquierda: campana de extracción, centro: frascos de teflón, derecha: microondas.

Para evaluar la exactitud del procedimiento, en cada tanda de análisis se determinó la concentración en blancos analíticos y en material de referencia (SS-2 EnviroMAT en los testigos de Laguna de los Patos y CRM016 Sigma-Aldrich en los testigos de Laguna Merín). Las soluciones obtenidas se analizaron por espectrofotometría de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) (Varian, modelo 710ES en la USP y Perkin Elmer, Modelo 2100 DV en la FURG). Para la validación de la metodología y resultados, los resultados de recuperación obtenidos para cada uno de los elementos estudiado se muestran en la Tabla 5.

**Tabla 5** Porcentaje de recuperación obtenido para cada uno de los elementos estudiados, con respecto a la tabla de valores absolutos brindada por el fabricante. SS-2: n=12, CRM16: n=3.

<b>Elemento</b>	<b>SS-2 (%)</b>	<b>CRM16 (%)</b>
<b>As</b>	92	120
<b>Al</b>	87	130
<b>Ca</b>	74	80
<b>Ba</b>	64	130
<b>Cr</b>	74	120
<b>Cu</b>	80	85
<b>Fe</b>	86	109
<b>K</b>	78	130
<b>Ni</b>	73	80
<b>Pb</b>	60	90
<b>Sr</b>	65	130
<b>Ti</b>	79	98
<b>V</b>	83	110
<b>Zn</b>	83	110

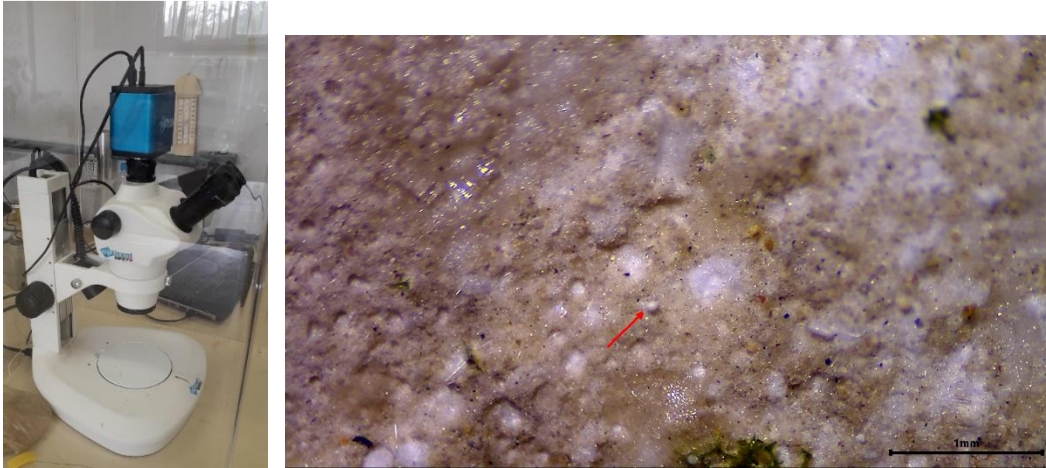
#### 4.3.4 Isótopos estables

Para el análisis de isótopos estables el sedimento fue previamente secado a 60 °C hasta obtener peso constante y luego macerado en mortero de ágata. Para el análisis de carbono orgánico total las muestras fueron acidificadas con HCl 1 N para remover los carbonatos y luego lavadas con agua destilada hasta volver a obtener un pH neutro. Debido a que el proceso de acidificación puede afectar las firmas de nitrógeno (Ryba & Burgess, 2002), los análisis de carbono orgánico y nitrógeno se realizaron en submuestras diferentes. Aproximadamente 55 mg del

sedimento macerado se colocó en cápsulas de estaño para ser analizado por espectrometría de masas. Los sedimentos se analizaron con un espectrómetro de masas de relación isotópica (IRMS) Thermo Scientific Delta-V Advantage (Thermo Fisher) acoplado a un analizador de elementos Costech. En el caso de los sedimentos de la Laguna de los Patos los análisis se realizaron en la Universidad de San Pablo, Brasil y los de la Laguna Merín en la Universidad de Carolina del Norte, Estados Unidos. El material de referencia estándar para  $^{13}\text{C}$  fue el Vienna Pee Dee Belemnite (VPDB) y para el  $^{15}\text{N}$  el nitrógeno atmosférico.

#### 4.3.5 - Microplásticos

Para la extracción de microplásticos (MP) en los testigos de la Laguna Merín, se utilizó el método adaptado por Pinheiro et al. (2019). Inicialmente, las muestras se secaron a  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$  hasta peso constante, y posteriormente fueron transferidas a vasos de Bohemia donde se mezclaron con 30 ml de solución salina sobresaturada ( $1,2\text{ g cm}^{-3}$ ), en una proporción de 5 ml de solución por cada gramo de sedimento seco, dejando reposar durante 15 minutos. El sobrenadante resultante se filtró utilizando filtros de fibra de vidrio de  $0,7\text{ }\mu\text{m}$ . Con el fin de extraer la máxima cantidad de MP, este proceso se repitió 3 veces para cada muestra analizada. Luego de la última filtración, se agregaron 0,5 ml de  $\text{H}_2\text{O}_2$  30% a los filtros para digerir el material orgánico y así optimizar la visualización de los MP (Isobea et al., 2019). Se realizó un lavado final del sedimento restante, agregando solución salina sobresaturada y 0,5 ml de  $\text{H}_2\text{O}_2$  al vaso de Bohemia para posteriormente filtrar, siguiendo el procedimiento anteriormente mencionado. Todos los filtros se transfirieron a placas de Petri donde se secaron a  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$  por al menos 24 horas, antes del análisis en un microscopio estereoscópico (Opticam OPZTS), acoplado a una cámara digital (OP THD) (Fig. 15).



**Fig. 15** Izquierda: microscopio estereoscópico (Opticam OPZTS), acoplado a una cámara digital (OP THD). Derecha: imagen de microplástico tomada con la cámara digital (OP THD).

Las partículas observadas se consideraron MP si exhibían colores homogéneos, ausencia de estructuras celulares u orgánicas, las fibras eran igualmente gruesas en toda su longitud y conservaban su estructura al ser presionadas con una aguja (GESAMP, 2019).

Se adoptaron todas las precauciones necesarias para minimizar la contaminación por MP en el ambiente de trabajo. En ese sentido, el trabajo experimental se realizó con guantes de nitrilo y bata de algodón, y todos los análisis se realizaron en el interior de campanas acrílicas, utilizando una placa de Petri como blanco o control.

#### 4.4 Análisis de datos

El factor de enriquecimiento (FE) para los elementos potencialmente derivados de actividades antrópicas (As, Ba, Cr, Cu, Ni, Pb y Zn) se calculó de acuerdo a Szefer et al. (1998) utilizando la fórmula:

$$FE = \frac{C_x/C_N \text{ estrato}}{C_x/C_N \text{ base}}$$

Donde:  $C_x$  es la concentración del elemento X y  $C_N$  es la concentración del elemento normalizador (Tabla A3).



En los testigos de la Laguna de los Patos el elemento utilizado como normalizador fue el escandio (Sc). Este elemento se asocia a los sedimentos finos y se considera un elemento no contaminante el cual es raramente incorporado a los sistemas producto de actividades antrópicas (Loring, 1988; Loring & Rantala, 1992). En los testigos de la Laguna Merín, se utilizó Al (Sc no fue analizado) ya que es un elemento que se encuentra naturalmente en aluminosilicatos o minerales arcillosos (Loring & Rantala, 1992), como los encontrados en dicho sistema (Bortolin et al., 2020; Vieira et al., 2020).

La correlación entre los elementos se estudió utilizando el coeficiente de correlación de Pearson. Dicho análisis requiere una distribución normal de los datos por lo cual estos fueron normalizados mediante la transformación Box-Cox y posteriormente estandarizados para ajustar los datos a una distribución normal, lo que fue corroborado con el test de Shapiro-Wilk.

## **5. Resultados**

### **5.1 Laguna de los Patos**

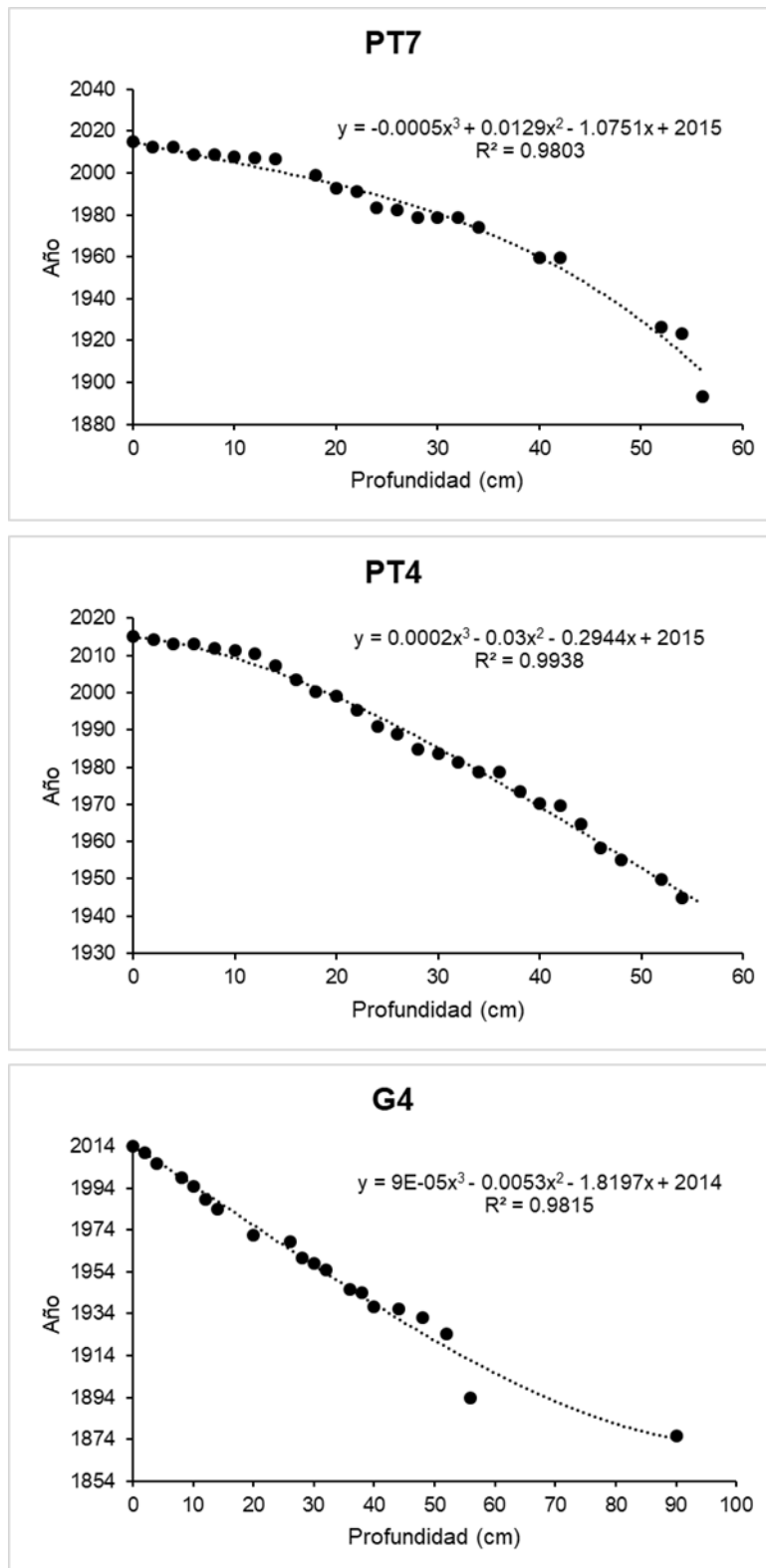
#### **5.1.1 Geocronología y litología**

La edad de los diferentes intervalos de los testigos de sedimento analizados se infirió utilizando el modelo CRS (Appleby & Oldfield, 1978), el cual utiliza la actividad de  $^{210}\text{Pb}$  ( $\text{Bq kg}^{-1}$ ). De acuerdo a este modelo, las tasas de sedimentación del testigo PT7 variaron entre 0,04 y 1,19  $\text{cm a}^{-1}$  con un promedio de  $0,44 \pm 0,08 \text{ cm a}^{-1}$ . En PT4, la tasa de sedimentación osciló entre 0,28 y 1,45  $\text{cm a}^{-1}$  promediando  $0,58 \pm 0,10 \text{ cm a}^{-1}$ , y en el testigo G4 entre 0,04 y 1,08  $\text{cm a}^{-1}$  presentando un promedio de  $0,42 \pm 0,06 \text{ cm a}^{-1}$  (Tabla 6).

**Tabla 6** Resultados obtenidos de edad (años) y tasa de sedimentación  $v$  ( $\text{cm a}^{-1}$ ), a partir del modelo CRS para los testigos colectados en la Laguna de los Patos.

z (cm)	PT7				PT4				G4			
	CRS		v ( $\text{cm a}^{-1}$ )		CRS		v ( $\text{cm a}^{-1}$ )		CRS		v ( $\text{cm a}^{-1}$ )	
	Año	Error	Valor	Error	Año	Error	Valor	Error	Año	Error	Valor	Error
0	2015	0			2015	0	0,51	0,07	2014	0,43	0,48	0,06
2	2012	0	0,69	0,10	2014	1			2011	0,74	0,62	0,07
4	2012	1			2013	1			2006	1,28	0,37	0,04
6	2009	1	0,53	0,08	2013	1						
8	2009	1			2012	1			1999	2,24	0,40	0,05
10	2008	1			2011	1			1995	2,74	0,49	0,06
12	2007	1			2010	1			1989	4,37	0,32	0,05
14	2007	2			2007	2	0,62	0,10	1984	4,74	0,39	0,05
16	2006	2			2003	2	0,49	0,08	1973	6,19	0,14	0,02
18	1999	3	0,26	0,04	2000	3	0,58	0,09				
20	1993	3	0,29	0,04	1999	3			1972	6,48	1,08	0,15
22	1991	4	1,19	0,19	1995	4	0,49	0,09				
24	1983	5	0,25	0,03	1991	5	0,44	0,07				
26	1982	6			1989	4	0,84	0,13	1968	8,19	0,75	0,12
28	1979	6	0,63	0,10	1985	5	0,49	0,07	1961	8,35	0,24	0,04
30	1979	8			1984	6	1,45	0,25	1958	8,69	0,75	0,11
32	1979	7			1981	6	0,85	0,15	1955	8,37	0,67	0,09
34	1974	7	0,40	0,07	1979	8	0,76	0,14				
36	1962	8	0,13	0,02	1979	8			1946	10,01	0,21	0,03
38	1960	10	0,74	0,13	1973	7	0,36	0,06	1944	10,03		
40	1960	14			1970	8	0,60	0,11	1937	11,48	0,25	0,04
42	1960	11			1970	11						
44	1959	10			1965	11	0,34	0,07	1936	13,58		0,06
46	1959	11			1958	10	0,28	0,05				
48	1955	11	0,56	0,10	1955	12	0,59	0,11	1932	12,05	0,44	0,03
50	1946	11	0,17	0,03	1954	14						0,01
52	1926	14	0,08	0,01	1950	14	0,41	0,09	1924	13,28	0,22	
54	1923	16	0,64	0,11	1945	13	0,41	0,07				
56	1893	20	0,04	0,01	1907	17	0,03	0,00	1894	15,75	0,04	
90									1875	24,68	0,09	0,02

Para calcular los años de los diferentes estratos de la columna sedimentaria, se buscó la mejor ecuación de ajuste para los valores obtenidos con el modelo CRS (Tabla 6). En este caso, los valores se ajustaron a una ecuación polinómica de tercer grado con un  $R^2$  superior a 0,98 (Fig. 16).

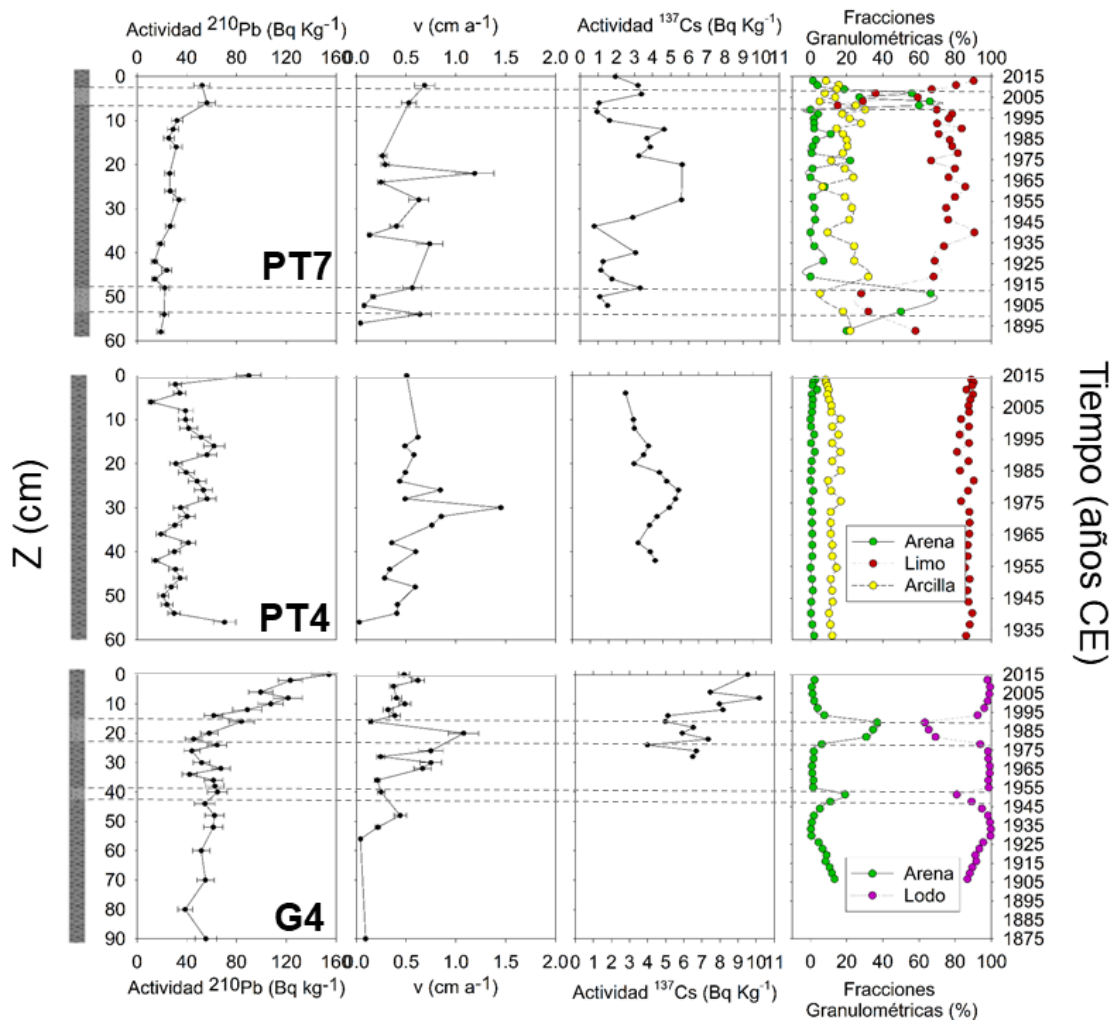


**Fig. 16** Ecuación polinómica de tercer grado utilizada para calcular la edad de los diferentes intervalos del registro sedimentario obtenido en los testigos PT7, PT4 y G4.

Los análisis de granulometría láser, donde se evaluó la representación de las distintas fracciones granulométricas, mostró que la fracción fina predominó en

los tres testigos analizados, en particular el limo para PT7 y PT4 (Fig. 17). PT7 fue el testigo que presentó mayor variabilidad en cuanto a la distribución del tamaño de grano. En ese sentido, en los últimos estratos analizados, correspondientes a los primeros años del siglo XX, se observó una mayor proporción de arenas ( $45 \pm 24$  %), la cual disminuyó a partir del estrato correspondiente al año 1920 aproximadamente, manteniendo valores relativamente bajos y constantes ( $4 \pm 5$  %) hasta comienzos del siglo XXI. A partir de los estratos correspondientes al comienzo de siglo XXI, se observan ingresos de material grueso el cual disminuyó en las últimas décadas, aunque sin una clara tendencia (Fig. 17). Las arcillas mantuvieron valores relativamente constantes a lo largo de todo el testigo ( $18 \pm 7$  %) (Tabla A3).

PT4 presentó tendencias constantes a lo largo de todo el testigo, considerando todas las fracciones analizadas. En ese sentido, las arenas presentaron un promedio de  $1 \pm 1$  %, el limo  $87 \pm 2$  % y las arcillas  $12 \pm 2$  %. Si bien en G4, la fracción predominante también fue la fracción fina ( $92 \pm 10$  %) (Fig. 17), esta tendencia presenta algunos pulsos de sedimentos más gruesos en estratos fechados a comienzos de la década del 50 y en la década del 80 (Fig. 17) (Tabla A3).



**Fig. 17** Distribución vertical de diferentes variables analizadas en los testigos de sedimento PT7, PT4 Y G4. De izquierda a derecha: actividad de  $^{210}\text{Pb}$  ( $\text{Bq kg}^{-1}$ ). Tasas de sedimentación  $v$  ( $\text{cm a}^{-1}$ ) derivadas a partir del modelo CRS. Actividad del radionucleido  $^{137}\text{Cs}$  ( $\text{Bq Kg}^{-1}$ ). Distribución vertical de las diferentes fracciones granulométricas destacando en verde la fracción arena, en rojo el limo y en amarillo la arcilla. En el testigo G4, la suma de las fracciones limo y arcilla (lodo) se muestra en violeta. La información granulométrica de los testigos PT7, PT4 y G4 fue tomada de Ivanoff (2020) (PT7 y PT4) y Miyoshi (2017) (G4)

Para los estratos analizados, los valores de  $^{137}\text{Cs}$  oscilaron entre  $0,78 \pm 0,02$  y  $5,64 \pm 0,13 \text{ Bq kg}^{-1}$  en PT7, en PT4 entre  $2,95 \pm 0,07$  y  $5,87 \pm 0,14 \text{ Bq kg}^{-1}$ , y en G4 variaron entre  $3,99 \pm 0,09$  y  $10,17 \pm 0,24 \text{ Bq kg}^{-1}$ . Los máximos valores se encontraron en los estratos correspondientes al centímetro 20, 26 y 8 para PT7, PT4 y G4 respectivamente. (Fig. 17).

### 5.1.2. Caracterización geoquímica del registro paleolimnológico

Las correlaciones observadas son similares entre los testigos PT7 y PT4, mientras que G4 presenta tendencias diferentes a los otros dos testigos de sedimento analizado. Sin embargo, los tres testigos analizados presentaron una fuerte correlación entre Sr y Ca, elementos que no correlacionaron con aquellos de origen detrítico. A su vez, en G4 se observó una correlación negativa entre Ca, Sr y los elementos detríticos (Tabla 7).

Los elementos de origen detrítico Al, K, y Fe mostraron una fuerte correlación positiva entre sí, y en menor medida con Ti en los testigos PT7 y PT4. Sin embargo, en G4 solo Fe y Ti presentaron una buena correlación (Tabla 7). Los elementos V y Cr (sensibles a las condiciones Redox) mostraron una fuerte correlación en todos los testigos analizados. Estos elementos no presentaron correlación con Fe en PT7 y PT4, en cambio sí en G4 (Tabla 7).

En PT7 y PT4 se observaron correlaciones significativas entre Cr, Ni, Pb, V y Zn. No se observó correlación entre los elementos anteriormente mencionados y el carbono orgánico total (COT). Por otro lado, en G4 hubo una fuerte correlación positiva entre Cr, Cu, Ni, Pb, V y Zn, elementos que a su vez correlacionaron positivamente con Fe y Ti. Ba presentó correlación positiva con Cr, Pb, V y Fe solo en G4, al igual que As con Ni y Pb. Además, COT correlacionó con As y Cr ( $> 0,5$ ), Cu y Ni ( $> 0,7$ ), Al y Ti ( $> 0,6$ ) (Tabla 7).

**Tabla 7** Triángulo inferior (gris): Coeficiente de correlación de Pearson entre todos los elementos analizados para la caracterización geoquímica del ambiente sedimentario de la Laguna Merín. Triángulo superior (blanco): significancia estadística (p-valor). Se destacan en negrita las correlaciones positivas superiores a 0,50.

	As	Ba	Cr	Cu	Ni	Pb	Sr	V	Zn	Al	Ca	Fe	K	Ti	COT	
PT7	As		0,00	0,00	0,67	0,00	0,06	0,59	0,00	0,00	0,38	0,29	0,55	0,31	0,08	0,53
	Ba	0,39		0,00	0,19	0,02	0,02	0,00	0,00	0,01	0,07	0,90	0,21	0,70	0,19	0,65
	Cr	0,47	<b>0,62</b>		0,06	0,00	0,00	0,56	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,68	0,63
	Cu	0,06	-0,17	-0,24		0,44	0,30	0,23	0,07	0,00	0,00	0,89	0,01	0,68	0,70	0,00
	Ni	0,42	0,29	<b>0,81</b>	0,10		0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,53	0,00	0,02	0,13
	Pb	0,24	0,31	<b>0,64</b>	0,14	<b>0,77</b>		0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,85	0,00	0,01	0,05
	Sr	0,07	0,38	-0,08	-0,16	-0,30	-0,32		0,02	0,16	0,27	0,00	0,47	0,12	0,00	0,39
	V	0,36	0,36	<b>0,89</b>	-0,23	<b>0,88</b>	<b>0,71</b>	-0,30		0,00	0,00	0,00	0,05	0,00	0,14	0,48
	Zn	0,43	0,33	<b>0,53</b>	0,40	<b>0,65</b>	<b>0,54</b>	-0,18	0,51		0,04	0,05	0,89	0,00	0,53	0,12
	Al	-0,12	-0,24	-0,60	0,37	-0,47	-0,42	0,15	-0,60	-0,26		0,04	0,00	0,00	0,13	0,37
	Ca	-0,14	-0,02	-0,39	-0,02	-0,42	-0,49	<b>0,82</b>	-0,46	-0,25	0,27		0,88	0,15	0,05	0,16
	Fe	0,08	-0,16	-0,30	0,34	-0,08	-0,03	-0,10	-0,25	-0,02	<b>0,80</b>	0,02		0,00	0,00	0,10
	K	-0,13	0,05	-0,38	-0,05	-0,54	-0,37	0,20	-0,42	-0,39	<b>0,78</b>	0,19	<b>0,55</b>		0,85	0,23
	Ti	0,23	-0,17	0,06	0,05	0,31	0,34	-0,37	0,19	0,08	0,20	-0,26	<b>0,63</b>	-0,02		0,21
COT	-0,08	0,06	0,06	-0,37	-0,20	-0,25	-0,11	0,09	-0,20	-0,12	-0,18	-0,21	0,16	-0,16		
PT4	As		0,00	0,90	0,18	0,30	0,01	0,88	0,42	0,13	0,10	0,04	0,05	0,59	0,80	0,01
	Ba	0,49		0,00	0,01	0,00	0,09	0,34	0,05	0,00	0,87	0,01	0,48	0,00	0,03	0,00
	Cr	-0,02	-0,40		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,15	0,11	0,96	0,00	0,02	0,01
	Cu	-0,18	-0,36	<b>0,53</b>		0,00	0,38	0,32	0,00	0,00	0,36	0,84	0,70	0,00	0,01	0,00
	Ni	-0,14	-0,54	<b>0,95</b>	<b>0,53</b>		0,02	0,00	0,00	0,00	0,78	0,34	0,22	0,01	0,11	0,00
	Pb	0,34	0,23	0,41	0,12	0,30		0,00	0,00	0,57	0,01	0,00	0,21	0,56	0,11	0,00
	Sr	0,02	0,13	-0,40	-0,13	-0,42	-0,69		0,00	0,22	0,25	0,00	0,56	0,68	0,02	0,18
	V	0,11	-0,26	<b>0,93</b>	0,49	<b>0,83</b>	<b>0,61</b>	-0,50		0,00	0,01	0,00	0,48	0,00	0,15	0,12
	Zn	-0,20	-0,45	<b>0,61</b>	0,42	<b>0,73</b>	0,08	-0,16	0,47		0,00	0,51	0,00	0,41	0,41	0,00
	Al	-0,22	-0,02	-0,19	-0,12	-0,04	-0,34	0,15	-0,34	0,43		0,02	0,00	0,00	0,00	0,17
	Ca	-0,28	-0,33	-0,21	-0,03	-0,13	-0,73	<b>0,79</b>	-0,42	0,09	0,30		0,69	0,85	0,00	0,01
	Fe	-0,26	-0,09	0,01	-0,05	0,16	-0,17	-0,08	-0,09	0,51	<b>0,85</b>	0,05		0,00	0,00	0,18
	K	0,07	0,41	-0,41	-0,42	-0,33	-0,08	0,05	-0,46	0,11	<b>0,83</b>	0,02	<b>0,68</b>		0,00	0,04
	Ti	-0,03	0,29	-0,30	-0,36	-0,21	0,21	-0,30	-0,19	0,11	0,49	-0,37	<b>0,68</b>	<b>0,67</b>		0,03
COT	-0,32	-0,67	0,36	0,44	0,48	-0,37	0,18	0,20	0,54	0,18	0,36	0,18	-0,26	-0,29		
G4	As		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,54	0,00	0,00	0,13	0,00	0,00
	Ba	0,39		0,00	0,83	0,05	0,00	0,95	0,00	0,00	0,03	0,02	0,00	0,01	0,00	0,93
	Cr	<b>0,52</b>	<b>0,51</b>		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,10	0,00	0,00	0,93	0,00	0,00
	Cu	0,38	0,03	<b>0,68</b>		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,86	0,00	0,00
	Ni	<b>0,52</b>	0,26	<b>0,92</b>	<b>0,81</b>		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,59	0,00	0,00
	Pb	<b>0,53</b>	<b>0,74</b>	<b>0,86</b>	0,49	<b>0,69</b>		0,00	0,00	0,00	0,81	0,00	0,00	0,49	0,00	0,01
	Sr	-0,33	-0,01	-0,41	-0,68	-0,45	-0,42		0,00	0,00	0,04	0,00	0,00	0,22	0,00	0,00

V	0,49	<b>0,56</b>	<b>0,95</b>	<b>0,66</b>	<b>0,83</b>	<b>0,91</b>	-0,50		0,00	0,15	0,00	0,00	0,62	0,00	0,00
Zn	0,42	0,41	<b>0,83</b>	<b>0,77</b>	<b>0,76</b>	<b>0,76</b>	-0,64	<b>0,89</b>		0,05	0,00	0,00	0,96	0,00	0,00
Al	0,08	-0,28	0,21	<b>0,59</b>	0,44	-0,03	-0,26	0,19	0,26		0,41	0,00	0,00	0,00	0,00
Ca	-0,41	-0,31	-0,54	-0,54	-0,45	-0,61	<b>0,86</b>	-0,65	-0,73	-0,11		0,00	0,87	0,00	0,02
Fe	0,36	<b>0,52</b>	<b>0,73</b>	<b>0,61</b>	<b>0,62</b>	<b>0,74</b>	-0,59	<b>0,86</b>	<b>0,84</b>	0,36	-0,70		0,06	0,00	0,00
K	-0,20	0,33	0,01	-0,02	-0,07	0,09	0,16	0,06	0,01	0,39	0,02	0,25		0,41	0,41
Ti	0,47	0,39	<b>0,84</b>	<b>0,73</b>	<b>0,83</b>	<b>0,74</b>	-0,56	<b>0,87</b>	<b>0,76</b>	0,43	-0,58	<b>0,85</b>	0,11		0,00
COT	<b>0,55</b>	-0,01	<b>0,56</b>	<b>0,79</b>	<b>0,78</b>	0,36	-0,43	0,49	0,48	<b>0,60</b>	-0,32	0,37	-0,11	<b>0,66</b>	
	As	Ba	Cr	Cu	Ni	Pb	Sr	V	Zn	Al	Ca	Fe	K	Ti	COT

### 5.1.3 Relaciones entre elementos detríticos o litogénicos

La distribución vertical de las diferentes razones elementales (K/Al, Ti/Al, Ti/Ca y V/Cr) se muestra en la Figura 18. En PT7, la razón K/Al mostró valores relativamente constantes hasta aproximadamente 1970 CE ( $0,21 \pm 0,05$ ), y luego se observa una ligera pero constante disminución hacia los sedimentos más recientes encontrando el valor mínimo en el estrato más superficial (0,11). Ti/Al y Ti/Ca no evidenciaron una tendencia clara. El menor valor registrado para la razón Ti/Al fue 0,04 y el máximo 0,19, ambos valores observados durante la década de 1960. La relación Ti/Ca presentó un promedio de  $0,68 \pm 0,31$  con un valor máximo de 1,26 y un mínimo de 0,11 ambos valores registrados en la década del 70 (Fig. 18).

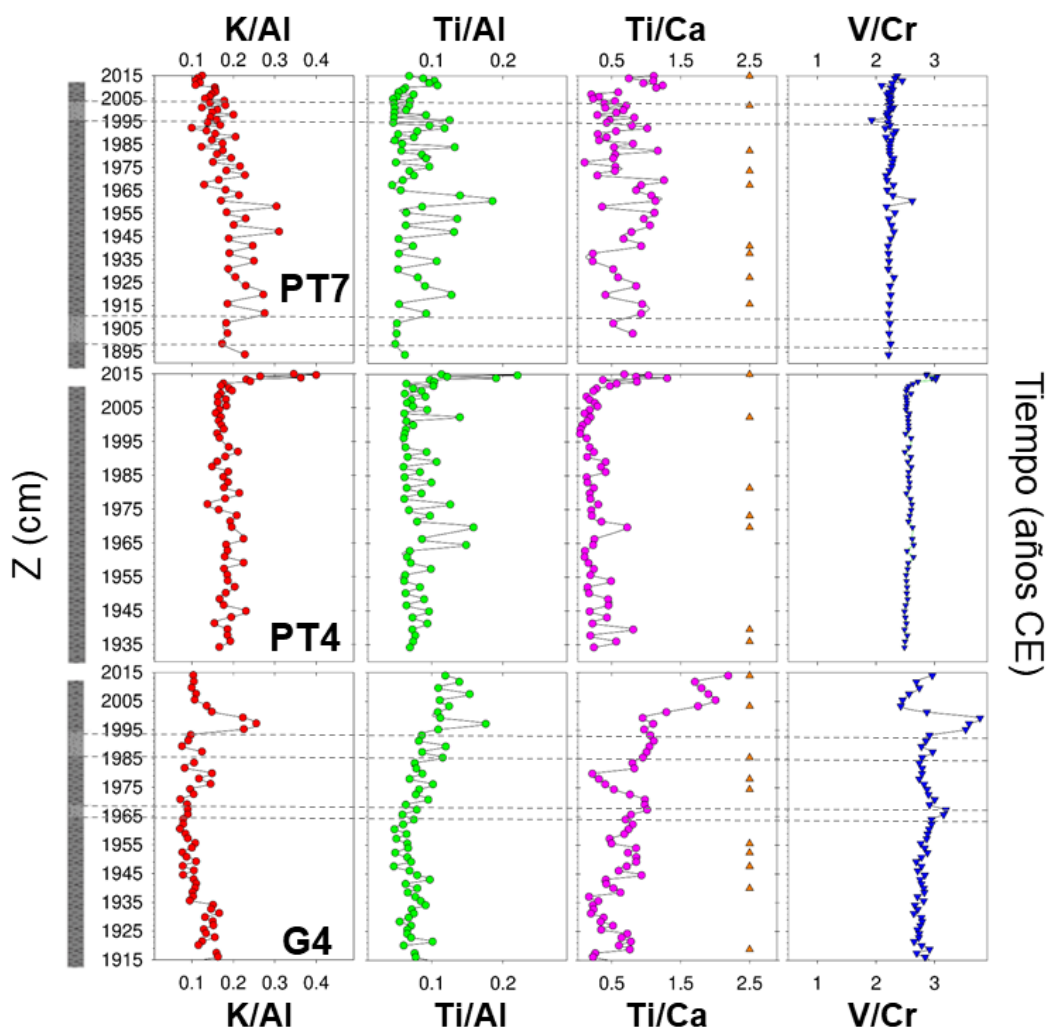
En el testigo PT4, todas las razones analizadas mostraron una tendencia relativamente constante hasta aproximadamente el año 2009 CE, a partir del cual se observó un marcado aumento, donde los valores máximos se registraron en los estratos superiores (Fig. 18). A pesar de la poca variabilidad observada en la relación Ti/Ca, pequeños picos se detectaron aproximadamente en los años 1936 CE (0,6), 1940 CE (0,8) y a comienzos de la década de 1970 (0,7).

G4, el cual se encuentra influenciado directamente por la descarga de efluentes de la ciudad de Porto Alegre y el Río Guaíba presentó menores valores basales de K/Al con respecto a PT7 y PT4 (Fig. 18) con un valor promedio de  $0,11 \pm 0,03$  hasta aproximadamente 1980 CE. Posteriormente, se observa un incremento en los valores hasta alcanzar valores máximos a mediados de la década de los 90



(0,26) y luego una disminución hasta valores constantes después de 2005 CE. Ti/Al mostró niveles similares a los basales hasta aproximadamente 1980 CE ( $0,07 \pm 0,02$ ), y luego se observa un aumento de los valores. Una tendencia similar se observa para los valores de Ti/Ca, con un promedio de  $0,54 \pm 0,24$  hasta aproximadamente 1980 CE y luego un aumento en los valores hasta alcanzar el valor máximo en el estrato superior (2,19).

La relación V/Cr mostró valores relativamente constantes a lo largo de todo el testigo de sedimento PT7 ( $2,25 \pm 0,08$ ). En el testigo PT4 el valor promedio para esta relación fue de  $2,59 \pm 0,12$ , con valores superiores al promedio después de aprox. 2009 CE. En G4, hasta aproximadamente 1993 CE los valores fueron relativamente constantes ( $2,82 \pm 0,11$ ), y luego muestran una tendencia más variable con valores que oscilaron entre 2,42 y 3,78 (Fig. 18).



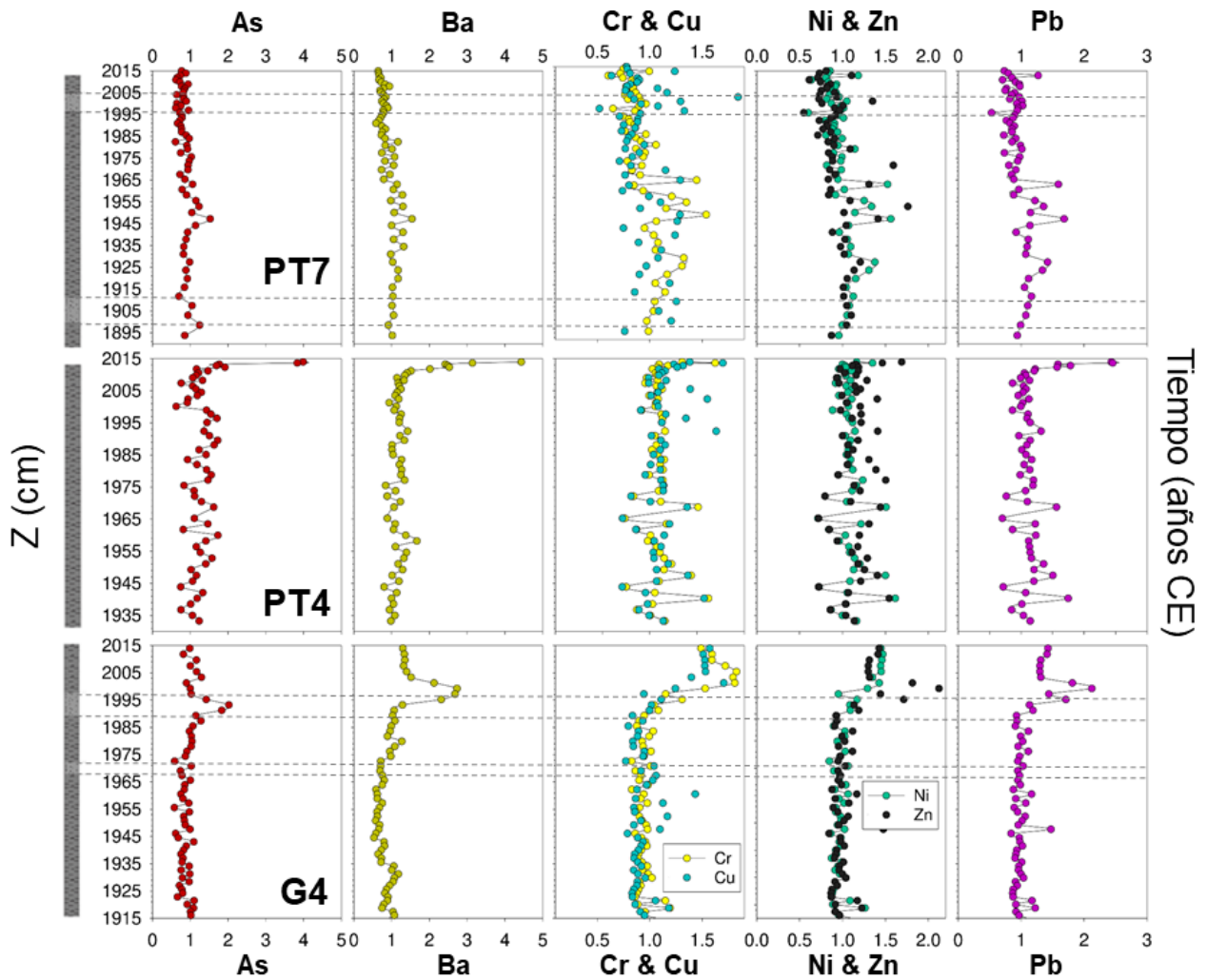
**Fig. 18** Razón K/Al, Ti/Al, Ti/Ca y V/Cr estudiada en los testigos de sedimento PT7, PT4 y G4. Los triángulos naranjas en el gráfico Ti/Ca representan las inundaciones registradas en el Río Guaíba hasta el año 2015 (PdPA, 2021).

#### 5.1.4 Elementos potencialmente derivados de actividades antrópicas

Para cada testigo de sedimento estudiado, se calculó el factor de enriquecimiento (FE) para los elementos potencialmente contaminantes: As, Ba, Cr, Cu, Ni, Pb y Zn.

En PT7, los valores de FE no mostraron una variación evidente a lo largo del testigo, siendo éstos cercanos a 1 para todos los elementos analizados. En PT4, los valores fueron cercanos a 1 hasta aprox. el año 2009 CE. Luego del año 2009 CE, se observó un incremento constante para todos los elementos analizados, donde los valores más altos de FE se encontraron en los estratos superiores (Fig. 19). Los valores máximos de FE fueron: As = 3,99, Ba = 4,43, Cr = 1,69, Cu

= 1,77, Ni = 1,61, Pb = 2,46 y Zn = 1,69. En el testigo G4, los valores de FE fueron cercanos a 1 hasta aproximadamente 1991 CE. Entre aprox. 1993 CE y el año 2001 CE el FE fue máximo para todos los elementos analizados, y luego del año 2000 CE aproximadamente, se observó una pequeña disminución hasta valores constantes, pero igualmente mayores a los niveles base (Fig. 19).



**Fig. 19** Distribución vertical en los testigos de sedimento PT7, PT4 y G4 de los valores de factor de enriquecimiento para As, Ba, Cr, Cu, Ni, Zn y Pb, elementos que potencialmente pueden derivarse de actividades antropogénicas.

### 5.1.5 Composición de la materia orgánica

PT7 presentó valores constantes de carbono orgánico total (COT) a lo largo del testigo de sedimento ( $1,43 \pm 0,08$  %). PT4 también mostró valores similares en todo el testigo ( $1,51 \pm 0,11$  %), pero con pequeños picos evidentes a mediados

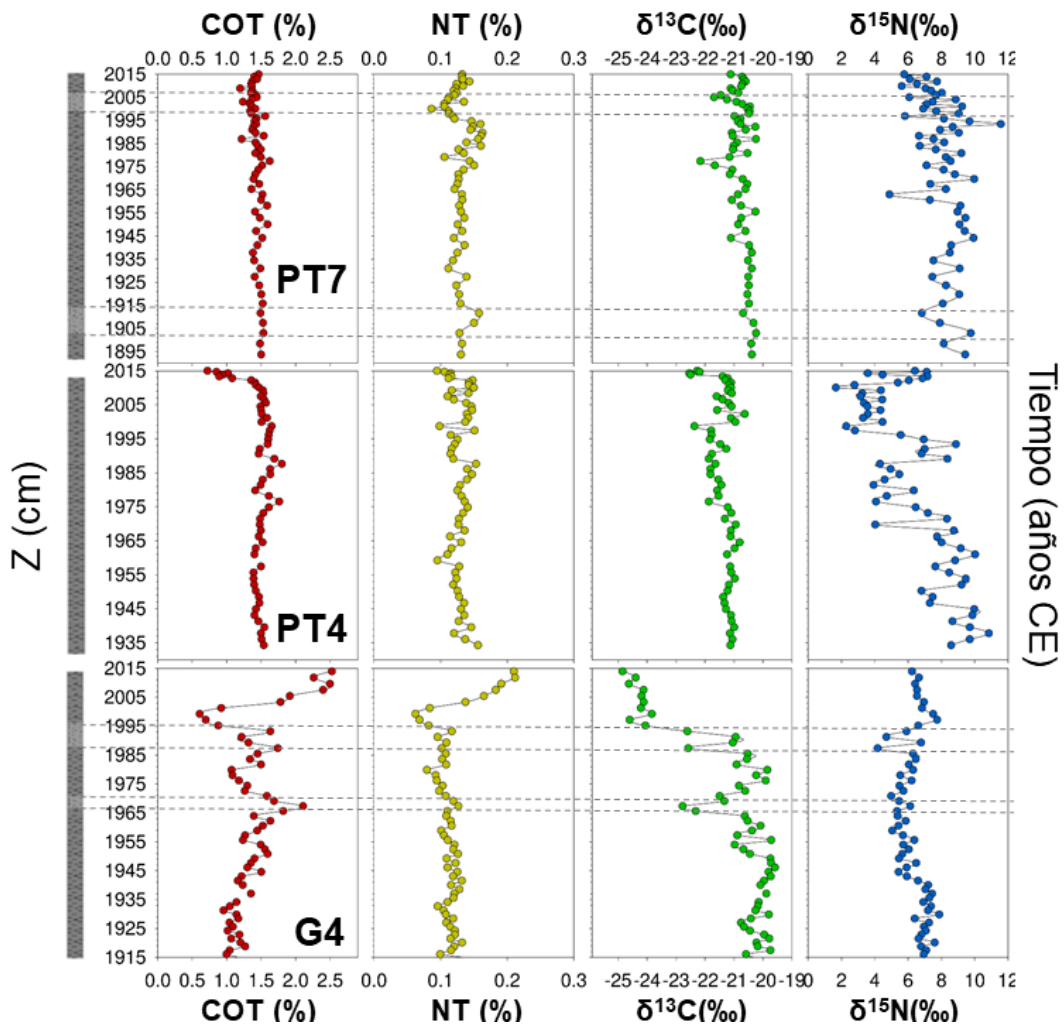
de la década de 1970 (1,76 %) y a finales de la década de 1980 CE (1,80 %). Posteriormente, presentó valores decrecientes hasta llegar al mínimo en el estrato superior (0,72 %). En G4, los valores de COT fueron variables y sin una tendencia clara. En este sentido, a comienzos del siglo XX, los valores eran cercanos a 1 con una media de  $1,10 \pm 0,09$ , hasta. A partir de aproximadamente 1940 CE el COT osciló entre 0,61 y 2,11, aumentando después del año 2000 y alcanzando el máximo en el estrato superior (2,53 %) (Fig. 20).

Los valores de NT fueron similares en PT7 y PT4 presentando una tendencia relativamente constante en ambos testigos, con un promedio de  $0,13 \pm 0,02$  % y  $0,13 \pm 0,01$  para PT7 y PT4 respectivamente. En G4 el N total presentó una tendencia constante hasta principios del siglo XXI ( $0,11 \pm 0,02$ ), momento a partir del cual comenzó a aumentar sostenidamente hasta registrar niveles máximos en los sedimentos más superficiales (0,21 %) (Fig. 20).

PT7 presentó valores constantes  $\delta^{13}\text{C}$  desde la base hasta aproximadamente 1940 CE ( $-20,45 \pm 0,11$  ‰). Luego, se observa un ligero cambio en la tendencia con valores que oscilaron entre -22,16 ‰ y -20,24 ‰. PT4 mostró valores constantes desde la base hasta aproximadamente 1975 CE ( $-21,15 \pm 0,17$  ‰). Después de 1975, los valores se tornaron más variables, oscilando entre -22,54 ‰ y -20,63 ‰. En G4, hasta aprox. 1950 CE, los valores mostraron un promedio de  $-20,08 \pm 0,33$  ‰. Posteriormente, se observó una tendencia variable con valores decrecientes hasta c. 1967, luego aumentando hasta c. 1980 y finalmente disminuyendo nuevamente alcanzando su mínimo en el estrato superior (-24,85 ‰) (Fig. 20) (Tabla A3).

En PT7, el  $\delta^{15}\text{N}$  mostró un promedio de  $8,02 \pm 1,26$  ‰. El valor mínimo (4,88 ‰) se registró a comienzos de la década de 1960 y el máximo (11,57 ‰) a comienzo de la década de 1990 CE (Fig. 20). PT4 fue el testigo donde el  $\delta^{15}\text{N}$  presentó mayor variabilidad. Se observó una tendencia decreciente desde la base hasta fines de la década de 1980, y posteriormente un aumento de los valores durante la década de los 90. Desde fines de los 90 hasta aproximadamente el año 2010, el testigo analizado presentó valores relativamente constantes ( $3,38 \pm 0,84$  ‰). Posteriormente, los valores volvieron a aumentar, aunque oscilando sin

evidenciar una tendencia definida. En G4 la distribución vertical de  $\delta^{15}\text{N}$  presenta 3 diferentes estadios. En ese sentido, se observan valores constantes desde la base hasta aproximadamente hasta fines de la década de 1930 ( $7,08 \pm 0,36 \text{ ‰}$ ). Luego, hay una disminución de estos valores que mantienen una tendencia constante hasta la década de 1980 ( $5,81 \pm 0,45 \text{ ‰}$ ). A partir de mediados de los 80 los valores oscilan, pero dentro de una tendencia creciente (Fig. 20) (Tabla A3).



**Fig. 20** Distribución vertical de las variables indicadoras de la composición de materia orgánica COT (%), NT (%),  $\delta^{13}\text{C}$  (‰),  $\delta^{15}\text{N}$  (‰) en los testigos de sedimento PT7, PT4 y G4.

## 5.2 Laguna Merín

### 5.2.1 Geocronología y litología

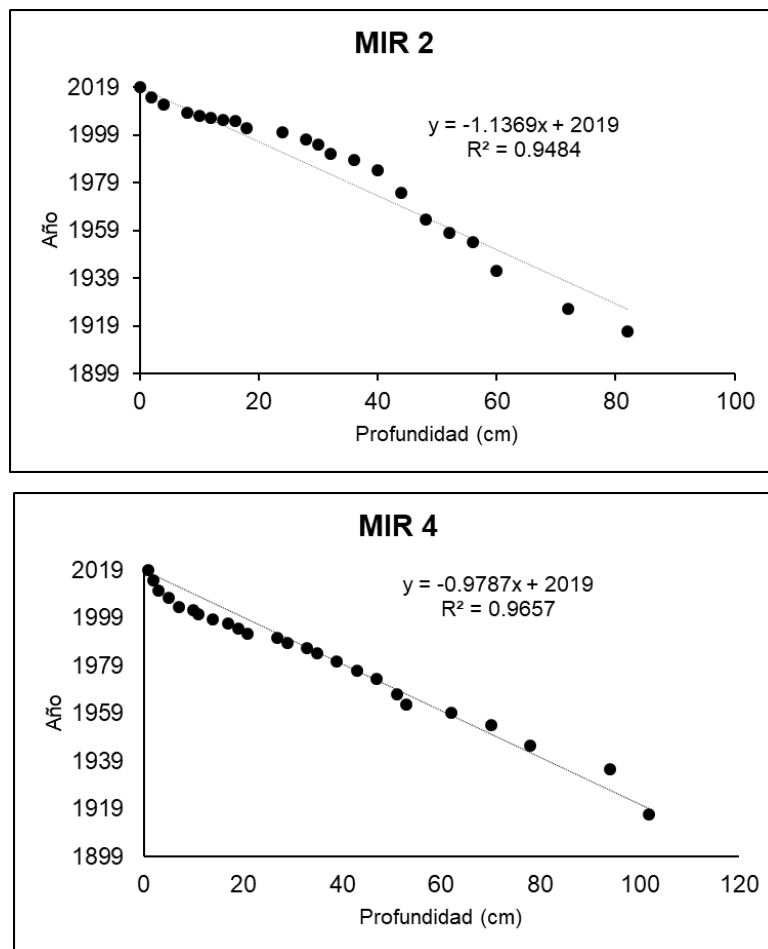
De acuerdo al modelo CRS, en MIR2 la tasa de sedimentación varió entre 0,14 y 3,83 cm a<sup>-1</sup> con un promedio de 1,04 ± 1,04 cm a<sup>-1</sup>, donde los máximos valores se registraron entre los años 2004 y 2006 (Tabla 8). En MIR4, la tasa de sedimentación osciló entre 0,10 y 1,39 cm a<sup>-1</sup> presentando un promedio de 0,79 ± 0,39 a<sup>-1</sup>, donde los valores máximos se encontraron entre los años 1990 y 2003 (Tabla 8). En ambos testigos, se observa una tendencia creciente en la tasa de sedimentación a partir de la segunda mitad del S. XX, zona en la que se encontraron los valores máximos.

**Tabla 8** Resultados obtenidos de edad (años) y tasa de sedimentación  $v$  (cm a<sup>-1</sup>), a partir del modelo CRS para los testigos colectados en la Laguna Merín.

z (cm)	MIR2				MIR4			
	CRS		v (cm a <sup>-1</sup> )		CRS		v (cm a <sup>-1</sup> )	
	Año	Error	Valor	Error	Año	Error	Valor	Error
0	2019	0	0,71	0,06	2019	0	0,63	0,05
1					2015	1	0,54	0,05
2	2015	1	0,66	0,06	2011	1	0,57	0,05
4	2012	1	0,80	0,07	2007	1	0,76	0,07
6					2004	2	0,73	0,07
8	2008	1	0,75	0,07				
9					2003	2	1,38	0,14
10	2007	2	1,36	0,13	2001	2	1,35	0,14
12	2006	1	3,08	0,26				
13					1999	2	1,11	0,11
14	2006	2	3,83	0,37				
16	2005	2	3,33	0,38	1997	2	1,39	0,13
18	2002	2	0,98	0,09	1994	3	1,02	0,10
20					1992	3	1,15	0,11
24	2000	2	1,48	0,15				
26					1991	3	1,38	0,13
28	1997	2	0,92	0,08	1989	4	1,16	0,12
30	1995	3	0,93	0,09				
32	1991	3	0,70	0,06	1986	4	1,08	0,11
34					1984	4	1,10	0,12
36	1988	3	0,85	0,08				
38					1981	4	0,69	0,07

40	1984	4	0,59	0,05				
42					1977	4	0,68	0,07
44	1975	4	0,25	0,02				
46					1974	5	0,62	0,06
48	1964	5	0,21	0,02				
50					1967	6	0,37	0,04
52	1958	6	0,37	0,03	1963	7	0,52	0,06
56	1954	6	0,54	0,05				
60	1942	7	0,20	0,02				
62					1959	6	0,59	0,06
70					1954	7	0,46	0,05
72	1926	9	0,14	0,01				
78					1946	7	0,28	0,03
82	1917	10	0,18	0,02				
92			1,04	0,10				
94					1936	9	0,20	0,02
102					1917	10	0,10	0,01

En ambos testigos, la mejor ecuación de ajuste para los años obtenidos a partir del modelo CRS (Tabla 8) fue una ecuación lineal con un  $R^2$  superior a 0,95 (Fig. 21), a partir de la cual se obtuvo la edad de todos los intervalos estudiados.

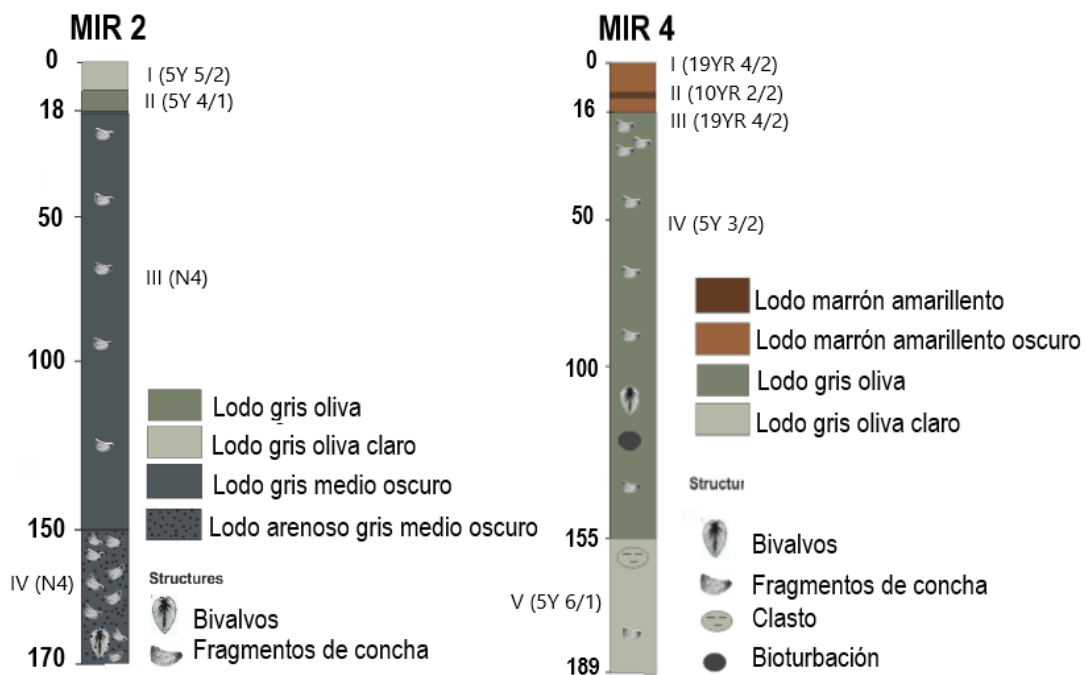


**Fig. 21** Ecuación utilizada para calcular la edad de los diferentes intervalos de la columna sedimentaria en los testigos MIR2 y MIR4. La misma fue derivada a partir de los años obtenidos con el modelo CRS.

Considerando toda la extensión de los testigos analizados, y en base al color del sedimento y el tamaño de grano se identificaron cuatro unidades litológicas en el testigo MIR2 y cinco el testigo MIR4 (Fig. 22). En los testigos MIR2 y MIR4, los estratos superiores mostraron colores más claros en superficie que en fondo. En el caso de MIR2, desde la superficie hasta 10 cm los sedimentos presentaron un color gris oliva claro (código Munsell 5Y 5/2) (unidad I), seguido por un color gris oliva (código Munsell 5Y 4/1) (unidad II). Desde 19 cm y hasta 150 cm (unidad III), se observaron sedimentos más oscuros y compactados de color gris oscuro (código Munsell N4). La unidad IV (desde 151 cm hasta la base) presentó sedimentos oscuros y arenosos con visible concentración de valvas, color Munsell: N4 (Fig. 22). En MIR4 los 16 cm superiores mostraron color marrón amarillento oscuro, código Munsell 19YR 4/2 en la unidad I y III correspondiente a los estratos 0 a 7 cm y 9 a 16 cm respectivamente, y una banda de color más

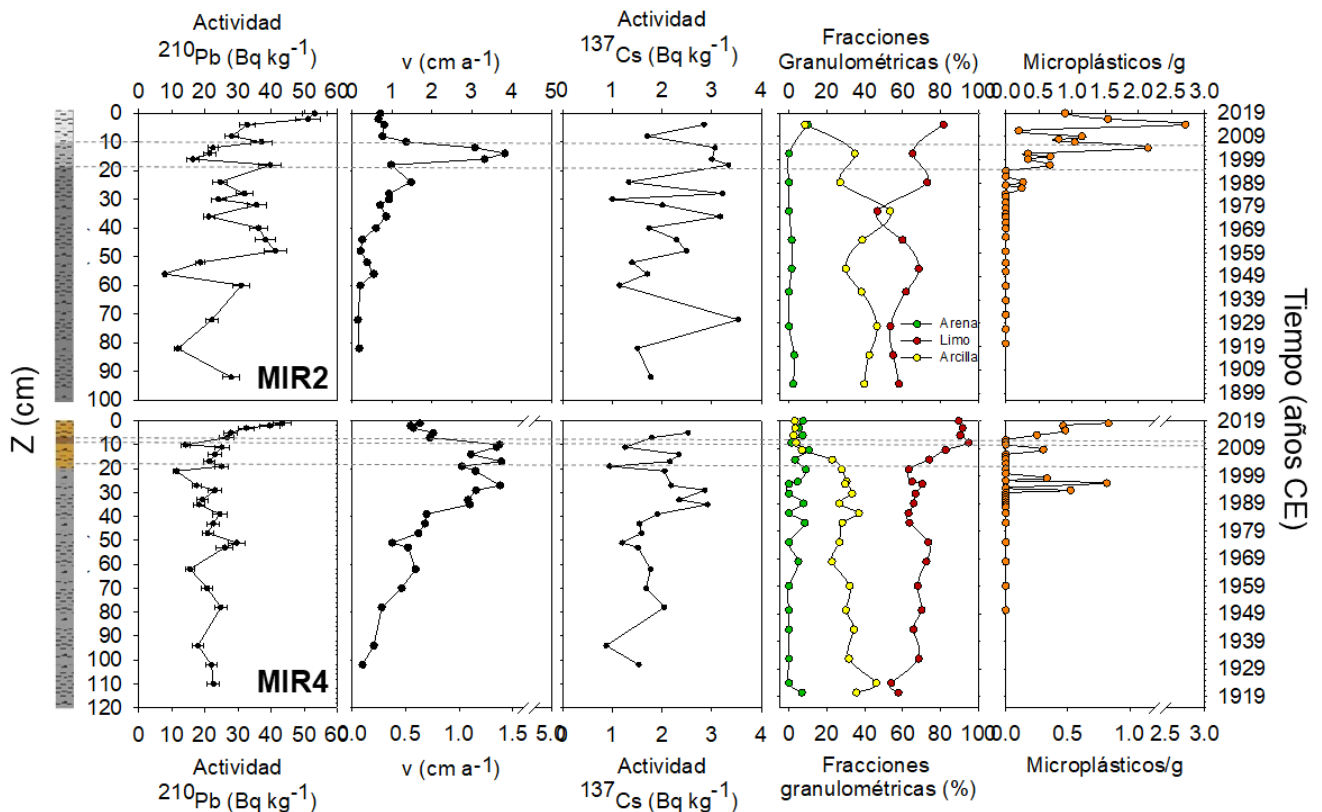


oscuro en los estratos 7 a 9 cm, correspondiente a la unidad II (Munsell 10YR 2/2). A partir del 17 cm y hasta 155 cm, se observaron sedimentos más oscuros y consolidados de color gris oliva (código Munsell 5Y 3/2). Desde 155 cm hasta la base del testigo el sedimento presentó un color gris más claro (unidad V, Munsell 5Y 6/1) (Fig. 22).



**Fig. 22** Descripción de las unidades litológicas identificadas en los testigos MIR2 y MIR4 a partir del color y las características granulométricas observadas

Considerando los estratos correspondientes a los últimos 120 años, ambos testigos estuvieron dominados por sedimentos de grano fino, donde los limos representaron  $62 \pm 10 \%$  y  $72 \pm 11 \%$  y arcillas  $36 \pm 12 \%$  y  $25 \pm 13 \%$  en MIR2 y MIR4 respectivamente. La fracción de arena (MIR2:  $2 \pm 3 \%$ , MIR4:  $4 \pm 4 \%$ ) se observó en menores proporciones (Fig. 23). Después de la década de 1980 en MIR2 y de 1990 CE en MIR4, se observó un aumento progresivo (pero no constante) de limos y una disminución de arcillas (Fig. 23). El aumento en el contenido de microplásticos coincide con el cambio en la distribución del tamaño de grano descrito anteriormente (Fig. 23) (Tabla A3).



**Fig. 23** Distribución vertical de diferentes variables analizadas en los testigos de sedimento MIR2 y MIR4. De izquierda a derecha: actividad de  $^{210}\text{Pb}$  ( $\text{Bq kg}^{-1}$ ). Tasas de sedimentación  $v$  ( $\text{cm a}^{-1}$ ) derivadas a partir del modelo CRS. Actividad del Radionucleido  $^{137}\text{Cs}$  ( $\text{Bq Kg}^{-1}$ ). Distribución vertical de las diferentes fracciones granulométricas destacando en verde la fracción arena, en rojo el limo y en amarillo la arcilla. Distribución vertical de Microplásticos (cantidad de Microplásticos/g).

Tanto en MIR2 como en MIR4 se observó actividad de  $^{137}\text{Cs}$  en toda la columna sedimentaria. En el testigo MIR2, la actividad del  $^{137}\text{Cs}$  no presentó picos evidentes. El valor máximo ( $3,54 \pm 0,22 \text{ Bq kg}^{-1}$ ) hallado a la profundidad de 72 cm, es similar al hallado en el estrato 18 ( $3,34 \pm 0,21 \text{ Bq kg}^{-1}$ ) y en el 28 ( $3,21 \pm 0,20 \text{ Bq kg}^{-1}$ ) (Fig. 23). Por otro lado, en el testigo MIR4, la actividad del  $^{137}\text{Cs}$  varió entre  $0,88 \pm 0,06$  y  $2,92 \pm 0,19 \text{ Bq kg}^{-1}$ , donde el valor máximo se registró a los 35 cm (Fig. 23).

Utilizando el modelo de edad obtenido a partir de los resultados obtenidos con el modelo CRS, la primera aparición de microplásticos como marcador cronológico de origen antropogénico se detectó a fines de la década del 80 en MIR2 y principios la década de los 90 en MIR4, con una tendencia creciente hacia sedimentos recientes (Fig. 23).

### 5.2.2 Caracterización geoquímica del registro paleolimnológico

En los testigos MIR2 y MIR4 no se observó correlación entre los elementos Sr y Ca. Adicionalmente, Sr correlacionó únicamente con Ba. Los elementos de origen detrítico Al, K, Fe y Ti mostraron una fuerte correlación positiva entre sí (Tabla 9).

En ambos testigos se observaron correlaciones significativas entre Cr, Cu, Ni, V y Zn ( $> 0,7$ ), quienes a su vez correlacionaron con los elementos detríticos Al y Fe (también con K y Ti, pero solo en MIR4). COT correlacionó con As y Ti ( $> 0,6$ ) (Tabla 9).

**Tabla 9** Triángulo inferior (gris): coeficiente de correlación de Pearson para cada par de elementos estudiados en la caracterización geoquímica del ambiente sedimentario de la Laguna

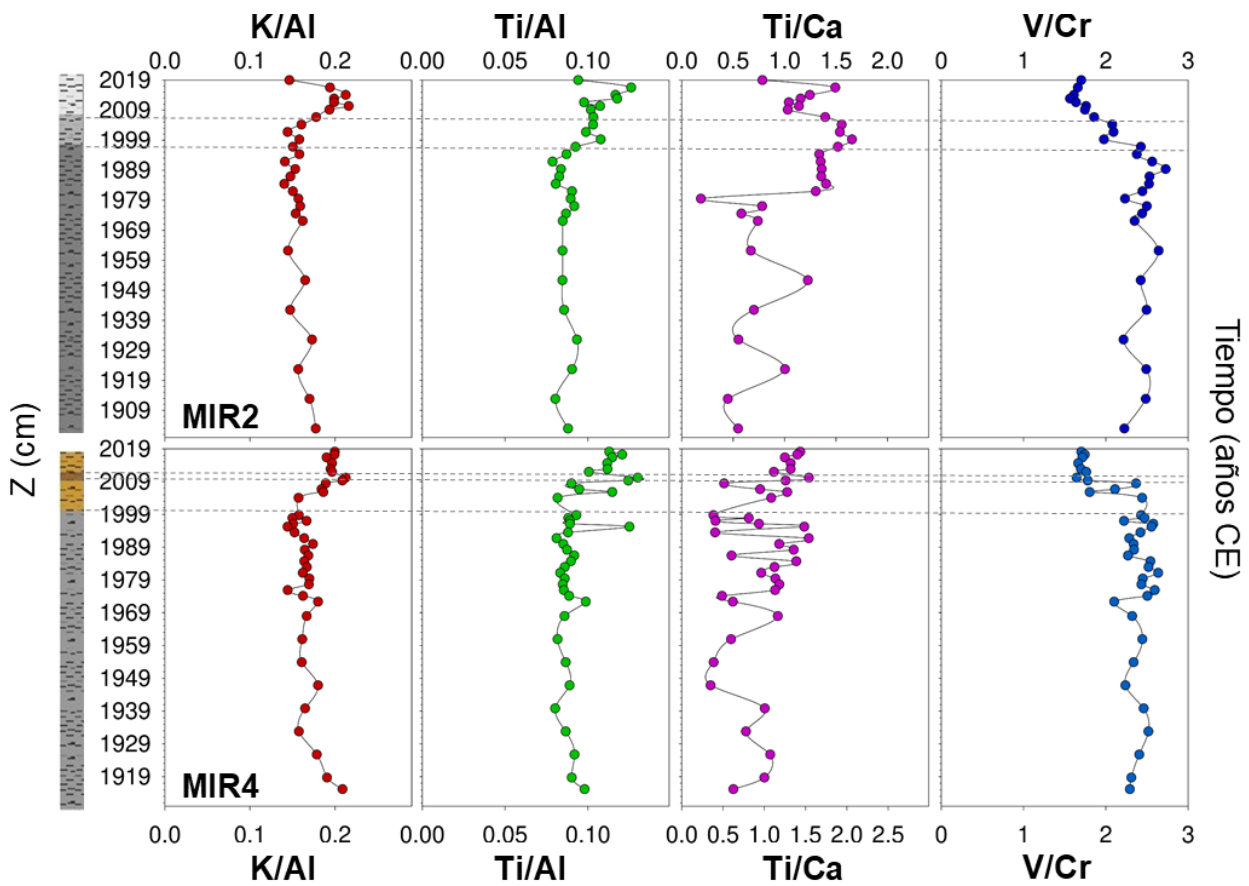
Merín, incluidos aquellos con posible origen antropogénico y carbono orgánico total. Triángulo superior (blanco): significancia estadística (p-valor). Se destacan en negrita las correlaciones positivas superiores a 0,50.

	As	Ba	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	V	Ca	Sr	Al	Fe	K	Ti	COT	
MIR 2	As		0,01	0,46	0,01	0,26	0,01	0,47	0,39	0,15	0,78	0,00	0,12	0,09	0,00	0,00
	Ba	<b>0,41</b>		0,00	0,04	0,00	0,38	0,01	0,00	0,05	0,00	0,87	0,01	0,62	0,00	0,00
	Cr	0,12	-0,53		0,00	0,00	0,76	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,11	0,79
	Cu	0,41	-0,35	<b>0,82</b>		0,00	0,27	0,00	0,00	0,31	0,01	0,00	0,00	0,02	0,00	0,04
	Ni	0,19	-0,48	<b>0,95</b>	<b>0,84</b>		0,82	0,00	0,00	0,03	0,01	0,00	0,00	0,01	0,06	0,46
	Pb	0,42	0,15	-0,05	0,19	-0,04		0,29	0,48	0,03	0,05	0,25	0,80	0,20	0,34	0,06
	Zn	0,13	-0,45	<b>0,78</b>	<b>0,74</b>	<b>0,83</b>	0,18		0,00	0,01	0,02	0,00	0,00	0,32	0,11	0,44
	V	0,15	-0,59	<b>0,92</b>	<b>0,78</b>	<b>0,94</b>	0,12	<b>0,84</b>		0,03	0,00	0,00	0,00	0,05	0,38	0,92
	Ca	-0,24	-0,32	0,44	0,17	0,35	-0,35	0,44	0,36		0,89	0,16	0,01	0,00	0,73	0,04
	Sr	0,05	<b>0,68</b>	-0,41	-0,41	-0,40	-0,32	-0,40	-0,57	-0,02		0,32	0,01	0,34	0,15	0,13
	Al	<b>0,54</b>	0,03	<b>0,65</b>	0,71	<b>0,68</b>	0,19	<b>0,54</b>	<b>0,62</b>	0,24	-0,17		0,00	0,00	0,00	0,04
	Fe	0,26	-0,41	<b>0,85</b>	0,74	<b>0,86</b>	0,04	<b>0,74</b>	<b>0,86</b>	0,43	-0,42	<b>0,85</b>		0,00	0,11	0,72
	K	0,28	0,09	0,47	0,38	0,41	-0,22	0,17	0,33	0,45	0,16	<b>0,70</b>	<b>0,59</b>		0,02	0,44
	Ti	<b>0,59</b>	0,50	0,27	0,48	0,31	0,16	0,27	0,15	-0,06	0,24	<b>0,55</b>	0,26	0,39		0,00
	COT	<b>0,62</b>	<b>0,55</b>	0,05	0,35	0,13	0,32	0,13	-0,02	-0,35	0,25	0,35	0,06	0,13	<b>0,68</b>	
MIR 4	As		0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,03	0,01	0,36	0,04	0,00	0,02	0,01	0,00	0,00
	Ba	<b>0,47</b>		0,14	0,18	0,08	0,00	0,20	0,01	0,18	0,00	0,88	0,00	0,93	0,00	0,00
	Cr	0,47	-0,22		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,36	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01
	Cu	<b>0,57</b>	-0,20	<b>0,97</b>		0,00	0,00	0,00	0,00	0,65	0,06	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Ni	0,40	-0,26	<b>0,96</b>	<b>0,95</b>		0,03	0,00	0,00	0,63	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02
	Pb	<b>0,74</b>	0,47	0,43	0,44	0,32		0,02	0,00	0,72	0,03	0,00	0,05	0,25	0,00	0,00
	Zn	0,35	-0,20	<b>0,82</b>	<b>0,79</b>	<b>0,85</b>	0,36		0,00	0,36	0,06	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03
	V	0,38	-0,36	<b>0,96</b>	<b>0,94</b>	<b>0,94</b>	0,40	<b>0,84</b>		0,22	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,08
	Ca	-0,14	-0,20	0,14	0,07	0,07	-0,05	0,15	0,18		0,14	0,68	0,09	0,68	0,12	0,34
	Sr	0,30	<b>0,80</b>	-0,30	-0,28	-0,34	0,32	-0,29	-0,42	0,22		0,29	0,00	0,31	0,02	0,01
	Al	<b>0,62</b>	-0,02	<b>0,91</b>	<b>0,92</b>	<b>0,87</b>	0,46	<b>0,77</b>	<b>0,83</b>	0,06	-0,16		0,00	0,00	0,00	0,00
	Fe	0,33	-0,42	<b>0,93</b>	<b>0,91</b>	<b>0,90</b>	0,29	<b>0,79</b>	<b>0,95</b>	0,25	-0,47	<b>0,88</b>		0,00	0,01	0,15
	K	0,38	-0,01	<b>0,63</b>	<b>0,60</b>	<b>0,56</b>	0,17	0,46	<b>0,51</b>	0,06	-0,15	<b>0,77</b>	<b>0,66</b>		0,00	0,04
	Ti	<b>0,74</b>	<b>0,54</b>	<b>0,59</b>	<b>0,61</b>	<b>0,54</b>	<b>0,65</b>	0,44	0,44	-0,23	0,35	<b>0,72</b>	0,38	<b>0,55</b>		0,00
	COT	<b>0,64</b>	0,45	0,39	0,48	0,38	<b>0,53</b>	0,38	0,28	-0,16	0,44	<b>0,56</b>	0,24	0,32	<b>0,76</b>	
	As	Ba	Cr	Cu	Ni	Pb	Sr	V	Zn	Al	Ca	Fe	K	Ti	COT	

### 5.2.3 Relaciones entre elementos detríticos o litogénicos

En los testigos MIR2 y MIR4 las tendencias de las relaciones K/Al y Ti/Al fueron similares (Fig. 24). Ambos testigos presentaron valores constantes (desde sedimentos antiguos a sedimentos más recientes) hasta aproximadamente la década de los 90, con un promedio de  $0,16 \pm 0,01$  y  $0,18 \pm 0,03$  para K/Al, y un promedio de  $0,09 \pm 0,02$  y  $0,09 \pm 0,01$  en la relación Ti/Al para MIR2 y MIR4 respectivamente. Posteriormente, se observó una tendencia ligeramente creciente para ambas variables en los dos testigos analizados. Si bien la relación Ti/Ca no presenta una clara tendencia en ninguno de los dos testigos estudiados, en MIR2 se observa un quiebre en la distribución vertical de los valores a comienzo de la década del 80, En ese sentido, los valores variaron entre 0,12 y 1,23 presentando un promedio de  $0,68 \pm 0,25$  antes de aprox. 1980 CE y variaron entre 1,03 y 1,66 con un promedio de  $1,35 \pm 0,18$  después de aprox. 1980 CE (Fig. 24).

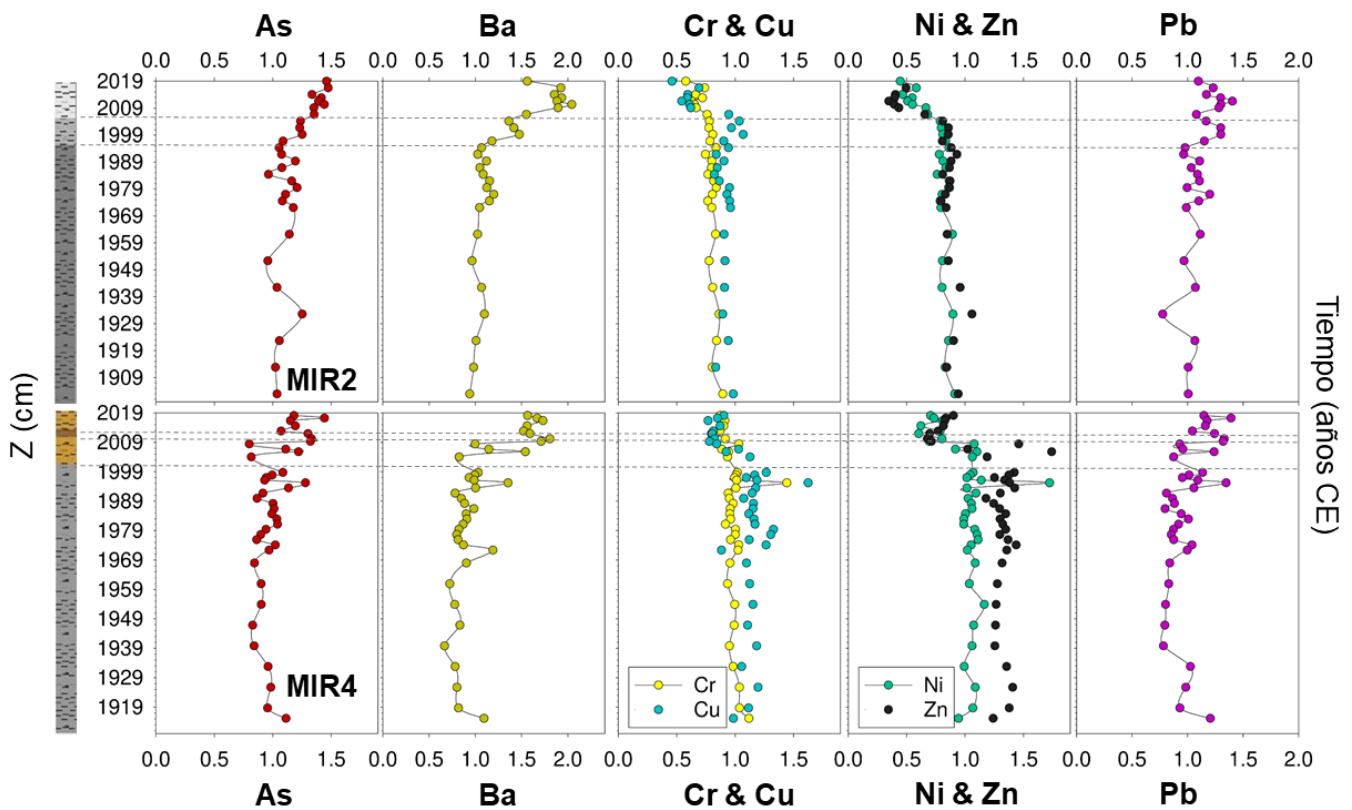
En MIR2 desde el último estrato analizado y hasta aproximadamente 1990, la relación V/Cr osciló entre 1,97 y 2,73, y luego se observó una disminución progresiva de los valores hasta los estratos superiores (Fig. 24). En MIR4, los valores de V/Cr se mantuvieron prácticamente constantes desde la sección basal hasta aprox. 2004 CE ( $2,38 \pm 0,13$ ), y luego una disminución de los valores.



**Fig. 24** Razón K/Al, Ti/Al, Ti/Ca y V/Cr estudiada en los testigos de sedimento MIR2 (panel superior) y MIR4 (panel inferior).

#### 5.2.4 Elementos potencialmente derivados de actividades antrópicas

En MIR2 y MIR4 el FE calculado para Cr, Cu, Ni, Pb y Zn no mostró un enriquecimiento evidente, con valores siempre cercanos a 1 (Fig. 25). A su vez, el FE de Cr, Cu, Ni y Zn presentó una leve disminución en el S. XXI (Fig. 25). Sin embargo, el FE de As y Ba mostró un ligero, pero evidente incremento a partir de la década del 90 (Fig. 25).

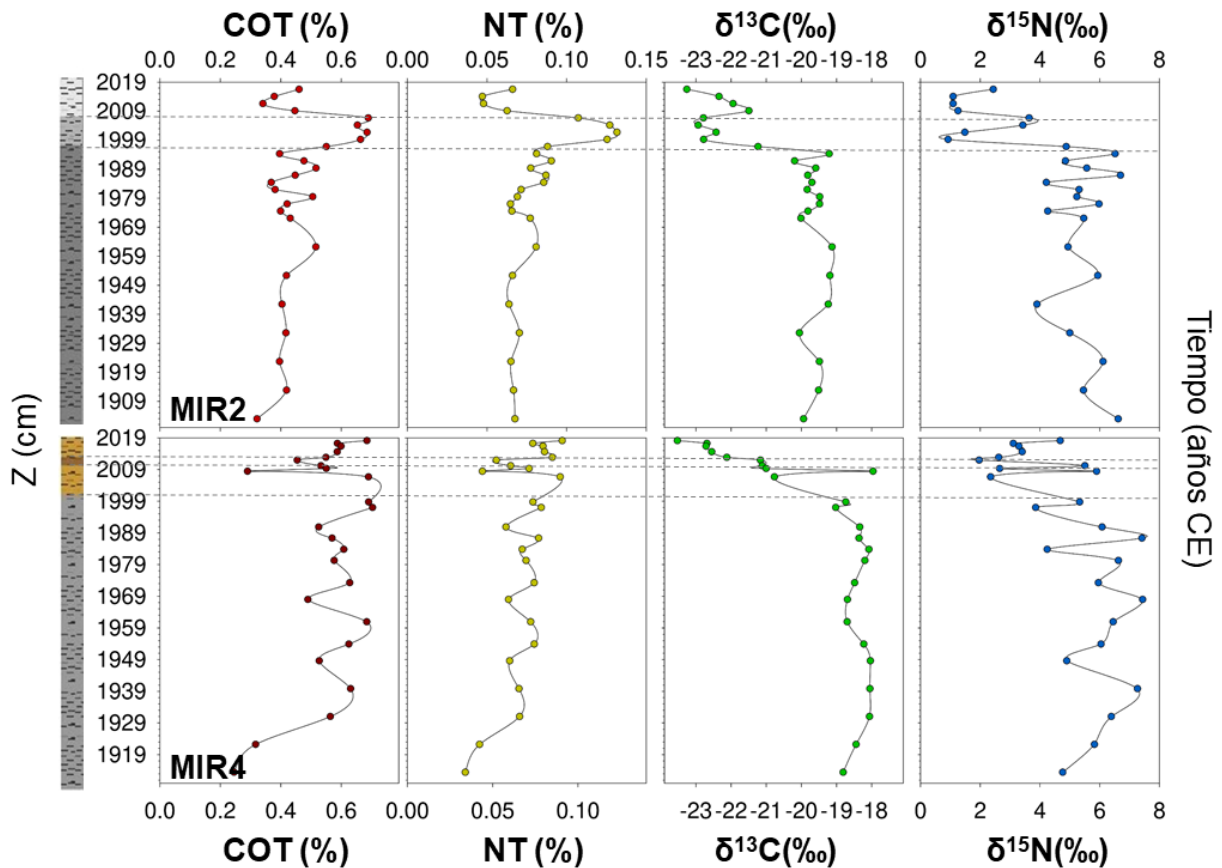


**Fig. 25** Distribución vertical en los testigos de sedimento MIR2 y MIR4 de los valores de factor de enriquecimiento (FE) para As, Ba, Cr, Cu, Ni, Zn y Pb, elementos que potencialmente pueden derivarse de actividades antropogénicas.

### 5.2.5 Composición de la materia orgánica

Los valores de carbono orgánico total oscilaron entre 0,16 y 0,69 % en el testigo de sedimento MIR2 y entre 0,19 y 0,70 % en MIR4 (Fig. 26), ambos con tendencias similares. En ambos testigos los valores de COT permanecieron casi constantes durante el siglo XX, pero se volvieron más variables con una tendencia decreciente después de c. 1999. Asimismo, se observaron valores constantes de nitrógeno total durante el siglo XX, con un promedio de  $0,08 \pm 0,01$  % en MIR2 y  $0,07 \pm 0,01$  % en MIR4. Durante el siglo XXI, los valores se volvieron más variables sin una tendencia evidente oscilando entre 0,05 y 0,13 en MIR2 y entre 0,04 y 0,09 en MIR4 (Fig. 26). En ambos testigos los valores de  $\delta^{13}\text{C}$  mostraron valores relativamente constantes durante el siglo XX con un promedio de  $-19,73 \pm 0,35$  ‰ en MIR2 y  $-18,58 \pm 0,55$  ‰ en MIR4. Sin embargo, se observó una marcada tendencia decreciente después de c. 1999 registrándose los valores mínimos en el estrato superior ( $-23,26$  ‰ y  $-23,53$  ‰ para MIR2 y MIR4

respectivamente) (Fig. 26). Los valores de  $\delta^{15}\text{N}$  oscilaron entre 0,92 y 6,95 en el testigo MIR2 y entre 1,97 y 8,61 ‰ en MIR4. Similar a lo observado para  $\delta^{13}\text{C}$  durante el siglo XXI, se observó una marcada tendencia decreciente en los valores de  $\delta^{15}\text{N}$ , registrando los valores mínimos en los sedimentos más recientes (Fig. 26) (Tabla A3).



**Fig. 26** Distribución vertical de las variables indicadoras de la composición de materia orgánica COT (%), N (%),  $\delta^{13}\text{C}$  (‰),  $\delta^{15}\text{N}$  (‰) en los testigos de sedimento MIR2 y MIR4.

## 6 Discusión

### 6.1 Laguna de los Patos

#### 6.1.1 Geocronología y litología

Los valores de las tasas de sedimentación inferidos en el presente estudio están en estrecha concordancia con los resultados reportados por Toldo et al. (2000), quienes ya habían estudiado la sedimentación durante el Holoceno en la Laguna



de los Patos y observaron tasas modernas de depósito similares que oscilaron entre 0,35 y 0,83 cm año<sup>-1</sup>. En el testigo de sedimento G4, el modelo CRS evidenció que los valores de tasa de sedimentación más altos se observaron después de 1950 (Fig. 17). Esto es consistente con Santos et al. (2008), quienes concluyeron que en muchos sistemas costeros brasileños las tasas de sedimentación modernas derivadas de <sup>210</sup>Pb eran consistentemente más altas que las calculadas a partir de la datación por <sup>14</sup>C, por lo que, a pesar de las diferencias en las técnicas analíticas y el sesgo inherente de las diferentes técnicas, determinaron que la influencia antropogénica regional provocaba un aumento en el proceso de sedimentación. Esto estaría asociado a un incremento del material alóctono desde la cuenca producto de la deforestación, erosión y otras actividades de origen antrópico (Toldo et al., 2000; Santos et al., 2008). Eventos extremos de precipitación también estarían asociados a aumentos en la tasa de sedimentación. En este sentido, Ivanoff et al., (2020) encontró una asociación entre la fase calidada de los eventos El Niño y aumentos en la tasa de sedimentación de entre 135 y 162 % en la Laguna de los Patos.

La distribución granulométrica observada (Fig. 17) concuerda con la descripción de Toldo et al. (2000) y Bortolin et al. (2020). En los sedimentos históricos, la variabilidad granulométrica se observa principalmente en los estratos superficiales de PT4, y en dos pulsos puntuales en G4. Si bien, estas tendencias observadas son posteriores a 1950, por lo que podrían estar asociadas a la actividad antropogénica, son necesarios estudios más profundos para poder comprender el origen de esta variabilidad.

Los datos de <sup>137</sup>Cs no permitieron validar la cronología inferida a partir del modelo CRS, ya que las actividades máximas medidas de este radionucleido no se correspondieron con el año 1963 (Fig. 17). Sin embargo, esto no implica que las aproximaciones realizadas a partir de los resultados obtenidos de <sup>210</sup>Pb no sean robustas. En el hemisferio sur, y en particular a latitudes superiores a 25° S, la precipitación de <sup>137</sup>Cs es aproximadamente tres veces menor que en otros lugares, lo que conduce a concentraciones más bajas y mayor incertidumbre de medición (Chapell et al., 2011). Adicionalmente, se observa una disminución de la actividad del <sup>137</sup>Cs hacia el sur (la actividad máxima registrada fue en G4 y

disminuye hacia PT7). Foster et al., (2006) identificó cuatro factores que controlan la adsorción y movilidad del  $^{137}\text{Cs}$  en sedimentos: 1) tamaño de las partículas, ya que el  $^{137}\text{Cs}$  se adsorbe preferentemente en partículas finas, 2) cambios en la mineralogía que afectan la capacidad de intercambio catiónico, especialmente la presencia de illita, 3) la presencia en el agua intersticial o en la columna de agua suprayacente de iones competidores en el mismo grupo de la tabla periódica, especialmente  $\text{Na}^+$  y  $\text{K}^+$ , y 4) la variabilidad en los niveles de pH y oxígeno. La preferencia del  $^{137}\text{Cs}$  a adsorberse en partículas finas explicaría la disminución hacia el sur de los valores encontrados, ya que el Río Guaíba es la mayor fuente de sedimentos finos al sistema, y el principal factor que controla la distribución granulométrica y mineralogía del mismo (Baisch & Wasserman, 1998). La actividad de  $^{137}\text{Cs}$  no fue medida en todos los intervalos de la columna de sedimento. En particular, en los intervalos que de acuerdo al modelo CRS corresponden a 1963 CE, no se cuenta con dicho dato, lo que dificulta la validación del mismo. Lo anteriormente mencionado, sumado a la baja actividad registrada en estos dos testigos, y a la migración de este elemento en la columna sedimentaria limitan la validación del modelo CRS con este radionucleido, sin rechazar el modelo obtenido a partir de  $^{210}\text{Pb}$ .

#### 6.1.2 Caracterización geoquímica del registro paleolimnológico

En los sistemas acuáticos, los elementos que llegan a la cuenca pueden tener origen detrítico (proveniente de la cuenca) o autigénico (formado en el lugar donde se encuentra) (Tribovillard et al., 2006). La presencia de Ca y Sr generalmente se asocia con carbonato autigénico, pero estos elementos también pueden correlacionarse con elementos litogénicos cuando se derivan de fuentes terrestres a través de la meteorización (Davies et al., 2015). En este estudio, encontramos una fuerte correlación entre Sr y Ca en todos los testigos de sedimento analizados, los que a su vez no correlacionaron con elementos litogénicos, por lo que se puede descartar la hipótesis de un origen detrítico de estos dos elementos. Además, en el testigo G4, la correlación negativa entre Ca y Sr con elementos detríticos sugeriría que estos elementos son de origen autigénico, lo que indica que la precipitación de carbonatos es particularmente importante en este sistema (Kylander et al., 2011).

En los testigos PT7 y PT4, la fuerte correlación positiva entre los elementos detríticos Al, K, Fe y Ti sugirió no solo una litología similar, sino que también indicó el predominio de la fracción arcillosa-limosa para dicha área de la laguna, lo que coincide con el estudio de Bortolin et al. (2020). Sin embargo, en G4 solo Fe y Ti mostraron una buena correlación, lo que indica un sedimento más grueso proveniente de la cuenca del Río Guaíba. El Río Guaíba es el principal factor que controla la distribución del tamaño de partículas de la Laguna de los Patos (Baisch & Wasserman, 1998). Por lo tanto, la tendencia observada parece representar la influencia del Río Guaíba en los sedimentos de fondo de la Laguna de los Patos, donde las buenas correlaciones con Ti (asociadas con fracciones litogénicas más densas) muestran el predominio de sedimentos más gruesos en la parte norte de la laguna cerca de Guaíba (G4), y un aumento de material arcilloso hacia el sur (testigos PT7 y PT4).

En condiciones moderadas de oxidación, V, Cr y Fe pueden encontrarse juntos en óxidos hidratados de hierro de fracciones detríticas. Sin embargo, en ambientes reductores estos elementos se separan ya que el Fe se concentra en pirita o siderita y el V en minerales arcillosos (Tardy, 1975; Huang et al., 2015). En PT7 y PT4, la fuerte correlación evidenciada entre los oligoelementos V y Cr (sensibles a las condiciones redox del ambiente) y la ausencia de correlación de estos elementos con el Fe, sugieren la ocurrencia de condiciones reductoras en la Laguna de los Patos, como previamente lo determinaron Baisch & Wasserman (1998). Sin embargo, en el testigo G4, V se correlacionó no solo con Cr, sino también con Ti y Fe. Esto indica una fuente de sedimentos detríticos ricos en oxihidróxidos originados en el Río Guaíba y un proceso de dilución de norte a sur. De acuerdo con Baisch & Wassermann (1998), los óxidos de hierro en la región norte de la laguna eran extremadamente elevados y estaban asociados con la meteorización de rocas basálticas y riolíticas de la cuenca del Guaíba.

La fuerte correlación entre Cr, Ni, Pb, V y Zn, con ausencia de correlación con elementos detríticos en un ambiente reductor, sugeriría la presencia de pirita autigénica en los sedimentos de fondo de la laguna. La pirita es uno de los minerales autigénicos más importante en ambientes reductores, la cual a su vez

constituye un sumidero importante de una gran cantidad de metales traza (Algeo & Maynard, 2004). Dada la ausencia de estudios previos en el área, es necesario un estudio mineralógico más detallado para poder respaldar esta hipótesis, como ser la verificación de la presencia de pirita por difracción de rayos X.

En G4, la fuerte correlación observada entre Cr, Cu, Ni, Pb, V y Zn con los elementos de origen detrítico Fe y Ti, corroboran que el Río Guaíba es la principal fuente de metales al sistema, y estos son transportados principalmente en los óxidos de hierro que vienen de la cuenca.

Las condiciones reductoras inferidas también juegan un papel clave en el control del contenido de metales, ya que, bajo condiciones de baja disponibilidad de oxígeno, los oxi-hidróxidos se vuelven metaestables y los metales pueden ser liberados nuevamente a la columna de agua (Tardy, 1975; Baisch & Wasserman, 1998).

### 6.1.3 Relaciones entre elementos detríticos o litogénicos

El Ti y el Fe por lo general están bien correlacionados, y ambos son indicadores confiables de la entrada de detritos (Davies et al., 2015). Sin embargo, dado que el Fe sedimentario puede verse afectado por la disponibilidad de oxígeno del ambiente (condiciones redox) (Tribouillard et al., 2006), en la Laguna de los Patos Ti es un indicador más confiable de los aportes de la cuenca. Por lo tanto, la covarianza entre Ti y otros elementos como Ca o Al proporcionaría información importante sobre la relación y el efecto de las actividades antropogénicas y el régimen hidrológico natural sobre la naturaleza del aporte detrítico (Tabla 2).

Las diferentes correlaciones de los elementos detríticos Al, Fe y Ti muestran como el Río Guaíba es el principal modulador de la granulometría del sistema. En este sentido, en G4 (norte del sistema), se observa una correlación entre Fe y Ti (siendo Ti característico de sedimentos limosos) y hacia el sur aparecen correlaciones con Al, elemento asociado a sedimentos arcillosos. Esto refleja al Río Guaíba como fuente principal de sedimentos limosos al sistema, señal que va disminuyendo a medida que éstos se van depositando hacia el sur.

En PT7 se observa un punto de inflexión en la tendencia de la relación K/Al alrededor de 1970 CE., donde se observa una leve pero constante disminución de esta variable. El aumento en el patrón de precipitaciones propicia una disminución en la relación K/Al (Clift et al., 2014), por lo que esta observación podría relacionarse con el aumento de precipitaciones a escala regional (cambio hidroclimático) a partir de 1970 detectado por Pérez et al., (2021). PT7 se describió como un sitio con condiciones naturales o no contaminadas (Ver 6.1.4). Por tanto, se necesitan más estudios para inferir si la tendencia observada es consecuencia de la variabilidad natural o una débil influencia antropogénica no detectada por las variables medidas en este estudio.

Si bien PT4 está ubicado lejos del delta del Río Camaquã, las corrientes locales persistentes llevan los sedimentos en suspensión principalmente en sentido norte, lejos de PT7 y hacia PT4 (Bortolin et al., 2020). La extracción de minerales metálicos restringida a la cuenca media y alta del Río Camaquã, se inició en el siglo XVII (SEMA, 2015). Sin embargo, la contaminación río arriba evidenciada en el pasado no parece haber llegado a la Laguna de los Patos, ya que tanto los sitios PT7 como PT4, muestran solo cambios geoquímicos recientes. El aumento en la relación K/Al y Ti/Al después del 2009 CE podrían estar reflejando cambios en las fracciones granulométricas presentes en los sedimentos en suspensión. En este sentido, especialmente en las áreas media y baja de la cuenca del Río Camaquã, la extracción de productos no metálicos sufrió un fuerte aumento en las últimas décadas (DNPM, 2016). Además, la normativa aplicada a la extracción de arena en el río Jacuí, que desemboca en el Río Guaíba, incrementó la presión de este producto en la zona, lo que explicaría también el aumento.

En G4, los cambios observados en las tendencias de K/Al y Ti/Al sugieren una alteración antropogénica dentro de la cuenca después de la década de 1970, lo que llevó a un aumento en la contribución terrígena y una composición diferente de los sedimentos. De la misma manera, la tendencia creciente en los valores de Ti/Ca indica un aumento del aporte terrígeno de Ti de origen alóctono. Las playas de Guaíba históricamente tuvieron uso recreativo, especialmente durante

las primeras décadas del siglo XX. Sin embargo, la intensificación del proceso de contaminación generado por las aguas residuales domésticas y los efluentes industriales de las ciudades de la cuenca del Río Guaíba, así como el uso indiscriminado de plaguicidas, impactó negativamente el sistema provocando, por ejemplo, una disminución de la población de peces que llevó a un gradual abandono de las actividades pesquera por parte de los pescadores locales. Para 1973, debido a la severa degradación de la calidad del agua, el gobierno local decidió cerrar las playas (Dias Prestes & Quadros Rückert, 2017). Los resultados del presente estudio muestran cómo la composición histórica de los sedimentos en suspensión en el Río Guaíba fue influenciada por actividades antropogénicas, con consecuencias directas sobre los patrones de meteorización, transporte y depósito.

En el presente estudio, condiciones secas y húmedas pudieron inferirse a partir de la variabilidad en la relación  $Ti/Ca$ . Teniendo en cuenta que el Río Guaíba es la principal fuente de agua dulce y sedimentos detríticos de la Laguna de los Patos, la variabilidad de  $Ti/Ca$  reflejaría principalmente cambios en su nivel del agua. Los registros oficiales de la prefectura de Porto Alegre sobre la cronología de las crecidas del Río Guaíba mostraron que las más intensas ocurrieron en los años 1914, 1928, 1936, 1941, 1967, 1983, 2001 y 2015 (PdPA, 2021). El testigo PT7 resultaría el más indicado para realizar estas inferencias ya que no presenta indicios de contaminación. Por lo tanto, en este testigo las tendencias observadas en las relaciones  $K/Al$ ,  $Ti/Al$  y  $Ti/Ca$  indicarían probablemente cambios en la variabilidad natural del sistema como los patrones de precipitación. Sin embargo, este testigo presentó una tasa de sedimentación relativamente baja, es el más alejado de la desembocadura del Río Guaíba, y está influenciado por la descarga del Río Camaquã, por lo que no reflejaría con precisión la variabilidad en el nivel del agua del Río Guaíba. En el presente estudio, el testigo con mayor tasa de sedimentación, y, por tanto, mejor resolución temporal, fue PT4. En este testigo, la huella antropogénica en el registro sedimentario se observó después del año 2009 CE. aproximadamente. Por lo tanto, los valores más altos de  $Ti/Ca$  observados en los estratos superiores no fueron considerados ya que la composición de los sedimentos también está influenciada por actividades antropogénicas y se perdería la señal de la variabilidad natural.

Desde la base del testigo y hasta aproximadamente 2009 CE, los valores más altos de la relación Ti/Ca se observaron cerca de los años 1936 (0,6), 1940 (0,8) y principios de la década de 1970 (0,7) (Fig. 18), lo que concuerda con los períodos de inundación mencionados (PdPA, 2021). Así, Ti/Ca parece ser un indicador confiable de la intensidad de las lluvias en el sistema, y particularmente del aporte del Río Guaíba.

La relación V/Cr mostró valores superiores a 2 en todos los testigos de sedimentos analizados, lo que implica una baja disponibilidad de oxígeno en los sedimentos del fondo durante su depósito (Jones & Manning, 1994).

Las variables estudiadas permitieron caracterizar el ambiente geoquímico de la Laguna de los Patos e inferir la variabilidad natural de la misma. Considerando un análisis espacial de los testigos estudiados, de norte a sur los cambios antropogénicos significativos en el testigo G4, (ubicado cerca de la conexión entre el Río Guaíba y la Laguna de los Patos y recibiendo todos los aportes de la ciudad de Porto Alegre) son evidentes a partir de la década de 1970, y solo en los estratos superiores de PT4, el cual se ubica aproximadamente 80 km al sur de G4. Finalmente, en PT7, ubicado en la región centro sur, y a casi 60 km de PT4, las variables analizadas no permitieron evidenciar modificaciones antropogénicas. A pesar de las influencias antropogénicas bien documentadas, con dos grandes ciudades ubicadas en ambos extremos de la laguna, esto se debe a que el gran tamaño de este sistema diluye los aportes del Río Guaíba.

#### 6.1.4 Elementos potencialmente derivados de actividades antrópicas

De acuerdo con la clasificación propuesta por Sutherland (2000), PT7 ubicado cerca de la desembocadura del Río Camaquã, presenta valores naturales o sin contaminación. Además, la falta de correlación entre elementos traza (especialmente Ni y Cu) y COT, sugiere no solo condiciones de baja disponibilidad de oxígeno, sino también que estos oligoelementos tienen un origen detrítico (Algeo & Maynard, 2004; Tribovillard et al., 2006). Esta zona no parece verse afectada por las actividades mineras aguas arriba del Río Camaquã. En la Laguna de los Patos, la circulación forzada por los vientos

predominantes se caracteriza por la presencia de varias celdas con velocidad a favor del viento cerca de los márgenes y un flujo de retorno en dirección contraria en las áreas centrales (Moller et al., 1996; Fernandes et al., 2002). De esta forma, la circulación a favor del viento cerca de los márgenes contribuiría a transportar los elementos provenientes de la cuenca hacia el norte, donde se depositarían en los depocentros centrales.

En el testigo PT4, ubicado entre la desembocadura del Río Camaquã y el Río Guaíba, según los valores de FE, se evidenció un enriquecimiento de la mayoría de los elementos a partir del año 2009 CE aproximadamente. Especialmente As, Ba y Pb mostraron niveles moderados de contaminación. Dichos elementos no mostraron correlación entre sí, lo que indicaría diferentes fuentes de estos elementos al sistema. La barita ( $BaSO_4$ ) es un sulfato-mineral insoluble en agua explotado aguas arriba del Río Camaquã, por lo que su ingreso al sistema influiría directamente en la composición sedimentaria de la laguna. Otro aporte de Ba podría ser la minería del carbón, ya que también es una actividad importante en la región que contribuye significativamente a la contaminación de la laguna (Baisch & Wasserman, 1998) y este elemento se encuentra en el carbón en altas concentraciones (Choudhury & Cary, 2001; Nalbandian, 2012). En cuanto a las altas concentraciones de As, la fuente de este elemento en el sitio PT7 probablemente sea el Río Camaquã. Si bien este testigo se colectó en una región influenciada tanto por el Río Camaquã como por el Guaíba, el testigo G4 ubicado en la desembocadura del Río Guaíba no mostró enriquecimiento de As. Mirlean et al. (2003), quienes estudiaron la concentración de As en sedimentos superficiales de la Laguna de los Patos, encontraron concentraciones máximas de este elemento aguas abajo del Río Camaquã, las cuales aumentaron aproximadamente cinco veces más que la línea base después de la descarga del río en la laguna, y sugiere un origen asociado con la redepositación de minerales de arsenato, producto de los desechos de procesos mineros asociados a la minería de minerales sulfurados ubicados en la cuenca de drenaje del Río Camaquã. En el caso de Pb, Baisch & Wasserman, (1998) sugirieron que el enriquecimiento antropogénico de este elemento podría ser el resultado de una combinación de los ríos Camaquã y Guaíba. La correlación



positiva entre Cr, Ni, Cu y Zn, así como su bajo FE sugiere la ausencia de contaminación por estos elementos en esta región.

Como era de esperar, los niveles de enriquecimiento más elevados se detectaron en la parte norte del sistema, en el testigo G4. Dicho testigo presentó signos de contaminación, con un deterioro progresivo del sistema a partir de finales de la década del 80 aproximadamente, llegando a condiciones ambientales más pobres alrededor del año 2000, donde los valores de FE permiten inferir condiciones moderadas de contaminación para todos los elementos analizados. A pesar de la distancia de la ciudad de Porto Alegre, la región donde se recolectó el núcleo G4 está dominada por procesos de depósito (Nicolodi et al., 2010), y de acuerdo con el modelo hidrodinámico de Paz et al. (2005), las aguas no tratadas que transportan contaminantes de la ciudad de Porto Alegre y lugares adyacentes (Dias Prestes & Quadros Rückert, 2017) pueden llegar a la región donde se colectó el testigo G4.

La degradación de las condiciones ambientales del Río Guaíba producto de la descarga de efluentes domésticos e industriales sin tratamiento de la ciudad de Porto Alegre se encuentra bien documentada (Dias Prestes & Quadros Rückert, 2017). Sin embargo, los valores de FE solo mostraron niveles de contaminación moderados, lo que sugiere un proceso de dilución importante en el sistema. Esto también fue observado por Baisch & Wasserman, (1998) quienes atribuyeron bajos niveles de enriquecimiento de metales a la mezcla con los sedimentos de la laguna los cuales se encuentran empobrecidos en metales, y a la disolución de los compuestos asociados con los oxi-hidróxidos y materia orgánica bajo condiciones reductoras. Esto último es respaldado por los hallazgos del presente estudio, ya que una alta correlación entre COT y los oligoelementos indicaría condiciones reductoras en los sedimentos (Algeo & Maynard, 2004; Tribovillard et al., 2006).

#### 6.1.5 Composición de la materia orgánica

En PT7, todas las variables indicadoras de la composición de materia orgánica (Fig. 20) indican una fuente constante hasta c. 1940 CE. Posteriormente, se

observó solo una pequeña variación en la composición, pero siempre dentro de los mismos rangos de valores, indicando ingresos diluidos de actividades domésticas e industriales de la región de Río Grande o Camaquã. Las floraciones de cianobacterias también podrían haber contribuido al cambio observado en la señal isotópica, ya que cuando los valores de  $\delta^{13}\text{C}$  se reducen significativamente, son evidencia de que el carbono asimilado por bacterias contribuyó a la biomasa de carbono sedimentario, ya sea acoplado o desacoplado a la producción de fitoplancton de aguas superficiales (Teranes & Bernasconi, 2005). Las floraciones de *Microcystis aeruginosa* se registraron en la Laguna de los Patos desde la década de 1980, pero las observaciones de la población local se remontan a principios del siglo XX (Yunes et al., 1998; de Souza et al., 2018). De todos modos, el sistema muestra condiciones todavía bastante inalteradas, destacando así el potencial de dilución de la laguna.

En PT4, COT,  $\delta^{13}\text{C}$  y N presentaron valores prácticamente constantes desde la base hasta aproximadamente la última década, indicando un mismo origen de la materia orgánica. Sin embargo, los valores de  $\delta^{15}\text{N}$  mostraron una gradual tendencia decreciente hasta finales de la década de 1980. Esta tendencia decreciente podría indicar un incremento de la contribución de cianobacterias fijadoras de N al sedimento ya que este proceso implica poca discriminación en contra del isótopo pesado ( $^{15}\text{N}$ ). Como se produce un fraccionamiento mínimo durante la disolución de los gases, el material producido por los diazótrofos tiene valores cercanos a  $0 \pm 2 \text{‰}$ , aunque también podría deberse a que el fitoplancton creció en un ambiente con abundante suministro de nitrógeno inorgánico disuelto (Talbot, 2001). Si bien son varias las causas que afectan la señal de  $\delta^{15}\text{N}$  (Brenner et al., 1999), es indiscutible que el cambio drástico en la tendencia de esta variable, implica un cambio en composición de la materia orgánica sedimentaria, indicando un cambio en el origen del material orgánico. La ausencia de una concomitancia en la variación de  $\delta^{13}\text{C}$  podría indicar que no hubo cambios significativos ni en la disponibilidad de carbono inorgánico disuelto, ni en la relación C3/C4 de la vegetación de la cuenca (Talbot, 2001), lo que a su vez explicaría los valores constantes de COT y N. Por otro lado, la tendencia decreciente observada en el carbono orgánico total y el  $\delta^{13}\text{C}$  durante la última década podría estar relacionada con la deforestación ya observada en

el área (Toldo Jr et al., 2000; Niencheski et al., 2004b). En este sentido, Pérez et al. (2017) asociaron una reducción en el secuestro de COT con la remoción de vegetación producto de la deforestación.

G4 mostró una tendencia diferente, ya que está claramente influenciado por la ciudad de Porto Alegre, por lo que la composición de la materia orgánica combina variabilidad natural e impacto antropogénico. En esta región, el impacto orgánico ya se observaba a principios del siglo XIX, con el uso de calles y terrenos baldíos para el vertido de basura (Dias Prestes & Quadros Rückert, 2017). Como los estratos analizados del testigo representan aproximadamente los últimos 110 años de historia, mientras que el impacto orgánico comenzó hace unos 200 años, es posible que se necesite una evaluación más profunda para determinar los niveles basales en cuanto a la composición original de la materia orgánica para esta zona. Igualmente, el TOC y el N observado en los estratos superiores es dos veces mayor que en la base, y la materia orgánica reciente presenta una disminución en  $\delta^{13}\text{C}$ , lo que indica un cambio en la fuente y composición de la materia orgánica (Meyers, 2003; Lamb et al., 2006).

La señal isotópica en la base de los tres testigos analizados es similar, indicando la existencia una fuente principal de materia orgánica al sistema. En el caso de la Laguna de los Patos, el principal aporte de materia orgánica es el Río Guaíba (Baisch & Wasserman, 1998). Las actividades antropogénicas provocaron el ingreso de nuevas fuentes de materia orgánica al sistema, y un consecuente cambio en la señal isotópica de la misma. En este sentido, los sedimentos recientes de PT4 evidenciaron un cambio en la cobertura vegetal, mientras que G4 refleja los cambios producto de las actividades urbanas e industriales de la ciudad de Porto Alegre.

Este es el primer análisis isotópico de sedimentos históricos para la zona de agua dulce de la Laguna de los Patos. El estudio similar más cercano fue realizado por Patterson (2016), quien estudió las reservas y fuentes de carbono en los humedales de la región estuarina de esta laguna. Sin embargo, a pesar de la proximidad de las áreas de estudio, la firma isotópica no es comparable a los resultados obtenidos por Patterson (2016). Esta autora observó que el carbono

sedimentario en los humedales está relacionado con la vegetación estuarina local, sugiriendo que la fuente más importante de carbono en el estuario proviene de su propia productividad natural.

## 6.2 Laguna Merín

### 6.2.1 Geocronología y litología

La tasa de sedimentación calculada para los testigos MIR2 y MIR4 es significativamente más altas que la reportada por Bueno et al. (2021) para zonas marginales y más someras de la Laguna Merín (que oscilaron entre  $0,04 \text{ cm año}^{-1}$  y  $0,15 \text{ cm año}^{-1}$ ). Esto podría deberse a que los testigos MIR2 y MIR4 se colectaron en uno de los tres depocentros ubicados en las áreas más profundas de la laguna (Bortolin et al., 2020). Así, las tasas de sedimentación registradas en el presente estudio podrían considerarse como valores máximos para este sistema. En ambos testigos, el primer aumento evidente en la tasa de sedimentación se detectó justo por encima de los 40 a 50 cm de profundidad, lo que corresponde a fines de la década de 1970. Esto podría estar relacionado con un cambio hidroclimático ya registrado entre 1970 y 2000 CE, asociado con más precipitaciones a escala regional (Pérez et al., 2021). Sin embargo, en 1977 también hubo importantes modificaciones hidrológicas artificiales asociadas con la construcción de una represa/esclusa en el Canal San Gonzalo (Fig. 8) con el fin de evitar la entrada de agua salobre proveniente del estuario de la Laguna de los Patos, y que ésta dañara los cultivos de arroz (Hirata et al., 2010). El primer efecto importante de este impacto fue un aumento en el tiempo de retención de agua en la Laguna Merín (Oliveira et al., 2015; 2019), junto con una fuerte disminución de la salinidad (Burns et al., 2006; Hirata et al., 2010). De hecho, después de que la represa/esclusa entró en funcionamiento, la Laguna Merín se transformó en un cuerpo de agua dulce. Esta transición de un ambiente estuarino a uno de agua dulce, junto con un incremento en el patrón de precipitaciones condujo a un aumento constante en la tasa de sedimentación hasta aproximadamente 2004 CE. Después de 2004, se observó una fuerte disminución de la sedimentación en ambos testigos de sedimento. La explicación más plausible de esta disminución son los cambios en los usos del suelo, donde

la soja juega un rol muy importante. En MIR2, los valores máximos de sedimentación se detectaron cerca del año 2004 CE, los cuales se interpretan como un evento de erosión bastante localizado, ya que no se observaron valores tan altos en MIR4. Este evento erosivo se atribuye a las actividades agrícolas, el cual a su vez coincide con un fuerte aumento en el contenido de MP (Fig. 23). Con respecto a los MP, la primera aparición se detectó a la profundidad de 26 cm correspondiente al año 1991 CE aproximadamente, período asociado con incremento en las áreas plantadas de arroz y un fuerte cambio tecnológico en su producción que involucra el uso masivo de agroquímicos, una rotación más rápida entre pastos y arroz, aumento en el uso de agua (Alegre et al., 2014). La industria agrícola ha sido descrita como un importante productor de plástico, contribuyendo al 3,4 % de la producción de plástico a nivel mundial (Lechthaler et al., 2020), siendo una potencial fuente de contaminación por microplásticos en el área de estudio. Sin embargo, estos deberían ser caracterizados para atribuirlo únicamente a la industria agrícola. Independientemente de su origen, los MP pueden utilizarse como marcador estratigráfico para indicar el establecimiento del Antropoceno como un nuevo intervalo de tiempo geológico caracterizado por el predominio de la huella antropogénica en el registro sedimentario (Crutzen & Stoermer, 2000; Waters et al., 2016).

Los rangos de valores de actividad de  $^{137}\text{Cs}$  medidos en los testigos MIR2 y MIR4 fueron más bajos que los medidos en la Laguna de los Patos (i.e. el máximo en MIR4:  $2,92 \pm 0,19$ , es menor al mínimo registrado en G4:  $3,99 \pm 0,09$ ) (Figs. 17 y 23). Estos valores bajos de actividad, sumado a la migración pos depósito de este radionucleido (Foster et al., 2006) podría no dar máximos confiables por lo que en la Laguna Merín, no sería esperable la validación de los modelos CRS a través de la actividad de  $^{137}\text{Cs}$ , como se explicó anteriormente para el caso de la Laguna de los Patos. Igualmente, los años obtenidos a partir del modelo CRS correlacionaron favorablemente con actividades antrópicas bien definidas como ser la evolución de los cultivos de arroz y soja en la cuenca.

Los sedimentos de la Laguna Merín son principalmente clásticos, con poca prevalencia de fracciones biogénicas (Santos et al., 2004; Bortolin et al., 2020). La distribución granulométrica observada en los testigos colectados, donde hay

una dominancia de sedimentos finos, en particular de limos, ya fue descrita previamente por Bortolin et al., (2020) y Vieira et al., (2020). Estos estudios mostraron que los depocentros de la Laguna Merín (donde se colectaron los testigos MIR2 y MIR4), tienen una composición arcillosa-limosa. Sin embargo, estos trabajos solo analizaron sedimentos superficiales. El presente estudio reveló un cambio en la composición de los sedimentos modernos durante las décadas de 1980 y 1990, que se corresponde con la intensificación de la producción de arroz (Figs. 3 y 10). La erosión provocada por el aumento de las actividades agrícolas ya se había observado en la zona y se atribuyó a la preparación del suelo para los cultivos, que se intensificó por la deforestación de la vegetación ribereña (Cruz da Rosa & Bolivar Pinto, 2010). A su vez, Bueno et al., (2021), quienes estudiaron la composición granulométrica en un testigo de sedimento colectado en la Laguna Mangueira (laguna de menor tamaño ubicada al sudeste de la Laguna Merín, cuyo margen oeste está cubierto por plantaciones de arroz) (Fig. 9B), encontraron una disminución de los sedimentos más finos, a partir de 1950. Esto fue asociado a las alteraciones hidrológicas provocadas por el uso del agua para la irrigación de arroz las cuales utilizan esta laguna como fuente de agua. Adicionalmente, durante las últimas décadas, especialmente en el lado brasileño de la cuenca, las plantaciones de soja se intensificaron drásticamente (Figs. 3 y 10), lo que coincide con el fuerte aumento de limos y MP (Fig. 23). Así, aunque las plantaciones de arroz en la cuenca provocaron una erosión detectable del suelo, el inicio de las plantaciones de soja probablemente ejerció un efecto acumulativo sobre el proceso de erosión.

### 6.2.2 Caracterización geoquímica del registro paleolimnológico

La falta de correlación entre Sr y Ca (Tabla 7) indicó que su concentración no está controlada por la presencia de carbonatos. Sin embargo, se observa una fuerte correlación positiva entre Sr y Ba (Tabla 7) que indica una fuente común de estos elementos. En los márgenes del arroyo Candiota, afluente del río Yaguarón, se ubican el complejo termoeléctrico Candiota y la mina de carbón del mismo nombre. Este complejo termoeléctrico utiliza carbón mineral para generar electricidad desde 1961 (CMEB, 2001). Dado que Ba y Sr se encuentran en el carbón en altas concentraciones (Nalbandian, 2012), una posible fuente

antropogénica de estos elementos puede atribuirse a las actividades de la central termoeléctrica.

Los elementos de origen detrítico Al y Fe mostraron una alta correlación con los oligoelementos Cr, Cu, Ni, V y Zn (Tabla 7), indicando una fuente natural y terrestre de estos elementos.

Pb y As presentaron una alta correlación en MIR4 (y en menor medida en MIR2). Sin embargo, no se correlacionaron con los elementos detríticos indicando una fuente diferente, probablemente antropogénica como podrían ser los pesticidas ricos en As y Pb que se usaron antes de 1940 (Colosio et al., 2017). As presentó correlaciones superiores a 0,5 con los elementos detríticos Al y Ti en ambos testigos (Tabla 7), lo que indica un posible origen natural de este elemento, contenido en los sedimentos erosionados. Sin embargo, no se observó el mismo nivel de correlación con otros elementos como Cr, Cu, Fe o K (Tabla 7), lo que sugiere, además, otra fuente de As en la cuenca. En este sentido, Mirlean et al. (2003) determinó que la principal fuente de As en el sistema Patos-Merín proviene de la industria del fertilizante. Este estudio determinó que los fertilizantes fosfatados (cuya materia prima es la roca fosfatada o fosforita), como los producidos en la ciudad de Río Grande, tienen altas concentraciones de arsénico. Si bien anteriormente no se utilizaban fertilizantes fosfatados en las plantaciones de arroz, ya que las condiciones reductoras producidas por la anegación del sistema provocaban su liberación al ambiente (Panario et al., 1995), estudios actuales muestran que fertilizantes como la fosforita, el NP, y el NPK son utilizados regularmente para la fertilización basal de este cultivo en la cuenca (Pérez de Vida et al., 2017; INIA, 2019). Adicionalmente, se han encontrado valores altos de As en aguas subterráneas de la cuenca, cuyo origen se asocia a la presencia natural de este elemento en los suelos de la zona (Falchi et al., 2018). Actualmente la utilización de agua subterránea en el cultivo de arroz es baja (MA, 2021), pero podría considerarse una potencial fuente de este elemento si se incrementa su uso.

### 6.2.3 Relaciones entre elementos detríticos o litogénicos

La tendencia observada en las diferentes relaciones analizadas, con un cambio en la tendencia de los elementos de origen detrítico después de la década de 1990 concuerda con las inferencias realizadas a partir de las variables sedimentológicas donde a partir de fines de los 80 se observa una disminución en las arcillas (fracción más fina) y un aumento en los limos (fracción más gruesa). En suma, las prácticas agrícolas produjeron un aumento de la erosión, con un incremento de sedimentos más gruesos aportados al sistema proveniente de la cuenca.

Los valores de V/Cr registrados indicaron condiciones subóxicas, y los valores decrecientes en los intervalos de sedimentos superiores indicaron cambios en el ambiente geoquímico y posiblemente más disponibilidad de oxígeno al momento del entierro (Jones & Manning, 1994). Aunque el *proxy* V/Cr, es recomendable utilizarlo en conjunto con otras variables, el color de la columna sedimentaria también indicó condiciones reductoras en los estratos inferiores y condiciones oxidantes en las capas superiores. El color de los sedimentos está estrechamente asociado con las condiciones redox en el ambiente de depósito y durante la diagénesis. En condiciones reductoras y de baja dinámica, la conservación del carbono orgánico se ve favorecida y, por lo tanto, prevalecen los sedimentos de colores más oscuros (gris-negro). En los sistemas más dinámicos, puede observarse condiciones oxidantes que conducen a la oxidación de  $Fe^{2+}$  a  $Fe^{3+}$  y, por lo tanto, a sedimentos de color más rojizo (Stow, 2005) (Fig. 22). Este cambio en los estratos superiores tendría asociado un cambio en las condiciones redox, el cual también coincide con el cambio en la distribución del tamaño de grano, con presencia de sedimentos más gruesos en los estratos superiores. Santos et al., (2003) midieron in situ el potencial redox de los sedimentos del fondo de Merín y determinaron que, en áreas con sedimentos más gruesos, la mayor permeabilidad permitió la oxigenación de la columna sedimentaria y en zonas más profundas asociadas con la presencia de materia orgánica y/o sedimentos finos las condiciones eran reductoras.



#### 6.2.4 Elementos potencialmente derivados de actividades antrópicas

El factor de enriquecimiento calculado para Cr, Cu, Ni, Pb y Zn no mostró un enriquecimiento evidente de esos elementos, con valores cercanos a 1 (Fig. 25), sugiriendo condiciones naturales o no contaminadas (Sutherland, 2000). Se han encontrado ensayos sobre fertilización con Zn en la cuenca (INIA, 2019) debido a que su concentración generalmente disminuye (influida por el pH y asociado a la formación de complejos insolubles y precipitación) tras la inundación en los suelos destinados al cultivo de arroz (Fageria et al., 2011), pero esta práctica no parece estar extendida y la fertilización con micronutrientes ocurre en casos puntuales en ambientes con características específicas. De hecho, hubo una ligera disminución en los FE, lo que podría estar relacionado con la disminución de arcillas observada.

Aunque los valores de FE de As no indicaron contaminación, se observó un aumento leve pero evidente después de la década de 1990. Este elemento se encuentra naturalmente en la corteza terrestre a concentraciones relativamente bajas (entre 1,5 - 2 ppm). Sin embargo, podría encontrarse en altas concentraciones tanto en rocas ígneas como sedimentarias (NRC, 1977). En este sentido, se encontraron niveles altos de arsénico proveniente de fuentes naturales en el agua subterránea de la cuenca (Falchi et al., 2018). Otra posible fuente de As es el uso de fertilizantes inorgánicos que podrían influir en el contenido de este elemento en suelos y plantas (NRC, 1977; Mirlean et al., 2003). Los resultados del presente estudio indican valores naturalmente altos de As en el sistema (aproximadamente  $17 \text{ mg kg}^{-1}$  en la base de ambos testigos). Persaud et al. (1993), quienes estudiaron el efecto de las concentraciones de los diferentes elementos sobre las comunidades bentónicas, determinaron que concentraciones de As entre 6 y  $33 \text{ mg kg}^{-1}$  podrían provocar efectos adversos sobre la biota. Teniendo en cuenta los valores naturales de As del sistema, el ingreso alóctono de este elemento podría traer consecuencias graves sobre el ecosistema.

### 6.2.5 Composición de la materia orgánica

El incremento en las tasas de sedimentación descrito anteriormente es concomitante con un proceso de enriquecimiento de nutrientes que es más evidente en el testigo MIR2 que en el MIR4 (Fig. 26). Dicho proceso también se atribuye a las actividades agrícolas cuyo incremento se aceleró después de la década de 1990. Este proceso de desarrollo agrícola (Fig. 3, Fig. 10) condujo a un cambio importante en la composición isotópica  $\delta^{13}\text{C}$  y  $\delta^{15}\text{N}$  de la materia orgánica de ambos testigos de sedimentos, particularmente después de 1998 CE (Fig. 26). Los bajos valores de carbono orgánico detectados ya habían sido observados en esta zona de la laguna por Santos et al. (2004), quienes atribuyeron esta tendencia a la falta de afluentes que aportan materia orgánica en la región norte de la laguna y a la oxidación en la columna de agua. En este estudio, los valores de  $\delta^{13}\text{C}$  parecen reflejar las variaciones en la vegetación de la cuenca. Torres et al. (2012) relacionaron el decrecimiento progresivo de  $\delta^{13}\text{C}$  en los sedimentos de los lagos con un cambio en la contribución relativa de materia orgánica autóctona/alóctona como consecuencia de un mayor aporte de la vegetación circundante. Así, el cambio en la composición de la materia orgánica después de 1999 CE refleja la modificación de las prácticas agrícolas, con la incorporación de plantaciones de soja a los arrozales ya establecidos.

Los MP son materiales sintéticos que pueden llegar a los sistemas acuáticos contenidos en los productos agroquímicos (Lv et al., 2019; Katsumi et al., 2021), o como consecuencia de un sistema de gestión de residuos ineficiente (Panda et al., 2010). Por lo tanto, su presencia en el registro sedimentario de la Laguna Merín después de la década de 1980 es una huella sólida atribuible a las actividades antropogénicas.

## 7 Consideraciones finales

Los archivos paleolimnológicos de la Laguna de los Patos y la Laguna Merín dieron como resultado registros inalterados y de alta resolución de tasa de sedimentación, que permitieron inferir la variabilidad geoquímica del ambiente sedimentario y asociarlo a diferentes procesos naturales y antrópicos.

En la Laguna de los Patos, el registro paleolimnológico evidenció que los cambios observados durante el siglo pasado estaban principalmente vinculados a un aumento de la entrada de sedimentos terrígenos desde la cuenca. Las variables analizadas permitieron caracterizar el entorno geoquímico del sistema y su variabilidad intrínseca. Los cambios observados en las tendencias se asociaron a modificaciones de los patrones en el régimen hidrológico y a la influencia de las actividades antropogénicas. En este sentido, la variabilidad en el régimen hidrológico se evidenció a través de la variable K/Al, cuya disminución podría estar asociada al aumento de precipitaciones observado a escala regional a partir de 1970 (Pérez et al., 2021). Si bien los resultados del presente estudio no muestran una variabilidad estacional, máximos en la relación Ti/Ca asociaron a eventos extremos de lluvias e inundaciones provocados por un aumento del caudal del Río Guaíba. En los sedimentos superficiales, se observa claramente como el Río Guaíba, el cual históricamente ha sido receptor de los desechos de la ciudad de Porto Alegre, es el principal suministro de metales y sedimentos limosos a la Laguna de los Patos. Las tendencias observadas muestran la influencia del Río Guaíba en la zona norte del sistema, señal que se va diluyendo hacia el sur a medida que la influencia del Río Guaíba disminuye.

La concentración de elementos traza en el sedimento, así como su factor de enriquecimiento también permitió reconstruir la historia ambiental de la Laguna de los Patos. Y si bien, es notoria la dilución de los aportes debido a su gran tamaño, se evidenció la influencia de las actividades en las cuencas de los ríos Camaquã y Guaíba, principalmente en la zona centro-norte de la laguna.

Con respecto a la Laguna Merín, antes del siglo XXI, era un sistema de características oligotróficas que mostraba cierta resiliencia al aporte externo de nutrientes. Si bien para fines de la década de los 90, ya las plantaciones de arroz estaban ampliamente extendidas en la cuenca, el estudio de las comunidades fitoplanctónicas realizado por Pérez & Odebrecht (2005) indicó que, aunque no se habían registrado floraciones de cianobacterias hasta el momento, la Laguna Merín tenía un rico ensamble de comunidades que conduciría a floraciones de fitoplancton bajo condiciones de un enriquecimiento continuo de nutrientes. En

la actualidad, si bien no existen nuevos estudios sobre floraciones de cianobacterias, el primer registro en los periódicos que abordan este tema es de 2012 (Portal del Lago Merín, 2012) lo que evidencia una degradación del sistema a lo largo del tiempo. Estas observaciones, en conjunto con los hallazgos aquí presentados, sugieren que la Laguna Merín está perdiendo su capacidad de resiliencia y el uso masivo de agroquímicos puede haber desencadenado este cambio.

Aunque los datos paleolimnológicos presentados en este documento no pueden identificar todas las posibles causas que contribuyeron a la variabilidad observada, se detectaron cambios en las variables sedimentológicas y químicas que corresponden a modificaciones importantes tanto en el uso del agua como de la tierra dentro de la cuenca. Antes de 1977 CE, la Laguna Merín exhibía condiciones salobres porque el estuario de la laguna Patos desembocaba en la Laguna Merín. El primer cambio importante se documentó después de esta fecha, cuando la represa/esclusa del Canal San Gonzalo entró en funcionamiento y la Laguna Merín se transformó en un reservorio de agua dulce. Se documentaron aumentos inmediatos posteriores como un aumento en la tasa de sedimentación, probablemente debido al aumento concomitante del tiempo de retención de agua, como se observa comúnmente en los reservorios artificiales. Este período también se distingue en el registro sedimentario con el primer registro de microplásticos, que representa el efecto acumulativo de las diferentes actividades antrópicas.

El segundo gran cambio consistió en una intensificación del proceso de eutrofización durante la década de 1990 cuando la producción de arroz incorporó nuevas tecnologías para la producción agrícola como variedades de arroz de alto rendimiento (resistente a la variabilidad climática y plagas), así como el uso de fertilizantes, pesticidas y suministro de agua controlado por riego. Este período también se caracterizó por un marcado aumento de los microplásticos.

El tercer cambio importante se infirió después de 1999 CE, donde se registraron cambios drásticos en la composición de la materia orgánica. Este cambio es

sincrónico con el aumento en las plantaciones de soja, especialmente después de 2011 CE.

Waters et al., (2016) sugieren que el Antropoceno es funcional y estratigráficamente distinto del Holoceno, y proponen el comienzo de esta nueva época a mediados del siglo XX. Sin embargo, en nuestro estudio, las variables analizadas indicaron que el Antropoceno es de hecho una característica sedimentaria distintiva, pero para el área de estudio, comenzó a fines de los años 80, 20 años después de la Revolución Verde y 30 años después de la Gran Aceleración. En este sentido, los microplásticos comenzaron a aparecer en la columna sedimentaria, los cambios en la distribución del tamaño de grano son evidentes y la relación entre los diferentes elementos reflejan signos de erosión de la cuenca. Igualmente, el cambio más marcado para todas las variables analizadas ocurrió durante el siglo XXI, donde todos los *proxies* estudiados difieren de sus valores basales, particularmente la composición de la materia orgánica.

El concepto de Gran Aceleración (Steffen et al., 2004) considerado como el inicio del Antropoceno, ha sido hasta hace muy poco impulsado casi en su totalidad por los países desarrollados (Steffen et al., 2015). Sin embargo, aunque relacionados, los procesos políticos, económicos y sociales en América Latina no ocurrieron de la misma manera. Para el área de estudio, una región principalmente agrícola, donde el cultivo por excelencia hasta el año 2010 fue el arroz, su cultivo tuvo un primer incremento recién a partir de la década del 70 y una posterior aceleración en los 90 (Figura 3A), etapas que se reflejaron e identificaron en el registro sedimentario. Incluso para ciudades desarrolladas y pobladas como Porto Alegre, la capital del estado, aunque los impactos antropogénicos ya eran evidentes a principios del siglo XX, los cambios significativos en la composición de la materia orgánica se infirieron para después de 1970 CE y el enriquecimiento de metales después de la década de 1980.

Los cambios en las tendencias de las variables analizadas, reflejan modificaciones de origen antrópico durante más de 100 años en el área de estudio. Ambas lagunas presentaron valores actuales que difieren de las

condiciones de base, mostrando una degradación del ambiente y una pérdida gradual de su capacidad de resiliencia. Para detener esta situación y evitar su perpetuación, es imprescindible la recuperación del monte ribereño, y mantener la dinámica natural de los humedales naturales, los cuales tienen una gran capacidad de retención de nutrientes y otros contaminantes. Adicionalmente, debido a los niveles naturalmente altos de As en la cuenca de la Laguna Merín, es necesario monitorear la erosión de las zonas adyacentes, para evitar consecuencias adversas sobre la biota y los cultivos. Los resultados proporcionados por el presente estudio podrán servir de guía y referencia para futuros análisis y diagnósticos ambientales a realizarse en este sistema lagunar. Por último, en las centrales termoeléctricas que utilizan carbón mineral, las aguas residuales pueden contener niveles altos de bromuro (Br<sup>-</sup>). Si bien el bromuro por sí solo es inofensivo para la salud humana, si se somete a procesos de potabilización como ser tratamiento con ozono o cloro, puede formar el anión bromato (BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>) el cual es cancerígeno (Good & VanBriesen, 2016).

Teniendo en cuenta que se evidenció el impacto de la central termoeléctrica Candiota en los sedimentos de la Laguna Merín, se considera pertinente la medición de bromuro en futuros estudios sobre la calidad de agua de la laguna, así como agregar el bromato como una variable más en los análisis de calidad del agua ya potabilizada. La Laguna Merín es fuente de agua potable, sin embargo, estas variables no figuran en listado de variables estudiadas por DINAMA u OSE (Fig. A1).

## **8 Limitaciones del estudio**

La Laguna Merín está conectada a la laguna Patos conformando el sistema de lagunas costeras más grande del mundo. Bortolin et al., (2020) infirieron la posición geográfica de seis depocentros de lodo permanentes, los cuales están asociados a las condiciones hidrodinámicas evolucionadas a partir de los vientos predominantes y la morfometría. Dichos depocentros fueron identificados como puntos clave para el monitoreo ambiental, de los cuales estudiamos solo uno de ellos (MM IV *sensu* Bortolin et al. (2020)). Es necesario realizar estudios paleolimnológicos adicionales en los restantes depocentros para adquirir datos históricos para todo el sistema. Idealmente, recomendamos realizar escaneos

con fluorescencia de rayos X (XRF) de alta resolución (i.e. cada 2 mm), que permitirían relacionar con más detalle la distribución de los elementos y su asociación con la variabilidad climática y el impacto antropogénico (Davies et al., 2015). A su vez, esto podría complementarse con un análisis textural y mineralógico.

Una limitación adicional se refiere a la caracterización química de microplásticos, que no se realizó en este momento. La identificación visual de partículas similares al plástico es un paso importante para caracterizar este tipo de contaminación ambiental, pero es necesario un análisis adicional (como podría ser espectroscopía infrarroja transformada de Fourier o Raman) para confirmar la naturaleza sintética de las partículas, especialmente para piezas pequeñas, para reforzar los MP como *proxy* del Antropoceno en estudios futuros en la región.

Por último, para poder responder algunas de las preguntas que quedan planteadas, sería necesario un estudio más profundo de los sedimentos de fondo de ambas lagunas para poder identificar su naturaleza mineralógica. Este análisis brindaría información sobre otras posibles fuentes de sedimento no consideradas en el presente estudio, y caracterizar los procesos de transformación mineral que podrían estar ocurriendo debido a cambios en el pH, disponibilidad de oxígeno etc.

## 9 Bibliografía

- Abraham, G.M., Parker, R.J. (2008). Assessment of heavy metal enrichment factors and the degree of contamination in marine sediments from Tamaki Estuary, Auckland, New Zealand. *Environmental Monitoring and Assessment*, 136: 227-38. DOI: 10.1007/s10661-007-9678-2.
- ACA, Asociación de Cultivadores de Arroz. (2012). Hidrovía Laguna Merín. *Arroz*, 72: 24-29.
- ACA, Asociación Cultivadores de Arroz. (2017). Hitos del Cultivo de arroz. *Arroz*, 89: 30-31.
- ACA, Asociación Cultivadores de Arroz. (2020). Datos Estadísticos. Evolución del Cultivo de arroz. [http://www.aca.com.uy/wp-content/uploads/2018/04/Copia-de-cuadro-9\\_-evolucion-del-cultivo-feb-2018.xlsx](http://www.aca.com.uy/wp-content/uploads/2018/04/Copia-de-cuadro-9_-evolucion-del-cultivo-feb-2018.xlsx). Acceso: agosto 2020.
- ACA, Asociación Cultivadores de Arroz. (2021). Datos Estadísticos. Evolución del área por departamento. <http://www.aca.com.uy/wp-content/uploads/2014/08/evolucion-de-area-por-departamento-feb-15.pdf>. Acceso: julio 2021.

- Achkar, M., Dominguez, A., Pesce, F. (2012) Cuenca de la Laguna Merín – Uruguay, Aportes para la discusión ciudadana. IECA - Facultad de Ciencias/ Programa Uruguay Sustentable/ REDES-AT. Montevideo. 33 pp.
- Adriano, D.C. (2001). Trace Elements in Terrestrial Environments. Biogeochemistry, Bioavailability, and Risks of Metals. Springer, New York, NY. 867 pp. DOI: 10.1007/978-0-387-21510-5
- Affouri, A., Dezileau, L., Kallel, N. (2017). Extreme flood event reconstruction spanning the last century in the El Bibane Lagoon (southeastern Tunisia): a multi-proxy approach. *Climate of the Past*, 13: 711-727. DOI: 10.5194/cp-13-711-2017.
- Alegre, M., Guigou, B., Fonsalía, A., Frank, N., Hahn, M., Heinzen, J., Mendy, M., Quintero, J., Rodríguez, N., Russi, R., Vadell, M. (2014). Los trabajadores arroceros de la cuenca de la Laguna Merín: análisis de su situación de salud. Colección Interdisciplinarias, 2014. 239 pp. ISBN: 978-9974-0-1183-0.
- Algeo, T.J., Maynard, J.B. (2004). Trace-element behavior and redox facies in core shales of Upper Pennsylvanian Kansas-type cyclothems. *Chemical Geology*, 206: 289-318. DOI: 10.1016/j.chemgeo.2003.12.009.
- Ali, A., Strezov, V., Davies, P., Wright, I., Kan, T. (2017). Impact of Coal Mining on River Sediment Quality in the Sydney Basin, Australia. *International Journal of Environmental, Chemical, Ecological, Geological and Geophysical Engineering*, 11: 279-284.
- Almagro, L., Custodio, E. (2004). Caracterización hidrogeoquímica de las aguas subterráneas de la Formación Chuy, en la franja costera del Este del Uruguay, frontera con Brasil. *Boletín Geológico y Minero*, 115: 357-378. ISSN: 0366-0176.
- Anderson, N.J., Appleby, P.G., Bindler, R., Renberg, I., Conley, D.J. Fritz, S.C., Jones, V.J., Whiteford, E.J., Yang, H. (2019). Landscape-Scale Variability of Organic Carbon Burial by SW Greenland Lakes. *Ecosystems*, 22: 1706-1720. DOI: 10.1007/s10021-019-00368-8.
- Angulo, R.J., Lessa, G.C., Souza, M.C. (2006). A critical review of Mid- to Late-Holocene Sea-level fluctuations on the eastern Brazilian coastline. *Quaternary Science Reviews*, 25: 486–506. DOI: 10.1016/j.quascirev.2005.03.008.
- Appleby, P.G. (1998). Dating recent sediments by  $^{210}\text{Pb}$ : problems and solutions. En: Illus, E. (Ed.). *Dating of sediments and determination of sedimentation rate. Proceedings of a seminar held in Helsinki 2 - 3 April 1997. Helsinki 1998*. 149 pp. ISBN 951-712-226-8.
- Appleby, P.G. (2008). Three decades of dating recent sediments by fallout radionuclides: a review. *The Holocene*, 18: 83–93.
- Appleby, P.G., Oldfield, F. (1978). The calculation of lead-210 dates assuming a constant rate of supply of unsupported  $^{210}\text{Pb}$  to the sediment. *CATENA*, 5: 1-8.
- Appleby, P.G., Oldfield, F. (1983). The assessment of  $^{210}\text{Pb}$  data from sites with varying sediment accumulation rates. *Hydrobiologia*, 103: 29-35.
- Arias-Ortiz, A., Masqué, P., Garcia-Orellana, J., Serrano, O., Mazarrasa, I., Marbà, N., Lovelock, C.E., Lavery, P.S., and Duarte, C.M. (2018). Reviews and syntheses:  $^{210}\text{Pb}$ -derived sediment and carbon accumulation rates in vegetated coastal ecosystems – setting the record straight. *Biogeosciences*, 15: 6791–6818. DOI: 10.5194/bg-15-6791-2018.
- Arz, W.H., Pätzold, J., Wefer, G. (1998). Correlated Millennial-Scale Changes in Surface Hydrography and Terrigenous Sediment Yield Inferred from Last-Glacial Marine Deposits of Northeastern Brazil. *Quaternary Research*, 50: 157–166.
- Azcune, G., Pérez Parada, A., Fornaro, L. (2020). Implementación de la datación mediante  $^{210}\text{Pb}$ - $^{137}\text{Cs}$  en Uruguay para el reconocimiento de la variabilidad climático-ambiental del Holoceno superior.



- Caso de estudio: Laguna de las Nutrias, Rocha, Uruguay. *INNOTEC*, 20: 89-105. DOI: 10.12461/20.04.
- Baisch, P.R., Wasserman, J.R. (2005). Chemistry and distribution of trace elements in the Patos lagoon, South Brazil. En: Wasserman, J.C., Silva-Filho, E.V. & Villas-Boas, R. (Eds). *Environmental Geochemistry in the Tropics*, 97-126.
- Balamurugan, P., Vasudevan, S., Selvaganapathi, R., Nishikanth, C.V. (2014). Spatial Distribution of Grain Size Characteristics and its Role in Interpreting the Sedimentary Depositional Environment, Kodaikanal Lake, Tamil Nadu, India. *Journal of Earth Science & Climatic Change*, 5: 217. DOI: 10.4172/2157-7617.1000217.
- Barboza, E.G., Dillenburg, S.R., Lopes, R.P., Rosa, MLC.C., Caron, F., Abreu, V., Manzolli, R.P., Nunes, J.C.R., Weschenfelder, J., Tomazelli, L.J. (2021). Geomorphological and stratigraphic evolution of a fluvial incision in the coastal plain and inner continental shelf in southern Brazil. *Marine Geology*, 437: 106514. DOI: 10.1016/j.margeo.2021.106514.
- Barsanti, M., Garcia-Tenorio, R., Schirone, A., Rozmaric, M., Ruiz-Fernández, A.C., Sanchez-Cabeza, J.A., Delbono, I., Conte, F., De Oliveira Godoy, J.M., Heijnis, H., Eriksson, M., Hatje, V., Laissaoui, A., Nguyen, H.Q., Okuku, E., Al-Rousan, S.A., Uddin, S., Yii, M.W., Osvath, I. (2020). Challenges and limitations of the 210Pb sediment dating method: Results from an IAEA modelling interlaboratory comparison exercise. *Quaternary Geochronology*, 59: 101093. DOI: 10.1016/j.quageo.2020.101093.
- Bartesaghi, I., Mangana, S. (2013). China y Uruguay: oportunidades y retos para vencer asimetrías. En: Martínez Cortés, J.I. (Coord.). *América Latina y El Caribe - China Relaciones Políticas e Internacionales*. 1ª ed. Ciudad de México: Unión de Universidades de América Latina y el Caribe, 2013, 311-318. ISBN: 978-607-8066-06-3.
- Bennett, K.D., Buck, C.E. (2016). Interpretation of lake sediment accumulation rates. *The Holocene*, 26: 1092-1102. DOI: 10.1177/0959683616632880.
- Bergamino, L., Tudurí, A., Bueno, C., Brugnoli, E., Valenzuela, L., Martínez, A., Pérez Becoña, L., Scarabino, F., García-Rodríguez, F. (2017). Aplicación de isótopos estables como indicadores de flujos de energía en ambientes costeros de Uruguay. *INNOTEC*, 13: 9-18. ISSN 1688-6593.
- Birch, G.F. (2011). Indicators of anthropogenic change and biological risk in coastal aquatic environments. En: Wolanski, E., McLusky, D.S. *Treatise on Estuarine and Coastal Science*. Ed. Waltham: Academic Press. Publisher: Elsevier, 235-270.
- Birch, G.F. (2017). Determination of sediment metal background concentrations and enrichment in marine environments – A critical review. *Science of the Total Environment*, 580: 813–831. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2016.12.028.
- Blott, S.J., Pye, K. (2012). Particle size scales and classification of sediment types based on particle size distributions: Review and recommended procedures. *Sedimentology* 59: 2071–2096. DOI: 10.1111/j.1365-3091.2012.01335.x.
- Borba, V. (2016). *Bacia da Lagoa Mirim e o Programa Regional 35 – FAO/ONU: projeto internacional em espaço binacional*. Centro de Literaturas e Culturas Lusófonas e Europeias, Faculdade de Letras da Universidade de Lisboa Instituto Europeu de Ciências da Cultura Padre Manuel Antunes Biblioteca Rio-Grandense Lisboa / Rio Grande. 172 pp. ISBN – 978-989-8814-39-5.
- Borisover, M., Davis, J.A. (2015). Adsorption of Inorganic and Organic Solutes by Clay Minerals. *Developments in Clay Science*, 33–70. DOI: 10.1016/b978-0-08-100027-4.00002-4.
- Bortolin, E.C., Weschenfelder, J., Fernandes, E.H., Bitencourt, L.P., Möller, O.O., García-Rodríguez, F., Toldo, E. (2020). Reviewing sedimentological and hydrodynamic data of large shallow coastal

- lagoons for defining mud depocenters as environmental monitoring sites. *Sedimentary Geology*, 410: 105782. DOI: 10.1016/j.sedgeo.2020.105782.
- Bracco, R., del Puerto, L., Inda, H., Castiñeira, C. (2005). Mid-late Holocene cultural and environmental dynamics in Eastern Uruguay. *Quaternary International*, 132: 37-45. DOI:10.1016/j.quaint.2004.07.017.
- Bracco, R. (2006). Montículos de la cuenca de la Laguna Merín: Tiempo, espacio y sociedad. *Latin American Antiquity*, 17: 511-540. <http://www.jstor.org/stable/25063070>.
- Bracco, R., Inda, H., del Puerto, L., Capdepon, I., Panario, D., Castiñeira, C., García-Rodríguez, F. (2014). A reply to "Relative sea level during the Holocene in Uruguay". *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology*, 401: 166-170. DOI: 10.1016/j.palaeo.2013.10.012
- Bracco Boksar, R., García-Rodríguez, F., Inda, H., del Puerto, L., Castiñeira, C., Panario, D. (2011). Niveles relativos del mar durante el Pleistoceno final-Holoceno en la costa de Uruguay. En: *El Holoceno en la zona costera de Uruguay*. García-Rodríguez, F. (Ed). Departamento de Publicaciones, Unidad de Comunicación de la Universidad de la República (UCUR). 65-92. ISBN: 978-9974-0-0757-4.
- Brenner, M., Whitmore, T.J., Curtis, J.H., Hodell, D.A., Schelske, C.L. (1999). Stable isotope ( $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{15}\text{N}$ ) signatures of sedimented organic matter as indicators of historic lake trophic state. *Journal of Paleolimnology*, 22: 205–221. DOI: 10.1023/A:1008078222806.
- Bueno, C., Sanders, C.J., Niencheski, F.H., Andrade, C., Burnett, W., Santos, I.R. (2021). Organic carbon accumulation in oligotrophic coastal lakes in southern Brazil during the last century. *Journal of Paleolimnology*, 66: 71-82. DOI: 10.1007/s10933-021-00187-9.
- Burge, D.R.L., Edlund, M.B., Frisch, D. (2018). Paleolimnology and resurrection ecology: The future of reconstructing the past. *Evolutionary Applications*, 11: 42-59. DOI: 10.1111/eva.12556.
- Burns, D.M., Garcia, A.M., Vieira, J.P., Bemvenuti, M.A., Motta Marques, D.M.L. Condini, V. (2006). Evidence of habitat fragmentation affecting fish movement between the Patos and Mirim coastal lagoons in southern Brazil. *Neotropical Ichthyology*, 4: 69-72.
- Caetano, G. (2011). Breve historia del MERCOSUR en sus 20 años. Coyunturas e instituciones (1991-2011). En: *MERCOSUR, 20 años*. Caetano, G (Coord). CEFIR. 387 pp. ISBN 978-9974-8299-0
- Cai, Y., Cao, Y., Tang, C. (2019). Evidence for the Primary Role of Phytoplankton on Nitrogen Cycle in a Subtropical Reservoir: Reflected by the Stable Isotope Ratios of Particulate Nitrogen and Total Dissolved Nitrogen. *Frontiers in Microbiology*, 10: 2202. DOI: 10.3389/fmicb.2019.02202.
- Calliari, L., Cunha, R.P.E., Antiquiera, J.A.F. (2010). Geomorfologia e dinâmica sedimentar. En: Seeliger, U., Odebrecht, C. (Eds). *O estuário da Lagoa dos Patos: um século de transformações*. Rio Grande: FURG, 31-42.
- Calliari, L.J., Winterwerp, J.C., Fernandes, E., Cuchiara, D., Vinzon, S.B., Sperle, M., Holland, K.T. (2009). Fine grain sediment transport and deposition in the Patos Lagoon–Cassino beach sedimentary system. *Continental Shelf Research*, 29: 515–529. DOI: 10.1016/j.csr.2008.09.019.
- Ceni, G., Fontoura, N.F., Cabral, N.H. (2016). The freshwater artisanal fishery of Patos Lagoon. *Journal of Fish Biology*, 89: 337-354. DOI: 10.1111/jfb.13004.
- Cernuschi, F., Dilles, J.H., Kent, A.J.R., Schroer, G., Raab, A.K., Conti, B., Muzio, R. (2015). Geology, geochemistry and geochronology of the Cretaceous Lascano East intrusive complex and magmatic evolution of the Laguna Merín basin, Uruguay. *Gondwana Research*, 28: 837-857. DOI: 10.1016/j.gr.2014.07.007.

- Chałupnik, S., Wysocka, M., Chmielewska, I., Samolej, K. (2020). Modern technologies for radium removal from water – Polish mining industry case study. *Water Resources and Industry* 23: 100125. DOI: 10.1016/j.wri.2020.100125.
- Chapell, A., Hancock, G., Viscarra Rossel, R.A., Loughran, R. (2011). Spatial uncertainty of the <sup>137</sup>Cs reference inventory for Australian soil. *Journal of Geophysical Research*, 116: F04014. DOI: 10.1029/2010JF001942.
- Choudhury, H., Cary, R. (2001). Barium and barium compounds. Concise International Chemical Assessment Document 33. World Health Organization, Geneva, 2001. 52 pp.
- Churchman, G.J., Singh, M., Schapel, A., Sarkar, B., Bolan, N. (2020). Clay minerals as the key to the sequestration of carbon in soils. *Clays and Clay Minerals*, 68: 135–143. DOI: 10.1007/s42860-020-00071-z.
- Claudino, M. C., Abreu, P.C., Miranda Garcia, A. (2013). Stable isotopes reveal temporal and between-habitat changes in trophic pathways in a southwestern Atlantic estuary. *Marine Ecology Progress Series*, 489: 29–42. DOI: 10.3354/meps10400.
- Clift, P.D., Wan, S., Blusztajn, J. (2014). Reconstructing chemical weathering, physical erosion and monsoon intensity since 25 Ma in the northern South China Sea: A review of competing proxies. *Earth-Science Reviews*, 130: 86–102. DOI: 10.1016/j.earscirev.2014.01.002.
- CMEB, Centro da Memória da Eletricidade no Brasil. (2001). Candiota, 40 anos de eletricidade a carvão. Centro da Memória da Eletricidade no Brasil - Memória da Eletricidade. 104 pp. ISBN: 85-85147-52-0.
- Cohen, A.S. (2003). *Paleolimnology: The History and Evolution of Lake Systems*. Oxford University Press, Inc. New York. 500 pp. ISBN 0-19-513353-6.
- Colosio, C., Rubino, F.M. (2017). Pesticides. En: *International Encyclopedia of Public Health*, 2nd edition, Volume 5, 454 – 462. DOI: 10.1016/B978-0-12-803678-5.00329-5.
- Conrad, S., Santos, I.R., White, S., Sanders, C. (2019). Nutrient and Trace Metal Fluxes into Estuarine Sediments Linked to Historical and Expanding Agricultural Activity (Hearnes Lake, Australia). *Estuaries and Coasts*, 4: 944-957. DOI: 10.1007/s12237-019-00541-1.
- Coronel, N., Spoturno, J., Theune, G. (1980). Áreas prospectivas de arenas en el valle del Santa Lucía. (relevamiento preliminar). Programa de colaboración geológica uruguayo-alemana. 46 pp.
- Corrêa, I.C.S. (1996). Les variations du niveau de la mer durant les derniers 17.500 ans BP. L'exemple de la plateforme continentale du Rio Grande do Sul-Bresil. *Marine Geology*, 130: 163–178. DOI: 10.1016/0025-3227(95)00126-3.
- COSIPLAN (2013). Ficha de Proyecto Transporte multimodal en sistema Laguna Merín y Lagoa dos Patos. [http://www.cosiplan.org/proyectos/detalle\\_proyecto\\_api.aspx?h=27](http://www.cosiplan.org/proyectos/detalle_proyecto_api.aspx?h=27). Acceso: julio 2021.
- Coutinho Hennemann, M., Simonassi, J.C., Mello Petrucio, M. (2015). Paleolimnological record as an indication of incipient eutrophication in an oligotrophic subtropical coastal lake in Southern Brazil. *Environmental Monitoring and Assessment*, 187: 513. DOI 10.1007/s10661-015-4726-9.
- Crutzen, P.J., Stoermer, E.F. (2000) The “Anthropocene”. *Global Change Newsletter*, 41: 17.
- Cruz da Rosa, J.L., Bolivar Pinto, M.C.M.O. (2010). Abordagem socioambiental e econômica da Bacia da Lagoa Mirim: Nosso Ponto de vista e uma colaboração à sustentabilidade. En: *Sustentabilidade Socioambiental da Bacia da Lagoa Mirim*. Filippini Alba, J.M. (Ed). Embrapa Clima Temperado Pelotas. 61-65. RS, 2010. ISBN 978-85-85941-51-2
- da Silva, M.A. (1979). Provenance of heavy minerals in beach sands, southeastern Brazil: from Rio grande to Chui (Rio Grande do Sul State). *Sedimentary Geology*, 24: 133-148.

- Davies, S., Lamb, H., Roberts, S. (2015). Micro-XRF Core Scanning in Palaeolimnology: Recent Developments. En: Croudace I., Rothwell R. (eds) Micro-XRF Studies of Sediment Cores. Developments in Paleoenvironmental Research, vol 17. Springer, Dordrecht. 656 pp. DOI: 10.1007/978-94-017-9849-5.
- de Souza, M.S., Muelbert, J.H., Costa, L.D.F., Klering, E.V. & Yunes, J.S. (2018). Environmental Variability and Cyanobacterial Blooms in a Subtropical Coastal Lagoon: Searching for a Sign of Climate Change Effects. *Frontiers in Microbiology*, 9: 1727. DOI: 10.3389/fmicb.2018.01727.
- del Puerto, L., Inda, H. (2005). Silicofitolitos: aplicaciones para la reconstrucción de los sistemas de subsistencia prehistóricos. *Anales de Arqueología y Etnología*, 59-60: 207-227.
- del Puerto, L., García-Rodríguez, F., Bracco, R., Castiñeira, C., Blasi, A., Inda, H., Mazzeo, N., Rodríguez, A. (2011). Evolución climática holocénica para el sudeste de Uruguay. Análisis multi-proxy en testigos de lagunas costeras. En: *El Holoceno en la zona costera de Uruguay*. García-Rodríguez, F. (Ed). Departamento de Publicaciones, Unidad de Comunicación de la Universidad de la República (UCUR). 117-154. ISBN: 978-9974-0-0757-4.
- Delaney, P.J.C. (1963). *Fisiografía e Geologia de superfície da Planície Costeira do Rio Grande do Sul*. Tese, Facultad de Filosofia, Ciencias, Letras, Universidade de São Paulo, SP, Brasil. Disponible en: [https://teses.usp.br/teses/disponiveis/44/44997/tde-29082016-151600/publico/Delaney\\_Doutorado.pdf](https://teses.usp.br/teses/disponiveis/44/44997/tde-29082016-151600/publico/Delaney_Doutorado.pdf). Acceso: Octubre de 2021.
- Dias Prestes, A.J., Quadros Rückert, F. (2017). A cidade de Porto Alegre e as águas do Guaíba: uma história de “encontros” e “desencontros”. *Cadernos de História*, Belo Horizonte 18, 485-510. DOI: 10.5752/P.2237-8871.2017v18n29p485.
- Dillenburg, S.R., Barboza, E.B., Rosa, M.L.C.C., Caron, F., Sawakuchi, A.O. (2017). The complex prograded Cassino barrier in southern Brazil: Geological and morphological evolution and records of climatic, oceanographic and sea level changes in the last 7–6 ka. *Marine Geology*, 390: 106–119. DOI: 10.1016/j.margeo.2017.06.007.
- DNMP, Departamento Nacional de Produção Mineral. (2016). *Anuário Mineral Estadual - Rio Grande do Sul. 2015, Ano Base 2014*. Coord. Técnica de José Eduardo da Costa Duarte et al.; Equipe Técnica por José Eduardo da Costa Duarte – Brasília: DNPM, 2016. 23 pp.
- Doughty, C.E. (2010). The development of agriculture in the Americas: an ecological perspective. *Ecosphere*, 6: 1-11. DOI: 10.1890/ES10-00098.1.
- Duarte, C.M., Delgado-Huertas, A., Anton, A., Carrillo de Albornoz, P., López-Sandoval, D.C., Agustí, S., Almahsheer, H., Marbá, N., Hendricks, I.E., Krause-Jensen, D., Garcias-Bonet, N. (2020). Stable Isotope ( $\delta^{13}\text{C}$ ,  $\delta^{15}\text{N}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta\text{D}$ ) Composition and Nutrient Concentration of Red Sea Primary Producers. *Frontiers in Marine Science*, 5:298. DOI: 10.3389/fmars.2018.00298.
- Dubois, N., Saulnier-Talbot, E., Mills, K., Gell, P., Battarbee, R., Bennion, H., Chawchai, S., Dong, X., Francus, P., Flower, R., Gomes, D.F., Gregory-Eaves, I., Humane, S., Kattel, G., Jenny, J.P., Langdon, P., Massaferrro, J., McGowan, S., Mikomägi, A., Minh Ngoc, N.T., Sandaruwan Ratnayake, Reid, M., Rose, N., Saros, J., Schillereff, D., Tolotti, M., Valero-Garcés, B. (2017). First human impacts and responses of aquatic systems: A review of palaeolimnological records from around the world. *The Anthropocene Review*, 5: 28-68. DOI: 10.1177/2053019617740365.
- Eguía (2018). *Cuenca Laguna Merín. Informe para la Organización de las Naciones Unidas Para la Agricultura y la Alimentación*. 95 pp.
- Fageria, N.K., Carvalho, G.D., Santos, A.B., Ferreira, E.P.B., Knupp, A.M. (2011). Chemistry of lowland rice soils and nutrient availability. *Soil Science and Plant Analysis*, 42: 1913–1933. DOI: 10.1080/00103624.2011.591467.

- Falchi, L., Pizzorno, P., Iaquina, F., Cousillas, A. (2018). Relevamiento de la concentración de arsénico total en agua proveniente de varias fuentes en una zona arroceras del Uruguay. *INNOTEC*, 17: 10-17. DOI: 10.26461/17.07.
- FAO IFAD IOM WFP. (2018). *The Linkages between Migration, Agriculture, Food Security and Rural Development*. Rome. 80 pp. <http://www.fao.org/3/CA0922EN/CA0922EN.pdf>. Licence: CC BY-NC-SA 3.0 IGO. Acceso: julio 2021
- FAO, (Food and Agriculture Organization of the United Nations. (2021). Datos sobre alimentación y agricultura, FAOSTAT, Precios al productor. Disponible en: <https://www.fao.org/faostat/es/#data/PP>. Acceso: noviembre 2021.
- Fernandes, E.H.L., Dyer, K.R., Moller, O.O., Niencheski, L.F.H. (2002). The Patos Lagoon hydrodynamics during an El Niño event (1998). *Continental Shelf Research*, 22: 1699–1713.
- Fernandes, E.H., Dyer, K.R., Moller, O.O. (2005). Spatial Gradients in the Flow of Southern Patos Lagoon. *Journal of Coastal Research*, 21: 759-769.
- Ferreira, P.A.L., Figueira, R.C.L., Siegle, E., Neto, N.E.A., Martins, C.C., Schettini, A.F., Muniz Maciel, P., García-Rodríguez, F., Mahiques, M.M. (2016). Using a cesium-137 (137Cs) sedimentary fallout record in the South Atlantic Ocean as a supporting tool for defining the Anthropocene. *Anthropocene*, 14: 34–45. DOI: 10.1016/j.ancene.2016.06.002.
- Foster, I.D.L., Mighall, T.M., Proffitt, H., Walling, D.E., Owens, P.N. (2006). Post-depositional 137Cs mobility in the sediments of three shallow coastal lagoons, SW England. *Journal of Paleolimnology*, 35: 881–895. DOI: 10.1007/s10933-005-6187-6.
- Franzen, M.O., Fernandes, E.H.L., Siegle, E. (2021). Impacts of coastal structures on hydro-morphodynamic patterns and guidelines towards sustainable coastal development: A case studies review. *Regional Studies in Marine Science*, 44: 101800. ISSN 2352-4855. DOI: 10.1016/j.rsma.2021.101800.
- Friedrich, A.C., Niencheski, L.F., Santos, I.R. (2004). Dissolved and particulate metals in Mirim Lagoon, Brazil-Uruguayan border. *Journal of Coastal Research*, 39: 1036–1039.
- Fuentealba, M., Latorre, C., Frugone-Álvarez, M., Sarricolea, P., Giralt, S., Contreras-Lopez, M., Prego, R., Bernárdez, P., Valero-Garcés, B. (2020). A combined approach to establishing the timing and magnitude of anthropogenic nutrient alteration in a mediterranean coastal lake watershed system. *Scientific Reports*, 10:5864. DOI: 10.1038/s41598-020-62627-2.
- Galán, E., Romero, A. (2008). Contaminación de suelos por metales pesados. *Revista de la sociedad española de mineralogía. MACLA*, 10: 48-60.
- García Préchac, F., Ernst, O., Arbeletche, P., Pérez Bidegain, M., Pritsch, C., Ferenczi, A., Rivas, M. (2010). *Intensificación Agrícola: oportunidades y amenazas para un país productivo y natural*. Colección Art.2. Udelar, CSIC. 126 pp.
- García-Rodríguez, F., del Puerto, L., Bracco, R., Panario, D., Castiñeira, C., Mourelle, D., Inda, H., Gordon, N., Adams, J. (2011). Paleolimnología de las lagunas costeras del sudeste de Uruguay, y comparación paleogeográfica entre América y África del sur. En: *El Holoceno en la zona costera de Uruguay*. García-Rodríguez, F. (Ed). Departamento de Publicaciones, Unidad de Comunicación de la Universidad de la República (UCUR). 173-196. ISBN: 978-9974-0-0757-4.
- GESAMP (2019). *Guidelines for the monitoring and assessment of plastic litter in the ocean*, United Nations Environment Programme (UNEP). 123 pp. ISSN 1020-4873.
- Gibbard, P. L. (2015). The Quaternary System/Period and its major subdivisions. *Russian Geology and Geophysics*, 56: 686–688. DOI: 10.1016/j.rgg.2015.03.015.

- Good, K.D., VanBriesen, J.M. (2016). Current and potential future bromide loads from coal-fired power plants in the Allegheny River basin and their effects on downstream concentrations. *Environmental science & technology*, 50: 9078-9088. DOI: 10.1021/acs.est.6b01770.
- Goso, H. (1965). El Cenozoico en el Uruguay. Instituto Geológico del Uruguay. Informe interno. 36 pp.
- Goso, H. (1970). El Cuaternario. Programa de Estudio y Levantamiento de Suelos. MGAP. Montevideo. 12 pp.
- Gu, S., Kang, X., Wang, L., Lichtfouse, E., Wang, C. (2019). Clay mineral adsorbents for heavy metal removal from wastewater: a review. *Environmental Chemistry Letters*, 17: 629-654. DOI: 10.1007/s10311-018-0813-9. hal-02142607.
- Håkanson, L. (1977). The influence of wind, fetch and water depth on the distribution of sediments in Lake Vanern, Sweden. *Canadian Journal of Earth Sciences* 14:397-412. DOI: 10.1139/e77-040.
- Håkanson L. (2009). Modeling of Lake Ecosystems. En: Gene E. Likens, (Ed.) *Encyclopedia of Inland Waters*. volume 1, 441-447 Oxford: Elsevier.
- Han, G., Tang, Y., Liu, M., van Zwieten, L., Yang, X., Yu, C., Wang, H., Song, Z. (2020). Carbon-nitrogen isotope coupling of soil organic matter in a karst region under land use change, Southwest China. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 301: 107027. DOI: 10.1016/j.agee.2020.107027.
- Hartmann, C. Harkot, P.F.C. (1990). Influência do canal são gonçalo no aporte de sedimentos para o Estuário da Laguna dos Patos – RS. *Revista Brasileira de Geociências*, 20: 329-332.
- Hirata, F.E., Moller, J. Mata, M.M. (2010). Regime shifts, trends and interannual variations of water level in Mirim Lagoon, southern Brazil. *Pan-American Journal of Aquatic Sciences*, 5: 82-94.
- Hoefs, J. (2009). *Stable Isotope Geochemistry*. 6<sup>th</sup> Ed. Springer. 285 pp. e-ISBN: 978-3-540-70708-0.
- Horowitz, A.J. (1985). *A primer on trace metal-sediment chemistry*. United States Geological Survey Water-Supply paper 2277. 67 pp.
- Huang, J-H, Huang, F., Evans, L., Glasauer, S. (2015). Vanadium: Global (bio)geochemistry. *Chemical Geology*, 417: 68-89. DOI: 10.1016/j.chemgeo.2015.09.019.
- Hueck M., Oyhantçabal P., Philipp R.P., Basei M.A.S., Siegesmund S. (2018). The Dom Feliciano Belt in Southern Brazil and Uruguay. En: Siegesmund S., Basei M., Oyhantçabal P., Oriolo S. (Eds) *Geology of Southwest Gondwana. Regional Geology Reviews*. Springer, Cham. 267-302. DOI: 10.1007/978-3-319-68920-3\_11.
- IBGE, Instituto Brasileiro de Geografia y Estatística. (2010). Censo Nacional 2010. <https://www.ibge.gov.br/>
- IBGE, Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. (2021). Sistema IBGE de Recuperação Automática – SIDRA. Produção Agrícola Municipal. Tabela 1612 - Área plantada, área colhida, quantidade produzida, rendimento médio e valor da produção das lavouras temporárias. <https://sidra.ibge.gov.br/Tabela/1612>. Acceso: julio 2021.
- IDCL, Intendencia Departamental de Cerro Largo. (2021). La Hidrovía a punto de concretarse. <https://www.gub.uy/intendencia-cerro-largo/comunicacion/noticias/hidrovia-punto-concretarse>. Acceso: agosto de 2021.
- INIA, Instituto Nacional De Investigación Agropecuaria. (2019). Rompiendo el techo de rendimiento del cultivo de arroz. Serie Técnica 251, INIA. 104 pp. DOI: 10.35676/INIA/ST.251.
- IRGA, Instituto Rio Grandense do Arroz. (2021). Produção RS Série Histórica. <https://irga.rs.gov.br/upload/arquivos/201909/19141756-producao-rs-x-br.pdf>. Acceso: agosto 2021.
- Isobeia, A., Buenaventura, N., Chastain, S., Chavanich, S., Cózar, A., DeLorenzo, M., Zhang, W. (2019). An interlaboratory comparison exercise for the determination of microplastics in standard sample bottles. *Marine Pollution Bulletin*, 146: 831-837. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2019.07.033.

- Ivanoff, M.D. (2020). Proveniência, taxa de sedimentação e propriedades magnéticas dos sedimentos holocênicos da Lagoa dos Patos. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Instituto de Geociências, Programa de Pós-graduação em Geociências. 148 pp.
- Ivanoff, M.D., Toldo Jr, E.E., Figueira, R.C.L., Ferreira, P.A.L. (2020). Use of <sup>210</sup>Pb and <sup>137</sup>Cs in the assessment of recent sedimentation in Patos Lagoon, southern Brazil. *Geo-Marine Letters*. DOI: 10.1007/s00367-019-00633-8.
- Jaeger, J.M., Koppes, M.N. 2016 - The role of the cryosphere in source-to-sink systems. *Earth-Science Reviews*, 153: 43-76. DOI: 10.1016/j.earscirev.2015.09.011.
- Jones, B., Manning, D.A.C. (1994). Comparison of geochemical indices used for the interpretation of palaeoredox conditions in ancient mudstones. *Chemical Geology*, 111: 111-129.
- Jordan, S.J. (2012). Introduction to estuaries. En: *Estuaries: Classification, Ecology and Human Impacts*. Ed, Steve Jordan. Nova Science Publishers, Inc. 1-13. ISBN: 978-1-61942-083-0.
- Jung, B.M., Fernandes, E.H., Möller, O.O., García-Rodríguez, F. (2020). Estimating Suspended Sediment Concentrations from River Discharge Data for Reconstructing Gaps of Information of Long-Term Variability Studies. *Water*, 12: 2382. DOI: 10.3390/w12092382.
- Katsumi, N., Kusube, T., Nagao, S., Okochi, H. (2021). Accumulation of microcapsules derived from coated fertilizer in paddy fields. *Chemosphere*, 267: 129185. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2020.129185.
- Kerr, M.T., Horn, S.P., Lane, C.S. (2020). Stable isotope analysis of vegetation history and land use change at Laguna Santa Elena in southern Pacific Costa Rica. *Vegetation History and Archaeobotany*, 29: 477–492. DOI: 10.1007/s00334-019-00755-0.
- Kjerfve, B. (1994). *Coastal Lagoon Processes*. Kjerfve (ed). Elsevier Oceanography Series, 60. Elsevier Science Publishers. 1-8. ISBN 9780080870984.
- Kütter, V., Mirlean, N., Baisch, P., Kütter, M.T., Silva-Filho, E. (2008). Mercury in freshwater, estuarine, and marine fishes from Southern Brazil and its ecological implication. *Environmental Monitoring and Assessment*, 159: 35-42. DOI: 10.1007/s10661-008-0610-1.
- Kylander, M.E., Ampel, L., Wohlfarth, B., Veres, D. (2011). High-resolution X-ray fluorescence core scanning analysis of Les Echets (France) sedimentary sequence: new insights from chemical proxies. *Journal of Quaternary Science*, 26: 109–117. DOI: 10.1002/jqs.1438.
- Lamb, A.L., Wilson, G.P., Leng, M. J. (2006). A review of coastal palaeoclimate and relative sea-level reconstructions using  $\delta^{13}\text{C}$  and C/N ratios in organic material. *Earth- Science Reviews*, 75: 29–57. DOI: 10.1016/j.earscirev.2005.10.003.
- LandScan (2019). Producido por: Rose, A.N., McKee, J.J., Sims, K.M., Bright, E.A., Reith, A.E., Urban, M.L. (2019). LandScan digital raster data. Oak Ridge National Laboratory.
- Last, W.M., Smol, J.P. (2001). An introduction to physical and geochemical methods used in paleolimnology. En: W. M. Last & J. P. Smol (Eds.). *Tracking Environmental Change Using Lake Sediments. Volume 2: Physical and Geochemical Methods*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands. 504 pp. eBook ISBN: 0-306-47670-3.
- Lechthaler, S., Waldschläger, K., Stauch, G., Schüttrumpf, H. (2020). The Way of Macroplastic through the Environment. *Environments*, 7: 73. DOI: 10.3390/environments7100073.
- Li, Y., Han, Q., Hao, L., Zhang, X., Chen, D., Zhang, Y., Xu, L., Ye, W., Peng, S., Li, Y., Feng, Z, Liu, H 2472 (2021). Paleoclimatic proxies from global closed basins and the possible beginning of 2473 Anthropocene. *Journal of Geographical Sciences*, 31: 765–785. DOI: 10.1007/s11442-021-1870-2474 8.

- Lim, J., Lee, J.-Y., Hong, S.-S., Park, S., Lee, E., Yi, S. (2019) Holocene coastal environmental change and ENSO-driven hydroclimatic variability in East Asia. *Quaternary Science Reviews*, 220: 75-86. DOI: 10.1016/j.quascirev.2019.07.041.
- Liu, J.-J., Diao, Z.-H., Xu, X.-R., Xie, Q. (2019). Effects of dissolved oxygen, salinity, nitrogen and phosphorus on the release of heavy metals from coastal sediments. *Science of The Total Environment*, 666: 894-901. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.02.288.
- Liu, Z., Zhao, Y., Colin, C., Stattegger, K., Wiesner, M.G., Huh, C.-A., Zhang, Y., Li, X., Sompongchaiyakul, P., You, C.-F., Huang, C.-Y., Liu, J.T., Siringan, F.P., Le, K.P., Sathiamurthy, E., Hantoro, W.S., Liu, J., Tuo, S. Zhao, S., Zhoua, S., He, Z., Wang, Y., Bunsomboonsakul, S., Li, Y. (2016). Source-to-sink transport processes of fluvial sediments in the South China Sea. *Earth-Science Reviews*, 153: 238–273. DOI: 10.1016/j.earscirev.2015.08.005.
- Loring, D.H. (1988). Normalization of heavy metal data. Report of the 75th Statutory Meeting of WGMS in Relation to Pollution, Annex 2. ICES Publications, Copenhagen. 19–42.
- Loring, D.H., Rantala, R.T.T. (1992). Manual for the geochemical analyses of marine sediments and suspended particulate matter. *Earth Science Reviews*, 32: 238-282.
- Lu, Y., Huang, C., Jiang, S., Zhang, J., Lu, Y, Liu, Y. (2019). Cyclic late Katian through Hirnantian glacioeustasy and its control of the development of the organic-rich Wufeng and Longmaxi shales, South China. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 526: 96–109. DOI: 10.1016/j.palaeo.2019.04.012.
- Luoma, S.N., Rainbow, P.S. (2011). *Metal Contamination in Aquatic Environments: Science and Lateral Management*. Cambridge University Press, Cambridge, UK. 573 pp.
- Lv, W., Zhou, W., Lu, S., Huang, W., Yuan, Q., Tian, M., Lv, W., He, D. (2019). Microplastic pollution in rice-fish co-culture system: A report of three farmland stations in Shanghai, China. *Science of the Total Environment*, 652: 1209–1218. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.10.321.
- MA, Ministerio de Ambiente. (2021). Evaluación de la calidad de agua de la cuenca de la Laguna Merín Período 2015-2019. 63 pp. Disponible en: [https://www.ambiente.gub.uy/oan/documentos/DCA\\_Informe-evaluaci%C3%B3n-calidad-de-agua\\_Laguna-Mer%C3%ADn-2015-2019.pdf](https://www.ambiente.gub.uy/oan/documentos/DCA_Informe-evaluaci%C3%B3n-calidad-de-agua_Laguna-Mer%C3%ADn-2015-2019.pdf). Acceso: Noviembre 2021.
- Mabit, L., Benmansour, M., Abril, J.M., Walling, D.E., Meusburger, K., Iurian, A.R., Bernard, C., Tarján, S., Owens, P.N., Blake, W.H., Alewell, C. (2014). Fallout <sup>210</sup>Pb as a soil and sediment tracer in catchment sediment budget investigations: A review. *Earth-Science Reviews*, 138: 335-351.
- Mallmann, G., Burnham, A.D., Fonseca, R.O.C. (2020). Mineral-melt partitioning of redox-sensitive elements Running head: Partitioning of redox-sensitive elements. *Magma Redox Geochemistry -AGU Monograph Series* (Editors: R. Moretti & D. Neuville). 37 pp. DOI: 10.1002/essoar.10503118.1.
- Malsev, A.E., Leonova, G.A., Bobrov, V.A., Krivonogov, S.K., Miroshnichenko, L.V., Vossel, Y.S., Melgunov, M.S. (2020). Geochemistry of Carbonates in Small Lakes of Southern West Siberia Exemplified from the Holocene Sediments of Lake Itkul. *Russian Geology and Geophysics*, 61: 303–321. DOI: 10.15372/RGG2019081.
- Martínez, S., Ubilla, M. (2004). El Cuaternario en Uruguay. En: Veroslavsky, G., Ubilla, M. y Martínez, S. (Eds.), *Cuencas Sedimentarias de Uruguay. Geología, paleontología y recursos minerales. Cenoicoico. DIRAC-FCIEN*, Montevideo. 195-228.
- Martínez, S., Rojas, A., 2013. Relative sea level during the Holocene in Uruguay. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 374, 123–131. DOI: 10.1016/j.palaeo.2013.01.010.
- Mazoyer, M., Roudart, L. (2010). *História das agriculturas no mundo: do Neolítico à crise contemporânea*. São Paulo: UNESP; Brasília, DF: NEAD / MDA, 2010. 568 pp. ISBN 978-85-7139-994-5.



- Mertz, M., Grando, M.Z., Targa, L.R.P. (2007). A agricultura: a organização dos sistemas agrários. En: Golin T, Boeira N (Coord.). República Velha (1889-1930) - Volume 3 – Tomo 1 - Coleção: História Geral do Rio Grande do Sul. Passo Fundo: Méritos, 2007. 203-224. ISBN: 9788589769358.
- Meyers, P.A. (1994). Preservation of elemental and isotopic source identification of sedimentary organic matter. *Chemical Geology*, 114: 289–302.
- Meyers, P. (1997). Organic geochemical proxies of paleoceanographic, paleolimnologic and paleoclimatic processes. *Organic Geochemistry*, 27: 213-250.
- Meyers, P. (2003). Applications of organic geochemistry to paleolimnological reconstructions: a summary of examples from the Laurentian Great Lakes. *Organic Geochemistry*, 34: 261–289.
- Meyers, P.A., Teranes J.L. (2002). Sediment organic matter. En: Last, W.M. & Smol, J.P. *Tracking Environmental Change Using Lake Sediments. Volume 2: Physical and Geochemical Methods*. Kluwer Academic. 239-270.
- Miguel, L.A. (2009). Origem e evolução dos sistemas agrários no Rio Grande do Sul. In: Lovois de Andrade Miguel. (Org.). *Dinâmica e Diferenciação de Sistemas Agrários*. 1ed. Porto Alegre: Editora da UFRGS. 187-210. ISBN 978-85-386-0417-4.
- MIN, Ministério da Integração Nacional. (2008). *A irrigação no Brasil: situação e diretrizes*. Brasília: IICA. 132 pp. ISBN: 978-92-9039-908-7.
- Mirlean, N., Andrus, V.E., Baisch, P., Griep, G., Casartelli, M.R. (2003). Arsenic pollution in Patos Lagoon estuarine sediments, Brazil. *Marine Pollution Bulletin*, 46: 1480–1484. DOI: 10.1016/S0025-326X(03)00257-1.
- Miyoshi, C. (2017). Reconstrução ambiental de uma região sob influência antrópica: uma avaliação dos últimos 200 anos do Rio Guaíba (RS). Tesis de Maestría. 107 pp. Disponible en: <http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/21/21137/tde-31072017-170653/pt-br.php>.
- Möller Jr, O.O., Lorenzetti, J.A., Stech, J.L., Mata, M. (1996). The Patos Lagoon summertime circulation and dynamics. *Continental Shelf Research*, 16: 335-351.
- Möller Jr, O.O., Castaing, P., Salomon, J.C., Lazure, P. (2001). The Influence of Local and Non-Local Forcing Effects on the Subtidal Circulation of Patos Lagoon. *Estuaries*, 24: 297–311.
- Mourelle D., del Puerto, L., Perez, L., Bergamino, L., García-Rodríguez, F. (2020). Late Pleistocene and Late Holocene environment and climate in the campos region of southeastern South America inferred from phytolith, diatom and geochemical data *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeocology*, 243: 109586. DOI: 10.1016/j.palaeo.2020.109586.
- Mouro, L.D., Rakociński, M., Marynowski, L., Pisarzowska, A., Musabelliu, S., Zatoń, M., Carvalho, M.A., Fernandes, A.C.S., Waichel, B.L. (2017). Benthic anoxia, intermittent photic zone euxinia and elevated productivity during deposition of the Lower Permian, post-glacial fossiliferous black shales of the Paraná Basin, Brazil. *Global and Planetary Change*, 158: 155-172. DOI:10.1016/j.gloplacha.2017.09.017.
- Nalbandian, H. (2012). Trace element emissions from coal. IEA Clean Coal Centre. 89 pp. ISBN 978-92-9029-523-5.
- Nichols, G. (2009). *Sedimentology and Stratigraphy*. 2nd Edition. Wiley-Blackwell. 419 pp. ISBN 978-1-4051-3592-4.
- Nicolodi, J.L., Toldo, E.E., Farina, L. (2010). Dinâmica e ressuspensão por ondas no Lago Guaíba (RS, Brasil) e implicações nos locais de captação de água para abastecimento humano. *Pesquisas em Geociências*, 37: 25-39.

- Niencheski, L.F.H., Baraj, B., Windom, H.L., França, R.G. (2004a). Natural Background Assessment and Its Anthropogenic Contamination of Cd, Pb, Cu, Cr, Zn, Al and Fe in the Sediments of the Southern Area of Patos Lagoon. *Journal of Coastal Research*, 39: 1040-1043.
- Niencheski, L.F.H., Zepka Baumgarten, M.G. Cabrera, L., Juliano, S.K. (2004b). Patos Lagoon: Indicators of Organic Pollution. *Journal of Coastal Research*, 39: 1356-1359.
- NRC, National Research Council (1977). *Arsenic: Medical and Biologic Effects of Environmental Pollutants*. Washington (DC): National Academies Press (US). 332 pp. DOI: 10.17226/9003.
- Ogg, J.G., Ogg, G.M., Gradstein, F.M. (2016). *A Concise Geologic Time Scale*, Elsevier. 234 pp. ISBN: 978-0-444-63771-0
- Odebrecht, C, Abreu, P.C., Bem-Venuti, C.E, Copertino, M., Muelbert, J.H., Vieira, J.P., Seeliger, U. (2010). The Patos Lagoon Estuary, Southern Brazil Biotic Responses to Natural and Anthropogenic Impacts in the Last Decades (1979–2008). En: Kennish, M.J. & Paerl H.W. (Eds.). *Coastal Lagoons. Critical Habitats of Environmental Change*. 433-455.
- Odebrecht, C., Abreu, P.C., Bem-Venuti, C.E., Colling, A.L., Copertino, M., Costa, C.S.B., Garcia, A.M., Marangoni, J.C., Moller Jr., O.O., Muelbert, J.H., Vieira, J.P., Seeliger, U. (2013). O Efeito de Perturbações Naturais e Antrópicas na Ecologia do Estuário da Lagoa dos Patos. En: Marcelo Tabarelli, Carlos Frederico Duarte da Rocha, Helena Piccoli Romanowski, Odete Rocha, Luiz Drude de Lacerda. (Org.). *PELD CNPq: dez anos do Programa de Pesquisas Ecológicas de Longa Duração do Brasil: achados, lições e perspectivas*. 1ed. Recife: Editora Universitária da UFPE. 223-248.
- Oliveira, H., Fernandes, E., Möller Jr., O., García-Rodríguez, F. (2019). Relationships between Wind Effect, Hydrodynamics and Water Level in the World's Largest Coastal Lagoonal System. *Water*, 11: 2209. DOI:10.3390/w11112209.
- Oliveira, H.A., Fernandes, E.H.L., Möller, O.O., Collares, G.L. (2015). Processos Hidrodinâmicos e Hidrológicos da Lagoa Mirim. *Revista Brasileira de Recursos Hídricos*, 20: 34–45. ISSN 2318-0331.
- Panario, D., Gutiérrez, O., González, A. (1995). Nutrición mineral del cultivo. En: Panario D, Gutiérrez O, (Eds). *Gestión ambiental de los humedales de la Cuenca de la Laguna Merín*. No. 25. 27-48.
- Panario D, Piñeiro G. (1997). Vulnerability of oceanic dune systems under wind pattern change scenarios in Uruguay. *Climate Research*, 9:67–72. DOI: 10.3354/cr009067.
- Panda, A.K., Singh, R.K., Mishra, D.K. (2010). Thermolysis of waste plastics to liquid fuel: A suitable method for plastic waste management and manufacture of value added products - A world prospective. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14: 233–248. DOI: 10.1016/j.rser.2009.07.005.
- Patterson, E.W. (2016). *Stocks and Sources of Carbon Buried in the Salt Marshes and Seagrass Beds of Patos Lagoon, Southern Brazil*. Honors Theses, 170. 70 pp. Disponível em: <https://scarab.bates.edu/honorsthesis/170>.
- Paz, A.R., Reis, L.G.M., Lima, H.V.C. (2005). Uso de modelagem hidrodinâmica visando a segmentação de corpos d'água rasos para Enquadramento: o caso do Lago Guaíba (RS). In: XVI Simpósio Brasileiro de Recursos Hídricos João Pessoa. Anais do XVI SBRH, 2005. 20 pp.
- PdPA Prefeitura de Porto Alegre. (2021). Site web oficial. Quadro com comparativo das cheias em Porto Alegre. Disponível em: [http://proweb.procempa.com.br/pmpa/prefpoa/dep/usu\\_doc/quadro\\_cheias.doc](http://proweb.procempa.com.br/pmpa/prefpoa/dep/usu_doc/quadro_cheias.doc). Acesso: outubro 2021.
- Pechlivanidou, S., Cowie, P.A., Hannisdal, B., Whittaker, A.C., Gawthorpe, R.L., Pennos, C., Riiser, O.S. (2017). Source-to-sink analysis in an active extensional setting: Holocene erosion and deposition in the Sperchios rift, central Greece. *Basin Research*, 30: 522-543. DOI: 10.1111/bre.12263.

- Pérez, MdC., Odebrecht, C. (2005). The phytoplankton structure of Merin Lagoon: a subtropical World Biosphere Reserve System (Brasil–Uruguay). *Acta Botanica Croatica*, 64: 247-261.
- Pérez, A., Machado, W., Gutiérrez, D., Stokes, D., Sanders, L., Smoak, J.M., Santos, I., Sanders, C.J. (2017). Changes in organic carbon accumulation driven by mangrove expansion and deforestation in a New Zealand estuary. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 192: 108-116. DOI: 10.1016/j.ecss.2017.05.009
- Perez, L., Crisci, C., Lüning, S., de Mahiques, M.M., García-Rodríguez, F. (2021). Last millennium intensification of decadal and interannual river discharge cycles into the Southwestern Atlantic Ocean increases shelf productivity. *Global and Planetary Change*, 196: 103367. DOI: 10.1016/j.gloplacha.2020.103367.
- Pérez de Vida, F., Blanco, P., Molina, F. (2017). INIA Merín: nuevo cultivar de arroz de alta productividad y resistencia a *Pyricularia*. *Arroz 90*, 49-52. ACA, Asociación Cultivadores de Arroz.
- Persaud, D., Jaagumagi, R., Hayton, A. (1993). Guidelines for the protection and management of aquatic sediment quality in Ontario. Ontario Ministry of the Environment. 27 pp.
- Pinheiro, L., Monteiro, R., Ivar do Sul, J., Costa, M. (2019). Do beachrocks affect microplastic deposition on the strandline of sandy beaches? *Marine Pollution Bulletin*, 141: 569–572. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2019.03.010.
- Pongsivapai, P., Negishi, J.N., Izumi, H., Garrido, P.A., Kuramochi, K. (2021). Morphometry-Driven Divergence in Decadal Changes of Sediment Property in Floodplain Water Bodies. *Water*, 13: 469. DOI: 10.3390/w13040469.
- Portal del Lago Merín. Una importante explosión de floración de algas está causando un caso grave en el balneario Lago Merin.13/4/2012. <http://www.lagomerin.com.uy/index.php/es/noticias-uy/387-una-importante-explosion-de-floracion-de-algas-esta-causando-un-caso-grave-en-el-balneario-lago-merin>. Acceso: agosto, 2021
- Prieto, A.R., Mourelle, D., Peltier, W.R., Drummond, R., Vilanova, I., Ricci, L. (2017). Relative sea-level changes during the Holocene in the Río de la Plata, Argentina and Uruguay: A review. *Quaternary International* 442, 35-49. DOI: 10.1016/j.quaint.2016.02.044.
- Rabalais, N.N., Turner, E., Sen Gupta, B.K., Platon, E., Parsons, M.L. (2007). Sediments tell the history of eutrophication and hypoxia in the northern Gulf of Mexico. *Ecological Applications*, 17: Supplement, S129–S143.
- Ryba, S.A., Burgess, R.M. (2002). Effects of sample preparation on the measurement of organic carbon, hydrogen, nitrogen, sulfur, and oxygen concentrations in marine sediments. *Chemosphere*, 48: 139–147. DOI: 10.1016/S0045-6535(02)00027-9.
- Samset, B.H., Fuglestedt, J.S., Lund, M.T. (2020). Delayed emergence of a global temperature response after emission mitigation. *Nature Communications*, 11:3261. DOI: 10.1038/s41467-020-17001-1.
- Sánchez-Cabeza, J.A., Druffel, E.R.M. (2009). Environmental records of anthropogenic impacts on coastal ecosystems: an introduction. *Marine Pollution Bulletin*, 59: 87–90. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2009.06.002.
- Sánchez-Cabeza, J.A., Díaz-Asencio, M., Ruíz-Fernández, A.C. (2012). Radiocronología de sedimentos costeros utilizando <sup>210</sup>Pb: modelos, validación y aplicaciones. OIEA, Viena STI/PUB/1538. ISBN pp. 978–92–0–325210–2.
- Santos, I.R, Baisch, P., Lima, G.T.N.P., Silva, F. (2003). Metais pesados em sedimentos superficiais da Lagoa Mirim, fronteira Brasil-Uruguai. *Geochimica Brasiliensis*, 17: 037-047.
- Santos, I.R, Baisch, P., Lima, G.T.N.P., Silva, F. (2004). Nutrients in surface sediments of Mirim lagoon, Brazil-Uruguay border. *Acta Limnologica Brasiliensia*, 16: 85-94.

- Santos, I.R., Burnett, W.C., Godoy, J.M. (2008). Radionuclides as tracers of coastal processes in Brazil: review, synthesis, and perspectives. *Brazilian Journal of Oceanography*, 56: 115-131.
- Seeliger, U., Costa, C.S.B. (2002). The Patos-Mirim basins, lagoons and estuary: natural and human forcing factors. En: Lacerda, L.D., Kremer, H.H., Kjerfve, B., Salomons, W., Marshall-Crossland, J.I & Crossland, J.C. (Eds.). *South American Basins: LOICZ Global Change Assessment and Synthesis of River Catchment – Coastal Sea Interaction and Human Dimensions*. LOICZ Reports & Studies, 21:105–112.
- Seeliger, U., Odebrecht, C. (2010). *O Estuário da Lagoa dos Patos: Um Século de Transformações*. Edição de U. Seeliger, C. Odebrecht. Rio Grande: FURG, 2010. 180 pp. ISBN: 978-85-7566-144-4.
- SEMA Secretaria do Meio Ambiente e Infraestrutura. (2015). *Serviços de Consultoria Relativo ao Processo de Planejamento da Bacia Hidrográfica do Camaquã Fases A, B e C Diagnóstico da Bacia (RT3)*. 647 pp.
- Shah, A.A., Hasan, F., Hameed, A., Ahmed, S. (2008). Biological degradation of plastics: a comprehensive review. *Biotechnology Advances*, 26: 246-265. DOI: doi.org/10.1016/j.biotechadv.2007.12.005.
- Shaheen, S.M., Alessi, D.S., Tack, F.M.G., Ok, Y.S., Kim, K-H., Gustafsson, J.P., Sparks, D.L., Rinklebe, J. (2019). Redox chemistry of vanadium in soils and sediments: Interactions with colloidal materials, mobilization, speciation, and relevant environmental implications - A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 265: 1–13. DOI: 10.1016/j.cis.2019.01.002.
- Sharp, Z.D. (2017). *Principles of Stable Isotope Geochemistry*. 2<sup>nd</sup> Edition. University of New Mexico. 344 pp.
- Shoshitaishvili, B. (2020). From Anthropocene to Noosphere: The Great Acceleration. *Earth's Future Commentary*, 9: e2020EF001917. DOI: 10.1029/2020EF001917.
- Skilbeck, C.G., Rolph, T.C., Hill, N., Woods, J., Wilkens, R.H. (2005). Holocene millennial/centennial-scale multiproxy cyclicity in temperate eastern Australian estuary sediments. *Journal of Quaternary Science*, 20: 327–347.
- Smith, N.J., McDonald, G.W., Patterson, M.G. (2020). Biogeochemical cycling in the anthropocene: Quantifying global environment-economy exchanges. *Ecological Modelling*, 418: 108816. DOI: 10.1016/j.ecolmodel.2019.108816.
- Smol, J. (2007). Marine sediments tell it like it was. *Proceedings of the National Academy of Sciences PNAS*, 104: 17563–17564. DOI: 10.1073/pnas.0708635104.
- Smol, J.P. (2008). *Pollution of Lakes and Rivers: A Paleoenvironmental Perspective*. 2<sup>nd</sup> edition. Blackwell Publishing. 383 pp.
- Sombroek, W.G., Averbek, H., Duran, A. (1969). *Soil studies in the Merim Lagoon basin*. Merim Lagoon regional project. CLM/PNUD/FAO. 325 pp.
- Sømme, T.O., Helland-Hansen, W., Martinsen, O.J., Thurmond, J.B. (2009). Relationships between morphological and sedimentological parameters in source-to-sink systems: a basis for predicting semi-quantitative characteristics in subsurface systems. *Basin Research*, 21: 361-387. DOI: 10.1111/j.1365-2117.2009.00397.x.
- Spalletti, L.A., Schwarz, E., Veiga, G.D. (2014) Geoquímica inorgánica como indicador de procedencia y ambiente sedimentario en sucesiones de lutitas negras: los depósitos transgresivos titonianos (Formación Vaca Muerta) de la Cuenca Neuquina, Argentina. *Andean Geology*, 41: 401-435. DOI: 10.5027/andgeoV41n2-a07.
- Steffen, W., Sanderson, A., Tyson, P.D. Jäger, J., Matson, P., Moore, B. III, Oldfield, F., Richardson, K., Schellnhuber, H.J., Turner, B.L.II, Wasson, Robert, J. (2004). *Global Change and the Earth System:*

- A Planet Under Pressure. The IGBP Book Series. Berlin, Heidelberg, New York: Springer-Verlag, 336 pp. ISBN-13 978-3-540-26594-8.
- Steffen, W., Broadgate, W., Deutsch, L., Gaffney, O., Ludwig, C. (2015). The trajectory of the Anthropocene: The Great Acceleration. *The Anthropocene Review*, 2: 81–98. DOI: 10.1177/2053019614564785.
- Steinke, V.A., Saito, C.H. (2008). Exportação de carga poluidora para identificação de áreas úmidas sob risco ambiental na bacia hidrográfica da Lagoa Mirim. *Sociedade & Natureza*, Uberlândia, 20: 43-67.
- Stow, D.A.V. (2005). *Sedimentary Rocks in the Field. A Colour Guide*. London: Manson Publishing. 320 pp. ISBN: 978-1-874545-69-9.
- Sutherland, R.A. (2000). Bed sediment-associated trace metals in an urban stream, Oahu, Hawaii. *Environmental Geology*, 39: 611-627.
- Swarzenski, P.W. (2014). <sup>210</sup>Pb Dating. *Encyclopedia of Scientific Dating Methods*. 11 pp. DOI: 10.1007/978-94-007-6326-5\_236-1.
- Szefer P., Kusak A., Szefer K., Glasby, G.P., Jankowska, H., Wolowicz, M., Ali, A.A. (1998). Evaluation of the anthropogenic influx of metallic pollutants into Puck Bay, southern Baltic. *Applied Geochemistry*, 13: 293-304.
- Talbot, M.R. (2001). Nitrogen isotopes in palaeolimnology. En: *Tracking Environmental Change Using Lake Sediments*. W. M. Last & J. P. Smol (eds.), 2001. Volume 2: Physical and Geochemical Methods. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands. 401-439.
- Tang, F., Huang, T., Fan, R., Luo, D., Yang, H., Huang, C. (2020). Temporal variation in sediment C, N, and P stoichiometry in a plateau lake during sediment burial. *Journal of Soils and Sediments*, 20: 1706–1718. DOI: 10.1007/s11368-019-02501-5.
- Tardy, Y. (1975). Element partition ratios in some sedimentary environments. II. Studies on North-American black shales. *Sciences Géologiques Bulletin*, 28: 75-95.
- Teranes, J.L., Bernasconi, S.F. (2005). Factors controlling δ<sup>13</sup>C values of sedimentary carbon in hypertrophic Baldeggersee, Switzerland, and implications for interpreting isotope excursions in lake sedimentary records. *Limnology & Oceanography*, 50: 914–922.
- Toldo Jr, E.E., Dillenburg, S.R., Corrêa, I.C.S., Almeida, L.E.S.B. (2000). Holocene sedimentation in Lagoa dos Patos Lagoon, Rio Grande do Sul, Brazil. *Journal of Coastal Research*, 16: 816-822.
- Toldo Jr, E.E., Dillenburg, S.R., Corrêa, I.C.S., Almeida, L.E.S.B., Weschenfelder, J., Gruber, N.L.S. (2006). Sedimentação de Longo e Curto Período na Lagoa dos Patos, Sul do Brasil. *Pesquisas em Geociências*, 33: 79- 86.
- Tomazelli, L.J., Dillenburg, S.R., Villwock, J.A. (2000). Late quaternary geological history of Rio Grande do Sul coastl plain, Southern Brazil. *Revista Brasileira de Geociências*, 30: 474-476.
- Tomazelli, L.J., Villwock, J.A. (2000). O Cenozóico Costeiro de Rio Grande do Sul. En: Holz, M., de Ros, L.F. (Eds). *Geologia do Rio Grande do Sul*, 375-406.
- Torres, I.C., Inglett, P.W., Brenner, M., Kennedy, W.F., Reddy, K.R. (2012). Stable isotope (d<sup>13</sup>C and d<sup>15</sup>N) values of sediment organic matter in subtropical lakes of different trophic status. *Journal of Paleolimnology*, 47: 693–706. DOI 10.1007/s10933-012-9593-6.
- Torrescano-Valle, N., Ramírez-Barajas, P.J., Islebe, G.A., Vela-Pelaez, A.A., Folan, W.J. (2019). Human Influence Versus Natural Climate Variability. En: Torrescano- Valle N., Islebe G., Roy P. (eds) *The Holocene and Anthropocene Environmental History of Mexico*. Springer, Cham, 171-194. DOI: 10.1007/978-3-030-31719-5\_9.
- Tournassat, C., Bourg, I.C., Steefelc, C.I., Bergayad, F. (2015). Surface Properties of Clay Minerals. En: *Developments in Clay Science*, Vol. 6C, 5-31. DOI: 10.1016/B978-0-08-100027-4.00001-2.

- Tribovillard, N., Algeo, T.J., Lyons, T., Riboulleau, A. (2006). Trace metals as paleoredox and paleoproductivity proxies: An update. *Chemical Geology*, 232: 12-32. DOI: 10.1016/j.chemgeo.2006.02.012.
- Tudurí, A., Bergamino, L., Violante, R., Cavallotto, J.L., García Rodríguez, F. (2018). Spatial and temporal variation in the present and historical sedimentary organic matter within the Río de la Plata estuary (South America) in relation to the salinity/turbidity gradient. *Journal of Sedimentary Environments*, 3: 265-279. DOI: 10.12957/jse.2018.39152.
- Turner, S., Horton, A.A., Rose, N.L., Hall, C. (2019). A temporal sediment record of microplastics in an urban lake, London, UK. *Journal of Paleolimnology*, 61: 449–462. DOI: 10.1007/s10933-019-00071-7.
- USEPA (United States Environmental Protection Agency). (1996). Method 3052. Microwave assisted acid digestion of siliceous and organically based matrices. Revision 0. 20 pp.
- Vieira, H.M., Weschenfelder, J., Fernandes, E.H., Oliveira, H.A., Möller, O.O., García-Rodríguez, F. (2020). Links between surface sediment composition, morphometry and hydrodynamics in a large shallow coastal lagoon. *Sedimentary Geology*, 398: 105591. DOI:10.1016/j.sedgeo.2020.105591.
- Waters, C.N., Zalasiewicz, J., Summerhayes, C., Barnosky, A.D., Poirier, C., Gałuszka, A., Cearreta, A., Edgeworth, M., Ellis, E.C., Ellis, M., Jeandel, C., Reinhold, L., McNeill, J.R., deB Richter, D., Steffen, W., Syvitski, J., Vidas, D., Wapreisch, M., Williams, M., Zhisheng, A., Grinevald, J., Odada, E., Oreskes, N., Wolfe, A.P. (2016). The Anthropocene is functionally and stratigraphically distinct from the Holocene. *Science*, 351: aad2622. DOI: 10.1126/science.aad2622.
- Wefer, G., Berger, W.H., Bijma, J., Fischer, G. (1999). Clues to ocean history: a brief overview of proxies. En: Fischer, G., Wefer, G. (eds), *Use of proxies in paleoceanography: Examples from the South Atlantic*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1-68.
- Weschenfelder, J., Baitelli, R., Corrêa, I.C.S., Bortolin, E.C., Santos, C.B., 2014. Quaternary incised valleys in the southern Brazil coastal zone. *Journal of South American Earth Sciences*, 55: 83-93. DOI: 10.1016/j.jsames.2014.07.004.
- Wetzel, R. (2001). *Limnology: lake and river ecosystems*, 3<sup>rd</sup> ed. Elsevier. 1006 pp. ISBN: 9780080574394.
- Wuana, R.A., Okieimen, F.E. (2011). Review article. Heavy Metals in Contaminated soils: A Review of Sources, Chemistry, Risks and Best Available Strategies for Remediation. *International Scholarly Research Network ISRN Ecology*, 2011: 402647. 20 pp. DOI:10.5402/2011/402647.
- Yang, L., Zhang, Y., Kang, S., Wang, Z., Wu, C. (2020). Microplastics in freshwater sediment: A review on methods, occurrence, and sources, *Science of The Total Environment*, 754:141948. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.141948.
- Yano, M., Yasukawa, K., Nakamura, K., Ikehara, M., Kato, Y. (2020). Geochemical Features of Redox-Sensitive Trace Metals in Sediments under Oxygen-Depleted Marine Environments. *Minerals* 2020, 10: 1021. DOI: 10.3390/min10111021.
- Yunes, J.S., Niencheski, L.F.H., Salomon, P.S., Parise, M., Beattie, K.A., Raggett, S., Codd, G.A. (1998). Effect of nutrient balance and physical factors on blooms of toxic cyanobacteria in Patos Lagoon, southern Brazil. *Verhandlungen des Internationalen Verein Limnologie*, 26: 1796–1800.
- Zalasiewicz, J., Waters, C.N., Ellis, E.C., Head, M.J., Vidas, D., Steffen, W., Thomas, J.A., Horn, E., Summerhayes, C.P., Leinfelder, R., McNeill, J.R., Gałuszka, A., Williams, M., Barnosky, A.D., de B. Richter, D., Gibbard, P.L., Syvitski, J., Jeandel, C., Cearreta, A., Cundy, A.B., Fairchild, I.J., Rose, N.L., Ivar do Sul, J.A., Shotyk, W., Turner, S. Wapreisch, M., Zinke, J. (2021). The Anthropocene: Comparing Its Meaning in Geology (Chronostratigraphy) with Conceptual Approaches Arising in Other Disciplines. *Earth's Future*, 9: 1-25. DOI: 10.1029/2020EF001896.

- Zhao, Y., Wu, F., Fang, X., Yanga, Y. (2015). Topsoil C/N ratios in the Qilian Mountains area: Implications for the use of subaqueous sediment C/N ratios in paleo-environmental reconstructions to indicate organic sources. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 426: 1–9. DOI: 10.1016/j.palaeo.2015.02.038.
- Ziesler, R., Ardizzone, G.D. (1979). *Las aguas continentales de América Latina. The inland waters of Latin America*. COPESCAL Technical Paper No. 1. FAO, Roma. 171 pp. ISBN 92-5-000780-9.

## Anexo

### CARACTERÍSTICAS GEOQUÍMICAS Y ESTRATIGRÁFICAS DEL ANTROPOCENO, INFERIDAS A PARTIR DEL REGISTRO SEDIMENTARIO DEL SISTEMA COSTERO LAGUNAR MÁS GRANDE DEL MUNDO

---

#### Índice General

	<b>Pág.</b>
Lista de abreviaciones y acrónimos	2
Fig. A1 Variables analizadas por los laboratorios de Calidad de Agua de OSE (A) Bacteriología, B y C) Fisicoquímicos, D) Metales traza) y de DINAMA (E) para evaluar la calidad de agua de los ecosistemas acuáticos. En A6, las variables se encuentran ordenadas alfabéticamente. La flecha roja muestra la ausencia de la variable “bromato.....	4
Tabla A1 Toneladas de arroz exportadas desde Uruguay y Brasil y los principales países destino de dichas exportaciones.....	6
Tabla A2 Área cultivada de arroz (ha) y su precio internacional (USD/Ton).....	7
Tabla A3 Distribución vertical de todas las variables analizadas en los testigos de sedimento MIR2, MIR4, PT2, PT4 y G4.....	8



## Lista de abreviaciones y acrónimos

Al – Aluminio

ACA – Asociación cultivadores de arroz

As - Arsénico

Ba - Bario

C - Carbono

*c. circa* (aproximadamente)

C3 – Plantas con ruta metabólica C3

C4 – Plantas con ruta metabólica C4

Ca - Calcio

CaCO<sub>3</sub> – Carbonato de Calcio

Cd - Cadmio

CE – *Common Era* (Era actual)

CIC – *Constant Initial Concentration*

COT – Carbono Orgánico Total

Cr - Cromo

CRS – *Constant Rate of Supply*

Cs - Cesio

Cu – Cobre

DINAMIGE - Dirección Nacional de Minería y Geología

ENOS – El Niño Oscilación Sur

FAO - Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura

Fe – Hierro

FE – Factor de Enriquecimiento

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – Peróxido de Hidrógeno

HCl – Ácido Clorhídrico

HF – Ácido Fluorhídrico

Hg - Mercurio

HNO<sub>3</sub> – Ácido Nítrico

IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

INIA - Instituto Nacional De Investigación Agropecuaria

IRGA - Instituto Rio Grandense do Arroz

K - Potasio

LaQiMar – Laboratorio de Química Inorgánica Marina

MERCOSUR – Mercado Común del Sur

MA – Ministerio de Ambiente

MP – Microplásticos

Mz – Media aritmética ( $\Phi$ )

N - Nitrógeno

Ni - Níquel

Pb - Plomo

PCRS – Planicie Costera de Río Grande do Sul

Ra - Radio

Rn - Radon

Sc - Escandio

Si - Silicio

Sr - Estroncio

Ti - Titanio

U - Uranio

UICG - Unión Internacional de Ciencias Geológicas

USP – Universidad de San Pablo

V – Vanadio

VPDB - Vienna Pee Dee Belemnite

Zn - Zinc

$\delta^{13}\text{C}$  - Relación de los dos isótopos estables de Carbono:  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$

$\delta^{15}\text{N}$  - Relación de los dos isótopos estables de Nitrógeno:  $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$

A continuación se presentan las diferentes variables analizadas por los laboratorios de Calidad de Agua de OSE y de DINAMA (<https://www.dinama.gub.uy/oan/datos-abiertos/calidad-agua/>), para evaluar la calidad de agua de los ecosistemas acuáticos. Se detecta la ausencia de la variable “bormato” (Fig. A1 A-E).

**OSE** **GERENCIA GESTIÓN DE LABORATORIOS** FG.IF.01.01  
 Sistema de Gestión de la Calidad certificado por UNIT según la norma UNIT- ISO 9001:2015 Versión Vigente N° 03  
**INFORME DE ENSAYO DE MUESTRAS DE AGUA DEL AREA BACTERIOLOGÍA**

**Obras Sanitarias del Estado** Solicitado por: N° Informe: 2020001086  
**Sistema Integrado de Gestión de Laboratorios (SIGLA)** Departamento: Cerro Largo  
 Localidad: Lago Merín

		Punto N°						VMP (1)
		1	2	3	4	5	6	
CT	NMP/100 mL ME.BB.11	>2400	2400	>2400	>2400	490	13000	Ausencia en 100 ml
E. c.	NMP/100 mL ME.BB.11	2	6	95	5	< 1	190	Ausencia en 100 ml
Clasif.		No Clasifica	No Clasifica	No Clasifica	No Clasifica		No Clasifica	

Punto Muestra	Localidad	Punto de Extracción	F.Extracción/Hora	F. Análisis	Plan	Temp
1	100003632 Lago Merín	Planta - Agua Bruta	22/03/10 00:00	23/03/10	PM.MO.07	5
2	100012021 Lago Merín	Planta - Agua Bruta	27/09/10 09:20	28/09/10	PM.MO.07	4
3	110008204 Lago Merín	Planta - Agua Bruta	27/06/11 09:55	28/06/11	PM.MO.07	3
4	110016083 Lago Merín	Planta - Agua Bruta	26/12/11 10:10	27/12/11	PM.MO.07	7
5	120007509 Lago Merín	Planta - Agua Bruta	25/06/12 10:00	26/06/12	PM.MO.07	3
6	130012594 Lago Merín	Planta - Agua Bruta	23/09/13 11:15	24/09/13	PM.MO.07	3

\* PM.MO.07 Plan Monitoreo Especial  
 \* PM.MO.07 Plan Monitoreo Aguas Residuales

**A**

**OSE** **INFORME DE ENSAYO DE MUESTRAS DE AGUA DEL AREA FISICOQUÍMICO**

**Obras Sanitarias del Estado** Solicitado por: N° Informe: 2020002207  
**Sistema Integrado de Gestión de Laboratorios (SIGLA)** Departamento: Cerro Largo  
 Localidad: Lago Merín

		Punto N°					
		1	2	3	4	5	6
Olor	ME.QC.18	No Objetable		No Objetable			No Objetable
Color	U.Pt-Co ME.QC.07	53		108			151
Turbidez	NTU ME.QC.17	44		45			58
pH	Unid. de pH ME.QC.14	7,6		9,5			7,3
Oxidabil.	mg/L ME.QC.12	9,5		9,8			18
Cond.25°C	µS/cm ME.QC.08	77		137			72
Dur. total	mg/L ME.QC.09	31		30			28
Alc. total	mg/L ME.QC.02	28		61			21
Cl	mg/L ME.QC.59	< 2,5		7,1			8,8
NO2	mg/L ME.QC.13	< 0,02		< 0,02			< 0,02
NH4	mg/L ME.QC.20	< 0,4		< 0,4			< 0,4
TOC	mg/L ME.QC.16		5,2		5,8	8,7	
NT	mg/L ME.QC.43		0,35		0,5	0,5	
Fosf.	mg/L ME.QC.11		0,05		0,16	0,22	
Clasif.		No Clasifica		No Clasifica			No Clasifica

**B**

**OSE** **Laboratorio Regional T y Tres** FG.IF.04.01  
 Registro de Gestión Versión Vigente N° 03  
**Informe de análisis fisicoquímico**

**Obras Sanitarias del Estado** Solicitado por: N° Informe: 2020000210  
**Sistema Integrado de Gestión de Laboratorios (SIGLA)** Departamento: Cerro Largo  
 Localidad: Lago Merín

		Punto N°						VMP (1)
		1	2	3	4	5	6	
Turb. in situ	NTU ME.GL.QC.17	35,8						1,0 NTU/3,0 NTU(صد)
clo a	ug/L ME.QC.60	10,9						
Clasif.		Cumple						

Punto Muestra	Localidad	Punto de Extracción	F.Extracción/Hora	F. Análisis	Plan
1	180047076 Lago Merín	Planta - Agua Bruta	23/10/18 12:00	25/10/18	Prog. Rut.

\* Prog. Rut. Programado rutina (Programa PM.MO.14)

**C**

**GERENCIA GESTIÓN DE LABORATORIOS** FG-IF.01.01  
 Sistema de Gestión de la Calidad certificado por UNIT según la norma UNIT-ISO 9001:2015 Versión Vigente N° 03  
**INFORME DE ENSAYO DE MUESTRAS DE AGUA DEL AREA TRAZAS DE METALES**

**Obras Sanitarias del Estado** Solicitado por: N° Informe: 2020000948  
**Sistema Integrado de Gestión de Laboratorios (SIGLA)** Departamento: Cerro Largo  
 Localidad: Lago Merin

			Punto N°					
			1	2	3	4	5	6
Fe	mg/L	ME.QM.02	0,37	1,2	1,8	1,5	0,62	1,7
Mn	mg/L	ME.QM.03	0,05	0,03	0,08	0,04	< 0,03	0,05
Zn	mg/L	ME.QM.08	0,09	0,04	< 0,04	0,08	0,07	0,04
Na	mg/L	ME.QM.07	12	12	22	20	7,6	7,6
Pb	mg/L	ME.QM.09	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002	0,012
As	mg/L	ME.QM.13	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005
Cd	mg/L	ME.QM.10	< 0,0004	< 0,0004	< 0,0004	< 0,0004	< 0,0004	0,0012
Cr	mg/L	ME.QM.10	< 0,002	< 0,002	< 0,002	0,002	< 0,002	< 0,002
Se	mg/L	ME.QM.10	< 0,004	< 0,004				
Cu	mg/L	ME.QM.08	< 0,06	< 0,06	< 0,06	< 0,06	< 0,06	< 0,06
Clasif.			No Clasifica	No Clasifica	No Clasifica	No Clasifica	No Clasifica	No Clasifica

Punto Muestra	Localidad	Punto de Extracción	F.Extracción/Hora	F. Análisis	Plan	Temp
1	120007509 Lago Merin	Planta - Agua Bruta	25/06/12 10:00	23/06/12	PM.MO.07	3
2	120015478 Lago Merin	Planta - Agua Bruta	17/12/12 10:15	28/02/13	PM.MO.07	4
3	130004037 Lago Merin	Planta - Agua Bruta	01/04/13 13:20	30/04/13	PM.MO.07	12
4	130012584 Lago Merin	Planta - Agua Bruta	23/09/13 11:15	09/10/13	PM.MO.07	3

Fig. A1. Variables analizadas por los laboratorios de Calidad de Agua de OSE (A) Bacteriología, B y C) Físicoquímicos, D) Metales traza) y de DINAMA (E) para evaluar la calidad de agua de los ecosistemas acuáticos. En A6, las variables se encuentran ordenadas alfabéticamente. La flecha roja muestra la ausencia de la variable “bromato”.

## Tablas

**Tabla A1.** Toneladas de arroz exportadas desde Uruguay y Brasil y los principales países destino de dichas exportaciones.

Uruguay									
#	2001			2010			2019		
	Country	Tons	%	Country	Tons	%	Country	Tons	%
	All	819447	100	All	790807	100	All	901217	100
	MERCOSUR <sup>a</sup>	517574	63	MERCOSUR <sup>a</sup>	375328	47	MERCOSUR <sup>a</sup>	118101	13
1	Brazil*	505484	62	Brazil*	371004	47	Peru**	163074	18
2	Iran	91521	11	Peru**	91161	12	Brazil*	118087	13
3	Peru	56420	7	Iran	63000	8	Mexico	108979	12
4	South Africa	32858	4	Senegal	57957	7	Cuba	94003	10
5	Haiti	29752	4	Iraq	51378	6	Venezuela	87100	10
6	Chile**	17527	2	Belgium	17956	2	Iraq	62000	7
7	Belgium	16079	2	Germany	12062	2	Senegal	57879	6
8	Dominican Republic	13574	2	Cyprus	11865	2	Turkey	44847	5
9	Argentina*	10583	1	Cape Verde	11762	1	Costa Rica	40858	5
10	Nicaragua	6001	1	United Kingdom	10768	1	Sierra Leone	35909	4

Brazil									
#	2001			2010			2020		
	Country	Tons	%	Country	Tons	%	Country	Tons	%
	All	22129	100	All	430486	100	All	1E+06	100
	MERCOSUR <sup>a</sup>	8373	38	MERCOSUR <sup>a</sup>	3101	1	MERCOSUR <sup>a</sup>	594	0
1	Trinidad and Tobago	9109	41	Senegal	140893	33	Venezuela	301963	22
2	Argentina*	5847	26	Gambia	72953	17	Senegal	124487	9
3	Paraguay*	2524	11	Nigeria	53508	12	Peru**	118555	8
4	New Zealand	1458	7	Benin	39951	9	Costa Rica	115643	8
5	Australia	739	3	Switzerland	37611	9	Mexico	100368	7
6	Angola	668	3	Sierra Leone	12282	3	Gambia	96002	7
7	South Africa	624	3	Bolivia	10607	2	Sierra Leone	93599	7
8	Chile**	425	2	Belgium	8450	2	USA	83540	6
9	USA	360	2	Angola	8236	2	Cuba	60569	4
10	Bolivia	119	1	Guinea-Bissau	7700	2	South Africa	44453	3

<sup>a</sup> MERCOSUR (Mercado Común del Sur). Su principal objetivo es promover un espacio común que genere negocios y oportunidades de inversión a través de la integración competitiva de las economías nacionales en el mercado internacional. Actuales países miembros: Argentina, Brasil, Paraguay and Uruguay

\* País MERCOSUR

\*\* Estado Asociado MERCOSUR

Fuente: TradeMap, ITC

**Tabla A2.** Área cultivada de arroz (ha) y su precio internacional (USD/t)

	Precio internacional de la soja	Área cultivada (ha)
1988	#N/A	39000
1989	#N/A	44180
1990	244	39860
1991	234	23880
1992	235	13050
1993	276	12440
1994	243	14090
1995	296	13820
1996	289	6058
1997	284	6314
1998	230	15140
1999	199	14375
2000	217	13778
2001	189	14476
2002	241	24500
2003	332	28900
2004	265	35710
2005	264	48912
2006	297	31989
2007	515	32700
2008	360	33500
2009	450	39666
2010	547	53700
2011	474	59957
2012	607	71455
2013	568	130031
2014	446	165735
2015	368	190528
2016	416	199244
2017	387	195364
2018	381	206511

Fuente

área: <https://sidra.ibge.gov.br/Tabela/1612>

Fuente precio: <https://www.indexmundi.com/commodities/?commodity=soybeans&mont>

precio: [hs=360](https://www.indexmundi.com/commodities/?commodity=soybeans&mont)

**Tabla A3.** Distribución vertical de todas las variables analizadas en los testigos de sedimento MIR2, MIR4, PT2, PT4 y G4.

MIR2 Z (cm)	Dens.	Metales (mg kg <sup>-1</sup> )														Isótopos				Microplásticos		
	g/cm <sup>3</sup>	As	Ba	Cr	Cu	Ni	Pb	Sr	V	Zn	Al	Ca	Fe	K	Ti	Mn	Corg (%)	δ13C	N (%)	δ15 N	Cant, MPs	Cant, MPs/g
0		20,11	408,75	23,24	5,65	5,76	13,81	153,19	39,55		52773,44	6328,13	25317,38	7722,17	4,97	364,69					3,00	0,90
2	0.80	21,85	393,50	23,20	6,64	5,88	12,09	154,48	38,51	21,13	41200,39	3478,69	10053,90	7993,63	5,19	339,97	0,46	-23,26	0,07	2,44	6,00	1,54
4	1.05	20,73	397,15	21,83	5,98	4,93	12,03	162,26	35,19	18,08	43158,93	4042,45	9693,98	9173,25	5,03	236,61	0,38	-22,35	0,05	1,09	7,00	2,71
5		20,34	383,48	21,94	5,50	5,36	12,37	160,05	34,33	16,40	39970,30	4069,31	9123,76	7948,02	4,70	238,55						
6	1.13	20,83	389,17	19,89	5,27	5,18	13,93	159,97	32,57	14,98	41640,97	3903,53	8637,49	8281,95	4,07	236,88	0,34	-21,95	0,05	1,09	1,00	0,20
7		19,82	387,72	19,02	5,44	5,15	11,86	154,88	33,48	15,62	38256,79	3604,94	8706,17	8264,20	4,11	257,47						
8	0.90	19,92	385,42	20,84	5,93	6,68	12,53	152,38	36,40	18,42	40992,56	4044,67	11017,37	7928,04	4,17	264,21	0,45	-21,50	0,06	1,26	4,00	1,15
9																					2,00	0,80
10	0.52	22,18	350,80	26,41	10,04	7,58	11,72	132,91	49,09	30,94	45553,92	3372,55	15970,59	8100,49	4,70	336,46	0,69	-22,79	0,11	3,64	3,00	1,04
12	0.42	23,05	350,41	30,81	12,51	9,99	14,42	124,23	64,03	43,45	51814,60	3436,88	20754,44	8316,07	5,34	404,52	0,65	-22,94	0,13	3,43	6,00	2,15
14	0.34	22,91	363,88	30,62	11,68	10,09	16,03	120,47	64,13	46,03	51760,08	3328,42	19798,43	7465,59	5,12	402,84	0,69	-22,43	0,13	1,49	1,00	0,34
15																					2,00	0,67
16	0.36	22,07	359,10	30,25	12,22	9,72	15,20	128,31	59,82	43,53	49056,97	3192,53	18187,62	7752,95	5,28	427,74	0,66	-22,78	0,13	0,92	1,00	0,34
18	0.50	20,81	311,49	31,85	11,20	10,85	14,60	109,31	77,27	44,45	53202,55	3241,79	24948,50	8006,38	4,92	937,16	0,55	-21,23	0,09	4,88	2,00	0,66
20	0.61	20,80	290,34	34,98	12,05	11,58	12,78	97,73	83,15	50,11	54824,22	3569,34	29331,05	8669,43	4,77	1372,74	0,40	-19,21	0,08	6,52	0,00	0,00
22	0.65	25,92	341,23	38,14	13,10	12,80	15,42	111,15	97,77	64,63	67036,12	3904,01	34205,84	9458,19	5,27	1924,48	0,48	-20,19	0,09	4,86	0,00	0,00
24	0.62	23,90	309,77	34,03	11,74	11,06	14,72	100,58	92,82	50,82	55703,78	3428,15	29538,99	8536,05	4,67	1515,63	0,52	-19,59	0,08	5,57	1,00	0,26
25																					0,00	0,00
26	0.66	21,73	291,65	34,05	11,06	11,47	13,80	98,54	86,19	50,31	56029,70	3415,84	29608,91	8264,85	4,63	1552,17	0,45	-19,82	0,09	6,70	1,00	0,24
28	0.65	20,06	311,85	33,91	11,10	10,80	15,04	104,92	85,63	48,55	57921,43	3326,70	27265,04	8127,80	4,67	1534,00	0,37	-19,70	0,09	4,21	0,00	0,00
29																					0,00	0,00
30	0.62	22,07	302,45	32,89	10,64	11,18	13,95	106,33	80,41	47,73	52820,26	3664,35	26876,86	7946,87	4,78	1320,69	0,38	-19,83	0,07	5,31		
31																					0,00	0,00
32	0.62	21,83	280,48	32,16	11,16	10,57	11,94	186,16	71,81	45,20	50284,59	2411,19	25480,86	7892,54	4,51	1285,02	0,51	-19,48	0,07	5,24		
33																					0,00	0,00
34	0.63	20,99	312,87	32,31	11,41	10,35	15,05	121,09	80,71	170,68	52611,28	6172,11	25865,48	8370,43	4,83	1321,15	0,42	-19,48	0,06	5,98		
35																					0,00	0,00
36	0.61	20,59	302,55	30,91	11,76	10,18	13,90	128,90	75,47	43,59	52925,37	7920,40	25323,38	8136,82	4,59	1348,20	0,40	-19,81	0,07	4,26	0,00	0,00
38	0.48	23,84	292,55	34,40	12,62	10,95	13,30	114,76	80,84	48,93	56375,25	6458,74	27681,73	9133,10	4,78	1555,44	0,43	-20,01	0,08	5,47	0,00	0,00
40																					0,00	0,00

43																				0,00	0,00	
46	0.51	22,23	275,29	34,39	11,42	11,83	14,39	111,79	90,88	168,03	54158,95	6825,94	27859,58	7837,64	4,59	2424,85	0,52	-19,13	0,08	4,94	0,00	0,00
48																				0,00	0,00	
52																				0,00	0,00	
54	0.58	20,09	279,17	34,58	12,41	11,52	13,46	105,97	83,83	51,79	58310,84	4022,99	28615,69	9612,69	4,93	1471,95	0,42	-19,19	0,07	5,94	0,00	0,00
55																				0,00	0,00	
60																				0,00	0,00	
62	0.71	20,62	293,05	34,09	11,73	10,89	14,13	117,27	85,06	164,69	55355,22	6751,59	27202,35	8150,42	4,74	1304,69	0,40	-19,23	0,06	3,90	0,00	0,00
65																				0,00	0,00	
70	0.68	23,69	286,90	34,67	10,97	11,55	9,74	127,62	76,82	57,77	52642,44	8909,63	27274,07	9108,55	4,92	1191,25	0,42	-20,06	0,07		0,00	0,00
75																				0,00	0,00	
78	0.71	20,21	266,02	34,10	11,68	11,18	13,51	112,94	84,97	49,67	53182,71	4788,80	25540,28	8337,43	4,81	1087,61	0,40	-19,49	0,07	6,11	0,00	0,00
80																				0,00	0,00	
86	0.71	21,11	279,39	35,19	11,15	11,66	13,76	132,67	87,48	50,14	57378,50		29307,81	9752,09	4,61	1165,38	0,42	-19,51	0,07	5,46		
94	0.69	20,56	256,93	37,60	12,64	12,31	1,82	127,87	83,68	53,79	55142,30	8851,82	29774,29	9776,74	4,85	1024,47	0,32	-19,94	0,07	6,62		
102	0.72	19,49	268,56	38,58	11,85	13,37	12,34	120,15	97,96	167,30	57828,63	8836,42	33539,44	9778,48	4,83	975,84	0,43	-19,72	0,07	6,27		
110	0.58	18,05	251,53	37,03	11,88	12,75	12,21	119,42	95,65	153,55	40358,55	5525,54	22676,82	6338,41	4,78	959,42	0,31	-20,48	0,07	4,20		
118	0.65	16,40	224,49	38,82	11,25	10,64	11,21	116,08	76,44	46,49	51876,86	9806,36	26420,06	9272,59	4,29	774,27	0,33	-19,38	0,06	6,40		
122		20,14	234,30	37,70	11,52	11,66	13,48	118,39	95,17	57,20	56197,04	9753,69	32556,65	10155,1 7	4,75	841,56						
126	0.70																0,31	-20,14	0,07	5,01		
134	0.82	17,76	236,92	37,19	11,09	12,07	11,61	111,74	93,42	55,34	34501,23	4496,31	20432,43	5633,91	4,52	826,72	0,42	-19,51	0,06	6,95		
142	1.02	17,88	213,32	31,29	9,51	10,16	11,25	97,45	80,58	44,84	46556,16	6635,33	28104,90	8493,32	3,92	655,55	0,30	-20,06	0,05	2,79		
150	1.17	21,26	181,68	26,31	9,69	5,97	17,95	86,47	68,83	36,04	23607,69	3218,33	13932,97	4058,65	3,24	633,75	0,25	-19,61	0,04	5,31		
158	1.20	11,08	143,49	19,91	5,90	6,11	8,74	101,29	45,01	20,91	18138,96	4178,66	11717,12	3193,55	2,01	325,50	0,16	-20,12	0,03	1,43		



MIR4 Z (cm)	Dens.	Metales (mg kg <sup>-1</sup> )															Isótopos				Microplásticos	
	g/cm <sup>3</sup>	As	Ba	Cr	Cu	Ni	Pb	Sr	V	Zn	Al	Ca	Fe	K	Ti	Mn	Corg (%)	δ13C	N (%)	δ15N	Cant, MPs	Cant, MPs/g
1	0,87	21,47	391,32	23,69	7,51	5,64	12,82	154,96	40,34	26,63	43505,46	3421,05	10913,60	8686,69	4,91	299,59	0,68	-23,53	0,09	4,68	3	0,83
2	0,77	24,18	384,62	22,52	6,52	5,42	14,35	157,74	39,28	22,80	40134,93	3458,27	10249,88	8003,50	4,84	253,81	0,59	-22,69	0,07	3,11	2	0,46
3		19,52	403,68	23,10	5,97	6,03	12,27	155,50	39,62	51,60	40589,69	3726,46	10252,73	7713,08	4,65	247,96	0,60	-22,71	0,08	3,30		
4	0,83																				2	0,48
5		22,02	395,93	24,88	7,37	5,05	13,17	153,71	41,41	24,48	44180,37	3736,92	11918,29	8682,11	4,93	289,42	0,59	-22,55	0,08	3,41		
6	0,86																				1	0,25
7	0,82	19,14	374,07	23,27	6,67	6,19	11,48	150,62	39,51	22,38	42797,62	3625,99	12018,85	8335,81	4,79	286,40	0,55	-22,12	0,09	2,62		
8		22,48	377,99	20,58	6,36	4,58	13,20	148,51	36,28	19,59	41347,66	3725,59	11420,90	8122,56	4,16	262,15	0,45	-21,16	0,05	1,97	0	0,00
9	0,87																				0	0,00
10	0,86	20,22	377,18	20,78	5,73	5,36	12,42	160,27	34,20	16,73	36338,31	3069,65	8462,69	7718,91	4,73	283,27	0,53	-21,12	0,06	5,51	0	0,00
11	0,73	21,67	385,57	20,23	5,85	5,01	13,31	158,52	36,02	18,98	39228,50	3877,15	9336,61	8179,36	4,88	272,67	0,55	-21,00	0,07	2,65		
12	0,54	14,01	240,65	27,01	6,76	8,31	10,02	106,87	63,96	41,63	41951,10	7364,30	20982,89	7929,10	3,78	402,87	0,29	-17,96	0,04	5,90	1	0,30
14	0,64	23,38	331,66	27,82	9,93	8,50	12,40	133,16	58,75	35,03	50386,90	5029,76	20649,80	9278,27	4,78	934,46	0,69	-20,77	0,09	2,35	0	0,00
15	0,51	20,06	348,58	23,19	6,95	7,96	12,53	146,59	41,84	46,58	39352,17	3531,42	11811,98	7328,30	4,51	409,83					0	0,00
17	0,61	20,38	283,25	34,88	12,89	11,67	13,43	103,53	85,16	48,30	59761,31	4505,22	30502,24	9390,85	4,88	1944,00						
23	0,54	21,97	286,93	30,82	11,73	9,52	14,13	146,87	74,85	46,77	48416,91	11730,58	24921,34	7622,91	4,50	1744,04	0,69	-18,74	0,07	5,33		
24	0,56	22,00	302,18	33,33	11,82	10,16	13,79	117,94	82,35	49,47	52940,02	5747,30	26278,27	7937,56	4,67	1755,10					1	0,33
25	0,59	21,45	291,36	33,74	11,39	10,14	13,31	131,45	74,95	46,25	54340,18	11852,39	26441,84	9049,36	4,84	2046,13	0,70	-19,02	0,08	3,86	0	0,00
26	0,55	20,65	301,50	33,59	12,07	11,12	14,91	113,71	86,56	194,40	53121,27	5059,64	24557,65	8009,44	4,73	2160,72					3	0,81
27		19,40	282,20	32,67	11,28	11,49	12,57	113,10	83,46	113,90	36290,48	3056,92	17983,32	5233,07	4,54	1938,36						
28	0,54																				0	0,00
29	0,60	23,52	285,81	31,17	11,16	9,26	13,48	140,77	75,46	48,06	49619,00	10791,69	22756,06	7563,09	4,37	1615,72					2	0,52
31		22,12	259,49	33,97	12,68	11,62	12,04	96,57	77,63		57853,99	3047,53	27275,85	9473,30	4,69	1251,04					0	0,00
32	0,58																0,53	-18,34	0,06	6,08		
33		20,43	275,55	33,53	11,61	10,66	12,56	106,53	78,42	45,31	56529,09	4077,57	26981,60	9838,39	4,81	1605,36					0	0,00
35	0,59	23,43	284,50	34,33	12,39	10,85	12,70	106,64	80,45	47,39	55986,12	3607,53	25307,23	9209,61	4,89	1642,90						
36	0,57																0,57	-18,36	0,08	7,42	0	0,00
37		21,54	288,76	30,48	11,25	9,93	10,45	132,87	69,19	129,55	50997,54	7764,13	22339,07	8601,97	4,68	1491,83						
39	0,68	22,68	283,40	32,62	11,70	10,10	13,26	102,85	82,92	50,14	54724,84	3539,91	25855,23	8966,29	4,91	1683,87						
40	0,66																0,61	-18,08	0,07	4,24		
41		23,09	278,63	32,05	11,87	9,72	13,83	106,51	80,74	47,18	53408,20	4086,91	26743,16	8913,57	4,59	1549,50						
43		24,09	276,44	31,72	12,40	10,07	13,09	107,77	83,61	49,84	55413,57	4789,50	25884,10	8982,17	4,62	1722,33						

44	0,59																		0,58	-18,19	0,07	6,63		
45	0,60	8,97	107,59	14,26	5,79	4,54	5,11	42,52	34,91	20,88	22785,87	1728,20	10921,97	3870,48	1,96	689,56								
47	0,55	21,43	262,53	35,75	14,28	11,60	12,53	99,18	86,96	50,43	57175,31	4098,77	28651,85	9681,48	4,85	1625,12								
49	0,51	20,40	264,48	33,97	12,14	11,57	12,74	104,55	88,17	83,60	56619,02	4277,97	27333,66	8173,98	4,84	1439,32								
51		22,87	268,11	34,44	12,96	10,36	14,31	137,85	86,26	52,33	53549,03	9731,21	26485,81	8693,38	4,75	1493,72								
52	0,54																				0,63	-18,48	0,07	5,96
53		14,69	248,45	23,22	6,14	6,81	9,31	104,30	48,81		36319,96	5780,09	16577,51	8506,69	3,58	428,37								
58	0,62	19,35	285,01	32,79	11,53	10,97	11,85	106,35	76,08	203,63	54926,69	4051,81	26427,17	9156,89	4,72	1790,99					0,49	-18,69	0,06	7,44
66	0,53	22,26	246,12	34,53	12,73	11,28	12,63	117,06	84,39	51,34	59161,74	8081,85	27278,11	9553,75	4,83	1427,45					0,68	-18,70	0,07	6,45
74	0,54	20,64	244,89	34,07	12,09	11,73	11,30	143,43	79,68	155,33	54812,99	12268,70	25250,98	8816,44	4,75	1608,94					0,63	-18,22	0,07	6,05
80																					0,53	-18,04	0,06	4,90
82	0,60	17,81	246,26	31,89	10,91	10,16	10,52	148,13	71,39	121,82	51484,57	13086,72	24517,39	9267,52	4,58	1138,11								
90	0,64	21,42	234,04	36,24	13,83	11,89	12,27	100,56	89,15	52,08	61035,50	4866,86	30226,82	10056,71	4,90	907,98					0,63	-18,05	0,07	7,27
98	0,72	22,03	246,76	33,70	11,10	10,03	14,48	114,97	84,86	50,62	54948,71	6116,27	27371,76	8654,13	4,76	827,98								
100																					0,56	-18,06	0,07	6,39
106	0,79	21,64	242,61	34,07	12,05	10,52	13,31	103,73	82,00	50,38	52652,66	4513,92	26375,18	9401,56	4,84	828,71								
110																					0,32	-18,44	0,04	5,83
114	0,57	20,09	236,50	32,59	10,74	9,87	12,05	98,81	75,30	47,15	50335,31	4536,49	24822,49	9593,20	4,54	800,97								
118	1,20	18,19	245,67	27,29	7,37	6,79	12,11	105,53	62,56	32,99	39107,32	6121,95	19790,24	8163,41	3,83	565,06								
120																					0,25	-18,81	0,03	4,76
122	1,26	15,48	244,16	25,76	6,64	6,68	10,97	102,80	56,08	29,10	38179,13	5885,83	19409,45	8476,87	3,79	510,27								
130	1,34	21,56	246,88	30,70	11,05	9,95	10,79	98,48	66,91		50725,49	4431,37	23343,14	8071,08	4,19	1493,32					0,21	-18,16	0,03	7,54
138	1,10	16,01	238,91	22,83	6,61	6,73	8,89	109,53	51,47	28,48	38143,07	9196,47	18873,10	8400,29	3,44	790,48								
140																					0,19	-18,58	0,03	7,33
146	1,27	16,17	245,00	25,80	6,87	6,09	11,92	108,35	56,70	30,22	33341,57	6109,74	16500,25	7555,61	3,91	443,34								
154	1,20	15,71	234,38	22,50	6,10	5,44	11,37	137,35	51,51	26,73	33748,15	18429,63	16567,90	7785,19	3,47	1399,94					0,22	-18,77	0,03	8,51
160																					0,23	-19,71	0,03	7,81
162	1,20	17,28	240,05	24,07	6,85	6,40	11,43	104,66	58,01	30,82	37958,98	6088,87	18862,30	8444,82	3,73	375,67								
170	1,35	14,33	231,10	19,53	5,36	4,17	9,07	123,92	43,63	22,37	29806,64	5904,81	14918,20	6527,02	2,90	2269,89					0,26	-20,27	0,03	8,20
178	1,25	16,44	248,57	23,98	6,46	6,54	11,42	104,47	57,70	30,13	36948,31	6510,93	18608,35	8407,06	3,61	391,84								
180																					0,29	-18,39	0,04	8,61

PT7 Z (cm)	Metales (mg kg <sup>-1</sup> )																Isótopos			
	As	Ba	Cr	Cu	Ni	Pb	Sc	Sr	V	Zn	Al	Ca	Fe	K	Ti	Mn	Corg (%)	δ13C	N (%)	δ15N
0	8,14	130,67	42,35	30,68	20,68	12,08	39,08	57,66	99,89	113,34	60493,50	3713,28	40790,80	7557,12	4119,94	771,12	1,46	-21,11	0,13	5,76
1	10,44	148,62	45,79	34,64	22,59	14,70	43,85	70,47	106,43	114,91	46778,20	5481,72	40682,50	5362,58	4103,27	819,27	1,40	-20,72	0,13	7,11
2	5,57	97,32	39,09	34,94	20,59	15,02	28,07	51,50	95,70	111,27	40363,20	3789,16	35820,60	4406,73	4181,94	793,91	1,44	-20,66	0,13	6,10
3	7,23	151,41	41,29	33,54	20,50	14,80	41,09	67,00	94,10	104,76	44264,80	4446,89	43744,00	5294,17	4259,71	876,83	1,37	-20,59	0,14	7,73
4	8,61	176,41	43,42	32,77	20,26	15,25	51,28	78,43	91,00	112,65	36278,20	3162,00	34884,60	3951,08	3917,12	773,76	1,36	-20,71	0,12	6,53
5	7,85	149,53	41,48	35,42	20,68	15,31	39,88	71,05	93,63	106,23	58335,30	3200,93	38650,90	9078,26	3664,29	691,68	1,36	-20,74	0,13	5,62
6	8,00	134,51	36,66	28,50	18,13	12,89	31,46	185,03	83,75	96,89	63567,00	29638,80	39429,70	9952,82	3748,64	776,27	1,20	-21,11	0,12	7,05
7	7,13	167,60	40,93	30,45	19,57	14,22	34,42	82,26	91,04	101,12	78777,00	7033,19	44030,80	12369,90	4177,07	839,96	1,37	-21,04	0,12	7,38
8	8,16	143,18	40,18	28,87	18,83	11,40	35,28	134,31	88,06	103,62	50180,10	18330,30	35703,70	7422,75	3724,30	705,90	1,35	-20,85	0,12	8,03
9	8,41	134,38	40,79	29,54	19,78	11,82	37,54	97,51	91,39	101,23	77229,20	12475,50	43851,80	11089,50	3941,58	800,94	1,42	-21,46	0,12	7,68
10	6,74	113,71	36,20	33,11	17,57	11,58	30,67	118,41	81,53	99,70	78905,70	15711,10	40730,00	10389,70	3595,15	757,32	1,44	-21,69	0,11	6,07
11	6,51	152,27	40,72	28,99	19,66	13,40	37,56	81,92	90,45	99,01	55907,70	7065,06	40497,30	9970,13	3866,98	715,33	1,36	-21,24	0,11	8,86
12	6,33	124,83	34,45	33,34	16,94	11,64	28,48	80,89	77,53	95,09	72851,80	8732,40	38671,80	10463,90	3408,65	666,84	1,24	-20,92	0,14	7,47
13	8,73	162,02	42,06	32,44	19,94	13,64	39,46	81,86	93,15	102,66	52799,50	5053,17	36761,60	9560,06	3587,21	611,74	1,34	-20,71	0,11	7,12
14	5,98	94,44	31,13	45,78	16,10	10,56	24,74	85,58	71,29	119,74	59503,90	10294,10	34813,40	7398,48	2829,84	592,12	1,37	-20,45	0,11	9,24
15	6,64	154,34	42,29	32,66	20,58	14,95	38,15	81,56	94,64	104,01	62230,60	5931,99	43520,10	10050,00	3971,44	763,73	1,41	-20,53	0,09	6,91
16	5,80	127,69	36,56	37,07	17,41	12,30	28,51	70,98	80,25	102,55	76373,10	6351,75	39833,00	11397,70	3607,04	702,47	1,34	-20,46	0,11	7,69
17	5,61	157,38	45,50	31,12	21,20	13,47	33,73	106,37	99,27	109,81	34197,00	10751,80	32730,40	6850,76	3141,66	570,83	1,36	-20,48	0,11	9,04
18	7,65	119,04	37,30	32,16	17,97	11,75	29,67	61,31	82,80	102,74	75108,20	4238,65	40347,10	10880,10	3506,29	639,02	1,56	-20,98	0,12	5,81
19	10,03	209,20	46,96	27,03	19,28	11,55	51,64	120,46	90,42	101,58	27826,60	7426,09	30730,50	4446,39	3479,78	602,74	1,43	-20,78	0,12	8,15
20	6,05	111,65	34,79	38,67	17,10	10,93	28,93	72,22	76,71	95,25	74339,20	7963,88	38851,30	10297,80	3397,41	622,45	1,40	-20,87	0,15	9,69
21	7,08	123,07	42,97	30,83	21,11	12,37	33,69	67,83	96,18	104,67	35394,30	4328,09	31151,40	5971,85	3422,52	508,65	1,43	-20,77	0,16	11,57
22	7,91	138,68	42,21	28,95	19,93	13,04	40,45	73,25	91,13	105,72	32910,60	3819,36	33435,30	3284,53	3878,50	658,50	1,39	-20,26	0,15	8,68
23	6,73	113,90	42,04	33,39	21,09	13,00	37,52	68,03	98,17	109,68	43297,90	6128,94	34062,00	5872,28	3442,08	603,00	1,37	-20,59	0,15	7,92
24	6,57	123,94	36,60	28,72	18,07	12,15	32,32	107,83	83,97	95,33	71574,80	12649,60	41110,10	11204,70	3763,51	689,99	1,42	-21,07	0,16	9,05
25	7,37	153,26	42,28	26,76	19,34	12,74	35,43	102,84	91,81	98,10	48729,00	8558,31	36471,00	10012,60	3644,87	630,14	1,54	-21,04	0,16	6,65
26	6,96	128,80	40,24	28,84	19,49	12,01	33,34	94,93	90,85	103,21	80367,70	12128,60	43557,70	11914,40	3841,30	707,50	1,22	-20,24	0,16	7,52
27	9,70	152,85	43,14	29,67	20,18	12,32	40,37	74,01	96,57	102,99	66581,00	4807,16	43743,30	11591,00	3883,95	651,32	1,42	-20,89	0,14	8,17
28	8,16	132,54	41,88	25,88	19,20	12,00	31,08	81,91	93,50	101,07	28188,60	6991,32	29940,90	3473,03	3726,68	577,16	1,45	-21,01	0,16	6,70
29	5,10	187,45	37,66	24,84	17,16	11,20	31,07	244,85	84,05	92,72	52615,60	36916,30	32056,50	9200,42	3002,29	519,42	1,50	-21,03	0,13	7,66
30	7,89	137,41	40,99	25,18	18,82	13,38	32,06	84,55	91,67	103,37	47478,30	7422,49	37587,90	7621,07	4079,94	672,54	1,42	-20,53	0,13	9,20

31	7,18	149,84	42,42	27,30	20,31	12,20	28,64	72,49	97,52	111,81	40005,30	7047,80	32786,80	7793,33	3680,22	586,11	1,49	-21,15	0,11	8,26
32	5,97	113,27	35,90	22,80	16,41	9,16	29,57	176,79	81,88	88,81	71468,30	33486,30	37846,70	10795,80	3532,81	640,97	1,63	-22,16	0,14	8,55
33	8,81	176,68	42,38	28,74	19,53	13,04	31,72	86,84	96,10	100,16	37305,70	6509,75	32703,60	8062,79	3599,23	563,17	1,51	-21,66	0,15	7,10
34	7,97	129,51	39,91	25,50	18,47	12,13	30,41	79,54	89,01	96,41	55324,80	6941,49	37433,80	10140,40	3790,18	671,22	1,46	-21,06	0,13	8,13
35	9,88	211,80	42,74	27,81	19,66	13,19	38,87	114,66	92,79	221,75	43363,20	11131,10	34046,00	9889,48	3244,31	569,45	1,42	-21,14	0,13	8,81
36	7,98	118,95	40,60	25,88	19,19	12,12	31,39	60,66	88,92	95,69	60779,40	2854,33	39065,50	10032,70	3588,49	548,16	1,39	-20,70	0,13	9,97
37	6,21	155,89	36,68	36,47	18,03	11,27	31,54	50,12	84,27	102,99	82979,70	3955,70	43103,20	10767,10	3665,24	589,31	1,47	-20,54	0,13	7,33
38	7,41	130,74	40,57	24,58	18,75	11,89	31,96	67,41	88,93	95,59	67184,40	4421,07	40876,20	12186,50	3773,23	613,35	1,36	-20,60	0,12	8,27
39	6,26	128,89	44,17	28,30	20,63	14,63	21,82	54,28	101,05	102,32	23873,00	3100,77	32869,50	5102,18	3333,82	445,65	1,52	-20,86	0,13	4,88
40	6,18	157,95	34,71	23,55	18,47	11,84	29,19	39,06	90,90	90,27	21200,30	3461,96	29163,60	3609,91	3925,93	509,13	1,50	-21,07	0,13	7,31
41	8,83	241,40	47,59	27,02	20,68	13,48	36,30	88,44	103,72	109,23	33047,40	2942,49	26527,80	10050,80	2855,27	331,24	1,59	-20,76	0,13	9,14
42	7,62	124,27	41,57	24,50	19,06	12,62	24,57	65,10	96,57	95,71	63764,50	3647,29	41879,80	11737,10	4083,79	507,46	1,41	-20,26	0,13	8,97
43	7,99	161,33	45,33	26,62	19,93	13,73	24,02	61,95	100,53	151,64	26020,00	3662,53	36105,30	5977,29	3533,35	489,36	1,48	-20,75	0,14	9,45
44	7,41	145,45	42,58	24,05	18,66	12,74	26,34	71,44	96,45	96,01	63772,70	3833,69	43377,90	12818,10	4042,99	599,97	1,59	-20,86	0,13	9,09
45	8,69	167,67	45,35	27,29	20,41	14,94	21,08	70,15	104,49	106,88	26622,50	4448,43	32089,30	8260,93	3493,11	533,11	1,43	-20,60	0,13	9,40
46	7,65	128,46	36,96	31,54	16,49	11,94	24,86	69,87	83,04	92,87	64283,60	5119,15	37038,10	12150,20	3431,76	582,82	1,52	-21,10	0,12	9,93
47	7,93	211,66	41,84	23,70	18,76	12,20	31,48	79,95	92,28	99,54	48224,00	3820,18	35856,50	11900,80	3541,45	536,10	1,45	-20,47	0,14	8,59
48	5,62	127,58	34,08	29,26	15,36	11,00	23,47	112,45	75,42	86,55	61808,80	14714,60	35589,90	11773,50	3310,05	538,70	1,38	-20,38	0,13	8,50
49	6,21	189,08	41,85	24,89	18,83	12,80	27,73	107,63	93,04	97,21	33826,30	16232,30	33103,40	8441,37	3614,54	563,64	1,40	-20,51	0,12	7,52
50	5,76	131,41	38,40	29,00	17,24	11,76	26,01	74,86	84,84	95,09	68444,70	6919,52	40076,00	12862,70	3597,48	550,04	1,49	-20,38	0,11	9,10
51	6,33	126,80	44,15	25,85	20,34	14,26	23,84	72,33	101,84	103,16	40359,40	5472,03	29524,00	8275,15	3237,14	535,25	1,41	-20,50	0,14	7,45
52	5,18	130,93	39,61	21,05	17,56	12,21	21,66	70,69	88,70	88,11	41825,80	4428,09	35567,80	9616,22	3780,22	596,64	1,47	-20,49	0,12	8,27
53	6,17	149,67	40,37	22,42	17,69	11,66	24,75	86,59	90,96	93,54	26174,00	8197,83	30878,90	7129,03	3339,25	562,40	1,50	-20,54	0,13	9,07
54	5,75	132,69	36,99	30,02	16,23	11,15	25,12	66,15	82,48	90,94	65298,30	3739,43	36655,70	12151,00	3519,08	586,10	1,52	-20,48	0,13	8,08
55	5,17	145,95	43,77	23,51	19,03	13,40	27,29	72,32	97,15	99,19	35496,70	3519,81	31061,30	9781,00	3264,48	453,32	1,49	-20,69	0,16	6,82
56	7,23	133,53	37,44	32,18	17,08	11,89	25,54	78,45	83,79	96,11	71377,00	6980,80	39327,90	13063,40	3634,41	584,72	1,53	-20,33	0,15	7,91
57	6,82	146,36	39,00	29,33	17,55	12,17	26,90	67,73	86,72	106,21	80252,30	5028,65	43777,80	14928,70	4044,90	628,91	1,53	-20,24	0,13	9,76
58	8,08	113,33	32,65	29,05	14,83	10,03	24,00	172,00	73,43	90,24	66472,10	36411,00	36432,10	11501,60	3226,74	575,95	1,48	-20,40	0,13	8,14
59	7,00	159,63	41,92	23,20	17,97	11,99	30,31	155,91	92,83	94,74	47224,90	21024,80	29941,00	10763,10	2929,18	460,71	1,50	-20,38	0,13	9,43

PT4 Z (cm)	Metales (mg kg <sup>-1</sup> )																Isótopos			
	As	Ba	Cr	Cu	Ni	Pb	Sc	Sr	V	Zn	Al	Ca	Fe	K	Ti	Mn	Corg (%)	δ13C	N (%)	δ15N
0	11,19	313,96	20,81	18,94	9,71	14,39	7,84	79,62	59,80	66,52	36553,70	6089,51	24015,20	12638,40	4149,76	380,18	0,72	-22,27	0,09	6,41
1	12,82	265,19	31,30	28,11	13,41	17,31	9,35	76,22	89,47	68,68	13418,90	2862,17	15737,10	5364,72	2958,50	258,77	0,85	-22,19	0,11	7,11
2	7,96	275,08	27,33	26,77	13,35	15,02	12,58	77,31	83,25	73,00	41569,40	5921,69	32683,30	11014,50	5050,78	542,13	1,02	-22,54	0,12	3,58
3	7,03	260,32	27,36	26,57	12,68	15,60	11,59	73,30	80,89	64,83	20030,70	2923,56	23858,70	7266,42	3812,29	397,29	0,94	-22,50	0,11	4,46
4	7,08	235,29	22,06	22,57	11,38	12,23	10,31	87,70	66,63	61,45	42414,20	11139,30	31054,80	9817,07	4134,41	600,06	0,89	-21,39	0,12	7,16
5	5,86	255,49	28,56	26,07	14,26	12,95	14,04	78,13	77,55	68,52	32784,80	3913,03	26190,80	7899,84	3385,20	659,51	1,08	-21,21	0,11	6,86
6	7,54	195,96	31,26	28,23	16,86	13,06	14,32	67,67	82,27	85,19	60907,20	6856,58	40865,10	10741,70	3914,73	1181,95	1,36	-21,30	0,15	6,04
7	6,58	191,93	31,69	28,85	16,60	11,98	15,09	79,23	81,21	77,69	33001,60	7141,86	28752,10	5617,79	3373,61	935,02	1,41	-21,10	0,14	5,39
8	6,13	180,64	31,63	27,52	16,35	12,03	14,81	91,75	80,15	86,12	51437,30	13560,10	36098,30	9721,50	3793,04	1142,48	1,42	-21,17	0,14	2,78
9	6,60	178,80	33,13	29,03	17,35	12,97	17,31	106,20	83,33	80,87	36569,80	13451,60	30487,40	7203,13	3126,64	976,38	1,47	-21,10	0,15	1,66
10	5,78	146,50	26,13	24,25	14,16	10,43	12,19	198,30	67,90	78,63	49430,60	50864,40	30891,60	8393,84	3057,90	1022,10	1,53	-21,21	0,12	4,37
11	4,57	177,33	31,57	28,13	16,37	10,93	16,76	136,88	79,31	80,61	34737,50	23465,10	29153,00	5651,63	3157,58	962,24	1,53	-21,08	0,14	3,25
12	5,67	161,69	31,49	28,22	16,50	11,66	14,88	107,30	79,37	85,53	50873,10	20305,20	33474,30	9273,58	3628,35	1140,99	1,49	-21,60	0,11	3,14
13	5,33	145,55	28,95	31,30	15,26	10,52	12,93	84,22	73,21	78,46	50464,70	12913,70	31650,80	8209,58	3282,92	1042,02	1,54	-21,39	0,12	4,45
14	7,05	157,29	32,55	28,02	17,18	11,82	15,20	87,04	82,01	88,45	50799,30	12713,60	33393,50	9315,31	3729,99	1152,39	1,57	-21,18	0,14	3,34
15	7,10	165,14	32,83	28,67	17,00	12,01	16,70	115,31	82,45	83,26	33004,70	17094,00	28394,30	5497,82	3082,32	937,34	1,49	-21,08	0,15	3,56
16	4,16	132,82	26,61	33,73	14,55	10,48	12,36	127,65	68,35	87,19	52337,20	30496,40	30827,50	8250,94	3206,15	1000,12	1,50	-21,58	0,15	4,34
17	5,36	137,11	34,07	29,52	18,00	12,52	16,19	99,96	86,76	85,54	22322,90	16281,10	27350,20	3799,12	3110,28	895,51	1,51	-20,63	0,14	3,58
18	3,34	150,58	31,06	27,38	16,87	11,14	14,84	126,32	79,16	89,85	57412,50	25373,40	34846,70	9457,38	3693,27	1083,31	1,59	-21,11	0,14	3,30
19	8,69	164,03	30,69	26,01	15,93	11,05	16,97	201,25	78,42	83,41	40048,50	40001,70	28767,80	6847,26	2956,31	985,08	1,50	-20,95	0,14	4,46
20	6,61	134,87	26,48	23,65	13,27	9,98	11,93	257,12	67,68	72,86	44555,60	60827,50	26298,00	7896,73	2832,37	1020,77	1,65	-22,36	0,10	2,29
21	8,43	150,99	31,00	32,36	15,81	11,39	13,80	304,19	77,61	77,00	37292,40	55909,80	22240,60	6005,05	2304,63	1074,04	1,62	-21,79	0,15	2,81
22	7,14	149,86	30,79	26,37	16,37	11,90	13,80	123,30	80,01	84,24	59359,10	26277,70	34695,10	9903,68	3585,71	1177,08	1,33	-21,78	0,12	5,56
23																	1,60	-21,83	0,13	6,94
24	5,98	157,82	28,18	35,40	14,91	12,18	12,26	102,61	72,17	86,76	53341,10	18801,90	31862,30	10074,30	3357,26	1004,02	1,60	-21,47	0,12	8,88

25	8,63	176,40	33,39	27,61	17,52	11,63	15,99	110,25	83,20	80,22	32536,60	12546,80	27529,00	6872,98	3011,89	861,82	1,48	-21,27	0,12	6,99
26	8,19	160,13	29,27	25,10	15,39	11,42	13,24	129,75	75,98	78,45	53905,30	24835,90	33642,70	9743,99	3556,99	1020,97	1,46	-21,76	0,12	6,81
27	9,91	155,24	35,84	33,40	19,37	13,95	16,94	78,14	91,15	90,31	26796,00	6964,18	26199,70	4322,89	2859,90	832,68	1,69	-21,87	0,12	8,36
28	7,03	145,34	32,19	29,98	18,06	12,14	15,92	78,86	83,83	89,71	64623,10	11296,00	38251,10	9626,53	3885,83	1241,71	1,80	-21,64	0,15	4,31
29	8,44	155,91	35,71	29,29	18,46	13,51	16,62	82,75	91,30	88,67	37400,20	7583,57	28703,80	7019,35	3113,09	865,00	1,63	-21,81	0,14	4,95
30	4,28	146,75	29,32	24,33	14,97	11,33	12,85	117,38	74,88	84,36	56254,00	25363,60	32925,20	9894,38	3469,50	1021,61	1,63	-21,81	0,15	5,47
31	6,48	167,23	33,71	26,27	17,50	12,13	15,34	124,37	86,76	81,39	28258,60	18836,70	23716,20	5291,74	2806,78	758,09	1,52	-21,54	0,14	4,59
32	7,09	158,03	31,17	26,05	16,44	11,86	13,82	90,78	79,90	96,40	59079,40	15917,70	35546,60	10487,00	3819,98	1073,33	1,49	-21,43	0,13	3,93
33	8,69	175,76	30,65	25,21	15,80	11,59	15,60	110,32	77,18	74,17	34736,70	16338,00	27207,40	7450,44	2965,12	785,20	1,41	-21,58	0,13	6,34
34	6,96	160,90	29,82	25,10	17,40	11,94	13,24	102,18	77,19	99,90	60357,70	19425,50	34831,20	10888,40	3692,42	1044,23	1,61	-21,53	0,13	4,72
35	4,37	111,24	33,16	28,31	18,06	13,11	14,63	72,79	86,60	83,29	25669,20	10635,80	26788,30	3535,83	3230,62	910,23	1,76	-21,87	0,14	4,07
36	5,62	142,53	30,85	27,64	16,85	11,51	14,26	96,73	80,19	86,23	55434,70	18536,50	35138,30	9141,37	3759,97	1149,13	1,61	-21,21	0,14	6,45
37	8,06	160,55	33,01	27,38	17,04	11,61	20,13	110,60	85,03	80,34	30065,50	13877,60	26611,00	6267,27	2926,67	850,03	1,53	-21,09	0,13	7,19
38	6,75	161,86	32,10	24,79	16,22	12,07	14,54	84,44	81,98	79,89	47832,60	10802,80	32554,60	9217,64	3791,25	1046,00	1,48	-21,31	0,13	8,33
39	6,75	111,69	34,78	27,53	18,63	13,71	11,63	51,29	91,25	84,22	21843,90	4783,64	30446,60	4279,52	3462,71	964,34	1,48	-20,94	0,13	4,03
40																	1,50	-21,10	0,14	8,74
41	9,09	183,55	33,34	27,65	17,36	12,13	22,90	111,02	87,31	83,02	35003,30	12181,40	28134,50	7866,03	3014,93	828,51	1,46	-21,12	0,11	7,74
42	6,94	130,89	30,76	27,07	17,08	12,20	13,22	87,47	81,29	86,86	24958,10	16091,90	27140,80	4559,53	3696,03	919,86	1,52	-20,80	0,13	8,00
43	5,71	186,26	33,34	28,35	17,50	12,77	19,61	141,88	84,33	83,41	41804,70	26139,60	27080,50	7788,82	2877,90	788,59	1,42	-20,98	0,12	9,16
44	8,31	166,44	26,73	26,22	14,73	12,48	13,41	139,34	70,53	80,51	54862,60	33697,10	32859,10	9844,39	3579,22	935,96	1,40	-21,24	0,11	10,02
45	6,68	198,78	25,52	23,41	13,48	11,15	13,19	86,16	65,09	62,16	43691,70	19049,40	26660,80	9822,28	3073,10	763,96	1,15	-21,68	0,10	8,83
46	6,27	150,23	32,01	28,65	17,25	12,92	15,10	100,13	81,30	89,32	39769,10	16364,60	32106,50	7068,10	3918,65	998,07	1,50	-21,13	0,13	7,64
47	6,25	173,60	30,19	24,27	15,89	11,91	13,79	82,45	75,88	76,83	57323,30	18839,50	33581,70	10635,60	3584,95	964,08	1,39	-21,09	0,12	8,47
48	8,32	176,47	33,64	26,14	17,89	12,96	14,75	70,53	84,79	95,50	64596,70	8053,52	37359,80	12063,80	3945,15	1014,87	1,39	-20,97	0,12	9,46
49	6,68	140,24	32,20	26,84	16,90	13,55	13,24	77,46	81,47	78,47	36469,70	20118,90	25470,60	7420,82	3034,49	748,02	1,40	-21,17	0,12	9,21
50	5,20	165,55	32,30	25,81	17,03	12,90	14,19	107,41	81,56	89,48	60201,50	22343,40	35797,70	10944,10	3792,49	1004,31	1,42	-21,22	0,13	6,80
51	4,82	106,05	32,87	27,51	18,43	13,11	11,56	54,23	83,46	81,61	36443,30	7246,41	29851,90	6085,98	3245,50	834,77	1,47	-21,37	0,13	7,47
52	5,73	162,29	32,70	27,34	17,39	13,65	15,05	71,74	81,96	91,57	60090,50	8559,84	36243,60	10629,80	3864,67	993,79	1,48	-21,33	0,14	7,30
53	6,35	171,92	35,22	28,51	18,34	12,82	23,73	86,84	87,61	85,88	33458,20	17900,40	31039,60	7711,61	3209,52	809,04	1,42	-21,27	0,13	9,97
54	8,31	178,59	36,33	28,21	19,54	14,09	17,43	88,75	90,87	93,52	59837,30	10117,00	39492,00	11677,00	4354,76	1060,39	1,40	-21,10	0,14	9,86
55	4,96	105,43	37,49	31,24	20,06	15,41	11,69	50,23	94,41	90,64	31003,40	13212,60	26792,40	4787,88	2906,62	748,75	1,46	-21,08	0,13	8,66
56	6,01	157,81	33,82	27,54	18,37	12,69	16,62	62,65	84,12	86,21	52736,80	4724,04	33977,30	9813,52	3830,64	938,82	1,55	-20,99	0,15	9,71
57	5,51	174,14	34,79	30,57	18,77	13,06	20,38	73,35	88,11	87,66	37392,40	15148,50	27534,90	6959,18	2863,87	804,76	1,50	-21,14	0,12	10,85
58	6,28	162,39	32,91	27,93	17,58	12,95	16,56	70,42	82,14	86,20	51255,60	6692,25	34015,20	9880,26	3777,42	1160,50	1,51	-21,05	0,14	9,70
59	7,46	149,24	38,65	32,63	20,84	14,55	16,85	60,74	96,09	96,22	39915,80	11509,20	25707,80	6639,87	2762,00	784,48	1,54	-21,12	0,16	8,59

G4 Z (cm)	Metales (mg kg <sup>-1</sup> )																Isótopos			
	As	Ba	Cr	Cu	Ni	Pb	Sc	Sr	V	Zn	Al	Ca	Fe	K	Ti	Mn	Corg (%)	δ13C	N (%)	δ15N
0	9,96	340,16	59,23	77,74	29,45	25,24	34,17	55,55	175,40	156,69	67675,00	3675,06	63006,40	7018,40	8047,24	853,55	2,53	-24,85	0,21	6,23
1	8,61	366,07	66,15	78,02	31,24	25,81	35,69	58,65	177,86	162,03	53018,90	4301,16	55224,90	5574,38	7343,24	1294,37	2,26	-24,39	0,21	6,65
2	11,69	353,17	63,06	75,20	29,59	25,56	34,04	57,07	172,70	143,59	70944,60	4296,54	68510,90	7081,07	7737,69	1563,67	2,50	-24,63	0,19	6,42
3	10,25	350,21	69,35	76,50	29,82	25,51	34,65	56,34	177,82	144,73	48758,50	3924,68	60900,30	5377,87	7464,55	1387,13	2,40	-24,12	0,18	6,54
4	11,21	348,95	69,17	72,19	28,14	24,95	32,55	57,72	169,80	135,89	67403,70	3732,86	61532,40	7198,74	7487,31	1264,36	1,92	-24,19	0,17	6,53
5	12,46	379,06	67,98	65,88	26,16	25,72	32,57	63,51	164,70	137,64	54019,00	3825,68	60294,30	7336,79	6701,63	1284,56	1,78	-24,11	0,14	6,95
6	5,62	346,04	44,70	52,41	18,05	20,38	21,22	57,25	128,16	123,71	49245,40	4128,31	65330,40	7303,07	5335,53	1264,83	0,92	-24,21	0,08	6,83
7	5,45	387,64	32,88	33,32	14,23	19,55	18,49	62,29	124,14	126,19	31233,00	3683,68	73776,40	6969,99	3494,34	1247,96	0,61	-23,84	0,06	7,50
8	6,64	452,06	29,46	30,03	12,46	16,99	21,98	75,33	105,72	101,80	24312,20	3880,75	59718,60	6211,17	4274,05	1005,36	0,69	-24,60	0,07	7,74
9	7,94	336,35	28,84	30,42	13,20	15,56	18,93	64,68	101,84	104,21	31561,90	3549,87	50041,90	7112,76	3440,25	865,88	0,88	-24,06	0,08	6,61
10	15,18	251,81	30,87	37,53	16,49	14,73	25,47	57,39	89,89	92,87	48271,30	3913,74	48695,30	4704,05	4148,24	1280,79	1,63	-22,61	0,12	5,91
11	13,81	209,51	32,18	36,92	16,62	15,32	25,56	53,33	91,78	97,57	50861,20	3740,03	46115,90	4655,51	4151,82	1434,37	1,22	-20,94	0,10	4,70
12	10,08	234,67	32,82	36,05	16,40	14,58	29,77	62,16	91,07	88,79	34099,50	3898,13	39374,10	2606,76	4078,52	1622,23	1,32	-21,04	0,11	6,78
13	11,28	249,01	31,16	40,33	16,51	15,08	29,84	70,65	92,44	89,67	51239,20	4407,77	41599,70	6380,60	4429,05	1320,83	1,74	-22,58	0,10	4,17
14	10,65	256,76	34,40	38,91	18,03	16,26	33,76	68,61	95,89	98,70	36068,80	4367,11	40467,00	1775,72	4153,38	1844,98	1,45	-20,52	0,11	6,30
15	8,75	223,13	36,40	39,17	18,55	15,20	30,29	65,41	99,72	108,74	50058,10	4757,30	41109,80	5283,92	3804,67	1556,67	1,34	-20,55	0,10	6,46
16	8,68	195,29	33,05	36,53	17,48	14,26	28,54	63,60	92,14	91,14	52325,40	4944,84	43532,90	4327,37	4088,72	1483,35	1,50	-20,91	0,11	6,05
17	7,56	238,76	26,42	29,75	13,68	12,87	24,47	119,63	73,60	80,66	34186,00	13488,90	28528,50	5080,11	2960,44	1209,08	1,07	-19,85	0,08	6,30
18	8,02	220,91	28,92	32,44	15,08	13,07	26,53	104,07	79,16	81,26	53344,00	11760,00	36770,60	6252,82	3667,83	1138,43	1,09	-20,23	0,09	5,53
19	7,36	200,02	32,23	37,56	16,83	14,19	27,36	86,09	90,93	98,14	36628,80	9173,80	34183,90	5320,94	3720,99	1253,54	1,18	-19,90	0,09	6,21
20	6,91	202,41	29,59	36,53	15,58	13,53	26,93	77,32	84,96	84,54	49994,20	7743,62	41713,60	4798,52	4108,43	1709,10	1,30	-20,82	0,10	5,48
21	6,13	193,92	34,11	39,59	17,86	15,45	35,41	77,60	98,82	108,03	54814,50	5559,26	41279,60	5713,97	4246,46	1497,77	1,26	-20,61	0,10	5,72
22	8,04	144,74	31,13	40,00	16,84	14,47	26,54	58,09	93,48	88,00	47157,90	4560,02	41027,80	3404,14	4476,36	1503,08	1,58	-21,49	0,11	4,98
23	7,08	172,40	32,49	42,94	17,33	14,90	32,34	67,61	94,66	98,54	66769,20	4334,30	40736,30	5919,19	4234,36	1361,82	1,69	-21,33	0,12	5,46
24	6,91	175,23	32,04	46,12	17,36	14,68	30,05	69,26	102,27	94,29	62028,60	4832,86	43369,20	5574,18	4894,79	1684,47	2,11	-22,77	0,13	6,13
25	8,23	171,91	29,11	41,49	15,93	14,30	27,82	68,41	91,83	84,89	79857,80	6007,25	46347,70	7224,27	4684,58	1613,28	1,82	-22,32	0,11	5,34
26	6,64	152,53	30,13	36,99	16,30	13,60	26,33	67,20	88,76	83,59	55435,70	5915,09	40068,60	4394,77	4141,61	1438,69	1,39	-20,63	0,11	5,37
27	8,59	156,40	33,37	43,95	18,73	14,52	34,56	70,14	98,36	97,51	79724,60	5910,21	48072,00	6320,50	4747,81	1912,12	1,63	-20,53	0,12	5,86
28	5,66	121,50	27,99	52,94	16,18	11,67	25,50	55,55	81,35	95,58	78929,20	5040,34	41592,80	5635,94	3744,15	1437,48	1,52	-20,08	0,12	5,42

29	7,00	140,77	31,29	36,91	16,84	12,75	29,42	70,92	90,13	86,49	66456,60	6277,73	42033,10	5633,99	4282,10	1473,03	1,44	-20,38	0,10	5,05
30	6,93	141,66	27,84	39,89	14,85	12,86	24,47	73,29	79,74	84,47	77490,10	8280,69	41692,50	6992,85	3882,90	1529,66	1,27	-20,89	0,11	5,69
31	5,48	166,84	33,71	39,42	17,59	14,10	32,05	87,78	93,23	91,76	58035,10	7651,82	37347,50	6288,47	3801,11	1448,45	1,24	-19,71	0,11	6,37
32	9,58	156,72	33,67	41,29	18,25	14,50	33,25	71,09	95,30	101,00	59920,20	4678,55	39494,30	6007,25	3989,66	1315,39	1,49	-20,98	0,12	5,71
33	6,49	127,66	27,92	45,06	15,48	12,41	26,64	60,58	80,38	91,22	79126,30	5232,22	41749,40	6115,54	3842,35	1281,23	1,55	-20,67	0,12	6,04
34	7,89	140,60	34,09	41,94	18,52	14,31	31,62	67,31	94,63	103,28	59026,00	4516,23	37725,10	5163,35	3869,67	1158,32	1,59	-20,45	0,13	5,65
35	7,67	156,62	33,62	36,76	16,78	13,26	29,89	70,42	90,37	91,77	53026,60	4395,41	34824,70	5846,66	3753,74	1036,83	1,40	-19,74	0,11	5,45
36	5,93	102,80	23,04	32,14	12,34	11,13	20,22	48,79	63,97	95,83	59971,50	3888,45	31083,20	4684,89	2791,25	860,39	1,35	-19,72	0,12	6,49
37	6,32	156,71	35,10	39,93	18,05	13,87	35,00	76,71	95,17	94,77	57140,70	6528,59	38953,70	6006,87	3924,13	1063,15	1,30	-19,58	0,11	5,91
38	6,34	129,21	33,79	40,37	18,41	14,75	31,49	61,77	95,69	98,38	51295,70	4372,75	40544,00	4048,13	4075,50	1081,41	1,50	-19,81	0,13	5,43
39	8,68	165,14	30,04	36,58	15,43	13,48	26,93	82,05	82,77	84,89	35246,20	8278,70	30747,10	3682,03	3422,56	921,55	1,22	-19,73	0,12	5,92
40	6,79	160,73	29,17	34,26	15,04	12,80	25,78	87,42	81,00	84,63	53351,80	8004,27	33585,00	5901,45	3369,58	924,81	1,16	-19,96	0,13	6,60
41	6,89	158,30	30,37	36,68	15,58	12,42	28,38	81,79	85,48	84,99	42982,10	6539,55	31142,90	4647,45	3422,18	861,62	1,23	-20,08	0,12	7,20
42	6,92	153,29	32,35	38,55	17,19	13,56	31,06	79,54	91,39	91,67	60898,40	6439,00	40700,30	6205,63	4029,25	1037,02			0,13	7,04
43	6,98	164,56	30,29	36,17	15,26	12,33	29,35	170,45	82,00	85,41	47276,50	21364,80	34398,20	4870,53	3622,95	1093,37	1,35	-19,88	0,12	7,44
44	6,43	154,32	30,02	35,73	16,37	12,99	27,85	107,03	84,43	90,46	45186,70	12490,30	37225,30	4299,86	3808,73	1058,53			0,12	7,27
45	6,92	196,12	27,45	32,25	13,63	13,46	24,16	133,75	73,07	74,77	30437,00	12405,90	24107,80	4603,75	2775,87	799,91	1,14	-20,14	0,11	6,91
46	5,55	191,00	26,76	30,38	13,47	12,06	24,76	135,69	72,60	76,28	51288,50	15578,30	34735,20	7511,58	3678,31	1143,46	1,05	-20,18	0,10	7,38
47	6,43	199,74	25,36	28,41	12,75	12,23	22,10	135,14	67,05	70,95	32825,90	12392,90	22072,80	5452,10	2450,47	808,28	0,95	-20,26	0,10	7,20
48	5,06	178,22	25,70	29,97	13,37	12,37	21,63	88,77	71,33	72,26	50383,10	8883,63	33187,80	6644,97	3391,82	1060,75	1,14	-19,80	0,11	7,87
49	7,37	205,71	27,07	32,91	14,01	13,54	25,75	102,68	75,45	75,45	54636,30	8823,90	29266,80	8222,52	2993,27	818,77	1,17	-20,42	0,12	6,40
50	5,37	185,08	27,12	32,38	14,27	13,16	25,48	84,75	74,78	76,84	47666,20	6528,54	30051,60	7246,99	3374,98	753,08	1,04	-20,76	0,11	7,26
51	6,45	186,75	29,35	34,60	14,98	13,29	28,17	98,47	79,48	79,29	43978,70	8323,05	27575,40	5666,70	2886,13	686,17	1,09	-20,66	0,11	6,95
52	6,31	168,91	27,30	32,28	14,03	12,31	26,77	71,31	74,71	74,55	54420,40	4898,54	34042,10	7302,95	3556,46	817,79	1,01	-20,44	0,12	7,06
53	5,53	196,12	28,37	34,31	14,67	12,80	28,33	76,74	77,47	79,57	49334,70	5443,49	33352,00	7662,83	3492,87	740,36	1,18	-19,96	0,12	6,80
54	6,91	145,34	28,45	32,52	13,79	13,07	21,29	59,30	75,38	80,25	37769,10	4900,25	29227,80	4727,94	3814,01	723,67	1,07	-19,78	0,11	6,63
55	7,78	174,41	29,61	35,84	15,15	12,97	28,70	75,41	82,29	84,51	60592,60	6041,44	36036,70	7022,52	3657,52	773,59	1,20	-20,22	0,13	7,60
56	7,01	125,83	30,36	37,42	16,45	13,99	21,88	55,83	88,43	86,06	26603,30	5031,04	29198,40	1822,23	3834,19	770,02	1,27	-20,18	0,12	6,78
57	7,22	193,65	27,01	32,05	13,24	12,68	24,31	96,31	72,75	71,83	40449,20	11763,30	28884,80	6447,39	3065,92	677,34	1,04	-19,74	0,12	7,09
58	6,64	182,38	24,47	30,50	12,61	12,70	22,14	99,44	69,46	68,76	41587,90	14066,40	28159,60	6778,06	3211,82	695,52	1,00	-20,58	0,10	6,94
59	6,27	148,64	28,05	36,41	14,90	13,73	21,91	65,50	81,77	79,09	33688,80	6707,71	28672,20	3944,86	3332,12	685,40	1,22	-20,18	0,14	6,66





# Inferring centennial terrigenous input for Patos Lagoon, Brazil: the world's largest choked coastal lagoon

C. Bueno · R. C. L. Figueira · M. D. Ivanoff · E. E. Toldo · P. A. L. Ferreira · L. Fornaro · F. García-Rodríguez

Received: 14 June 2020 / Accepted: 4 May 2021  
© The Author(s), under exclusive licence to Springer Nature B.V. 2021

**Abstract** This study introduces and discusses inorganic geochemical data from Patos Lagoon, the world's largest choked coastal lagoon located in southern Brazil. Here, we characterise the sedimentary geochemical environment using different elemental ratios to assess the influence of both anthropogenic activities and the natural hydrological regime on the contemporary geochemical record. Three sediment cores collected in the freshwater domain of Patos Lagoon were analysed. Elements Al, Ca, Cr, Fe, K, Sr, Ti and V were determined by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES). Strong correlations between Sr and Ca, together with

the lack of correlation with detrital elements suggested that carbonate precipitation is particularly important in this system. Lithogenic elements Al, K, Fe and Ti reflected the influence of the Guaíba River on the sedimentary sequences of Patos Lagoon. The K/Al ratio was used to investigate changes in weathering patterns and Ti/Al to evaluate grain size changes. Ti/Ca provided an excellent proxy for inferring historical changes in wetter and drier conditions, and also appears to be sensitive to the influence of ENSO events. Finally, the V/Cr ratio reflected the prevailing reducing conditions of the bottom sediments. Overall, our findings show that processes of sediment weathering, transport and deposition are mostly related to natural process, and given the large size of the system, the dilution processes could play an important role in attenuating geochemical changes related to human impacts.

**Supplementary Information** The online version contains supplementary material available at <https://doi.org/10.1007/s10933-021-00197-7>.

C. Bueno (✉)  
Facultad de Ciencias, Oceanografía Y Ecología Marina,  
Instituto de Ecología Y Ciencias Ambientales,  
Universidad de La República, Iguá 4225, Montevideo,  
Uruguay  
e-mail: cbueno@fcien.edu.uy

R. C. L. Figueira · P. A. L. Ferreira  
Laboratório de Química Inorgânica Marinha, Instituto  
Oceanográfico Universidade de São Paulo, São Paulo,  
SP, Brazil

M. D. Ivanoff · E. E. Toldo  
Centro de Estudos de Geologia Costeira E Oceânica,  
Instituto de Geociências, Universidade Federal Do Rio  
Grande Do Sul, Porto Alegre, Brazil

L. Fornaro · F. García-Rodríguez  
Centro Universitario Regional del Este, Universidad de La  
República, Rocha, Uruguay

F. García-Rodríguez  
Instituto de Oceanografia, Programa de Pós-Graduação  
Em Oceanologia, Universidade Federal Do Rio Grande,  
Rio Grande, Brazil

**Keywords** Sedimentary archives · Geochemical environment · Elemental ratios · Patos Lagoon · Brazil

## Introduction

In large limnological environments, the different physical and chemical processes leave particular imprints in the sediments (Mahiques et al. 2017). The geochemical composition of such deposits reflects the different transport pathways occurring during the deposition process (Govin et al. 2012), thus yielding to continuous high-resolution archives (Davies et al. 2015). Human perturbation is also evident enough to leave clear markers in the sedimentary record, where geochemical changes triggered by anthropogenic activities are observed (Waters et al. 2016). In this sense, these natural archives contain indirect evidence not only about pre-impact and reference conditions but also the trajectories of human-derived changes, offering new insights about the boundaries of natural variability (Smol 2007). Numerous proxies based on major and trace elements have been developed to identify both natural and human footprints to reconstruct past geochemical characteristics of the environment (Henderson 2002; Algeo and Maynard 2004; Govin et al. 2012).

The sediment composition of coastal and inland waters is linked to the characteristics of the catchment. Catchment features such as topography, slope, soil composition, area, climate and land use would influence not only the amount of water runoff but also the composition and magnitude of the material entering the system (Wetzel 2001). Elements such as Aluminium (Al), Titanium (Ti) and Iron (Fe) are all lithogenic (Arz et al. 1998; Spalletti et al. 2014). Al is mostly associated with clay minerals, while Fe and Ti occur predominantly within denser lithogenic fractions. Fe and Ti are closely related within terrigenous fractions, but Fe is a redox-sensitive element while Ti is diagenetically inert (Davies et al. 2015). Thus, the Ti/Al ratio can be used to evaluate grain size changes and as a consequence, the intensity of terrigenous input (Lim et al. 2019). Rainfall also influences the transport and deposition of terrigenous material (Lim et al. 2019). Under drier conditions the delivery of lithogenic elements to the catchment is reduced, thus concentrating dissolved substances in the water

column, which causes an increase in precipitation of authigenic carbonate. Hence, changes in the Ti/Ca ratio could provide either insight about wetter/drier conditions of the catchment, or changes in rainfall intensity (Mueller et al. 2009). Potassium (K), is also a detrital element and the K/Al ratio is often used to investigate changes in moisture fluctuations, as K is a relatively water-soluble element preferentially leached by weathering processes (Clift et al. 2014).

In coastal ecosystems, the marine influence also affects the sediment composition, as the concentration and behaviour of some chemical elements depend on the salinity gradient (Jordan 2012). In sediments, the marine imprint can be inferred from Calcium (Ca) as  $\text{CaCO}_3$  is used as test material for different groups of marine plankton mainly foraminifers and coccolithophorids (Davies et al. 2015). However, in lake sediments Ca and Strontium (Sr) are related to carbonate weathering in the catchment, being directly inherited from parent materials (allogenic or lithogenic), and in-lake precipitation of  $\text{CaCO}_3$  with co-precipitation of  $\text{SrCO}_3$  (authigenic) (Kylander et al. 2011). The co-variation of Ca and Sr may suggest that Ca is mainly sourced from biogenic  $\text{CaCO}_3$ . However, in marginal or freshwater environments changes in the concentration of such elements may reflect a dilution of the elemental signal (Kylander et al. 2011) rather than productivity changes and should be used with caution when reconstructing palaeoenvironments (Verrechia et al. 2011).

Oxygen availability plays an important role in the content and distribution of metals in the bottom sediments, by directly affecting their mineralogical composition. Some elements, depending on the environmental conditions, are associated in some facies but separated in others, i.e., under oxic conditions, elements such as vanadium (V), chromium (Cr), and Fe are observed together in ferromagnesian silicates and manganese iron hydrated oxides of detrital fractions. On the other hand, they are observed in different minerals under reducing conditions (Tardy 1975), so these elements exhibit a differential geochemical behaviour depending on the environmental conditions, with redox-induced speciation and mobilisation in water, soils and sediments (Tribouillard et al. 2006; Shaheen et al. 2019). In this sense, different behaviour of redox-sensitive trace elements such as V and to a lesser extent Cr, allow distinguishing suboxic from anoxic-euxinic environments (Tribouillard et al.

2006). Also, the ratio V/Cr is used as a proxy for depositional conditions with values  $< 2$  indicating oxic conditions, between 2 and 4 suboxic conditions and 4.25 anoxic to euxinic conditions (Jones and Manning 1994).

The elemental composition is site specific, depending mainly on the geological and chemical setting of the basin, so a thorough understanding of the mineralogical composition and climatic conditions must be considered to prevent misinterpretations (Burone et al. 2013). Furthermore, key sediment sources and land-use history should be also considered when evaluating geochemical environments (Davies et al. 2015).

In the present work, we studied different elements and elemental ratios to investigate and discriminate the effects of anthropogenic influence and the natural hydrological regime on the modern geochemical record of Patos Lagoon. For this purpose, elements associated with authigenic carbonate minerals: Ca and Sr, detrital elements: Al, Fe, K and Ti, and redox-sensitive elements: Cr and V were determined and analysed in three sediment cores collected in the freshwater domain of Patos Lagoon.

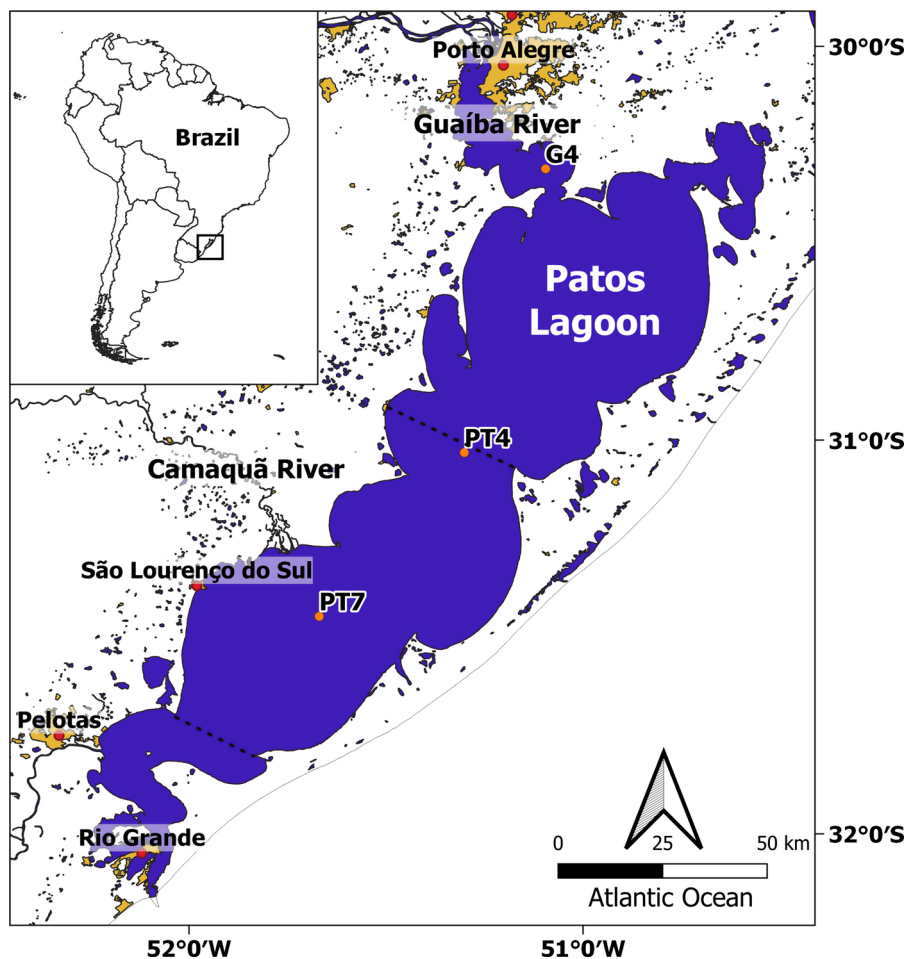
### Study Site

Patos Lagoon ( $30^{\circ}11' - 32^{\circ}10' \text{ S}$ ,  $50^{\circ}31' - 52^{\circ}16' \text{ W}$ ) is located in the state of Rio Grande do Sul, southeast Brazil (Fig. 1). It is part of the largest shallow coastal lagoon system formed by Patos-Mirim-Mangueira and other small coastal lakes (Tomazelli et al. 2000). With a maximum length of 265 km and 1046 km of shoreline, this microtidal lagoon has an area of 9810 km<sup>2</sup> and an average depth of 5 m (Ziesler and Ardizzone 1979; Calliari et al. 2009). This sedimentary environment, where the deposition processes occur below the 4 m isobath, has a moderate concentration of suspended sediments, between 50 and 150 mg L<sup>-1</sup> (Toldo et al. 2006). The southern part of the lagoon (971 km<sup>2</sup>) is connected to the Atlantic Ocean through a narrow channel. The limit of the estuarine zone is located near Ponta da Feitoria, located 60 km away from the connection to the ocean (Fig. 1). However, depending on the prevailing climate conditions, this limit can be located northwards almost 200 km in dry seasons, or restricted to the entrance during floods (Toldo et al. 2006; Calliari et al. 2009) (Fig. 1). This estuary supports several activities

such as fishing, small-scale agriculture, tourism, and industrial activities among others (Seeliger 2004).

This lagoon complex began to develop in the Quaternary, where the sea level oscillations led to the development of several coastal depositional environments, as well as three Pleistocene and one Holocene sand-barriers (Tomazelli et al. 2000; Buchmann et al. 2009). The geology of this Pleistocene lagoon consists of poorly selected deposits represented mainly by silt-clayey sands, with calcareous and ferruginous pedogenic concretions (Tomazelli et al. 2000). Within Patos Lagoon, two morphological units are distinguished: the sandy margins and the muddy sediments of the lagoon floor. These muddy sediments with less than 4% of sand, consist mainly of silt and clayey silt in the northern half of the lagoon and silty clay in the southern half (Toldo et al. 2000).

During the last century, the Patos Lagoon basin has suffered several anthropogenic modifications. From north to south, on the margin of the Guaíba River (Patos Lagoon main freshwater supply) Porto Alegre city is located. This city is the state capital, with over 1.4 million people and several industrial facilities that use this river for urban and industrial effluent discharge (Dias Prestes and Quadros Rückert 2017). The population of Porto Alegre grew exponentially between 1872 and 1980 (ESM1), from less than 50,000 inhabitants in 1872 to over 1.1 million in 1980 (IBGE 2010). During the 20th century, urban and industrial growth in the metropolitan region of the city located on Guaíba's margin was not furnished with the adequate infrastructure works necessary for the collection and treatment of domestic sewage. Consequently, the water quality of the river reached critical detrimental levels (Dias Prestes and Quadros Rückert 2017). Near the central region of the lagoon is the Camaquã river mouth. Despite the low urban density of the basin, it has a significant mining activity, with several ventures related to the extraction of copper, gold, limestone, lead, zinc, granite, clay and sand, mostly located in the upper and middle Camaquã (SEMA 2015). In the southern region, by the estuary, Pelotas and Rio Grande cities are located. The anthropogenic influence has been intensified since the beginning of the 20th century where the urban and industrial developments increased the sewage discharge to the lagoon with environmental consequences such as eutrophication, introduced invasive



**Fig. 1** Patos Lagoon located in southern Brazil. The dashed line closer to the connection to the Atlantic Ocean shows the average boundary of the estuary. The dashed line near PT4 is the inner limit of the estuary under extremely dry conditions

species and overexploitation of natural resources (Odebrecht et al. 2013).

## Materials and methods

### Collection of samples

In February 2014, two sediment cores were collected in the freshwater region of Patos Lagoon using a piston corer (PT7 and PT4). A third sediment core was collected in the Guaíba River (G4), near the connection with Patos Lagoon (Fig. 1). The location of the coring sites was selected based on the lagoon bathymetry (Toldo et al. 2000; Calliari et al. 2009). Once collected, the cores were longitudinally sectioned every 1 cm and the samples stored in LaQIMar

(Laboratório de Química Inorgânica Marinha) facilities at Universidad de São Paulo, Brazil. Core sampling information (i.e., coordinates, depth, length) is shown in ESM2.

### Geochronology of cores

The age of the different intervals of the sedimentary profile was derived by using the CRS model obtained from the  $^{210}\text{Pb}$  activities ( $\text{Bq kg}^{-1}$ ) (Appleby and Oldfield 1983). To validate the analyses, radionuclides  $^{210}\text{Pb}$ ,  $^{226}\text{Ra}$  and  $^{137}\text{Cs}$  were determined in three certified reference materials: IAEA-326 (soil), IAEA-327 (soil) and IAEA-385 (marine sediment). Analyses were performed at LaQIMar, Universidad de São Paulo, Brazil. To calculate the age of the entire sedimentary column, the years obtained by the CRS

model were adjusted to a third-degree polynomial equation.

### Metal analysis in sediments

In each core, the top 60 cm of the sedimentary column were analysed every 1-cm intervals. Analyses were undertaken at Laboratório de Química Inorgânica Marinha (LAQIMAR), Universidade de São Paulo, Brazil. Sediment samples were totally digested following the EPA 3052 protocol (USEPA 1996). This method consists of microwave digestion with  $\text{HNO}_3$  and HF to completely dissolve silicates (Loring and Rantala 1992), and finally the addition of peroxide to eliminate the organic matter. The accuracy of the method was assessed by analysing blanks and the certified reference material SS-2 EnviroMAT following the same protocol. Elements Al, Ca, Cr, Fe, K, Sr, Ti and V were determined by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES).

### Statistical analyses

Data was box-cox-transformed to adjust to a normal distribution, which was corroborated with the Shapiro–Wilk test. Pearson correlation analyses were performed to infer associations between elements. Significant differences were assessed using a one-way ANOVA.

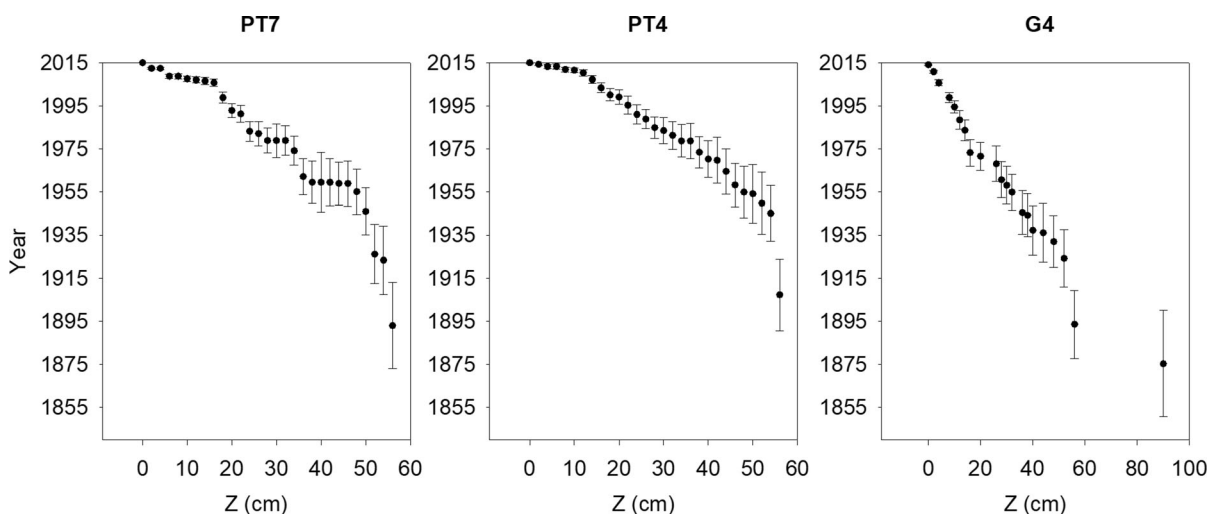
## Results

### Geochronology of the cores

The complete data set on  $^{210}\text{Pb}$  geochronology and sedimentation was published elsewhere by Bueno et al. (2019) (ESM3). The obtained age model (Fig. 2), was adjusted to a 3<sup>rd</sup> degree polynomial equation ( $R^2$  higher than 0.98 in all cases) to calculate the age of each studied interval. According to the CRS model, in PT7 the sedimentation rate varied from 0.04 to 1.19  $\text{cm yr}^{-1}$ . Core PT4 exhibited the highest sedimentation rate which ranged from 0.28 to 1.45  $\text{cm yr}^{-1}$ . Finally, core G4 showed a net deposition rate that ranged between 0.04 and 1.08  $\text{cm yr}^{-1}$ .

In PT7, the peak of  $^{137}\text{Cs}$  activity was observed in the 20-cm interval (ESM4), which corresponds to the year  $1958 \pm 9$ . This is in agreement with the  $^{137}\text{Cs}$  maximum fallout, that for South America corresponds to 1963 (Ferreira et al. 2016). In PT4 and G4, the average sedimentation rate calculated from the  $^{137}\text{Cs}$  activities was  $0.50 \pm 0.01 \text{ cm yr}^{-1}$  and  $0.43 \pm 0.01 \text{ cm yr}^{-1}$  which agrees well with the average estimated from the  $^{210}\text{Pb}$  activities (Bueno et al. 2019).

It is worth mentioning that there was no evidence of sediment reworking by bioturbating activities in the collected sediment cores. Moreover, the cores were collected below the 5-m isobath, where sedimentation processes of the silt sediment fraction are observed, and resuspension processes are not significant (Toldo



**Fig. 2** Age model for the analysed sediment cores

et al. 2000, 2006; Calliari et al. 2009). Also, as further discussed, the occurrence of reducing conditions was inferred, thus minimising the influence of bioturbation in the chemistry of the cores and the estimated deposition rates.

#### Major trace elements and geochemical variability

Results from the reference material SS-2 EnviroMAT were satisfactory, lying within the range recommended by the manufacturer (Table 1). Method detection limit and quantitation limit for each element are also shown in Table 1.

A strong correlation between Sr and Ca was consistently observed in all three analysed cores, but no evident correlation with lithogenic elements was observed to infer a detrital origin. Moreover, in core G4 a negative correlation between Ca, Sr and the detrital elements were also observed (Table 2). In cores PT7 and PT4, detrital elements Al, K, Fe and Ti showed a positive strong correlation between each other. However, in core G4 only Fe and Ti displayed a good correlation (Table 2). Redox-sensitive elements V and Cr showed a strong correlation (0.8) in cores PT7 and PT4, but no correlation with Fe was observed. In core G4, V strongly correlated with Cr, Ti and Fe (Table 2).

The results of the down-core distribution of the different elemental ratios (K/Al, Ti/Al, Ti/Ca and V/Cr) are shown in Fig. 3. In PT7, the K/Al ratio showed fairly constant values from the basal section until c. 1970 ( $0.21 \pm 0.05$ ), and after c. 1970 a slight

but constant decrease was observed, reaching its minimum at the top (0.11). Ti/Al and Ti/Ca values did not show a clear trend. Ti/Al values ranged from 0.04 to 0.19, both values observed during the 1960s. The Ti/Ca ratio showed an average of  $0.68 \pm 0.31$  with a maximum value of 1.26 around 1970 and a minimum of 0.11 by the end of the 1970s.

In core PT4, all the analysed ratios showed almost constant values from the core base and until c. 2009, where a pronounced increase was observed in all analysed variables, with the highest values recorded within the top strata (Fig. 3). Despite the low variability observed in the Ti/Ca ratio until c. 2009 (Fig. 3), small peaks were detected i.e., c. 1936 (0.6), c. 1940 (0.8), and at the beginning of the 1970s (0.7).

Core G4, which is directly influenced by the multiple effluent discharges from Porto Alegre city, displayed lower baseline levels (calculated as the average element concentration of the three basal samples of the core) of K/Al than core PT7 and PT4 (Fig. 3), with an average value of  $0.11 \pm 0.03$  until c. 1975. After c. 1975, K/Al values increased reaching the maximum by 1996 (0.26) and then decreased to constant levels after 2005. Ti/Al showed constant baseline levels until c. 1975 ( $0.07 \pm 0.02$ ), and then an increasing trend was observed. A similar trend was observed for the Ti/Ca values, with an average of  $0.54 \pm 0.24$  until approximately 1975 and then an increasing trend to reach the maximum values at the uppermost layer (2.19).

In PT7, the V/Cr ratio showed quite constant values throughout the whole sedimentary record

**Table 1** Reference and analytically values obtained for the reference certified material SS-2 EnviroMAT following the method EPA 3052

Ca	Reference Value	Confidence interval (95%)		Tolerance Interval		Average obtained	SD	MDL	MQL
		106,798	130,678	56,442	181,034				
	118,738					87,334	15,241	5.83	29.13
Sr	382	351	413	226	538	249	16		
Al	44,853	37,791	51,915	8,005	81,701	39,075	5,121	0.37	1.87
Fe	29,07	27,262	30,878	19,638	38,502	24,981	3,265	0.09	0.45
K	18,119	16,349	19,889	9,096	27,142	14,092	2,119		
Ti	2,893	2,664	3,122	1,753	4,033	2,297	326	0.22	1.11
Cr	58	51	65	21	95	43	3	0.12	0.60
V	59	54	64	36	82	49	4	0.14	0.71

All values in  $\text{mg kg}^{-1}$

Method detection limit (MDL) and method quantitation623 limit (MQL)

**Table 2** Pearson's correlation coefficients for all the analysed elements in PT7, PT4 and G4 cores. Discussed statistically significant correlation coefficients are highlighted in bold

		Carbonate		Lithogenic			Redox		
		Ca	Sr	Al	Fe	K	Ti	Cr	V
PT7	Ca		0.00	0.04	0.88	0.15	0.05	0.00	0.00
	Sr	<b>0.82</b>		0.27	0.47	0.12	0.00	0.56	0.02
	Al	0.27	0.15		0.00	0.00	0.13	0.00	0.00
	Fe	0.02	- 0.10	<b>0.80</b>		0.00	0.00	0.02	0.05
	K	0.19	0.20	<b>0.78</b>	<b>0.55</b>		0.85	0.00	0.00
	Ti	- 0.26	- 0.37	0.20	<b>0.63</b>	- 0.02		0.68	0.14
	Cr	- 0.39	- 0.08	- 0.60	- 0.30	- 0.38	0.06		0.00
	V	- 0.46	- 0.30	- 0.60	- 0.25	- 0.42	0.19	<b>0.89</b>	
PT4	Ca		0.00	0.02	0.69	0.85	0.00	0.11	0.00
	Sr	<b>0.79</b>		0.25	0.56	0.68	0.02	0.00	0.00
	Al	0.30	0.15		0.00	0.00	0.00	0.15	0.01
	Fe	0.05	- 0.08	<b>0.85</b>		0.00	0.00	0.96	0.48
	K	0.02	0.05	<b>0.83</b>	<b>0.68</b>		0.00	0.00	0.00
	Ti	- 0.37	- 0.30	0.49	<b>0.68</b>	<b>0.67</b>		0.02	0.15
	Cr	- 0.21	- 0.40	- 0.19	0.01	- 0.41	- 0.30		0.00
	V	- 0.42	- 0.50	- 0.34	- 0.09	- 0.46	- 0.19	<b>0.93</b>	
G4	Ca		0.00	0.41	0.00	0.87	0.00	0.00	0.00
	Sr	<b>0.86</b>		0.04	0.00	0.22	0.00	0.00	0.00
	Al	- 0.11	- 0.26		0.00	0.00	0.00	0.10	0.15
	Fe	- 0.70	- 0.59	0.36		0.06	0.00	0.00	0.00
	K	0.02	0.16	0.39	0.25		0.41	0.93	0.62
	Ti	- 0.58	- 0.56	0.43	<b>0.85</b>	0.11		0.00	0.00
	Cr	- 0.54	- 0.41	0.21	<b>0.73</b>	0.01	<b>0.84</b>		0.00
	V	- 0.65	- 0.50	0.19	<b>0.86</b>	0.06	<b>0.87</b>	<b>0.95</b>	

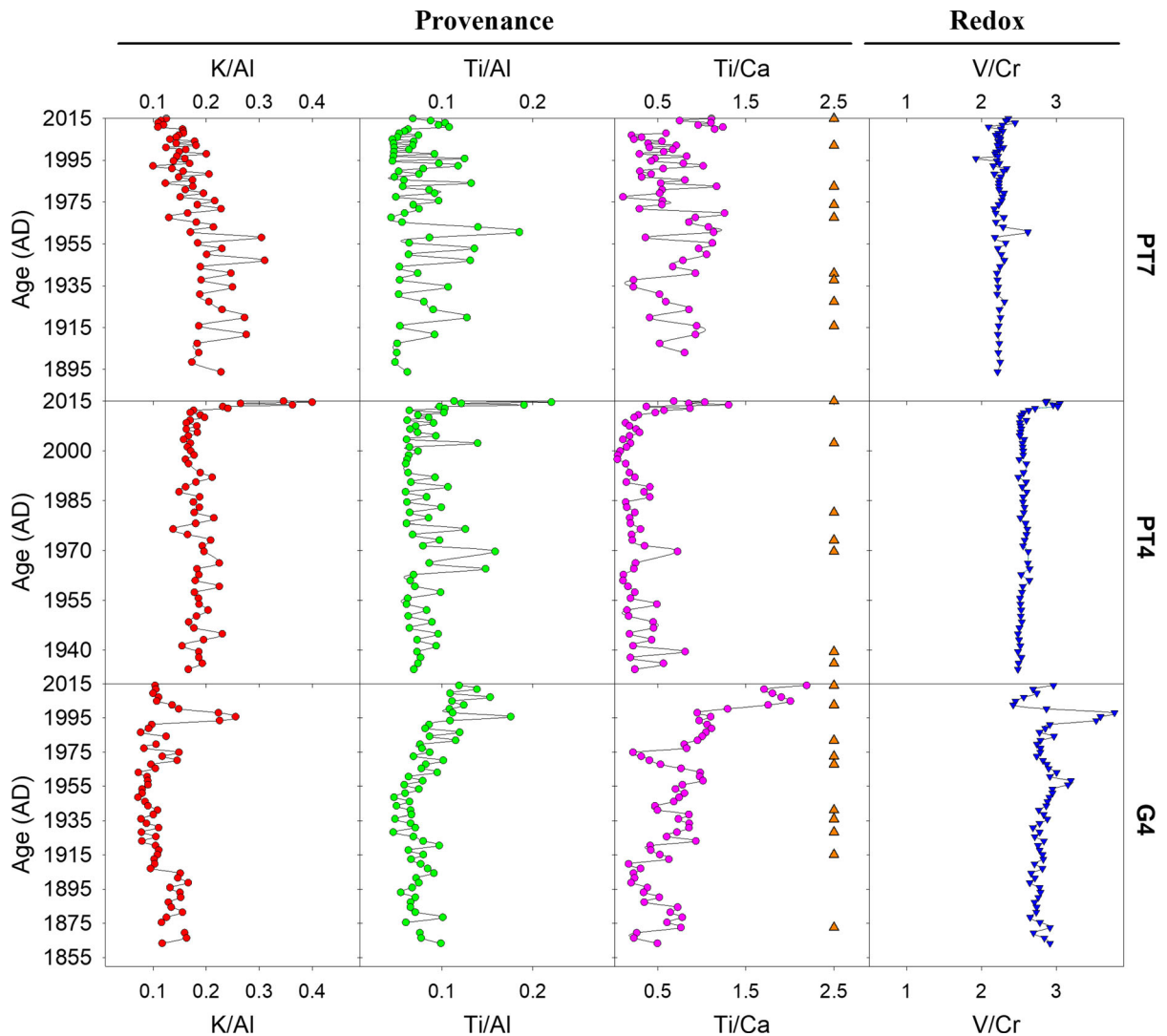
( $2.25 \pm 0.08$ ). In core PT4, the average value was  $2.59 \pm 0.12$ , with values higher than the average after 2009. In core G4, until c. 1991 values were constant ( $2.82 \pm 0.11$ ) and then became more variable ranging between 2.42 and 3.78.

## Discussion

The values of the sedimentation rates inferred in the present study are in close agreement with the results reported by Toldo et al. (2000), who had already studied the Holocene sedimentation in Patos Lagoon and observed similar modern net deposition rates, ranging between 0.35 and 0.83 cm yr<sup>-1</sup>. In core G4, the CRS model evidenced that the highest sedimentation rate values were observed after 1950 (ESM3). This is consistent with Santos et al. (2008) findings, which concluded that in many Brazilian coastal

systems contemporary <sup>210</sup>Pb-derived sedimentation rates were consistently higher than those calculated from <sup>14</sup>C dating. Despite the different techniques and the inherent bias, the regional anthropogenic influence appears to increase in the sedimentation process.

The presence of Ca and Sr is usually associated with authigenic carbonate, but these elements can also correlate with lithogenic elements when derived from terrestrial sources through weathering (Davies et al. 2015). In this study, we found a strong correlation between Sr and Ca in all the analysed sediment cores, and no evident correlation with lithogenic elements was registered, hence the hypothesis of a detrital origin of these elements can be discarded. Also, in core G4 the negative correlation between Ca and Sr with detrital elements would suggest that these elements are authigenic, thus indicating that carbonate precipitation is particularly important in this system (Kylander et al. 2011).



**Fig. 3** Elemental ratios K/Al, Ti/Al, Ti/Ca, and V/Cr studied in PT7, PT4 and G4 sediment cores. Triangles in the Ti/Ca plots represent years of floods registered at the Guaíba river (PdPA 2019)

In cores PT7 and PT4, the positive strong correlation between detrital elements Al, K, Fe and Ti suggested not only a homogeneous lithogenic composition but also indicated the dominance of the silty clayey fraction for such area of the lagoon (Toldo et al. 2000). However, in core G4 only Fe and Ti displayed a good correlation indicating coarser sediment coming from Guaíba's catchment. The Guaíba River is the main factor controlling the particle-size distribution of Patos Lagoon (Baisch and Wasserman 1998). Therefore, the observed trend appears to represent the influence of the Guaíba River on Patos Lagoon's bottom sediments, where the good correlations with Ti

(associated with denser lithogenic fractions) show the prevailing dominance of coarser silty sediments in the northern part of the lagoon near Guaíba's mouth (core G4), together with an increase in argillaceous material southwards (cores PT7 and PT4).

Under moderate oxidising conditions V, Cr and Fe can be found together in iron hydrated oxides of detrital fractions. However, in reducing environments these elements are separated as Fe is concentrated in pyrite or siderite, and V in clay minerals (Tardy 1975; Huang et al. 2015). The strong correlation in cores PT7 and PT4, between redox-sensitive trace elements V and Cr, and the absence of correlation of these



**Table 3** Elemental ratios and their environmental interpretation for the present study

Elemental Ratio	Proxy variable	Description
K/Al	Changes in weathering patterns	K is a relatively water-soluble element and preferentially leached by weathering processes. K/Al ratio would tend to decrease during chemical weathering due to the enrichment of immobile elements such as Al
Ti/Al	Grain size changes	Al is mostly associated with clay minerals, Ti occur predominantly within denser lithogenic fractions
Ti/Ca	Changes in wetter and drier conditions	Under drier conditions, the delivery of lithogenic elements to the catchment is reduced, thus, concentrating dissolved substances in the water column, which causes an increase in precipitation of authigenic carbonate
V/Cr	Redox conditions of the bottom sediment at the time of deposition	Values < 2 indicate oxic conditions, between 2–4 suboxic conditions and 4.25 anoxic to euxinic conditions

elements with Fe, suggest the occurrence of reducing conditions in Patos Lagoon, as previously determined by Baisch and Wasserman (1998) and Bueno et al. (2019) using different variables. However, in core G4, V correlated not only with Cr, but also with Ti and Fe. This indicates a source of the detrital sediments rich in oxy-hydroxides originated at the Guaíba River and a dilution process from north to south. Iron oxides as reported by Baisch and Wasserman (1998) in the northern region of the lagoon were extremely elevated and associated with the weathering of basaltic and rhyolitic rocks from the Guaíba basin. The observed reducing conditions also play a key role in the control of the metal content, since under conditions of low oxygen availability, the oxy-hydroxides become metastable and metals can be released back to the water column (Tardy 1975; Baisch and Wasserman 1998).

With regard to the sediment source indicators, Ti and Fe are often well correlated, and both are reliable indicators of detrital input (Davies et al. 2015). However, given that sedimentary Fe can be affected by reducing conditions (Tribouillier et al. 2006), in Patos Lagoon Ti is a more reliable indicator of catchment inputs. Therefore, the covariance between Ti and other elements such as Ca or Al would provide important information about the effect of the anthropogenic influence and the natural hydrological regime on the nature of the detrital input (Table 3).

In PT7, a turning point is observed in the trend of the K/Al ratio around 1970, where a slight but constant decrease was observed. This change indicates a slight increase in the weathering conditions after c. 1970 as the K/Al ratio would tend to decrease during chemical weathering due to the enrichment of immobile

elements such as Al (Clift et al. 2014) (Table 3). Weathering and fluvial transport are the main sediment sources to Patos Lagoon (Baisch and Wasserman 1998), and PT7 was previously described as a site with either natural or non-contaminated conditions (Bueno et al. 2019). In this sense, further studies are needed to infer whether the observed trend is a consequence of natural variability or a weak anthropogenic influence not detected by the measured variables in this study.

Despite PT4 is located far from the delta of the Camaquã River, the persistent local currents in the lagoon drive the suspended sediments from Camaquã away from PT7 and towards PT4 (Bueno et al. 2019; Bortolin et al. 2020). In this sense, the increase in the K/Al ratio after 2009 does not imply a decrease in the weathering conditions. On the contrary, indicates an anthropogenic-driven change in the composition of the transported sediments and the influence of the coarser sediments from the Camaquã river (Baisch and Wasserman 1998), also reflected in the increased Ti/Al. The mining of metallic minerals restricted to the middle and upper basin of the Camaquã River, began in the 17th century (SEMA 2015). However, the pollution upstream evidenced in the past does not seem to have reached Patos Lagoon since both PT7 and PT4 sites, display only recent geochemical changes. These findings can be a result of the mining of non-metallic products, especially in the middle and lower areas of the Camaquã River basin, which suffered a severe increase in the area over the last decades (DNPM 2016). Furthermore, the regulations applied to the extraction of sand in the Jacuí River, which flows into the Guaíba River, increased the pressure for this product in the area.

In core G4, the changes observed in the trends of K/Al and Ti/Al suggest an important anthropogenic alteration within the catchment after the 1970s, leading to an increase in the terrigenous contribution and a different composition of the delivered sediments. In the same way, the increasing trend in Ti/Ca values after c. 1975 indicates an enhanced terrigenous flux of Ti from allochthonous sources. In this sense, Guaíba beaches had a historical recreational use, especially during the first decades of the 20th century. By 1973, because of the severe degradation of the water quality, the local government decided to close down the beaches (Dias Prestes and Quadros Rückert 2017). Overall, these findings show how the historical composition of suspended sediments in the Guaíba River was influenced by anthropogenic activities, with direct consequences on the weathering patterns, transport and deposition.

In the present study, drier/wetter conditions were inferred from the variability in Ti/Ca ratios. Considering that the Guaíba River is the main freshwater and detrital sediment supplier to Patos Lagoon, the Ti/Ca variability would mostly reflect changes in water level. In this sense, official records of Porto Alegre City Hall regarding the chronology of floods of the Guaíba River showed that the most intense floods occurred in 1914, 1928, 1936, 1941, 1967, 1983, 2001 and 2015 (PdPA 2019). Using different proxies, such as the concentration of As, Ba, Cr, Cu, Ni, Pb, and Zn, as well as different contamination indices, the PT7 site had been previously classified as an unpolluted site (Bueno et al. 2019). Thus, in this core, the inferred trends in the K/Al, Ti/Al and Ti/Ca ratios would rather indicate changes in the natural variability such as precipitation patterns. However, this core presented a relatively low sedimentation rate and it is located further away from Guaíba's mouth (main freshwater supply to the system influenced by Camaquã River discharge), and therefore did not accurately resemble the variability in the water level of Guaíba River. In our study, the core holding the highest sedimentation rate, and thus, better temporal resolution, was PT4. In this core, the anthropogenic footprint in the sedimentary record was observed after c. 2009. Thus, the higher Ti/Ca values observed within the uppermost layers were disregarded as the sediment composition is also influenced by anthropogenic activities and the signal of natural variability would be unclear. Between the core base and c. 2009, of PT4, the highest values of Ti/

Ca ratio were observed near 1936 (0.6), 1940 (0.8), and at the beginning of the 1970s (0.7) (Fig. 3), which agrees well with the mentioned flood periods of Guaíba (PdPA 2019). Bueno et al. (2019) also detected the influence of El Niño phase in PT4 site, where peaks of organic carbon in Patos Lagoon were associated with intense precipitation and increased runoff. In the temporal window analysed for core G4, signals of anthropogenic activities were observed throughout the whole record (Bueno et al. 2019), so natural variability and anthropogenic signals are rather overlapped. However, in older parts of this core where the impact of the anthropogenic activities is less evident (i.e. prior to the 1960s), the influence of floods seems to be reflected in the Ti/Ca distribution, with a similar pattern to that of the core PT4 (Fig. 3). Overall, Ti/Ca appears to be a reliable proxy for rainfall intensity in the system, and regardless of the evident anthropogenic activities and consequent impacts in the nearby basins, climate variability appears to directly influence the bottom sediment composition of Patos Lagoon.

The V/Cr ratio showed values higher than 2 in all the analysed sediment cores, thus implying low oxygen availability in bottom sediments during the deposition and burial (Jones and Manning 1994). These conditions directly affect the composition and distribution of the mineralogy of the site. Furthermore, as constant reducing conditions were already established, the observed variability of V and Cr in G4 core is certainly derived from anthropogenic sources, such as burning fuels, or industrial waste (Wuana and Okieimen 2011; Shaheen et al. 2019).

Despite the well-documented anthropogenic influences, with two large cities located at both ends of the lagoon, the studied variables allowed us to characterise the geochemical environment of Patos Lagoon, and infer a rather natural variability even in modern records. This is because the large size of this system dilutes the inputs of the anthropogenic-influenced Guaíba River. In this sense, from north to south significant anthropogenic changes are evident in the entire G4 core, and only in the uppermost layers of the PT4 core. Finally, in PT7 the analysed variables did not allow to evidence anthropogenic modifications. These interpretations are in close agreement with Bueno et al. (2019) findings, who based on other variables such as heavy metal content, different

pollution indexes and organic variables such as  $\delta^{13}\text{C}$ ,  $\delta^{15}\text{N}$ , and  $\%C_{\text{org}}$  came to the same conclusion.

## Conclusions

Palaeolimnological records of Patos Lagoon resulted in high-resolution records of environmental changes over the past century, linked to weathering patterns, and increased terrigenous input from the watershed. The analysed variables allowed us to characterise the geochemical environment of the system and its intrinsic variability. The observed trends were mainly associated with the natural hydrological regime, and to a lesser extent, with anthropogenic impacts. The distribution of the major and trace elements reflected the environmental conditions at the time of deposition, when reducing conditions prevailed. Guaíba basin represents the main sediment supply to the lagoon, and there is a noticeable dilution process southwards.

**Acknowledgements** Post-graduation Programme PEDECIBA-Geociencias, Uruguay. Agencia Nacional de Investigación (ANII): POS\_NAC\_2017\_1\_141233. Also, thanks to LaQIMar members for the kind support during the stay at Universidade de São Paulo (IO-USP). We thank Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) for the logistic support during the sampling survey. Thanks to CNPq for the research grant 304007/2019-6 to FGR.

## References

- Algeo TJ, Maynard JB (2004) Trace-element behavior and redox facies in core shales of upper Pennsylvanian Kansas-type cyclothems. *Chem Geol* 206:289–318. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2003.12.009>
- Appleby PG, Oldfield F (1983) The assessment of  $^{210}\text{Pb}$  data from sites with varying sediment accumulation rates. *Hydrobiologia* 103:29–35
- Arz WH, Pätzold J, Wefer G (1998) correlated millennial-scale changes in surface hydrography and terrigenous sediment yield inferred from last-glacial marine deposits off Northeastern Brazil. *Quat Res* 50(2):157–166. <https://doi.org/10.1006/qres.1998.1992>
- Baisch PR, Wasserman JR (1998) Chemistry and distribution of trace elements in the Patos lagoon, South Brazil. In: Environmental Geochem. In: Tropics, J.C., Silva-Filho, E.V. & Villas-Boas, R. (Eds.) Environmental Geochemistry in the Tropics, PP. 97–126
- Bortolin EC, Weschenfelder J, Fernandes EH, Bitencourt LP, Möller OO, García-Rodríguez F, Toldo E (2020) Reviewing sedimentological and hydrodynamic data of large shallow coastal lagoons for defining mud depocenters as environmental monitoring sites. *Sediment Geol.* <https://doi.org/10.1016/j.sedgeo.2020.105782>
- Buchmann FSC, Caron F, Lopes RP, Ugri A, Lima LG (2009) Panorama geológico da Planície Costeira do Rio Grande do Sul. In: Ribeiro AM, Bauermann SG, Scherer CS (eds) Quaternário do Rio Grande do Sul: Integrando Conhecimentos. Monografias da Sociedade Brasileira de Paleontologia, Porto Alegre, pp 35–56
- Bueno C, Figueira R, Ivanoff MD, Toldo EE Jr, Fornaro L, García-Rodríguez F (2019) A multi proxy assessment of long-term anthropogenic impacts in Patos Lagoon, southern Brazil. *J Sediment Environ* 4:276–290. <https://doi.org/10.12957/jse.2019.44612>
- Burone L, Ortega L, Franco-Fraguas P, Mahiques M, García-Rodríguez F, Venturini N, Marin Y, Brugnoli E, Nagai R, Muniz P, Bicego M, Figueira R, Salaroli A (2013) A multiproxy study between the Río de la Plata and the adjacent South-western Atlantic inner shelf to assess the sediment footprint of river vs. marine influence. *Cont Shelf Res* 55:141–154. <https://doi.org/10.1016/j.csr.2013.01.003>
- Calliari LJ, Winterwerp JC, Fernandes E, Cuchiara D, Vinzon SB, Sperle M, Holland KT (2009) Fine grain sediment transport and deposition in the Patos Lagoon-Cassino beach sedimentary system. *Cont Shelf Res* 29:515–529. <https://doi.org/10.1016/j.csr.2008.09.019>
- Clift PD, Wan S, Blusztajn J (2014) Reconstructing chemical weathering, physical erosion and monsoon intensity since 25 Ma in the northern South China Sea: a review of competing proxies. *Earth-Sci Rev* 130:86–102. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2014.01.002>
- DNMP Departamento Nacional de Produção Mineral (2016) Anuário Mineral Estadual - Rio Grande do Sul. 2015, Ano Base 2014. Coord. Técnica de José Eduardo da Costa Duarte et al.; Equipe Técnica por José Eduardo da Costa Duarte – Brasília: DNPM, 2016. 23 pp
- Davies S, Lamb H, Roberts S (2015) Micro-XRF Core Scanning in Palaeolimnology: Recent Developments. In: Croudace I, Rothwell R. (eds.) Micro-XRF Studies of Sediment Cores Developments in Paleoenvironmental Research, vol 17. Springer, Dordrecht. DOI:<https://doi.org/10.1007/978-94-017-9849-5>
- Deposits off Northeastern Brazil. *Quaternary Res* 50:157–166
- Dias Prestes AJ, Quadros Rückert F (2017) A cidade de Porto Alegre e as águas do Guaíba: uma história de “encontros” e “desencontros.” *Cadernos De História*, Belo Horizonte 18:485–510. <https://doi.org/10.5752/P.2237-8871.2017v18n29p485>
- Ferreira PAL, Figueira RCL, Siegle E, Neto NEA, Martins CC, Schettini AF, Muniz Maciel P, García-Rodríguez F, Mahiques MM (2016) Using a cesium-137 ( $^{137}\text{Cs}$ ) sedimentary fallout record in the South Atlantic Ocean as a supporting tool for defining the Anthropocene. *Anthropocene* 14:34–45
- Govin A, Holzwarth U, Heslop D, Ford Keeling L, Zabel M, Multiza S, Collins JA, Chiessi CM (2012) Distribution of major elements in Atlantic surface sediments ( $36^{\circ}\text{N}$ – $49^{\circ}\text{S}$ ): imprint of terrigenous input and continental weathering. *Geochem Geophys Geosy* 13:Q01013. <https://doi.org/10.1029/2011GC003785>
- Henderson GM (2002) New oceanic proxies for paleoclimate. *Earth Planet Sc Lett* 203:1–13

- Huang JH, Huang F, Evans L, Glasauer S (2015) Vanadium: global (bio)geochemistry. *Chem Geol* 417:68–89. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2015.09.019>
- IBGE Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (2010) Sinopse do Censo Demográfico 2010. População nos Censos Demográficos, segundo os municípios das capitais - 1872/2010
- Jones B, Manning DAC (1994) Comparison of geochemical indices used for the interpretation of palaeoredox conditions in ancient mudstones. *Chem Geol* 111:111–129
- Jordan SJ (2012) Introduction to estuaries. In: Jordan S (ed) *Estuaries: classification, ecology and human impacts*. Nova Science Publishers, Inc
- Kylander ME, Ampel L, Wohlfarth B, Veres D (2011) High-resolution X-ray fluorescence core scanning analysis of Les Echets (France) sedimentary sequence: new insights from chemical proxies. *J Quaternary Sci* 26:109–117. <https://doi.org/10.1002/jqs.1438>
- Lim J, Lee JY, Hong SS, Park S, Lee E, Yi S (2019) Holocene coastal environmental change and ENSO-driven hydroclimatic variability in East Asia. *Quat Sci Rev* 220:75–86. <https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2019.07.041>
- Loring DH, Rantala RTT (1992) Manual for the geochemical analyses of marine sediments and suspended particulate matter. *Earth-Sci Rev* 32:238–282
- Mahiques MM, Hanebuth TJJ, Nagai RH, Bícigo MC, Figueira RCL, Sousa SHM, Burone L, Franco-Fraguas P, Taniguchi S, Salaroli AB, Dias GP, Prates DM, Fernandes Freitas ME (2017) Inorganic and organic geochemical fingerprinting of sediment sources and ocean circulation on a complex continental margin (São Paulo Bight, Brazil). *Ocean Sci* 13:209–222. <https://doi.org/10.5194/os-13-209-2017>
- Mueller AD, Islebe GA, Hillesheim MB, Grzesik DA, Anselmetti FS, Ariztegui D, Brenner M, Curtis JH, Hodell DA, Venz KA (2009) Climate drying and associated forest decline in the lowlands of northern Guatemala during the late Holocene. *Quat Res* 71:133–141. <https://doi.org/10.1016/j.yqres.2008.10.002>
- Odebrecht C, Abreu PC, Bem-Venuti CE, Colling AL, Coperino M, Costa CSB, Garcia AM, Marangoni JC, Moller Jr OO, Muelbert JH, Vieira JP, Seeliger U (2013) O Efeito de Perturbações Naturais e Antrópicas na Ecologia do Estuário da Lagoa dos Patos. En: Marcelo Tabarelli, Carlos Frederico Duarte da Rocha, Helena Piccoli Romanowski, Odete Rocha, Luiz Drude de Lacerda. (Org.). *PELD CNPq: dez anos do Programa de Pesquisas Ecológicas de Longa Duração do Brasil: achados, lições e perspectivas*. 1ed. Recife: Editora Universitária da UFPE, 223–248
- PdPA Prefeitura de Porto Alegre (2019) Official website. Available at: [http://lproweb.procempa.com.br/pmpa/prefpoa/dep/usu\\_doc/quadro\\_cheias.doc](http://lproweb.procempa.com.br/pmpa/prefpoa/dep/usu_doc/quadro_cheias.doc). Accessed June 2020
- SEMA Secretaria do Meio Ambiente e Infraestrutura (2015) Serviços de Consultoria Relativo ao Processo de Planejamento da Bacia Hidrográfica do Camaquã Fases A, B e C Diagnóstico da Bacia (RT3)
- Santos IR, Burnett WC, Godoy JM (2008) Radionuclides as tracers of coastal processes in Brazil: Review, synthesis, and perspectives. *Braz J of Oceanogr* 56:115–131
- Seeliger U (2004) Catchment-lagoon-estuary-coast interactions of the patos-mirim system, South Brazil. In: De Lacerda LD, Santelli RE, Duursma EK, Abrao JJ (eds) *Environmental Geochemistry in Tropical and Subtropical Environments*. Springer-Verlag, New York, p 384
- Shaheen SM, Alessi DS, Tack FMG, Ok YS, Kim KH, Gustafsson JP, Sparks DL, Rinklebe J (2019) Redox chemistry of vanadium in soils and sediments: interactions with colloidal materials, mobilization, speciation, and relevant environmental implications - A review. *Adv Colloid Interfac* 265:1–13. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2019.01.002>
- Smol J (2007) Marine sediments tell it like it was. *Proc Nat Acad Sci PNAS* 104:17563–17564. <https://doi.org/10.1073/pnas.0708635104>
- Spalletti LA, Schwarz E, Veiga GD (2014) Geoquímica inorgánica como indicador de procedencia y ambiente sedimentario en sucesiones de lutitas negras: los depósitos transgresivos titonianos (Formación Vaca Muerta) de la Cuenca Neuquina, Argentina. *Andean Geol* 41:401–435. <https://doi.org/10.5027/andgeoV41n2-a07>
- Tardy Y (1975) Element partition ratios in some sedimentary environments. II. studies on North-American black shales. *Sci Géol Bull* 28:75–95
- Toldo EE Jr, Dillenburg SR, Corrêa ICS, Almeida LESB (2000) Holocene sedimentation in Lagoa dos Patos Lagoon, Rio Grande do Sul, Brazil. *J Coastal Res* 16:816–822
- Toldo EE Jr, Dillenburg SR, Corrêa ICS, Almeida LESB, Weschenfelder J, Gruber NLS (2006) Sedimentação de Longo e Curto Período na Lagoa dos Patos, Sul do Brasil. *Pesqui Em Geocienc* 33:79–86
- Tomazelli LJ, Dillenburg SR, Villwock JA (2000) Late quaternary geological history of Rio Grande do Sul coast plain, Southern Brazil. *Rev Bras De Geociênc* 30:474–476
- Tribovillard N, Algeo TJ, Lyons T, Riboulleau A (2006) Trace metals as paleoredox and paleoproductivity proxies: an update. *Chem Geol* 232:12–32. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2006.02.012>
- USEPA United States Environmental Protection Agency (1996) Method 3052 Microwave assisted acid digestion of siliceous and organically based matrices, Revision 0, December 1996, Final Update III to the Third Edition of the Test Methods for Evaluating Solid Waste, Physical/Chemical Methods, EPA publication SW-846. Available at: <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/3052.pdf>
- Verrecchia EP (2011) Pedogenic Carbonates. *Encycl Earth Sci Ser*. [https://doi.org/10.1007/978-1-4020-9212-1\\_161](https://doi.org/10.1007/978-1-4020-9212-1_161)
- Waters CN, Zalasiewicz J, Summerhayes C, Barnosky AD, Poirier C, Gałuszka A, Cearreta A, Edgeworth M, Ellis EC, Ellis M, Jeandel C, Reinhold L, McNeill JR, Richter D, Steffen W, Syvitski J, Vidas D, Wagemann M, Williams M, Zhisheng A, Grinevald J, Odada E, Oreskes N, Wolfe AP (2016) The Anthropocene is functionally and stratigraphically distinct from the Holocene. *Science*. <https://doi.org/10.1126/science.aad2622>
- Wetzel RG (2001) *Limnology. Lake and Rivers Ecosystems*. 3<sup>rd</sup> edition. San Diego, Academic Press
- Wuana RA, Okieimen FE (2011) Review article heavy metals in contaminated soils: a review of sources chemistry risks and best available strategies for remediation. *Int Sch Res Netw ISRN Ecol*. <https://doi.org/10.5402/2011/402647>

Ziesler R, Ardizzone GD (1979) Las aguas continentales de América Latina. The inland waters of Latin America. COPESCAL Technical Paper No. 1. FAO, Roma. ISBN 92-5-000780-9

**Publisher's Note** Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.

## Terms and Conditions

Springer Nature journal content, brought to you courtesy of Springer Nature Customer Service Center GmbH (“Springer Nature”). Springer Nature supports a reasonable amount of sharing of research papers by authors, subscribers and authorised users (“Users”), for small-scale personal, non-commercial use provided that all copyright, trade and service marks and other proprietary notices are maintained. By accessing, sharing, receiving or otherwise using the Springer Nature journal content you agree to these terms of use (“Terms”). For these purposes, Springer Nature considers academic use (by researchers and students) to be non-commercial.

These Terms are supplementary and will apply in addition to any applicable website terms and conditions, a relevant site licence or a personal subscription. These Terms will prevail over any conflict or ambiguity with regards to the relevant terms, a site licence or a personal subscription (to the extent of the conflict or ambiguity only). For Creative Commons-licensed articles, the terms of the Creative Commons license used will apply.

We collect and use personal data to provide access to the Springer Nature journal content. We may also use these personal data internally within ResearchGate and Springer Nature and as agreed share it, in an anonymised way, for purposes of tracking, analysis and reporting. We will not otherwise disclose your personal data outside the ResearchGate or the Springer Nature group of companies unless we have your permission as detailed in the Privacy Policy.

While Users may use the Springer Nature journal content for small scale, personal non-commercial use, it is important to note that Users may not:

1. use such content for the purpose of providing other users with access on a regular or large scale basis or as a means to circumvent access control;
2. use such content where to do so would be considered a criminal or statutory offence in any jurisdiction, or gives rise to civil liability, or is otherwise unlawful;
3. falsely or misleadingly imply or suggest endorsement, approval, sponsorship, or association unless explicitly agreed to by Springer Nature in writing;
4. use bots or other automated methods to access the content or redirect messages
5. override any security feature or exclusionary protocol; or
6. share the content in order to create substitute for Springer Nature products or services or a systematic database of Springer Nature journal content.

In line with the restriction against commercial use, Springer Nature does not permit the creation of a product or service that creates revenue, royalties, rent or income from our content or its inclusion as part of a paid for service or for other commercial gain. Springer Nature journal content cannot be used for inter-library loans and librarians may not upload Springer Nature journal content on a large scale into their, or any other, institutional repository.

These terms of use are reviewed regularly and may be amended at any time. Springer Nature is not obligated to publish any information or content on this website and may remove it or features or functionality at our sole discretion, at any time with or without notice. Springer Nature may revoke this licence to you at any time and remove access to any copies of the Springer Nature journal content which have been saved.

To the fullest extent permitted by law, Springer Nature makes no warranties, representations or guarantees to Users, either express or implied with respect to the Springer nature journal content and all parties disclaim and waive any implied warranties or warranties imposed by law, including merchantability or fitness for any particular purpose.

Please note that these rights do not automatically extend to content, data or other material published by Springer Nature that may be licensed from third parties.

If you would like to use or distribute our Springer Nature journal content to a wider audience or on a regular basis or in any other manner not expressly permitted by these Terms, please contact Springer Nature at

[onlineservice@springernature.com](mailto:onlineservice@springernature.com)

## A MULTI PROXY ASSESSMENT OF LONG-TERM ANTHROPOGENIC IMPACTS IN PATOS LAGOON, SOUTHERN BRAZIL

CAROLINA BUENO<sup>1\*</sup>, RUBENS FIGUEIRA<sup>2</sup>, MICHEL DOEPPRE IVANOFF<sup>3</sup>, ELIRIO ERNESTINO TOLDO JUNIOR<sup>3</sup>, LAURA FORNARO<sup>4</sup> AND FELIPE GARCÍA-RODRÍGUEZ<sup>4,5</sup>

1 Universidad de la República, Facultad de Ciencias, Oceanografía y Ecología Marina, Instituto de Ecología y Ciencias Ambientales, Montevideo, Uruguay

2 Universidade de São Paulo, Instituto Oceanográfico, Laboratório de Química Inorgânica Marinha, São Paulo, Brazil

3 Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Geociências, Centro de Estudos de Geologia Costeira e Oceânica, Porto Alegre, Brazil

4 Universidad de la República, Centro Universitario Regional del Este, Rocha, Uruguay

5 Universidade Federal do Rio Grande, Instituto de Oceanografia, Programa de Pós-Graduação em Oceanologia, Rio Grande, Brazil

\* CORRESPONDING AUTHOR, cbueno@fcien.edu.uy

Received on 11 July 2018

Received in revised form on 09 August 2019

Accepted on 13 August 2019

Editor: Maria Virgínia Alves Martins, Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Citation:

Bueno, C., Figueira, R., Ivanoff, M.D., Toldo Junior, E.E., Fornaro, L., García-Rodríguez, F.G., 2019. A multi proxy assessment of long-term anthropogenic impacts in Patos Lagoon, southern Brazil. *Journal of Sedimentary Environments*, 4 (3): 276-290.

### Abstract

Sediments preserve environmental information at the time of deposition which is a useful tool to evaluate the extent of the environmental change from its pristine condition. We evaluated historic environmental trends in the sedimentary record by analysing three sediment cores collected within the freshwater region of Patos Lagoon (southern Brazil). As, Ba, Cr, Cu, Ni, Pb, and Zn were analysed by inductively coupled plasma optical emission spectrometry. C/N ratios and  $\delta^{13}\text{C}$  values were also determined. Contamination indices such as Enrichment Factor, Geoaccumulation Index, Sediment Pollution Index and Pollution Load Index were calculated to evaluate the influence of anthropic activities. Multiple-elemental indices showed a general overview of the environmental conditions of the lagoon throughout time. Furthermore, single-element indices explained which elements triggered the observed changes in the environmental trends. Near Camaquã River mouth, we inferred fairly undisturbed conditions and did not seem to be affected by the mining activities upstream Camaquã River. The influence of these activities was observed upstream the lagoon, between Camaquã and Guaíba rivers, probably as a

consequence of the hydrodynamics of the lagoon. Especially, As, Ba and Pb showed moderately polluted levels after 2009 AD. In Guaíba site, a progressive deterioration of the lagoon quality was observed after 1980 reaching the worst environmental degradation by 2000 AD. However, Enrichment Factor values only showed moderate pollution levels suggesting a considerable dilution process within the system given its large size. Similar  $\delta^{13}\text{C}$  signature was observed in the whole lagoon prior to the anthropogenic influence. However, such a condition changed differentially after the anthropogenic fingerprint. Recent sediments reflected a shift in the plant cover, and particularly in Guaíba, the influence of urban and industrial activities of Porto Alegre City were reflected in the sedimentary record. Overall, metals together with organic matter composition proxies allowed us to determine the anthropic-related changes in Patos Lagoon.

Keywords: Heavy Metals.  $\delta^{13}\text{C}$ . Anthropic Impact. Multi-Proxy Approach. Pollution Indices. Coastal Area.

### 1. Introduction

Understanding the main integrated processes occurring in aquatic systems is the key to an accurate evaluation and management. However, for most of the aquatic systems long-term historical environmental information is rarely available (Skilbeck et al., 2005). In this sense, the advantage

of sediments in the assessment of environmental status is that they preserve information of the environmental conditions at the time of deposition. Depending on the resolution aims, sediments are appropriate to assess environmental changes at scales of variability of hundreds or even thousands of years of undisturbed information

(Skilbeck et al., 2005; Birch, 2007; 2017; Birch and Olmos, 2008). As there is no single parameter suitable to explain the spectrum of conditions prevailing during the sedimentation process, a multi-proxy approach provides a sound and reliable holistic overview of environmental change (Smol, 2007).

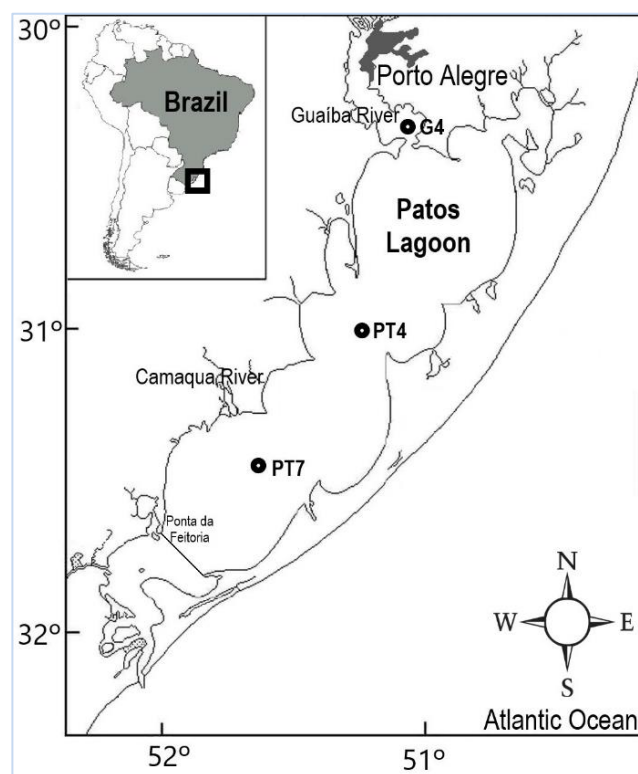
In order to evaluate the magnitude of human-induced changes, it is necessary to assess background levels to determine to what extent the environment has changed from its pristine condition. In this sense, a widely used set of proxies to assess past environmental conditions is the concentration of trace metals throughout a sediment core (Birch, 2017). The metalloid Arsenic (As) and trace metals such as Barium (Ba), Chromium (Cr), Copper (Cu), Lead (Pb), Nickel (Ni) and Zinc (Zn), among others, are either naturally found in aquatic systems or transported as a consequence of anthropogenic processes. All these elements are toxic (over threshold levels) with potential negative effects on biological populations, even at low concentrations (Sutherland, 2000; Mirlean et al., 2003; Birch, 2013). The organic matter content stored in the sediments, as well as its isotopic signature, also helps to reconstruct past environmental conditions such as hydrologic flows and sedimentary processes, including anthropogenic modifications to the natural system (Meyers, 2003). In particular, sedimentary C/N ratios and  $\delta^{13}\text{C}$  values in the organic matter, retain source signatures which remain preserved over long periods of time despite some possible early diagenetic modifications (Meyers, 1994).

Patos Lagoon located in southern Brazil, is the world's largest choked coastal lagoon. It exhibits two different regions: the freshwater and the estuarine zone. The estuarine boundary is set by Ponta da Feitoria close to Pelotas City, 70 km away from the connection to the Atlantic Ocean (Moller et al., 1996). Due to its ecologic and economic significance, the estuarine region has been deeply studied based on different variables such as stocks and sources of carbon (Patterson, 2016), metals in sediments (Niencheski et al., 2004a), dissolved inorganic nutrients, organic pollution (Niencheski et al., 2004b), eutrophication, phytoplanktonic, zooplanktonic and ichthyofauna communities (Odebrecht et al., 2010, 2013), among others. However, the freshwater region of the lagoon (beyond Ponta da Feitoria) is less studied and only few data are available. For this region, studies are mainly focused on artisanal fisheries (Kütter et al., 2008; Ceni et al., 2016). Sedimentary metals were studied just for surficial sediments (Baisch and Wasserman, 1998), and the isotopic signature of the organic matter was analysed in order to provide information for trophic studies (Claudino et al., 2013). Furthermore, past environmental information or background levels for these variables are currently unavailable. Despite the ecological and economical importance of this area, this is the first analysis that considers the environmental quality and anthropic impact in the lagoon from a time-integrating perspective. Therefore, in the

present work we attempt to infer historical human impacts from three sediment cores distributed within the freshwater zone of Patos Lagoon using the sedimentary elements: As, Ba, Cr, Cu, Ni, Pb, and Zn, as well as C/N ratios and  $\delta^{13}\text{C}$  values as proxies.

## 1.2 Study area

Patos Lagoon ( $30^{\circ}13' \text{ S}$ ,  $50^{\circ}35' \text{ W}$  –  $32^{\circ}10' \text{ S}$ ,  $52^{\circ}061' \text{ W}$ ), with an area of 10,200 km<sup>2</sup> is the world largest choked coastal lagoon (Kjerfve, 1986). It is located in Rio Grande do Sul state, southeast of Brazil (Fig. 1). In the southernmost region, the lagoon is connected with the Atlantic Ocean through the Rio Grande channel, creating an estuarine environment of great ecological complexity, with high biological productivity and great economic and tourist importance (Odebrecht, et al., 2013; Seeliger, 2004).



**Fig. 1.** Patos Lagoon located in southern Brazil. Line shows the boundary between the estuary and the freshwater region.

The discharge of the lagoon varies between 700 and 3000 m<sup>3</sup>s<sup>-1</sup>, with a greater freshwater influence in winter and spring. During the years influenced by El Niño events, the flow entering the lagoon significantly exceeds the average values, with direct consequences on the biogeochemical processes of the sediments, and water circulation (Seeliger and Costa, 2002). The hydrodynamics of the lagoon depends mainly on the relationship between fluvial discharge and wind action (Moller et al., 1996; Fernandes et al., 2002). In southern Brazil, the influence of



the Atlantic anticyclone causes the dominant north-eastern winds throughout the year (Stech and Lorenzetti, 1992).

Regarding the sediment distribution, Patos Lagoon is dominated by silty facies, while clay facies are restricted to the southern region. In the transition zone between the main lagoon and the estuarine domain, both margins and the lagoon bed are covered by a wide deposit of fine sand (Calliari et al., 2009). Patos Lagoon is a sedimentary environment that receives freshwater with high concentration of suspended material from eight sub-basins, being the main contributors Guaíba and Camaquã rivers (Baisch and Wasserman, 1998).

The main activities near Guaíba River are concentrated in the urban area of Porto Alegre (the state capital with over 1.4 million people), where several industrial facilities are located, and use this river for effluent discharge (Dias Prestes and Quadros Rückert, 2017). On the other hand, Camaquã River drainage basin presents very low urban density where the only significant industrial activity is the exploitation of metallic sulphide minerals such as barite, pyrite, chalcopyrite, bornite and hematite (Baisch and Wasserman, 1998; Renac et al., 2014). Also, there has been an increased agricultural development in the area, with the irrigated rice production constituting one of the most important agricultural activity (Lima et al., 2011).

## 2. Material and methods

### 2.1 Collection of samples

All sediment cores were collected in February 2014. Sediment core G4 was collected in Guaíba River, near Patos Lagoon and cores PT4 and PT7 were collected in the freshwater zone of Patos Lagoon (Fig. 1). Cores characteristics and coordinates are shown in Tab. 1. All cores were longitudinally sectioned every 1 cm and samples were preserved in LaQIMar (Laboratório de Química Inorgânica Marinha), at Universidade de São Paulo, Brazil.

**Tab. 1.** Cores length, coordinates and depth of collection.

Core	Length (m)	Latitude	Longitude	Depth (m)
PT7	3.55	31° 26' 52"S	51° 40' 10"W	6.44
PT4	3.79	31° 01' 55"S	51° 18' 04"W	5.69
G4	0.92	30° 18' 39"S	51° 05' 41"W	4.45

### 2.2 Geochronology

Considering that Patos Lagoon is a very large and dynamic system, CRS model based on unsupported  $^{210}\text{Pb}$ , which assumes a variable sedimentation rate (Appleby and Oldfield, 1983), was used for chronology assessment. The chronological model was validated with  $^{137}\text{Cs}$  data. Analyses were performed in LaQIMar, Universidade de São Paulo,

Brazil. For this purpose, approximately 10 g of sediment were transferred into air-sealed cylindrical polyethylene containers for gamma counting in an EG&G ORTEC® low-background gamma spectrometer (hyperpure Ge, model GMX25190P).

Sedimentation rate was calculated according to the following formula:

$$V(z) = \lambda \frac{1}{\rho} \left( \frac{I(^{210}\text{Pb}_{\text{xs}})t - I(^{210}\text{Pb}_{\text{xs}})z}{(^{210}\text{Pb}_{\text{xs}})z} \right)$$

Where:  $V(z)$  is the sedimentation rate at depth  $Z$  ( $\text{cm yr}^{-1}$ ).  $\lambda$  is the decay constant of  $^{210}\text{Pb}$  ( $\text{yr}^{-1}$ ).  $\rho$  is the sample density ( $\text{g cm}^{-3}$ ), calculated according to Ferreira et al. (2013).  $I(^{210}\text{Pb}_{\text{xs}})z$  is the  $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$  inventory from top to depth  $Z$  ( $\text{Bq cm}^{-2}$ ).  $I(^{210}\text{Pb}_{\text{xs}})t$  is the  $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$  inventory in the sediment core ( $\text{Bq cm}^{-2}$ ).  $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}(z)$  is the  $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$  activity at depth  $Z$  ( $\text{Bq kg}^{-1}$ ).

The quality control of the method was evaluated through the determination of the radionuclides  $^{210}\text{Pb}$ ,  $^{226}\text{Ra}$  and  $^{137}\text{Cs}$  in three certified reference materials: IAEA-326 (soil), IAEA-327 (soil) and IAEA-385 (marine sediment).

### 2.3 Metal determination

Total digestion of the sediments was performed in LaQIMar (Laboratório de Química Inorgânica Marinha) at Universidade de São Paulo, Brazil following the EPA 3052 protocol (USEPA, 1996). The method consists of a microwave digestion with strong acids. First,  $\text{HNO}_3$  and then  $\text{HF}$  to completely dilute silicates (Loring and Rantala, 1992). Finally,  $\text{H}_2\text{O}_2$  is added to completely eliminate organic matter. To evaluate the accuracy of analyses, the certificated reference material SS-2 EnviroMAT and blanks were analysed following the same protocol. The sample solutions were analysed by Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometer (ICP-OES) Varian model 710ES. Detection limits are shown in Tab. 2.

### 2.4 Organic matter proxies

Samples free of carbonates (previously removed by acidification) were analysed for  $\delta^{13}\text{C}$  and total organic carbon (TOC). Bulk samples (not acidified) were used for total nitrogen (TN) analysis. Between 6 and 8 mg of lyophilised sediments were placed in tin capsules and then analysed using a Thermo Scientific Delta V Advantage Isotope Ratio MS (EA-IRMS) coupled with a Costech Elemental Analyser at Universidade de São Paulo, Brazil. The reference standard for  $\delta^{13}\text{C}$  was the Vienna Pee Dee Belemnite (VPDB). The C/N ratio was calculated considering the ratio between TOC and TN which will be here referred to as C/N throughout the text.

### 2.5 Indices calculation

To investigate the influence of anthropogenic activities in Patos Lagoon, single-element indices: enrichment factor (EF) (Szefer et al., 1998) and Geoaccumulation Index (Igeo)

(Müller, 1986) were calculated. Multiple-element indices were also applied: Sediment Pollution Index (SPI) (Singh et al., 2002), and Pollution Load Index (PLI) (Tomlinson et al., 1980).

Enrichment Factor (EF) was calculated according to Szefer et al. (1998) as follows:

$$FE = \frac{\left[\frac{C_x}{C_N}\right]_{\text{stratum}}}{\left[\frac{C_x}{C_N}\right]_{\text{base}}}$$

Where:  $C_x$  is the concentration of element X and  $C_n$  is the concentration of the normalising element.

In order to avoid the effect of grain size variability on metal concentration, data were element-normalised using Scandium (Sc). This element is associated with fine grained sediments and is considered a non-contaminating element

and rarely introduced to the environment by anthropogenic activities (Loring, 1988; Loring and Rantala, 1992).

Sediments were classified according to Sutherland, (2000) (Tab. 3) and the exception observed by Baisch and Wasserman, (1998) who established some levels of impact for Patos Lagoon at EF values higher than 1.

Geoaccumulation Index (Igeo) was calculated according to Müller (1986) following the equation:

$$I_{geo} = \log_2 \left[ \frac{C_n}{B_n \times 1.5} \right]$$

Where  $C_n$  is the concentration of metal n in the stratum and  $B_n$  is the basal concentration of the element. 1.5 is used to avoid possible changes in the concentration due to lithogenic variance.

**Tab. 2.** Reference and analytically obtained values for the reference certified material SS-2 EnviroMAT. For Method EPA 3052, Method Detection Limits (MDL) and Method Quantification Limits (MQL). SD – Standard Deviation. All values in mg kg<sup>-1</sup>

Element	Reference value	Confidence interval (95 %)		Tolerance interval		Average obtained	SD	MDL	MQL
<b>As</b>	78	62	94	5	151	72	9	0.53	2.66
<b>Ba</b>	650	594	706	380	920	419	24	0.11	0.55
<b>Cr</b>	58	51	65	21	95	43	3	0.12	0.60
<b>Cu</b>	198	189	207	155	241	158	12	0.19	0.95
<b>Ni</b>	59	55	63	42	76	43	5	0.24	1.19
<b>Pb</b>	148	130	166	63	233	89	8	0.40	1.98
<b>Sc</b>								0.10	0.50
<b>Zn</b>	509	479	539	362	656	420	34	0.39	1.93

**Tab. 3.** Enrichment factor classification according to (Sutherland, 2000).

EF Value	Classification
<b>EF &lt; 2</b>	Minimal enrichment. Suggests null or minimal contamination.
<b>2 &lt; EF &lt; 5</b>	Moderate enrichment
<b>5 &lt; EF &lt; 20</b>	Significant enrichment
<b>20 &lt; EF &lt; 40</b>	Very high enrichment, indicating high level of contamination
<b>EF &gt; 40</b>	Extremely high enrichment, indicating extreme contamination

Considering the different values of Igeo, Müller (1986) proposed seven classes corresponding to different levels of sediment contamination (Tab. 4).

SPI is an index which integrates the relative toxicity of different metals, and was calculated according to Singh et al. (2002) following the formula:

$$SPI = \frac{\sum(EF_m * W_m)}{\sum W_m}$$

Where EF: enrichment factor of metal m in the sample, W: toxicity weight of metal m (i.e., Cr and Zn = 1, Ni and

Cu = 2, Pb = 5). According to the SPI values obtained, the sediments were classified into the categories established by Singh et al. (2002) (Tab. 5).

**Tab. 4.** Sediment classification according to the Geoaccumulation Index (Müller, 1986).

Igeo Value	Class	Classification
<b>&lt; 0</b>	0	Unpolluted
<b>0-1</b>	1	Unpolluted to moderately polluted
<b>1-2</b>	2	Moderately polluted
<b>2-3</b>	3	Moderately to strongly polluted
<b>3-4</b>	4	Strongly polluted
<b>4-5</b>	5	Strongly to extremely polluted
<b>&gt; 5</b>	6	Extremely polluted

PLI index was calculated following the equation proposed by Tomlinson et al. (1980):

$$PLI = \sqrt[n]{CF_1 \cdot CF_2 \cdot CF_3 \cdot \dots \cdot CF_n}$$

Where: CF is the contamination factor for each metal, and calculated as  $C_s/C_b$  (concentration in the stratum/base value concentration)

According to these authors, this index provides a simple and comparative mean for assessing estuarine quality. A value of 0 indicates pristine conditions, 1 that only baseline levels of pollutants are present, and values higher than 1 would indicate progressive deterioration of the estuarine environmental quality.

**Tab. 5.** SPI classes established by Singh et al. (2002) and used in the present study.

Class	SPI	Classification
<b>SPI0</b>	0 – 2	Natural sediments
<b>SPI1</b>	2 – 5	Low polluted sediments
<b>SPI2</b>	5 – 10	Moderately polluted sediments
<b>SPI3</b>	10 – 20	Highly polluted sediments
<b>SPI4</b>	> 20	Dangerous sediments

### 2.6 Statistical analyses

Correlations were assessed using the Pearson correlation coefficient. Box cox transformation and standardisation were previously performed to approach the data to a normal distribution.

## 3. Results

### 3.1 Geochronology

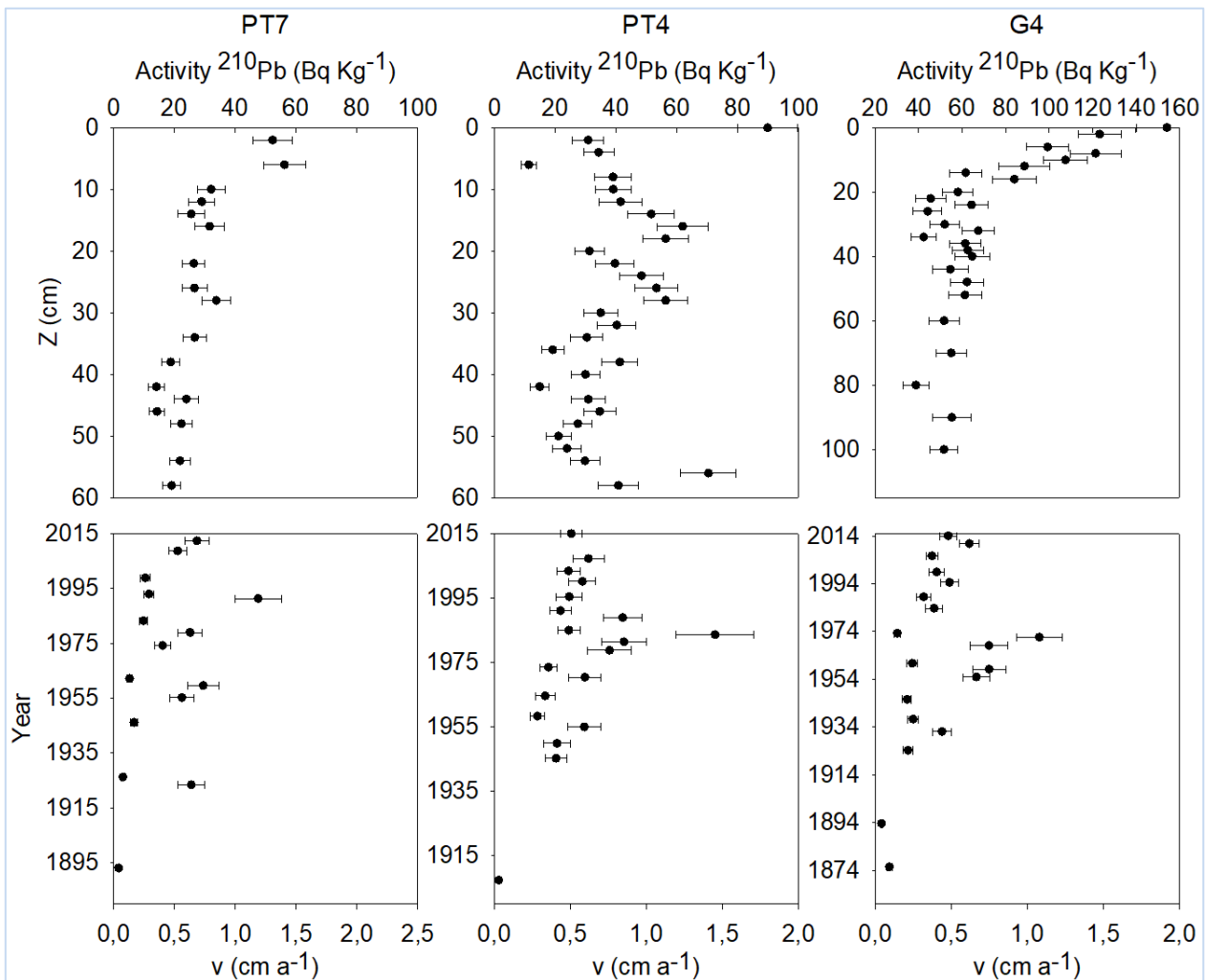
The age of the different intervals of the sedimentary profile was derived by utilizing the CRS model obtained from the  $^{210}\text{Pb}$  activities ( $\text{Bq Kg}^{-1}$ ) (Fig. 2).

According to the CRS model, the sedimentation rate of PT7 varied from 0.04 to 1.19  $\text{cm yr}^{-1}$ , with an average of  $0.44 \pm 0.08 \text{ cm yr}^{-1}$ . On the other hand, PT4 sedimentation rate ranged between 0.28 and 1.45  $\text{cm yr}^{-1}$  with an average of  $0.55 \pm 0.01 \text{ cm yr}^{-1}$ . In G4, sedimentation rate varied between 0.04 and 1.08  $\text{cm yr}^{-1}$  with an average of  $0.42 \pm 0.06 \text{ cm yr}^{-1}$ .

In order to calculate the age of the entire sedimentary column, the years obtained for each core were adjusted to a third-degree polynomial equation ( $R^2$  higher than 0.98 in all cases).

### 3.2 Metal-based indices

Values obtained from the reference material SS-2 EnviroMAT were always satisfactory and lied within the data-range recommended by the manufacturer (Tab. 5).



**Fig. 2.**  $^{210}\text{Pb}$  activities ( $\text{Bq Kg}^{-1}$ ) and accumulation rates ( $v \text{ (cm yr}^{-1}\text{)}$ ) for PT7, PT4 and G4.

### 3.2.1 Enrichment Factor (EF)

Enrichment factor (EF) was calculated for the potentially contaminating elements: As, Ba, Cr, Cu, Ni, Pb, and Zn for each core. Results are shown in Figures 3, 4 and 5 for PT7, PT4 and G4 respectively.

In PT7, EF did not exhibit noticeable variation along the core, and the values for the different elements were close to 1 in all cases, except for a little variability observed between the 1940s and 1960s (Fig. 3).

In PT4, values were close to 1 prior to 2009. After 2009, a constant increase was observed, reaching the highest EF value in 2015 for all elements (Fig. 4). In this sense, maximum detected EF values were: As = 3.99, Ba = 4.43, Cr = 1.69, Cu = 1.77, Ni = 1.61, Pb = 2.46 and Zn = 1.69.

In core G4, EF values were close to 1 until approximately 1989. Between 1990 and 2000 EF reached the highest values for all elements, and after 2000 a slow decrease in the values was observed but remained fairly constant at levels higher than those of the baseline (Fig. 5).

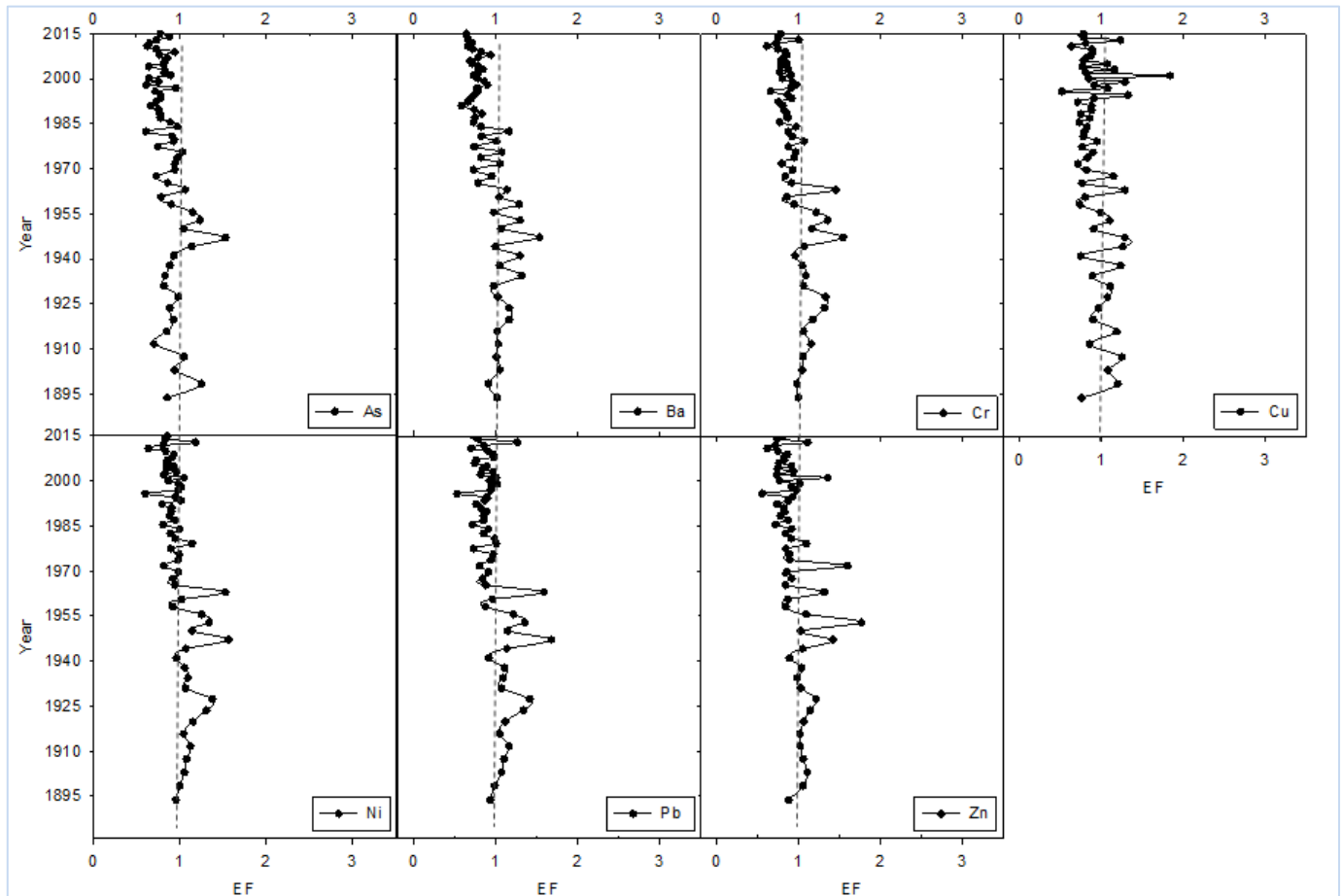


Fig. 3. Enrichment factor calculated for elements: As, Ba, Cr, Cu, Ni, Pb, and Zn for sediment core PT7.

### 3.2.2 Geoaccumulation Index (Igeo)

According to the Igeo classification (Müller, 1986), PT7 sediments were classified as unpolluted, as all elements presented Igeo results either below 0 or slightly higher. PT4 presented natural and unpolluted sediments for Cr, Cu, Ni, Pb and Zn. However, for As and Ba, Igeo values were higher than 0 in the top 4 cm, with values ranging from 0.13 to 0.41. G4 showed values above 0 from 1989. In this sense, As presented increased values from approximately 1989 and Ba and Zn near 1993. From around 2000 to the most recent

sediments, all analysed elements presented Igeo values higher than 0. Minimum and maximum Igeo results for all cores are shown in Tab. 6.

### 3.2.3 Sediment Pollution Index (SPI)

Overall, the three sediment cores exhibited either natural or non-contaminated sediments, with SPI values <2. Despite this, the observed trend is different in all the analysed cores (Fig. 6). In this sense, PT7 presented the highest values between the 1940s and the 1960s. However, in PT4 and G4

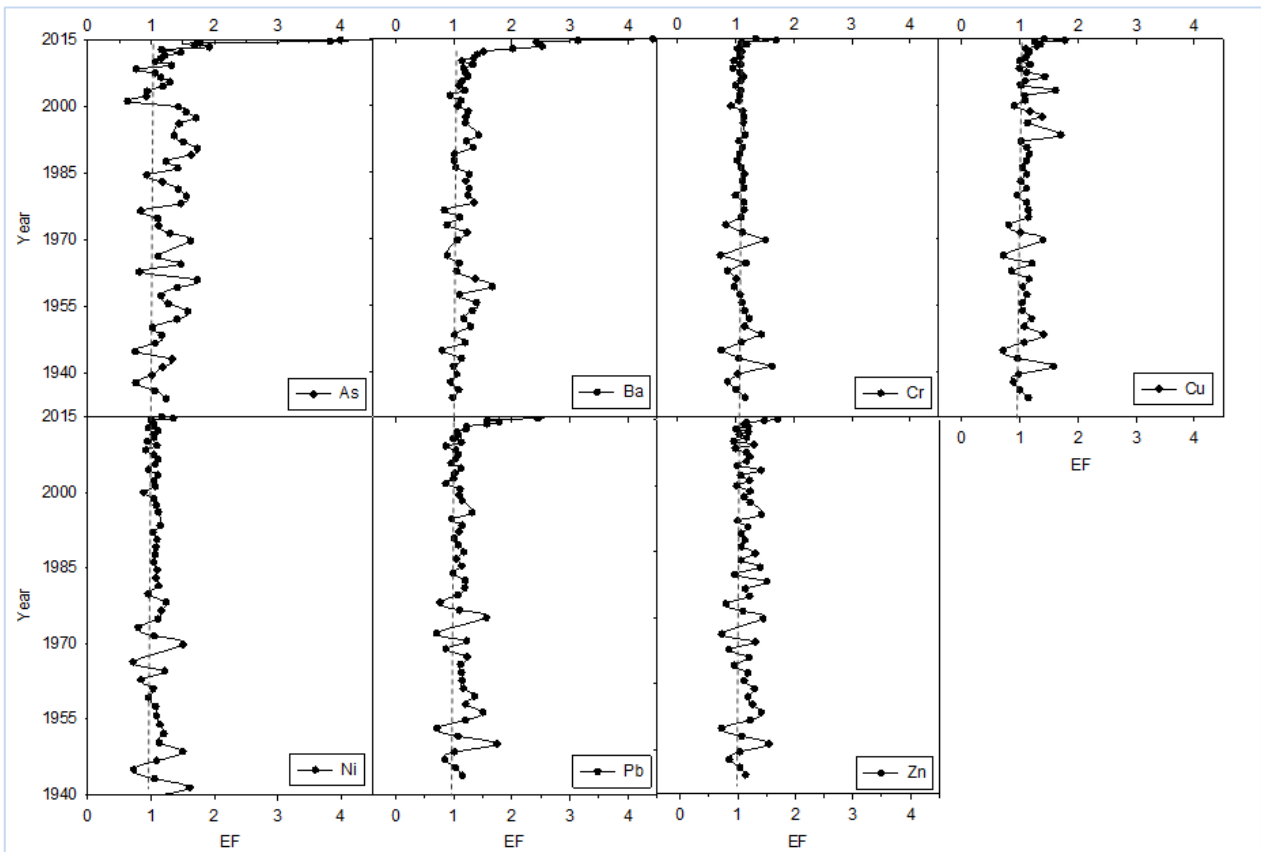


Fig. 4. Enrichment factor calculated for elements: As, Ba, Cr, Cu, Ni, Pb, and Zn in sediment core PT4.

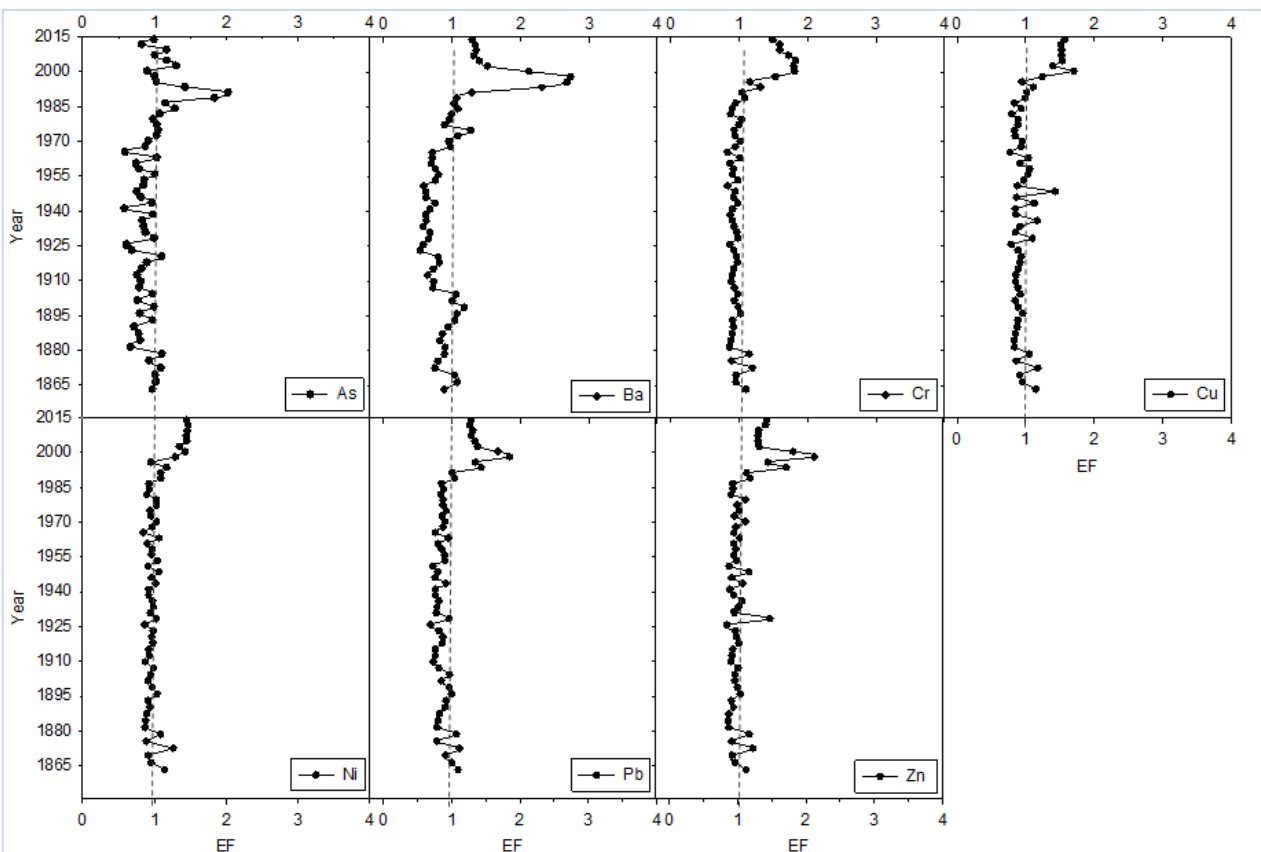


Fig. 5. Enrichment factor calculated for elements: As, Ba, Cr, Cu, Ni, Pb, and Zn in sediment core G4.

highest values are found in the last decades. In PT4, there is an increasing trend after 2009, to values near 2 in the uppermost strata. In G4, constant values (near 1) are observed until approximately 1985. Then, values increased until 2000, finally decreasing to constant values but still higher than baseline's conditions (Fig. 6).

### 3.3 Organic matter composition

Regarding  $\delta^{13}\text{C}$  values (Fig. 7A) for the three analysed cores, PT7 core presented constant values from the base

until approximately 1940 ( $-20.45 \pm 0.11 \text{ ‰}$ ). Then, a slight change is observed in the trend, with values ranging from  $-22.16 \text{ ‰}$  and  $-20.24 \text{ ‰}$ . PT4 showed constant values from the base until approximately 1975 ( $-21.15 \pm 0.17 \text{ ‰}$ ). After 1975, values became more variable ranging between  $-22.54 \text{ ‰}$  and  $-20.63 \text{ ‰}$ . In G4, between 1863 and 1931 values displayed an average of  $-20.08 \pm 0.33 \text{ ‰}$ . After that, a variable trend was observed with decreasing values up to 1958, then increasing up to 1975 and finally decreasing again reaching its minimum at the top stratum ( $-24.85 \text{ ‰}$ ).

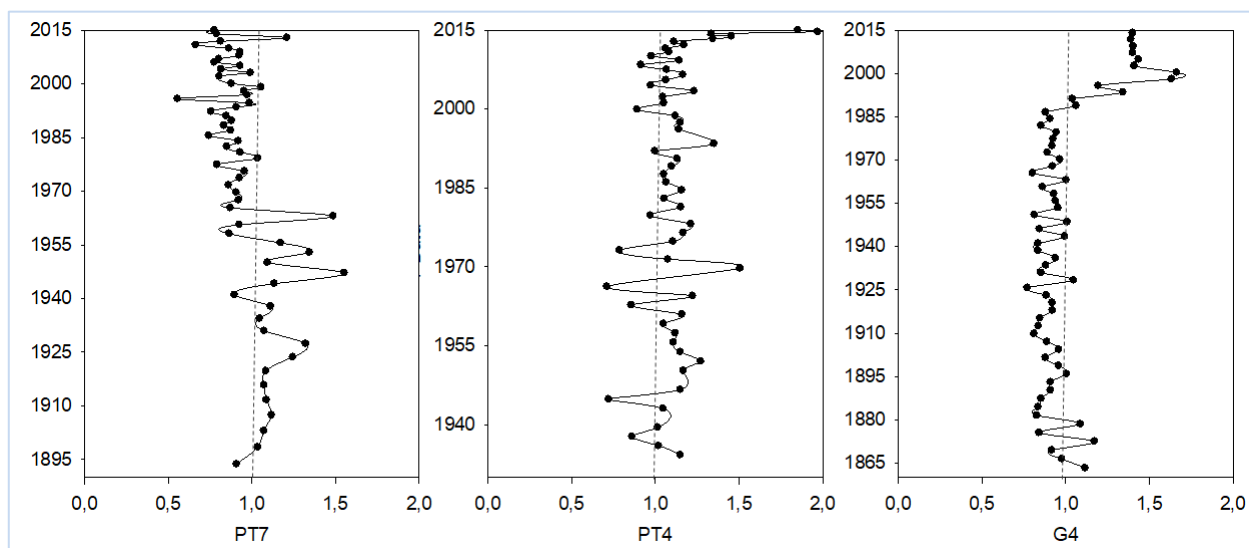


Fig. 6. SPI values for the three analysed sediment cores.

Tab. 6. Minimum and maximum Igeo values calculated for PT7, PT4 and G4 sediment cores.

Cores	PT7		PT4		G4	
	Min	Max	Min	Max	Min	Max
As	-1.10	-0.07	-1.53	<b>0.41</b>	-0.99	<b>0.59</b>
Ba	-1.15	<b>0.20</b>	-1.20	<b>0.37</b>	-1.35	<b>0.79</b>
Cr	-0.87	-0.25	-1.35	-0.46	-0.79	<b>0.80</b>
Cu	-0.95	<b>0.17</b>	-1.27	-0.36	-0.80	<b>0.66</b>
Ni	-0.76	-0.16	-1.56	-0.46	-0.72	<b>0.62</b>
Pb	-0.90	-0.16	-1.02	-0.23	-0.81	<b>0.40</b>
Zn	-0.75	0.06	-1.14	-0.43	-0.68	<b>0.56</b>

### 3.2.4 Pollution Load Index (PLI)

PT7 and PT4 presented values close to 1, which correspond to baseline levels (Tab. 7). However, G4 presented a progressive deterioration of estuarine quality with values always higher than 1 from approximately 1980, and above 2 from approximately 2000.

For total organic carbon (TOC) (Fig. 7B), PT7 presented constant values along the core ( $1.43 \pm 0.08 \text{ ‰}$ ). Until approximately 2010, PT4 also showed similar values throughout the core ( $1.51 \pm 0.11 \text{ ‰}$ ) but with evident small peaks by mid 1970s ( $1.76 \text{ ‰}$ ), and by the end of the 1980s

( $1.80 \text{ ‰}$ ), and thereafter decreasing values reaching the minimum at the top stratum ( $0.72 \text{ ‰}$ ). In G4, total organic carbon values were variable and without a clear trend. In this sense, by the end of the 19<sup>th</sup> century, values were close to 1 with an average of  $1.1 \pm 0.09$ . During the 20<sup>th</sup> century TOC ranged from 0.61 to 2.11, increasing constantly after 2000, and reaching the maximum in the top stratum ( $2.53 \text{ ‰}$ ).

Organic matter source for the three sites was inferred by using a modified model of the  $\delta^{13}\text{C}$  vs. C/N plot *sensu* Lamb et al., (2006) (Fig. 8). PT7 and PT4 presented similar organic matter sources associated with phytoplankton and C3 terrestrial plants. G4 presented a similar pattern until approximately 1984. Then, the signature of the organic matter changed, showing increased freshwater and terrestrial influence (Fig. 8).

Tab. 7. Minimum and maximum PLI values calculated for PT7, PT4 and G4 sediment cores.

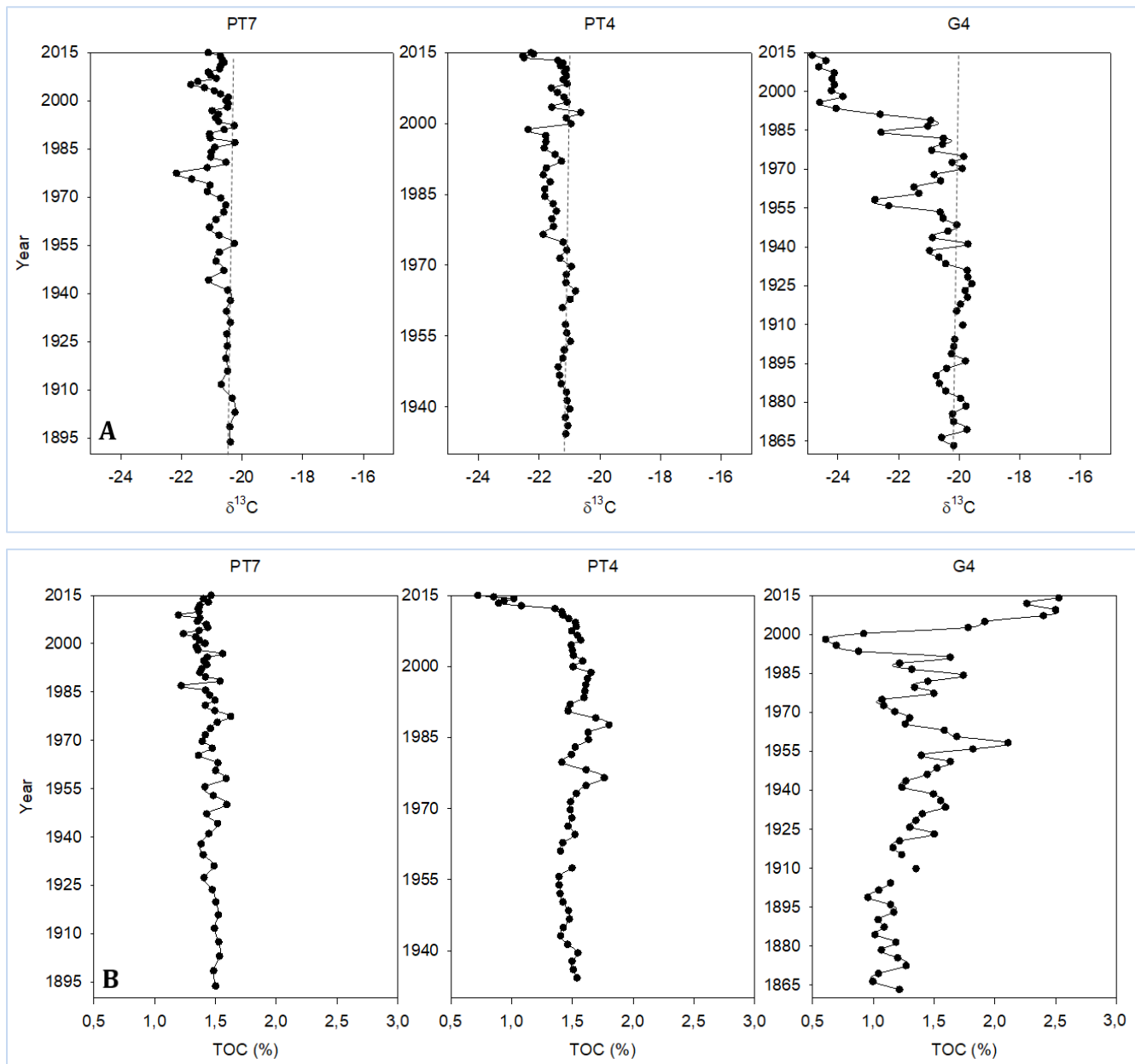
PLI	PT7	PT4	G4
<b>Min</b>	0.87	0.80	0.89
<b>Max</b>	1.33	1.09	2.09

Correlations for all the analysed organic and inorganic variables in PT7, PT4 and G4 are shown in Tables 7, 8 and

9 respectively. In PT7, significant correlations were observed between Cr, Ni, Pb and Zn. No correlation was observed between metal concentration and organic matter proxies (Tab. 8). In PT4, Cr and Ni presented the strongest correlation. A positive correlation was also observed with Zn. TOC correlated only with Zn and to a lesser extent with

Ni and Cu. Sc, element associated with fine-grained sediment was positive correlated with Cr and Ni (Tab. 9).

In G4 there was a positive strong correlation between Cr, Cu, Ni, Sc, Pb and Zn. TOC correlated with As and Cr (>0.5), Cu and Ni (> 0.7) (Tab. 10).



**Fig. 7.** A)  $\delta^{13}\text{C}$  values along the analysed sediment cores. Dotted lines show bottommost strata average values. B) Total organic carbon (TOC) (%) along PT7, PT4 and G4.

#### 4. Discussion

Sedimentation rates found in this study are consistent with values observed by Toldo Jr. et al. (2000) in the area. In this study, sedimentation rates were calculated based on  $^{210}\text{Pb}$  and  $^{14}\text{C}$ , finding that Holocene sedimentation in the lagoon ranged between 0.35 and 0.83  $\text{cm yr}^{-1}$ . Furthermore,

these values are higher than the sedimentation rates calculated for the last 8000 years BP based on  $^{14}\text{C}$  dates (0.05 to 0.08  $\text{cm yr}^{-1}$ ).

These authors considered that higher  $^{210}\text{Pb}$  rates were associated with a more rapid sedimentation in the lagoon related to relatively recent deforestation of the watershed.

Furthermore, Santos et al. (2008) who reviewed several studies about sedimentation rates in different Brazilian coastal environments, observed that the sedimentation rates calculated with  $^{14}\text{C}$  were often lower than 1 mm/yr and higher than 1 mm/yr when obtained with  $^{210}\text{Pb}$  measurements, suggesting an anthropogenic-driven change in the sedimentation process, even considering the effect of compaction on lower layers of the sedimentary column

Considering the different indices used to evaluate anthropogenic impact, those that integrate several elements (PLI and SPI) and those that evaluate the impact of a specific element (Igeo, EF), provided complementary results and interpretations.

In this sense, Igeo and EF results indicated the specific elements that contributed to the changes in PLI and SPI trends. Furthermore, SPI and PLI results showed similar classifications for each core, indicating that both indices are suitable for showing general pollution trends in the area.

In PT7, located in a region near Camaquã River mouth, SPI and PLI indices suggested either natural or non-contaminated sediments. Furthermore, the lack of correlation between trace elements (especially Ni and Cu) and TOC suggests not only oxic-dysoxic conditions but also that trace elements are mainly supplied by the detrital input (Algeo and Maynard., 2004; Tribovillard et al., 2006).

**Tab. 8.** Pearson correlation matrix for all the analysed variables in PT7.

PT7	As	Ba	Cr	Cu	Ni	Pb	Sc	Zn	% TOC	$\delta^{13}\text{C}$	C/N
As		<0.01	<0.01	0.67	<0.01	0.06	0.00	<0.01	0.53	0.11	0.42
Ba	0.39		<0.01	0.19	0.02	0.02	0.01	0.01	0.65	0.97	0.32
Cr	0.47	<b>0.62</b>		0.06	<0.01	<0.01	0.01	<0.01	0.63	0.91	0.84
Cu	0.06	-0.17	-0.24		0.44	0.30	0.04	<0.01	0.00	0.81	0.87
Ni	0.42	0.29	<b>0.81</b>	0.10		<0.01	0.00	<0.01	0.13	0.48	0.30
Pb	0.24	0.31	<b>0.64</b>	0.14	<b>0.77</b>		0.05	<0.01	0.05	0.54	0.71
Sc	0.51	0.35	0.35	0.26	0.52	0.25		0.00	0.02	0.05	0.34
Zn	0.43	0.33	<b>0.53</b>	0.40	<b>0.65</b>	<b>0.54</b>	0.38		0.12	0.88	0.95
% TOC	-0.08	0.06	0.06	-0.37	-0.20	-0.25	-0.31	-0.20		0.15	0.01
$\delta^{13}\text{C}$	-0.21	0.00	0.01	0.03	-0.09	0.08	-0.26	-0.02	-0.19		0.67
C/N	-0.11	0.13	-0.03	0.02	-0.14	-0.05	-0.13	-0.01	0.35	-0.06	

**Tab. 9.** Pearson correlation matrix for all the analysed variables in PT4.

PT4	As	Ba	Cr	Cu	Ni	Pb	Sc	Zn	% TOC	$\delta^{13}\text{C}$	C/N
As		<0.01	0.90	0.18	0.30	0.01	0.63	0.13	0.01	0.05	0.16
Ba	0.49		<0.01	0.01	<0.01	0.09	0.68	<0.01	<0.01	0.04	<0.01
Cr	-0.02	-0.40		<0.01	<0.01	<0.01	0.00	<0.01	0.01	0.00	0.33
Cu	-0.18	-0.36	<b>0.53</b>		<0.01	0.38	0.01	<0.01	<0.01	0.22	0.23
Ni	-0.14	-0.54	<b>0.95</b>	<b>0.53</b>		0.02	0.00	<0.01	<0.01	0.00	0.08
Pb	0.34	0.23	0.41	0.12	0.30		0.50	0.57	<0.01	0.69	<0.01
Sc	-0.06	-0.06	<b>0.60</b>	0.35	<b>0.58</b>	-0.09		0.00	0.01	0.00	0.05
Zn	-0.20	-0.45	<b>0.61</b>	0.42	<b>0.73</b>	0.08	0.38		<0.01	0.01	0.05
% TOC	-0.32	-0.67	0.36	0.44	0.48	-0.37	0.35	<b>0.54</b>		0.60	<0.01
$\delta^{13}\text{C}$	-0.26	-0.27	0.42	0.16	0.48	-0.05	0.45	0.36	0.07		0.93
C/N	-0.19	-0.56	0.13	0.16	0.23	-0.49	0.26	0.26	0.63	0.01	

In core PT7, total organic carbon also displayed a constant trend, and no significant variations were observed. Overall, this region does not seem to be affected by the mining activities upstream Camaquã River. The prevailing wind forced circulation in Patos Lagoon is characterised by the presence of several cells with downwind velocity near the margins and upwind return flow occurring in the central areas (Moller et al., 1996; Fernandes et al., 2002). In this sense, the downwind circulation near the margins would

contribute to dissipate the pollution coming from the river. Furthermore, contaminants would be deposited upstream in central areas by the upwind return flow.

In core PT4, located between Camaquã River mouth and Guaíba River, SPI and PLI indices indicated no significant anthropogenic impact, even though this core presented a slight increase in the uppermost strata, but environmental quality still lies within unpolluted ranges. However, according to the EF and Igeo, after 2009 most of the



elements showed a steady increase. Especially, As, Ba and Pb showed moderately polluted levels. Such elements did not exhibit correlation between each other, thus probably indicating different sources of contamination.

In this sense, barite ( $\text{BaSO}_4$ ) is a sulphide-mineral exploited upstream Camaquã River, and despite the great dilution potential of the lagoon, this activity influences the sedimentary composition. Another contribution of Ba could be coal mining, since this is also an important activity in the region that significantly contributes to the contamination of the lagoon (Baisch and Wasserman, 1998) and this element is found in coal at high concentrations (Choudhury and Cary, 2001). Regarding As high concentrations, the source of this element in PT7 site is probably Camaquã River, since it is located in a region influenced by both impacted streams (Camaquã and Guaíba), but the core near Guaíba (G4) did not show As enrichment. In this sense, Mirlean et al. (2003) studied As concentration in surficial sediments of Patos Lagoon and found maximum concentrations of this element downstream of Camaquã River with concentrations increasing about five times more than baseline after the river discharge into the lagoon, suggesting an origin associated with the redeposition of arsenate minerals from tailings of sulphide ore deposits located in the Camaquã River drainage basin. In the case of Pb, Baisch and Wasserman (1998) suggested that the anthropogenic enrichment of this element might be the result of a combination of both Camaquã and Guaíba rivers. The positive correlation between Cr, Ni, Cu and Zn as well as their low EF suggests the absence of contamination for these elements in this region.

As expected, highest concentrations and indices values were detected in the northern part of the system. In this sense, sediment core G4 did present signs of contamination. SPI and PLI indices showed a progressive deterioration of the lagoon quality after 1980 reaching poorest environmental conditions around 2000. At that time, Igeo and EF maximum values were observed reaching levels of moderate pollution for all analysed elements.

Despite the distance from Porto Alegre City, the region where core G4 was collected is dominated by depositional processes (Nicolodi et al., 2010), and according to the hydrodynamic model from Paz et al. (2005), the untreated waters carrying contaminants from Porto Alegre City and adjacent locations (Dias Prestes and Quadros Rückert, 2017) can certainly reach the region where G4 was collected.

It is well known that Guaíba River is a source of high contamination and untreated domestic and industrial sewage (Dias Prestes and Quadros Rückert, 2017). However, the EF values only showed moderate pollution levels suggesting a considerable dilution process within the system. This was also observed by Baisch and Wasserman (1998) who attributed such low levels to the mixture with the metal-depleted lagoon sediments and the dissolution of metals associated with oxihydroxides and organic matter under reducing conditions of the sediments. This could also be supported by our results as high correlation between TOC and trace elements would indicate reducing sediment conditions (Algeo and Maynard, 2004; Tribouillard et al., 2006).

**Tab. 10.** Pearson correlation matrix for all the analysed variables in G4.

G4	As	Ba	Cr	Cu	Ni	Pb	Sc	Zn	% TOC	$\delta^{13}\text{C}$	C/N
As		<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.00	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Ba	0.39		<0.01	0.83	0.05	<0.01	0.34	0.00	0.93	<0.01	0.90
Cr	<b>0.52</b>	<b>0.51</b>		<0.01	<0.01	<0.01	0.00	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Cu	0.38	0.03	<b>0.68</b>		<0.01	<0.01	0.00	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Ni	<b>0.52</b>	0.26	<b>0.92</b>	<b>0.81</b>		<0.01	0.00	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Pb	<b>0.53</b>	<b>0.74</b>	<b>0.86</b>	0.49	<b>0.69</b>		0.00	<0.01	0.01	<0.01	0.03
Sc	0.44	0.13	<b>0.70</b>	<b>0.60</b>	<b>0.81</b>	0.43		0.00	0.00	0.26	0.00
Zn	0.42	0.41	<b>0.83</b>	<b>0.77</b>	<b>0.76</b>	<b>0.76</b>	0.50		<0.01	0.00	<0.01
% TOC	<b>0.55</b>	-0.01	<b>0.56</b>	<b>0.79</b>	<b>0.78</b>	0.36	<b>0.73</b>	0.48		0.02	<0.01
$\delta^{13}\text{C}$	-0.43	-0.71	-0.58	-0.43	-0.43	-0.78	-0.15	-0.65	-0.31		0.02
C/N	0.45	0.02	0.37	0.48	0.49	0.29	0.46	0.42	0.61	-0.31	

Regarding the organic matter composition, in PT7  $\delta^{13}\text{C}$  signature as well as C/N ratio and TOC (%) indicate constant organic sources up to 1940. After this period only little variation in composition was inferred lying always within the same ranges indicating possible minor or diluted local inputs of domestic and industrial activities from Rio Grande or Camaquã region.

Cyanobacterial blooms might also have contributed to this change as depleted  $\delta^{13}\text{C}$  values suggests that bacterially assimilated carbon contributed to the sedimentary carbon budget (Teranes and Bernasconi, 2005).

In this sense, *Microcystis aeruginosa* blooms were recorded in Patos Lagoon since the 1980s (Yunes et al., 1998; de Souza et al., 2018), but previous observations of locals date back to

the beginning of the 20<sup>th</sup> century. Anyway, the system displays still fairly undisturbed conditions, thus highlighting the highly dynamic dilution potential of the lagoon.

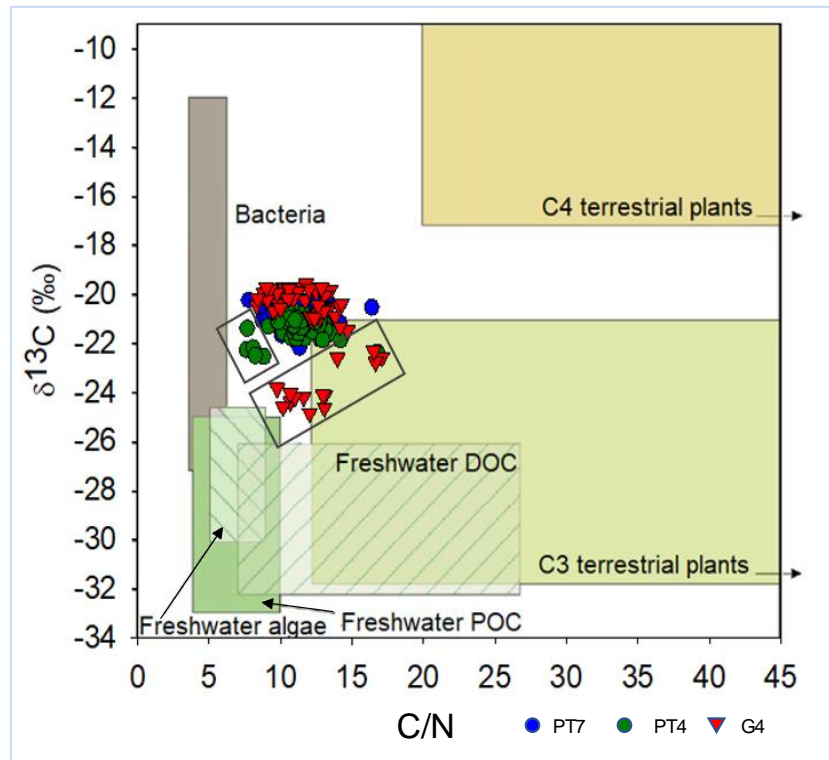
In PT4 core, the values were quite constant from the base until approximately the last decade, from which the values decreased, presenting however a few peaks. Assuming pristine conditions, such observed peaks might be a consequence of natural variability of the system. This sediment core displayed fairly good sedimentation conditions, presenting the highest sedimentation rate with an average  $0.55 \pm 0.01 \text{ cm yr}^{-1}$  and some values of  $\approx 1 \text{ cm yr}^{-1}$ . Therefore, it might be appropriate to integrate and infer climatic variability processes attributable to El Niño events. In southern Brazil, El Niño phase is characterised by increased precipitation (Fernandes et al., 2002). In accordance with this, the National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA) registered strong El Niño phases in 1972-1973, 1982-1983 and 1987-1988.

In this sense, the variability observed in the organic carbon content by mid 1970s and by the end of the 1980s might be a consequence of such intense precipitation and increased runoff registered in the area. Furthermore, the maximum total annual precipitation registered for Porto Alegre City by INMET (National Meteorology Institute of Brazil) between 1961 and 2015 corresponded to 1972 with 1983.6 mm. On the other hand, the observed decreasing

trend in total organic carbon during the last decade might be related to the deforestation already observed in the area (Toldo Jr et al., 2000; Niencheski et al., 2004b). In this sense, Pérez et al., (2017) associated a reduction in the TOC sequestration with vegetation removal due to anthropogenic deforestation.

Core G4 displayed a completely different trend, as it is clearly influenced by Porto Alegre City so organic matter composition is a combined response of natural variability and anthropogenic impact. In this region, organic impact was already observed by the beginning of the 19<sup>th</sup> century, with the use of streets and vacant land for the dumping of garbage (Dias Prestes and Quadros Rückert, 2017).

As Core G4 recorded about 150 years while organic impact began at about 200 years ago, further investigation might be needed in order to assess organic matter background levels and sources for this region. In addition, despite the variability observed from 1860s until the present, TOC is currently two times higher, and the recent organic matter is depleted in  $\delta^{13}\text{C}$  indicating a shift in the organic matter composition (Meyers, 2003; Lamb et al., 2006). Bacterially assimilated carbon, depleted in  $\delta^{13}\text{C}$ , might also have contributed to the decrease of the  $\delta^{13}\text{C}$  sedimentary values, once cyanobacterial blooms were recorded since the 1970s in Guaíba (Ribeiro et al., 2012).



**Fig. 8.**  $\delta^{13}\text{C}$  vs. C/N values for the three analysed cores incorporated to the modified Lamb et al., (2006) plot. Boxes contain most recent records for PT7 (circles) and G4 (triangles).

In Patos Lagoon, the main source of organic matter is supplied by the Guaíba River (Baisch and Wasserman, 1998), which explains the similar isotopic signature in the whole lagoon prior to the anthropogenic influence. The isotopic signature changed differentially after the anthropogenic fingerprint in the analysed sedimentary records. In this sense, recent sediments of PT4 core evidenced a shift in the vegetal cover, while the G4 site was influenced by both urban and industrial activities of Porto Alegre City.

This is the first isotopic analysis of ancient sediments in the freshwater zone of Patos Lagoon. The closest similar study was undertaken by Patterson (2016), who studied stocks and sources of carbon in the saltmarshes of the estuarine region of this lagoon. However, despite the proximity of the study areas, the isotopic signature is not comparable to the results obtained by Patterson (2016). This author observed that the sedimentary carbon in the marshes are related to the local estuarine vegetation. This suggests that the most significant source of carbon in marshes comes from your own natural productivity.

Regionally, similar studies were performed in other Brazilian coastal lagoons and estuaries such as Guanabara Bay (Baptista Neto et al., 2013), Baixada Santista region (Luiz-Silva et al., 2008; Silva et al., 2011) and Carapebus Lagoon (Soares et al., 2019) obtaining comparable results. In Guanabara Bay, located in Rio de Janeiro and surrounded by the second largest city of the country, the increased river discharges and sediment loads flowing into the bay as a consequence of the anthropogenic activities, caused an increment in the sedimentation rate. Also, metals such as Cu, Cr, Ni, Pb and Zn showed a constant increased over the last five decades, with the highest concentrations in the top layers because of untreated sewage dumping into the bay as well as industrial activities (Baptista Neto et al., 2013).

In the Baixada Santista area, the elements that best reflected the anthropogenic impact were Cr, Zn and Fe (Luiz-Silva et al., 2008; Silva et al., 2011). In the case of Fe, even though it is a conservative element often used as a normalising element (Birch, 2003), in this specific area this element also has an anthropogenic contribution from the steel industry. Therefore, it is a reliable indicator of contamination instead of lithogenic input (Luiz-Silva et al., 2008). In Carapebus Lagoon, a transition period was observed in the sedimentary record, where the pre- and post-anthropogenic influence was clearly evidenced. In this sense, the most recent sedimentary unit was characterised as a high organic and metal content zone (specially Cd, Cr, Cu, Pb and Zn) (Soares et al., 2019).

Regarding the organic input, in Carapebus Lagoon total organic carbon content increased by twice in the most recent sediment when compared to pre-anthropogenic values. Furthermore, the C/N ratio changed indicating a shift in the organic matter source, from terrestrial to autochthonous associated with a sustained input of untreated effluents (Soares et al., 2019). The same pattern was observed in

Guanabara Bay, where the organic carbon flux increased by about twice since the beginning of the last century, also associated with untreated sewage (Baptista Neto et al., 2013).

## 5. Conclusion

The advantage of using several metal indices is reflected in this work, where all indices presented complementing information that helped us to provide an accurate evaluation of the metal input in Patos Lagoon along time.

Multiple-element indices SPI and PLI both showed a general overview of the environmental conditions of the lagoon along time. Furthermore, single-element indices explained which elements triggered the observed changes in the environmental trends.

Although the increase in the concentration of contaminants can be observed in recent decades, and the anthropic impact on the region is well documented, the central region of the lagoon has almost undisturbed conditions, probably due to the high dilution potential of the lagoon. In this sense, the influence of Camaquã River basin activities is observed mainly upstream, probably as a consequence of the hydrodynamics of the lagoon.

Long-term anthropogenic influence in the lagoon was also revealed by a differentially change in the isotopic composition of the organic matter. Overall, metals together with organic matter composition proxies allowed to determine the anthropic-related changes in Patos Lagoon.

## Acknowledgments

The authors would like to thank ANII (POS\_NAC\_2017\_1\_141233) and CSIC MIA 118 for the financial support. Also, LaQIMar members for the kind support during the stay. Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), is also thanked for the logistic support during the sampling campaign.

## References

- Algeo, T.J., Maynard, J.B., 2004. Trace-element behavior and redox facies in core shales of Upper Pennsylvanian Kansas-type cyclothems. *Chemical Geology* 206, 289– 318. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2003.12.009>
- Appleby, P.G., Oldfield, F., 1983. The assessment of  $^{210}\text{Pb}$  data from sites with varying sediment accumulation rates. *Hydrobiologia* 103, 29-35. <https://doi.org/10.1007/BF00028424>
- Baisch, P.R., Wasserman, J.R., 1998. Chemistry and distribution of trace elements in the Patos lagoon, South Brazil. *In: Wasserman, J.C., Silva-Filho, E.V., Villas-Boas, R. (Eds), Environmental Geochemistry in the Tropics. Lecture Notes in Earth Sciences*, vol 72. Springer, Berlin, Heidelberg, pp. 97-126. <https://doi.org/10.1007/BFb0010908>
- Baptista Neto, J.A., Peixoto, T.C.S., Smith, B.J., Mcalister, J.J., Patchineelam, S.M., Patchineelam, S.R., Fonseca, E.M., 2013. Geochronology and heavy metal flux to Guanabara Bay, Rio de Janeiro state: a preliminary study. *Anais da Academia Brasileira de Ciências* 85, 1317-1327. <http://dx.doi.org/10.1590/0001-3765201394612>

- Birch, G., 2013. Use of Sedimentary-metal indicators in assessment of estuarine system. *In*: Shroder, Jr, J. (Editor in Chief), Switzer, A., Kennedy, D., Treatise on Geomorphology. Academic Press, San Diego, vol. 14. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-374739-6.00392-4>
- Birch, G.F., 2017. Determination of sediment metal background concentrations and enrichment in marine environments – A critical review. *Science of the Total Environment* 580, 813–831. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.12.028>
- Birch, G.F., Olmos, M., 2008. Sediment-bound heavy metals as indicators of human influence and biological risk in coastal water bodies. *Journal of Marine Science* 65, 1407–1413. <https://doi.org/10.1093/icesjms/fsn139>
- Birch, G.F., 2007. A short geological and environmental history of the Sydney estuary, Australia. 217–246. *In*: Birch, G.F. (Ed.), Water, Wind, Art and Debate. Sydney University Press, The Sydney University, Australia, 433 pp.
- Birch, G.F., 2003. A test of normalization methods for marine sediment, including a new post-extraction normalization (PEN) technique. *Hydrobiologia* 492, 5–13. <https://doi.org/10.1023/A:1024844629087>
- Calliari, L.J., Winterwerp, J.C., Fernandes, E., Cuchiara, D., Vinzon, S.B., Sperle, M., Holland, K.T., 2009. Fine grain sediment transport and deposition in the Patos Lagoon–Cassino beach sedimentary system. *Continental Shelf Research* 29, 515–529. <https://doi.org/10.1016/j.csr.2008.09.019>
- Ceni, G., Fontoura, N.F., Cabral, H.N., 2016. The freshwater artisanal fishery of Patos Lagoon. *Journal of Fish Biology* 89, 337–354. <https://doi.org/10.1111/jfb.13004>
- Choudhury, H., Cary, R., 2001. Barium and Barium Compounds. Concise International Chemical Assessment Document 33. World Health Organization, Geneva. ISSN 1020-6167
- Claudino, M.C., Abreu, P.C., Garcia, A.M., 2013. Stable isotopes reveal temporal and between-habitat changes in trophic pathways in a southwestern Atlantic estuary. *Marine Ecology Progress Series* 489, 29–42. <https://doi.org/10.3354/meps10400>
- de Souza, M.S., Muelbert, J.H., Costa, L.D.F., Klering, E.V., Yunes, J.S., 2018. Environmental Variability and Cyanobacterial Blooms in a Subtropical Coastal Lagoon: Searching for a Sign of Climate Change Effects. *Frontiers in Microbiology* 9, 1727. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2018.01727>
- Dias Prestes, A.J., Quadros Rückert, F., 2017. A cidade de Porto Alegre e as águas do Guaíba: uma história de “encontros” e “desencontros”. *Cadernos de História, Belo Horizonte* 18, 485–510. <https://doi.org/10.5752/P.2237-8871.2017v18n29p485>
- Fernandes, E.H.L., Dyera, K.R., Moller, O.O., Niencheski, L.F.H., 2002. The Patos Lagoon hydrodynamics during an El Niño event, 1998. *Continental Shelf Research* 22, 1699–1713. [https://doi.org/10.1016/S0278-4343\(02\)00033-X](https://doi.org/10.1016/S0278-4343(02)00033-X)
- Ferreira P.A.L., Ribeiro, A.P., Nascimento M.G., Martins C.C., Mahiques M.M., Montone R.C., Figueira R.C.L., 2013. <sup>137</sup>Cs in marine sediments of Admiralty Bay, King George Island, Antarctica. *Science of the Total Environment* 443, 505–510. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.11.032>
- Kjerfve, B., 1994. Coastal Lagoons. *In*: Kjerfve, B (eds). Coastal Lagoon Processes. Elsevier Oceanography Series 60, 1–8.
- Kütter, V.T., Mirlean, N., Baisch, P.R.M., Kütter, M.T., Silva-Filho, E.V., 2008. Mercury in freshwater, estuarine, and marine fishes from Southern Brazil and its ecological implication. *Environmental Monitoring and Assessment* 159, 35–42. <https://doi.org/10.1007/s10661-008-0610-1>
- Lamb, A.L., Wilson, G.P., Leng, M.J., 2006. A review of coastal palaeoclimate and relative sea-level reconstructions using  $\delta^{13}\text{C}$  and C/N ratios in organic material. *Earth- Science Reviews* 75, 29–57. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2005.10.003>
- Lima, A.C.R., Hoogmoed, W.B., Brussaard, L., Sacco dos Anjos, F., 2011. Farmers’ assessment of soil quality in rice production systems. *NJAS -Wageningen Journal of Life Sciences* 58, 31–38. <https://doi.org/10.1016/j.njas.2010.08.002>
- Loring, D.H., Rantala, R.T.T., 1992. Manual for the geochemical analyses of marine sediments and suspended particulate matter. *Earth Science Reviews* 32, 238–282. [https://doi.org/10.1016/0012-8252\(92\)90001-A](https://doi.org/10.1016/0012-8252(92)90001-A)
- Loring, D.H., 1988. Normalization of heavy metal data. Report of the 75th Statutory Meeting of WGMS in Relation to Pollution, Annex 2. ICES Publications, Copenhagen, pp. 19–42.
- Luiz-Silva, W., Machado, W., Matos, R.H.R., 2008. Multi-Elemental Contamination and Historic Record in Sediments from the Santos-Cubatão Estuarine System, Brazil. *Journal of the Brazilian Chemical Society* 19, 1490–1500. <http://dx.doi.org/10.1590/S0103-50532008000800008>
- Meyers, P.A., 2003. Applications of organic geochemistry to paleolimnological reconstructions: a summary of examples from the Laurentian Great Lakes. *Organic Geochemistry* 34, 261–289. [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(02\)00168-7](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(02)00168-7)
- Meyers, P.A., 1994. Preservation of elemental and isotopic source identification of sedimentary organic matter. *Chemical Geology* 114, 289–302. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(94\)90059-0](https://doi.org/10.1016/0009-2541(94)90059-0)
- Mirlean, N., Andrus, V.E., Baisch, P., Griep, G., Casartelli, M.R., 2003. Arsenic pollution in Patos Lagoon estuarine sediments, Brazil. *Marine Pollution Bulletin* 46, 1480–1484. [https://doi.org/10.1016/S0025-326X\(03\)00257-1](https://doi.org/10.1016/S0025-326X(03)00257-1)
- Moller Jr, O.O., Lorenzzenti, J.A., Stech, J.L., Mata, M.M., 1996. The Patos Lagoon summertime circulation and dynamics. *Continental Shelf Research* 16, 335–351. [https://doi.org/10.1016/0278-4343\(95\)00014-R](https://doi.org/10.1016/0278-4343(95)00014-R)
- Müller, V.G., 1986. Schadstoffe in Sedimenten - Sedimente als Schadstoffe. *Mitteilungen der Österreichischen Geologischen Gesellschaft* 79, 107–126.
- Nicolodi, J.L., Toldo, E.E., Farina, L., 2010. Dinâmica e ressuspensão por ondas no Lago Guaíba (RS, Brasil) e implicações nos locais de captação de água para abastecimento humano. *Pesquisas em Geociências* 37, 25–39. <https://doi.org/10.22456/1807-9806.17726>
- Niencheski, L.F.H., Baraj, B., Windom, H.L., França, R.G., 2004a. Natural Background Assessment and Its Anthropogenic Contamination of Cd, Pb, Cu, Cr, Zn, Al and Fe in the Sediments of the Southern Area of Patos Lagoon. *Journal of Coastal Research* 39, 1040–1043.
- Niencheski, L.F.H., Zepka Baumgarten, M.G., Cabrera, L., Juliano, S.K., 2004b. Patos Lagoon: Indicators of Organic Pollution. *Journal of Coastal Research* 39, 1356–1359.
- Odebrecht, C., Abreu, P.C., Bem-Venuti, C.E., Copertino, M., Muelbert, J.H., Vieira, J.P., Seeliger, U., 2010. The Patos Lagoon Estuary, Southern Brazil biotic responses to natural and anthropogenic impacts in the last decades (1979–2008). *In*: Kennish, M.J., Paerl H.W. (Eds.). Coastal Lagoons. Critical

- Habitats of Environmental Change, pp. 433-455. <https://doi.org/10.1201/ebk1420088304-c17>
- Odebrecht, C., Abreu, P.C., Bem-Venuti, C.E., Colling, A.L., Copertino, M., Costa, C.S.B., Garcia, A.M., Marangoni, J.C., Moller Jr., O.O., Muelbert, J.H., Vieira, J.P., Seeliger, U., 2013. O Efeito de Perturbações Naturais e Antrópicas na Ecologia do Estuário da Lagoa dos Patos. *In: Marcelo Tabarelli, Carlos Frederico Duarte da Rocha, Helena Piccoli Romanowski, Odete Rocha, Luiz Drude de Lacerda (Org.). PELD CNPq: dez anos do Programa de Pesquisas Ecológicas de Longa Duração do Brasil: achados, lições e perspectivas. 1ed. Recife: Editora Universitária da UFPE, 223-248.*
- Patterson, E.W., 2016. Stocks and sources of carbon buried in the salt marshes and seagrass beds of Patos Lagoon, Southern Brazil. Honours Theses, 170. Available at: <https://scarab.bates.edu/honorsthesis/170>
- Paz, A.R., Reis, L.G.M., Lima, H.V.C., 2005. Uso de modelagem hidrodinâmica visando a segmentação de corpos d'água rasos para enquadramento: o caso do Lago Guaíba (RS). *In: XVI Simpósio Brasileiro de Recursos Hídricos, João Pessoa. Anais do XVI SBRH. ISSN 2318-0358.*
- Pérez, A., Machado, W., Gutiérrez, D., Stokes, D., Sanders, L., Smoak, J.M., Santos, I., Sanders, C.J., 2017. Changes in organic carbon accumulation driven by mangrove expansion and deforestation in a New Zealand estuary. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 192, 108-116. <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2017.05.009>
- Renac, C., Sampaio Mexias, A., Boscato Gomes, M.E., Ronchi, L.E., Stoll Nardi, L.V., Laux, J.H., 2014. Isotopic fluid changes in a Neoproterozoic porphyry-epithermal system: The Uruguay mine, southern Brazil. *Ore Geology Reviews* 60, 146-160. <https://dx.doi.org/10.1016/j.oregeorev.2013.12.016>
- Ribeiro, G.F., Andrade, R. R., Maizonave, C.R.M., 2012. Effects of cyanobacterial summer bloom on the phytoplankton structure in an urban shallow lake, Guaíba Lake, southern Brazil. *Neotropical Biology and Conservation* 7, 78-87. <https://doi.org/10.4013/nbc.2012.72.01>
- Santos, I.R., Burnett, W.C., Godoy, J.M., 2008. Radionuclides as tracers of coastal processes in Brazil: Review, synthesis, and perspectives. *Brazilian Journal of Oceanography* 56,115-131. <https://dx.doi.org/10.1590/S1679-87592008000200004>
- Seeliger, U., 2004. Catchment-Lagoon-Estuaries-Coast Interactions of the Patos-Mirim System, South Brazil. *In: Lacerda, L.D., Santelli, R.E., Duursma, E.K., Abrao, J.J. (Eds.). Environmental Geochemistry in Tropical and Subtropical Environments. Springer-Verlag, New York, 384 pp.* [https://doi.org/10.1007/978-3-662-07060-4\\_3](https://doi.org/10.1007/978-3-662-07060-4_3)
- Seeliger, U., Costa, C.S.B., 2002. The Patos-Mirim basins, lagoons and estuary: natural and human forcing factors. *In: Lacerda, L.D., Kremer, H.H., Kjerfve, B., Salomons, W., Marshall-Crossland, J.I., Crossland, J.C. (Eds.), South American Basins: LOICZ Global Change Assessment and Synthesis of River Catchment – Coastal Sea Interaction and Human Dimensions. LOICZ Reports & Studies 21, 105–112.*
- Silva, P.S.C., Damatto, S.R., Maldonado, C., Fávoro, D.I.T., Mazzilli, B.P., 2011. Metal distribution in sediment cores from São Paulo State Coast, Brazil. *Marine Pollution Bulletin* 62, 1130-1139. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2011.02.046>
- Singh, M., Müller, G., Singh, I.B., 2002. Heavy metals in freshly deposited stream sediments of rivers associated with urbanisation of the Ganga Plain, India. *Water Air and Soil Pollution* 141, 25–54. <https://doi.org/10.1023/A:1021339917643>
- Skilbeck, C.G., Rolph, T.C., Hill, N., Woods, J., Wilkens, R.H., 2005. Holocene millennial/centennial-scale multiproxy cyclicity in temperate eastern Australian estuary sediments. *Journal of Quaternary Science* 20, 327–347. <https://doi.org/10.1002/jqs.920>
- Smol, J., 2007. Marine sediments tell it like it was. *Proceedings of the National Academy of Sciences PNAS*, 104, 17563–17564. <https://doi.org/10.1073/pnas.0708635104>
- Stech, J.L., Lorenzetti, J.A., 1992. The response of the south Brazil Bight to the passage of wintertime cold fronts. *Journal of Geophysical Research* 97, 9507-9520. <https://doi.org/10.1029/92JC00486>
- Sutherland, R.A., 2000. Bed sediment-associated trace metals in an urban stream, Oahu, Hawaii. *Environmental Geology* 39, 611-627. <https://doi.org/10.1007/s002540050473>
- Szefer, P., Kusak, A., Szefer, K., Glasby, G.P., Jankowska, H., Wolowicz, M., Ali, A.A., 1998. Evaluation of the anthropogenic influx of metallic pollutants into Puck Bay, southern Baltic. *Applied Geochemistry* 13, 293-304. [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(97\)00098-X](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(97)00098-X)
- Teranes, J.L., Bernasconi, S.F., 2005. Factors controlling  $\delta^{13}C$  values of sedimentary carbon in hypertrophic Baldeggersee, Switzerland, and implications for interpreting isotope excursions in lake sedimentary records. *Limnology & Oceanography* 50, 914–922. <https://doi.org/10.4319/lo.2005.50.3.0914>
- Toldo Jr., E.E., Dillenburg, S.R., Corrêa, I.C.S., Almeida, L.E.S.B., 2000. Holocene Sedimentation in Lagoa dos Patos Lagoon, Rio Grande do Sul, Brazil. *Journal of Coastal Research* 16, 816-822.
- Tomlinson, D.L., Wilson, J.G., Harris, C.R., Jeffrey, D.W., 1980. Problems in the assessment of heavy-metal levels in estuaries and the formation of a pollution index. *Helgoländer Meeresunters* 33, 566-575. <https://doi.org/10.1007/BF02414780>
- Tribovillard, N., Algeo, T.J., Lyons, T., Riboulleau, A., 2006. Trace metals as paleoredox and paleoproductivity proxies: An update. *Chemical Geology* 232, 12-32. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2006.02.012>
- USEPA (United States Environmental Protection Agency), 1996. Method 3052. Microwave assisted acid digestion of siliceous and organically based matrices. Revision 0.
- Yunes, J.S., Niencheski, L.F.H., Salomon, P.S., Parise, M., Beattie, K.A., Raggett, S., Codd, G.A., 1998. Effect of nutrient balance and physical factors on blooms of toxic cyanobacteria in Patos Lagoon, southern Brazil. *Verhandlungen des Internationalen Verein Limnologie* 26, 1796–1800. <https://doi.org/10.1080/03680770.1995.11901048>



## The effect of agricultural intensification and water-locking on the world's largest coastal lagoonal system



C. Bueno<sup>a,\*</sup>, F.L. Alves<sup>b</sup>, L.M. Pinheiro<sup>b</sup>, L. Perez<sup>d</sup>, V.O. Agostini<sup>b</sup>, E.H.L. Fernandes<sup>b</sup>, O.O. Möller<sup>b</sup>, J. Weschenfelder<sup>c</sup>, G.L.L. Pinho<sup>b</sup>, M. Wallner-Kersanach<sup>b</sup>, R.R. Moura<sup>b</sup>, J.M. Durán<sup>f</sup>, I. Etchevers<sup>d</sup>, L.D.F. Costa<sup>b</sup>, C.C. Werlang<sup>b</sup>, E. Bortolin<sup>b</sup>, E. Machado<sup>b</sup>, R.C.L. Figueira<sup>e</sup>, P.A.L. Ferreira<sup>e</sup>, C. Andrade<sup>b</sup>, L. Fornaro<sup>d</sup>, F. García-Rodríguez<sup>b,d</sup>

<sup>a</sup> Oceanografía y Ecología Marina, Instituto de Ecología y Ciencias Ambientales, Facultad de Ciencias, Universidad de la República, Iguá 4225, Montevideo, Uruguay

<sup>b</sup> Instituto de Oceanografía, Universidade Federal do Rio Grande (FURG), Rio Grande, Brazil

<sup>c</sup> Centro de Estudos de Geologia Costeira e Oceânica, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre, Brazil

<sup>d</sup> Centro Universitario Regional del Este (CURE), Universidad de la República, Rocha, Uruguay

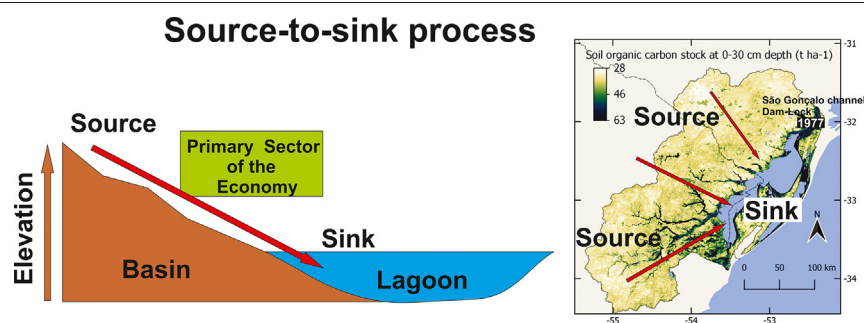
<sup>e</sup> Laboratório de Química Inorgânica Marinha, Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, Brazil

<sup>f</sup> Facultad de Administración y Ciencias Sociales, Universidad ORT, Uruguay

### HIGHLIGHTS

- Mirim Lagoon estuary was transformed into a freshwater body in 1977.
- Subsequent growth of the primary sector of the economy was documented.
- Sedimentation increases and eutrophication symptoms were observed after 1990.
- After 2011, the inclusion of soy cultivation changed the organic matter composition.
- Mirim Lagoon is the final fate of agricultural production waste.

### GRAPHICAL ABSTRACT



### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 19 May 2021

Received in revised form 20 July 2021

Accepted 10 August 2021

Available online 14 August 2021

Editor: Christian Herrera

#### Keywords:

Elemental ratios  
Metals  
Stable isotopes  
Microplastics  
Mirim Lagoon  
Palaeolimnology

### ABSTRACT

The palaeolimnological conditions of Mirim Lagoon, a large coastal shallow lagoon under the influence of historical human impacts related to the development of the primary sector of the economy were reconstructed. The first significant human impact consisted of locking the estuarine system to induce the transition from brackish to freshwater conditions. During this transition, the sedimentation rate consistently increased from pre-disturbance values of  $0.25 \text{ cm yr}^{-1}$  to  $>1 \text{ cm yr}^{-1}$ . A concomitant increase in nitrogen and carbon values was recorded indicating a related eutrophication process. The highest nutrient levels were achieved during the 1990s after the incorporation of cutting-edge technologies for agricultural production such as high-yielding varieties of rice resistant to climate variability and pests, and the use of inorganic fertilisers, pesticides and water supply controlled by irrigation. After 2011, the soybean production boosted and the area cultivated with this oilseed equalled the area of rice paddies, i.e.,  $2 \times 10^5 \text{ ha}$ . A sharp decrease in  $\delta^{13}\text{C}$  from  $-19$  to  $-24\%$  and in  $\delta^{15}\text{N}$  from 6 to 2‰ were observed in the sedimentary record, indicating a major shift in the composition of the organic matter after the agricultural intensification. Trace elements Cr, Cu, Ni and Zn showed a high positive correlation with Al and Fe, and enrichment factors near 1, indicating a natural and terrigenous source of these elements and also unpolluted conditions. However, the increase of As after 1990 and the positive correlation with Pb was associated with agricultural practices. All elemental ratios (K/Al, Ti/Al and V/Cr) showed constant pre-

\* Corresponding author.

E-mail address: [cbueno@fcien.edu.uy](mailto:cbueno@fcien.edu.uy) (C. Bueno).

disturbance trends and a turning point ca. the 1990s. Microplastics were detected from the beginning of the 1990s and increased towards recent sediments, thus corroborating an anthropogenically impacted scenario. Therefore, the development of the primary sector of the economy exerted clear impacts on the environmental quality of the system.

© 2021 Published by Elsevier B.V.

## 1. Introduction

The earth system is a complex equilibrium of forces governing the biogeochemical interactions between society and nature in both space and time. Human societies have transformed and managed the landscape over thousands of years (Steffen et al., 2018), thus altering the structure and functioning of ecosystems and climate (Stephens et al., 2019). For example, deforestation for agricultural purposes started thousands of years ago and might have already resulted in a detectable human influence on climate much earlier than the industrial revolution (Olofsson and Hickler, 2018). This transformation began with hunter-gatherer societies and further intensified with the onset of global intensive agriculture linked to the urban development of large cities (Stephens et al., 2019). The primary sector of the economy requires direct use of natural resources (i.e., agriculture and forestry), and the long-term historical process initialised with non-permanent agriculture and then evolved to the establishment of permanent practices linked to societal systems (Olofsson and Hickler, 2018).

The agricultural practice in South America began ~10,000 yr BP (Doughty, 2010). However, in the area of southern Brazil and eastern Uruguay, despite being occupied by native populations (Bracco et al., 2005), agriculture was first developed only after the European colonisation in the 17th century (Mertz et al., 2007). The historical process of agricultural intensification in the region started after 1930 (ACA, *Asociación Cultivadores de Arroz*, 2020; IBGE, *Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística*, 2020; IRGA, *Instituto Rio Grandense do Arroz*, 2020). The further introduction of new agricultural technologies during the 1960s led to an extraordinary increase in crop yields, especially in the developing world. With the introduction of machinery in the agricultural work, a surplus of labour was generated which motivated not only large movements of people from rural to urban areas (FAO IFAD IOM WFP, 2018) but also the popularisation of staple crop monoculture. Particularly in the Mirim basin, the expansion of rice paddies due to the suitability of natural waterlogged soils was the noticeable feature (Borba, 2016). Thereafter, the agricultural production was progressively intensified and diversified to achieve maximum production levels during the last three decades.

Except for isolated particular efforts (Friedrich et al., 2004; Santos et al., 2003, 2004), no monitoring or conservation strategies to assess the limnological state of this large lagoon under agricultural impacts were undertaken. There is, therefore, an important need to fill this gap of information as input for environmental management. Given this lack of past environmental data, the palaeolimnology of Mirim Lagoon must be reconstructed to infer the lake history preserved within the limnogeological record.

Here, we analyse Mirim Lagoon from a contemporary historical perspective, by considering the anthropogenic impact of land-use change during the last century. The main objective of this paper was to infer the magnitude and sources of the historical agricultural intensification in the Mirim basin, by means of a palaeoenvironmental reconstruction based on geochronological and sedimentological variables, major and trace element analysis, and the evaluation of the isotope signature of the organic matter. In order to achieve this, the changes in the detrital composition of the sediments were evaluated by assessing major elements such as Al, K, Ti, and their ratios i.e. K/Al and Ti/Al. Redox-sensitive elements V and Cr were also studied, and the V/Cr ratio, which is a proxy for redox conditions at the time of deposition (Jones and Manning, 1994) was evaluated. Furthermore, different trace

elements such as As, Ba, Cu, Ni, Pb, Zn probably derived from anthropogenic activities (Bueno et al., 2019) were also studied. To determine the effect of agriculture on the composition of the organic matter, sedimentary total organic carbon, total nitrogen, their stable isotopes  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  and  $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ , and the C/N ratio were analysed, as each possible source (i.e. terrestrial plants, aquatic plants, bacteria, algae, particulate and dissolved organic carbon) displays distinctly different isotopic signals (Meyers, 2003; Lamb et al., 2006). Microplastics, a group of synthetic contaminants smaller than 5 mm that persist in the environment, were also used as a proxy for anthropogenic contamination and as a distinctive marker of the Anthropocene onset (Zalasiewicz et al., 2016).

## 2. Material and methods

### 2.1. The study area

#### 2.1.1. The catchment area

Mirim Lagoon ( $32^{\circ}10' - 33^{\circ}37' \text{ S}$ ;  $52^{\circ}35' - 53^{\circ}39' \text{ W}$ ) is a South American transboundary freshwater coastal ecosystem located between Uruguay and Brazil (Ziesler and Ardizzone, 1979) (Fig. S1). With an area of 3830 km<sup>2</sup> (Ziesler and Ardizzone, 1979) (Table 1), it is the second-largest freshwater ecosystem on the continent, only after Lake Titicaca in Bolivia and Peru. Although the largest part of the lagoon (76%) lies on the Brazilian side, the main tributaries, Cebollatí, Yaguarón, and Tacuarí rivers, are set on Uruguayan territory (Oliveira et al., 2019) (Fig. 1a). Mirim Lagoon drains north-eastwards into the Patos Lagoon, the world's largest choked coastal lagoon (Kjerfve, 1994) through the São Gonçalo channel (Oliveira et al., 2019) (Fig. 1). Consequently, is part of the world's largest shallow coastal lagoonal complex (Bortolin et al., 2020).

The highest elevations of the watershed are observed on the west boundary (Fig. 1a) which progressively decrease towards the lagoon. This feature modulates the flow of the main rivers (i.e., Cebollatí, Tacuarí, Yaguarón and Piratini, Fig. 1 a–f) which are all turbid and drain landwards through the Precambrian granitic basement (Panario et al., 2014), and the suspended eroded sediments finally reach the three Holocene mud depocentres (Vieira et al., 2020; Bortolin et al., 2020), which are specific sites in the central deepest zone of the system, where the finer sediment fraction is deposited as a result of the interaction between hydrodynamics, lake morphometry and palaeotopographic control (Håkanson, 2009; Bennett and Buck, 2016; Pongsivapai et al., 2021). The sedimentary deposits in the basin alternate mainly between fine sands from coastal barriers and lagoon muds from the various Quaternary lagoon-barrier depositional systems (Tomazelli et al., 2000; Dillenburger et al., 2017).

The main towns within the watershed are mostly set close to the rivers (Fig. 1b). The natural wetlands of the lowlands were replaced with agricultural fields (mostly rice paddies) (Fig. 1c). Significant hydrological modifications were undertaken in the catchment during the 1970s to meet the needs for rice irrigation and production. In this sense, several dams were constructed in the rivers of the Uruguayan territory flowing into Mirim Lagoon to generate water reservoirs associated with rice production (Fig. 1c). The major modification to this hydrological ecosystem was the construction of a dam-lock in the São Gonçalo channel (Fig. S2, and indicated with a black square in Fig. 1c) in 1977. Because the natural flow of the São Gonçalo channel periodically reverses its direction towards Mirim Lagoon (Oliveira et al., 2019), this lock was built to avoid the brackish water intrusion from Patos Lagoon,

**Table 1**

Basic morphometric parameters of Mirim Lagoon.

Sources: Ziesler and Ardizzone (1979); Vieira et al. (2020); Bueno et al. (2021a).

Morphometric parameter		
Area	(km <sup>2</sup> )	3830 <sup>a</sup>
Max. length	(km)	190
Max. width	(km)	45
Shoreline	(km)	547
Mean depth	(m)	5
Max depth	(m)	6
Shoreline development <sup>b</sup>		2.49
Shoreline/area		0.14

<sup>a</sup> 76% in Brazil, 24% in Uruguay.<sup>b</sup> It relates the measured shoreline length of a given lake to the shoreline length of a perfectly circular lake of equal area. Reflects the potential for greater development of littoral communities in proportion to the volume of the lake (Wetzel, 2001).

therefore preventing the damage of the drinking water source and the surrounding agricultural fields (Hirata et al., 2010). The locations of all reservoirs larger than 1 km<sup>2</sup> are mapped in Fig. 1c, using as a basis the map of water occurrence between 1984 and 2019 from the Global Surface Water Explorer dataset developed in the Copernicus program (Pekel et al., 2016). The largest reservoir is 44 km<sup>2</sup>.

Forestry activities are not abundant in the basin (Fig. 1d). The maximum erosion rates are geographically associated with the rice fields (Fig. 1c and e). The distribution of highest organic carbon in the surface and subsurface soils are located in the surrounding sediments of the lagoon and are also associated with rice production (Fig. 1f).

## 2.1.2. Lagoon's limnology

### 2.1.2.1. Surface sediment.

Mirim Lagoon bottom sediments are characterised by the absence of plants and vegetal detritus, and also few biogenic fragments and benthic organisms (Santos et al., 2004). The maximum depth (6 m) is set in the central zone, distributed parallel to the maximum length axis (Fig. 2a), and holds a series of three Holocene depocentres of fine sediments dominated by fine silt to clay (i.e., Mz > 7, Bortolin et al., 2020), which associated sedimentary facies is clayey silt (Fig. 2a central panel). From the central to the peripheral zone, there is a gradual increase in sediment grain-size and above the 4 to 5 m isobath the dominant fraction is very fine sand to medium sand (i.e., Mz < 4) and the corresponding inferred sedimentary facies is sand (Fig. 2a central panel). The surface sediment distribution and composition are modulated by the bathymetric features and water circulation regime evolved from the exposure to predominant winds, yielding to a littoral shallow sandy zone dominated by resuspension processes. On the other hand, the central zone is dominated by deposition processes associated with clayey silt facies (Vieira et al., 2020; Bortolin et al., 2020).

The distribution of heavy metals in surface sediments exhibits the highest levels within the middle section of the west margin (Fig. 2b) associated with both Tacuarí and Yaguarón River mouths. Both rivers flow through an intensive agricultural region (Bueno et al., 2021a, Fig. 1c) and the highest values of all metals can be explained because of the proximity to the anthropogenic source (Santos et al., 2003). For the same reason, the distribution of fertilising nutrients and organic carbon follow a similar distribution pattern to that observed for heavy metals (Fig. 2c, Santos et al., 2004). High values of both heavy metals and nutrients are also observed on the southern margin of the lagoon which is associated with intensive agricultural farms (Santos et al., 2003, 2004). Finally, the northern region of the lagoon exhibits the lowest values of both heavy metals and nutrients (Fig. 2b and c), probably because of the lack of tributaries and dilution processes within this area of the lagoon (Santos et al., 2003, 2004).

### 2.1.2.2. Catchment monitoring data.

Raw river water-chemistry monitoring data from 2006 to 2011 acquired and published by the National

Uruguayan agency OSE (*Obras Sanitarias del Estado*) from the Mirim Lagoon basin were analysed and classified according to their location in upper, middle and lower basin sites. To determine whether the differences between group means were statistically significant, a one-way ANOVA test was performed. Monitoring sites are represented with coloured crosses in Fig. S1 and Fig. 3. Total nitrogen (mg/l), total phosphorous (mg/l), total organic carbon (mg/l) and phytoplankton (cells/l) were selected to evaluate the trophic differences between zones. Total carbon showed no significant differences ( $p > 0.05$ , Fig. 3) between the lagoon body and the upper, middle and lower region of the basin. On the other hand, total nitrogen values in Mirim Lagoon showed significant differences ( $p < 0.05$ , Fig. 3) only with the lower basin values. The total phosphorous values in the lower basin were higher than those of the middle and upper basin. Furthermore, significant differences were observed between the values of the Mirim Lagoon and the upper basin ( $p < 0.05$ , Fig. 3). However, the striking finding was the significant difference in the median values (i.e., by three orders of magnitude) observed in the phytoplankton abundance between the lotic environment of the upper, middle and lower basin and the lentic environment of Mirim Lagoon (Fig. 3). Thus, the increased water residence time of the lagoon, i.e., 100 days in the southern region and 350 days in the northern region (Costi et al., 2018; Vieira da Silva et al., 2019), promotes conditions for high phytoplankton proliferation controlled by bottom-up processes.

### 2.1.3. Primary sector of the economy

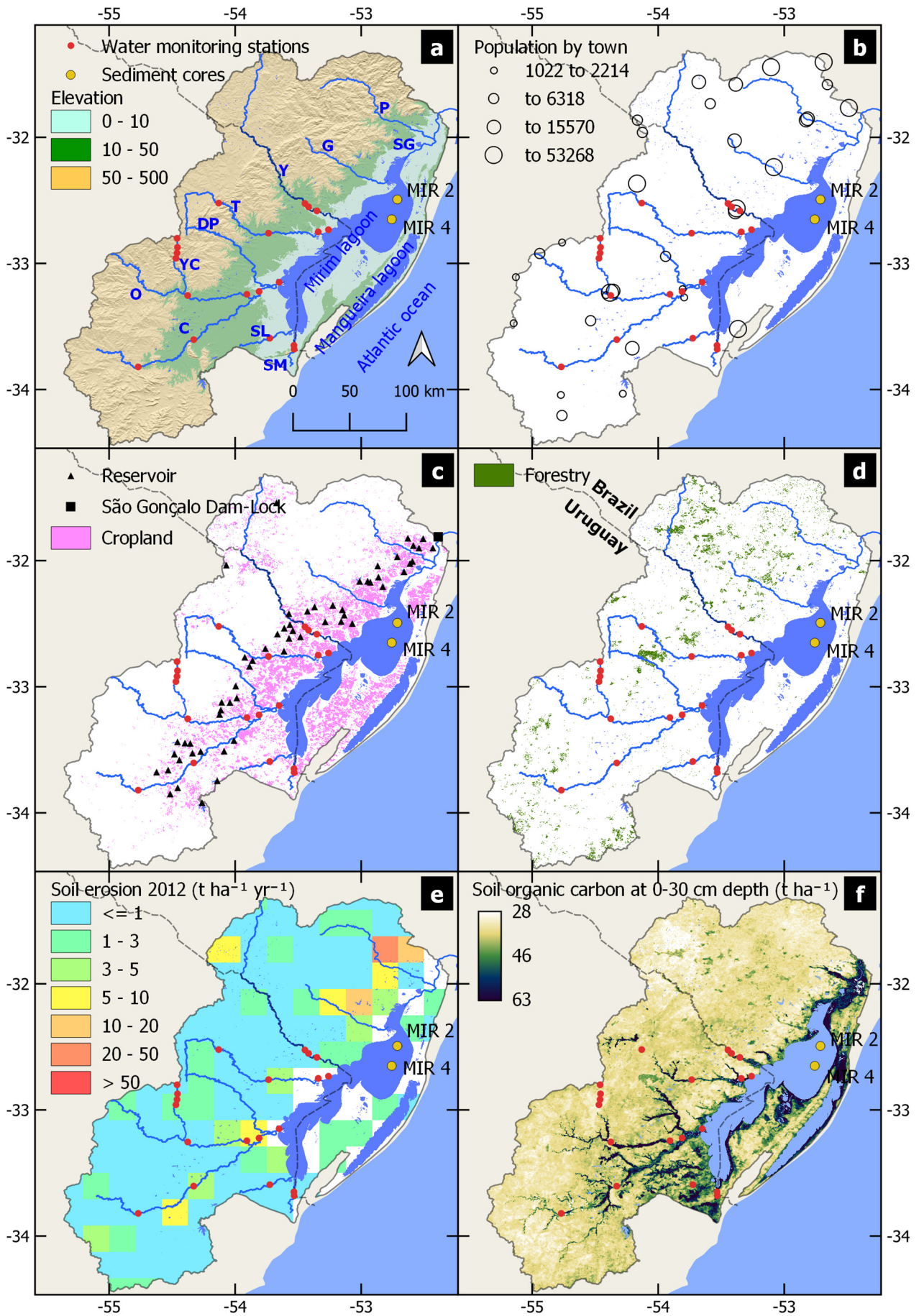
Since the 17th century, the humid lowlands set parallel to the Atlantic coast have been explored and progressively occupied, and the original natural wetlands of the region were replaced with agricultural fields (Mertz et al., 2007). The first paddy fields date from 1903 in Brazil and 1928 in Uruguay (MIN, Ministério da Integração Nacional, 2008; ACA, Asociación de Cultivadores de Arroz, 2017) (Fig. 4a). By 1960, given the characteristics of soil and climate, agriculture and livestock occupied a relevant position, and the primary sector of the economy of the basin was based on meat, wool and rice (Borba, 2016). Despite irrigated rice cultivation is currently the main economic activity in the catchment, the lands of the upper basin, mainly on Brazilian territory, are recently being further used for planting soybeans (Steinke and Saito, 2008) (Fig. 4b).

In the Mirim catchment, the rice plantations began in the early 1900s (Fig. 4a), but its associated production was first industrialised in 1930 (Scarlatto, 1993; Alegre et al., 2014). The exponential growth during the 1960s (Fig. 4a) is linked to the "Green Revolution", which adopted new cutting-edge technologies in agricultural production such as high-yielding varieties of rice (resistant to climate variability and pests), as well as the use of fertilisers, pesticides and controlled water supply such as irrigation (Alegre et al., 2014). During the 1970s, manual work was fully industrialised and mechanised, which dramatically boosted rice production in the area. This growth was hindered at the beginning of the 2000s, which coincides with a deep regional social/economic crisis (Caetano, 2011) (Fig. 4a). As a consequence, Uruguay and Brazil diversified their trade partners outside the Southern Common Market (MERCOSUR, a South American trade bloc) looking for new commercial agreements and partners (Table S1) (Caetano, 2011).

Historically, rice paddies occupied the largest agricultural area in the basin (Fig. 4b). However, a boom in soybean production was documented after 2010 (Fig. 4b). In Uruguay, the agricultural growth of soybeans plantations occurred mainly in the traditional areas of the western border and was also expanded to other areas without agricultural tradition, such as the central and northeast regions. However, the soils of Mirim catchment were not suitable for this oilseed because of drainage issues (García Préchac et al., 2010), hence soybean plantations were developed only in the upper basin on the Brazilian side of the basin (Steinke and Saito, 2008).

The international price of this oilseed further increased since 2006 (Table S2), which motivated producers to incorporate this commodity





into their crops. The  $R^2$  of the trending price vs crop area in the Mirim basin for the 1988–2018 period is only 23% (Fig. S3). However, if a 4-year market lag is assumed since the price rise and the producer's adjustment (i.e. price speculation, technology acquisition, land preparation, harvest, distribution and export), the  $R^2$  increased to 75% (Table S2, Fig. S3), thus suggesting that the observed rise in soybean plantations after 2010 is clearly explained by the increase in its international price. Even though the “soyisation” of Latin America began in the 1990s, the boom in soybeans plantations observed after 2011 is a consequence of specific multilateral agreements for the trade of soybeans between MERCOSUR and China, the world's largest soybeans consumer (Bartesaghi and Mangana, 2013).

Overall, in the Mirim basin, the development process of the primary sector of the economy was characterised by the initial onset of rice paddy fields during the 1920s, which production intensified during the 1970s and maximum production was attained after 1990. In addition, soybean production was intensified after 2006, and by 2013 attained a similar land cultivated area to that of rice paddies (Fig. 4b).

## 2.2. Sampling and analysis

Sediment cores MIR2 and MIR4 (Fig. 1; Table 2) were collected in December 2018 during an oceanographic cruise conducted on-board the Research Vessel *Larus*. Coring stations were set within the Mirim Mud-depocentre IV (i.e., MMIV sensu Bortolin et al., 2020). Once collected, the sediment cores were stored in the dark at 4 °C at the facilities of Universidade Federal do Rio Grande (FURG) until laboratory analyses. Once opened, the sediment was classified using the Munsell colour chart and then sliced every 1-cm intervals.

## 2.3. Laboratory analyses

### 2.3.1. Geochronology

Recent sediments ( $\approx$  120 years) were dated using the Constant Rate of Supply (CRS) model which is based on unsupported  $^{210}\text{Pb}$  activities and assumes a variable long-term sedimentation rate (Appleby and Oldfield, 1983), characteristic of dynamic systems. The chronological model was validated with  $^{137}\text{Cs}$  data. Analyses were performed in LaQIMar, Universidade de São Paulo (USP), Brazil. For this purpose, approximately 10 g of sediment samples were transferred into air-sealed containers for gamma counting in an EG&G ORTEC® low-background gamma spectrometer (hyperpure Ge, model GMX25190P). The quality control of the method was assessed through the determination of the radionuclides  $^{210}\text{Pb}$ ,  $^{226}\text{Ra}$  and  $^{137}\text{Cs}$  in the reference materials IAEA-326 (soil), IAEA-327 (soil) and IAEA-385 (marine sediment).

To calculate the ages for the whole sedimentary column, the years derived from the CRS model were adjusted to a linear equation ( $R^2$  higher than 0.95 for both cores) (Fig. S4).

### 2.3.2. Sedimentology

Grain-size analyses were performed at the Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) using a HORIBA Laser Particle Size Analyser (model LA-950) on aliquots of 5 g of wet sediment. The laser diffraction instrument resolution encompasses from 3 mm to 10 nm.

For MIR2, the sediment samples were selected every 10 cm (from depth 4 to 164 cm). For core MIR4, where the observed sediment colour presented more variability in the upper strata (Fig. 5), from depth 0–12 cm the samples were analysed every 3 cm, from depth 12–50 cm every 4 cm, and then every 10 cm. A total of 45 samples were analysed, 17 from core MIR2 and 28 from core MIR4.

### 2.3.3. Major and trace elements

Metals and As were analysed in the  $<1000\ \mu\text{m}$  sediment fraction. Concentrations of Al, As, Ba, Ca, Cr, Cu, Fe, K, Mn, Ni, Pb, Sr, Ti and Zn were analysed according to Perošević et al. (2018). Samples were oven-dried, macerated and 0.2 g of dry sediment was weighed for the acid digestion procedure. A strong digestion was carried out with 5 ml  $\text{HNO}_3$  (65% Merck), 2 ml HF (48% Merck), and 2 ml  $\text{H}_2\text{O}_2$ , all analytical grade reagents, in a microwave oven (Mars Xpress, version 5) at 180 °C for 45 min. Finally, a volume of 10 ml of  $\text{H}_3\text{BO}_3$  4% (w/v) was added to each sample to complete the microwave digestion. Blank, Certified Reference Material (CRM016, freshwater sediment 3, Sigma-Aldrich) and spike tests were conducted as quality control of the analysis during each batch of samples. The analysis was performed by Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (ICP-OES, Perkin Elmer, Model 2100 DV).

The mean recoveries ( $n = 3$ ) of the CRM16 were 120% for As and Cr, 80% for Ca and Ni, 85% for Cu, 109% for Fe, 110% for Mn, Zn and V, 90% for Pb, 130% for Al, Ba, K and Sr, and 98% for Ti (spiked results). A spike test for Ti was performed since this element is not certificated for the CRM016.

The enrichment factor (EF) for the potentially anthropogenic-derived metals (As, Ba, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn) was calculated according to Szefer et al. (1998). Al was used as a normalising element, as it is appropriate for areas with a dominance of aluminosilicates (Loring and Rantala, 1992), particularly clay minerals. This element was previously used in the Patos Lagoon by Niencheski et al. (2014) because the dominant natural metal-bearing phase in sediments is aluminosilicates or clay minerals. Since Mirim and Patos Lagoon sediments hold similar characteristics, we assumed Al is an appropriate element for normalisation.

To evaluate the changes in the detrital composition, the vertical distribution of the elemental ratios K/Al and Ti/Al was evaluated. The V/Cr ratio, which is a proxy for redox conditions at the time of deposition (Jones and Manning, 1994) was also studied.

The correlations between elements were assessed using the Pearson correlation coefficient. Box-cox transformation and further standardisation were previously performed to adjust the data to a normal distribution.

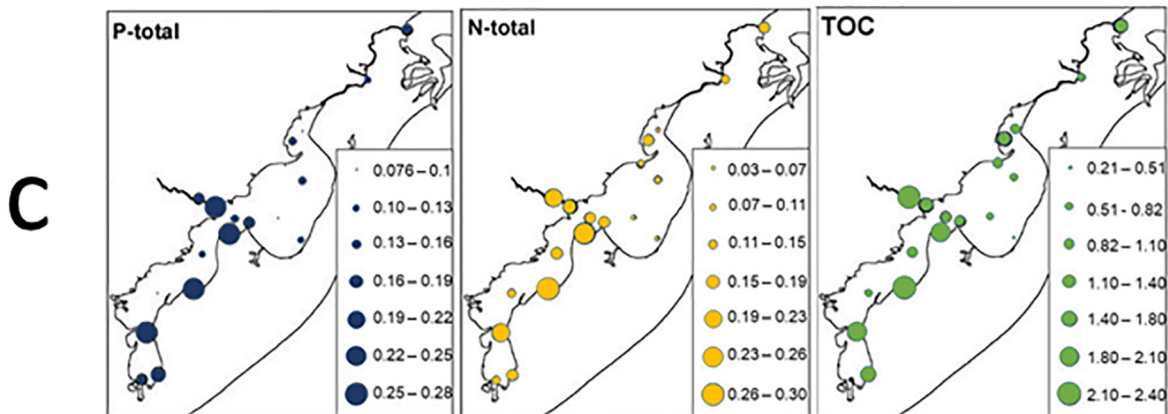
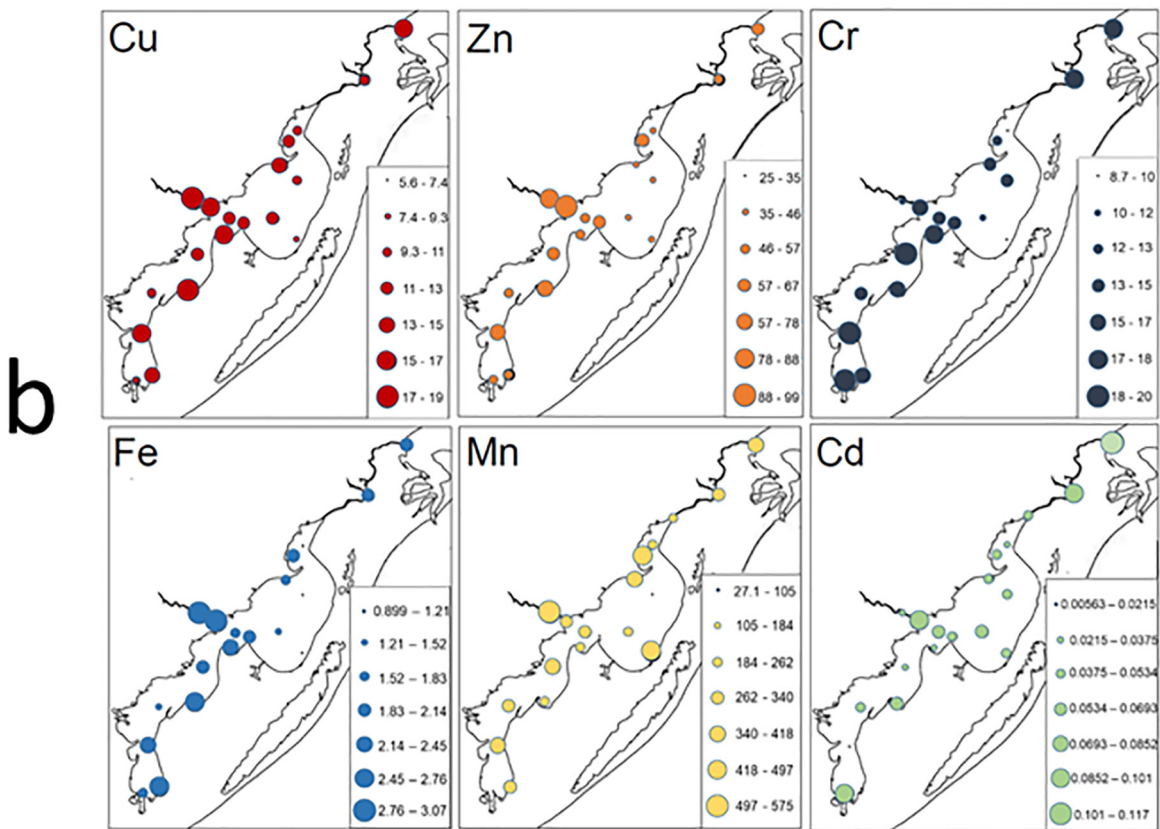
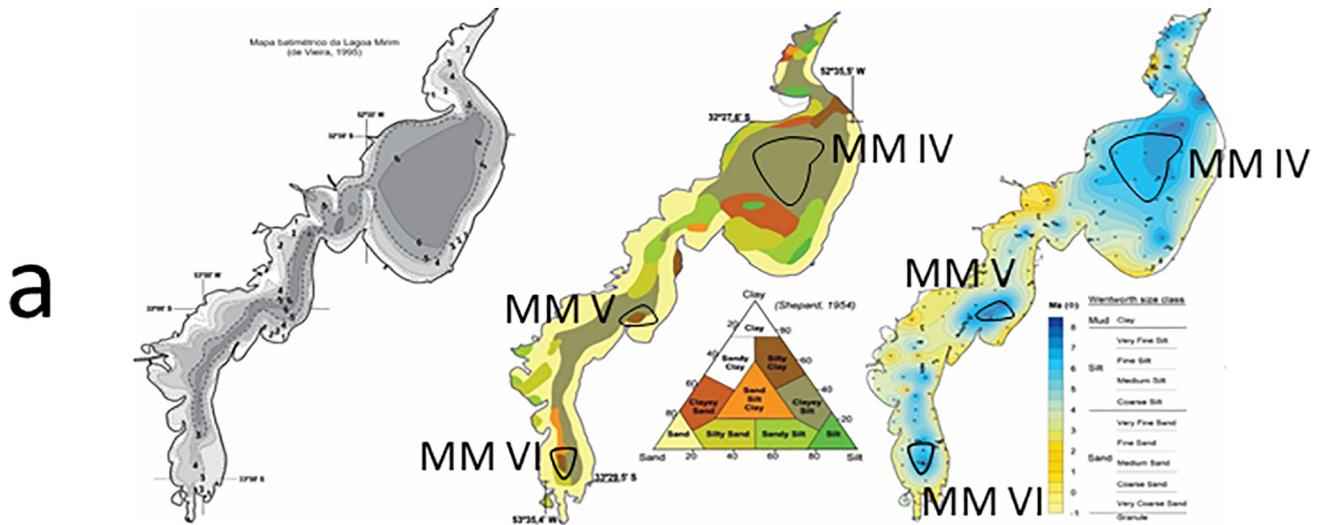
### 2.3.4. Stable isotope analysis

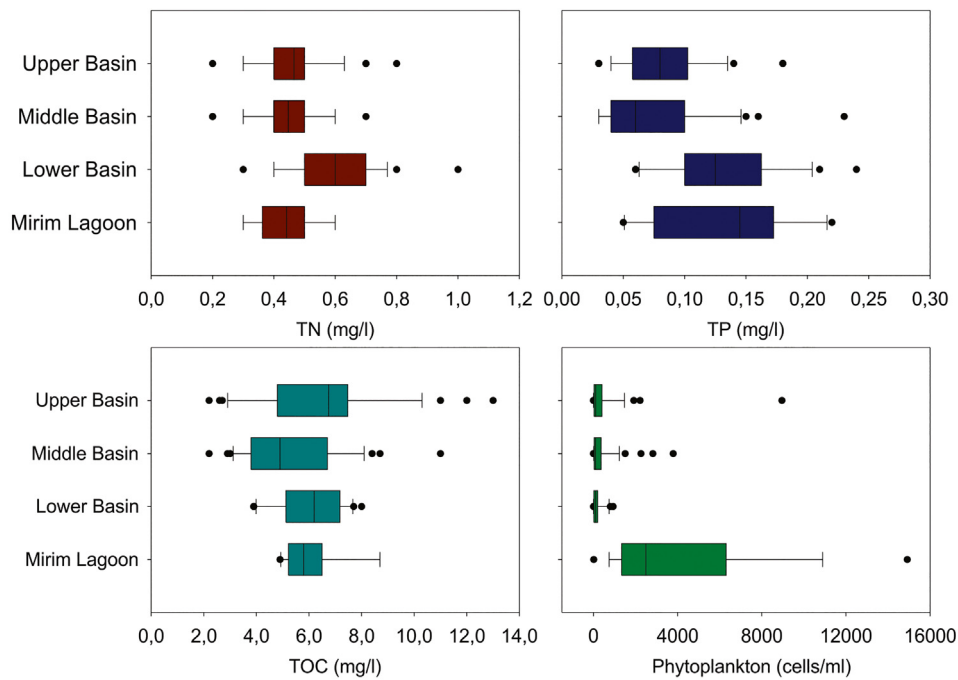
Bulk sediment samples were treated following Ryba and Burgess (2002). Samples were oven-dried at 60 °C and then ground to a fine homogeneous powder by using an agate mortar and pestle. Subsamples for the analysis of organic carbon were acid-washed (HCl 1 N) to remove carbonates, rinsed with distilled water and then dried again. Approximately 55 mg of the ground powder was then placed into tin capsules and analysed in a Thermo Scientific Flash HT Plus or Costech 4010 elemental analyser interfaced with a Thermo Delta V Plus stable isotope mass spectrometer. Analyses took place at the University of North Carolina-Wilmington (UNCW). Repeated measurements of USGS 40 and 41 glutamic acid standards indicate that the precision of these analyses was better than 0.3‰.

### 2.3.5. Microplastics (MPs)

Samples were collected every 2 cm and transferred to Falcon tubes (15 ml), identified and stored at 4 °C. To extract potential MPs, the method adapted by Pinheiro et al. (2019) was used. The sediment samples were oven-dried at 40 °C until constant weight and measured on a digital analytical balance (Shimadzu, 0.00001 g). The dried sediment was transferred into a 50 ml beaker and mixed (15 min at 500 rpm)

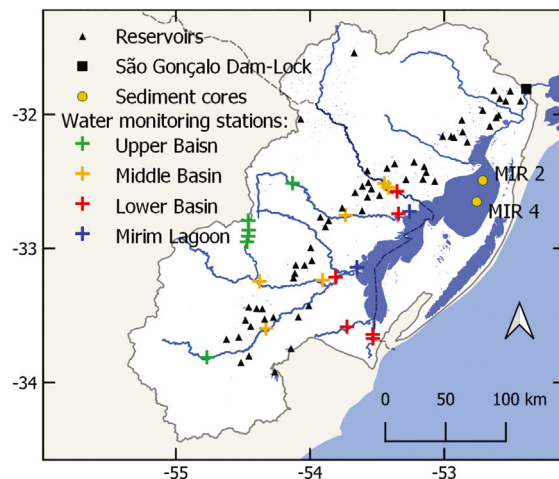
**Fig. 1.** Features of Mirim Basin. a) Elevation and basin river network; acronyms: C: Cebollatí River, DP: Del Parao River, G: Grande River, O: Olimar River, P: Piratini River, SG: São Gonçalo Channel, T: Tacuarí River, SL: San Luis Stream, SM.: San Miguel Stream, YC: Yerbal Chico Stream, Y: Yaguarón River. Source: EarthEnv Digital Elevation Model 90 dataset (Robinson et al., 2014). b) Population distribution. Source: INE, Instituto Nacional de Estadísticas del Uruguay (2010), IBGE, Instituto Brasileiro de Geografia y Estatística (2010). c) Rice crops and associated reservoirs. Source: Global Surface Water Explorer dataset developed in the Copernicus program (Pekel et al., 2016). d) Forestry. Source: Hansen et al. (2013). e) Erosion. Source: Borrelli et al. (2017). f) Soil organic carbon. Source: Hengl et al. (2017). Orange dots: coring sites MIR2 and MIR4.





One-way ANOVA - Significant differences between the means  $p < 0.05$

		Upper	Medium	Lower	Lagoon
TOC	Upper				
	Medium	<b>0.00</b>			
	Lower	<b>0.04</b>	0.05		
	Lagoon	0.15	0.10	0.86	
TN	Upper				
	Medium	<b>0.00</b>			
	Lower	<b>0.04</b>	<b>0.00</b>		
	Lagoon	0.26	0.26	<b>0.01</b>	
TP	Upper				
	Medium	0.37			
	Lower	<b>0.00</b>	0.46		
	Lagoon	<b>0.01</b>	0.55	0.85	
Phytop.	Upper				
	Medium	0.55			
	Lower	0.26	0.21		
	Lagoon	<b><math>7.08 \times 10^{-6}</math></b>	<b><math>7.73 \times 10^{-8}</math></b>	<b><math>5.22 \times 10^{-6}</math></b>	



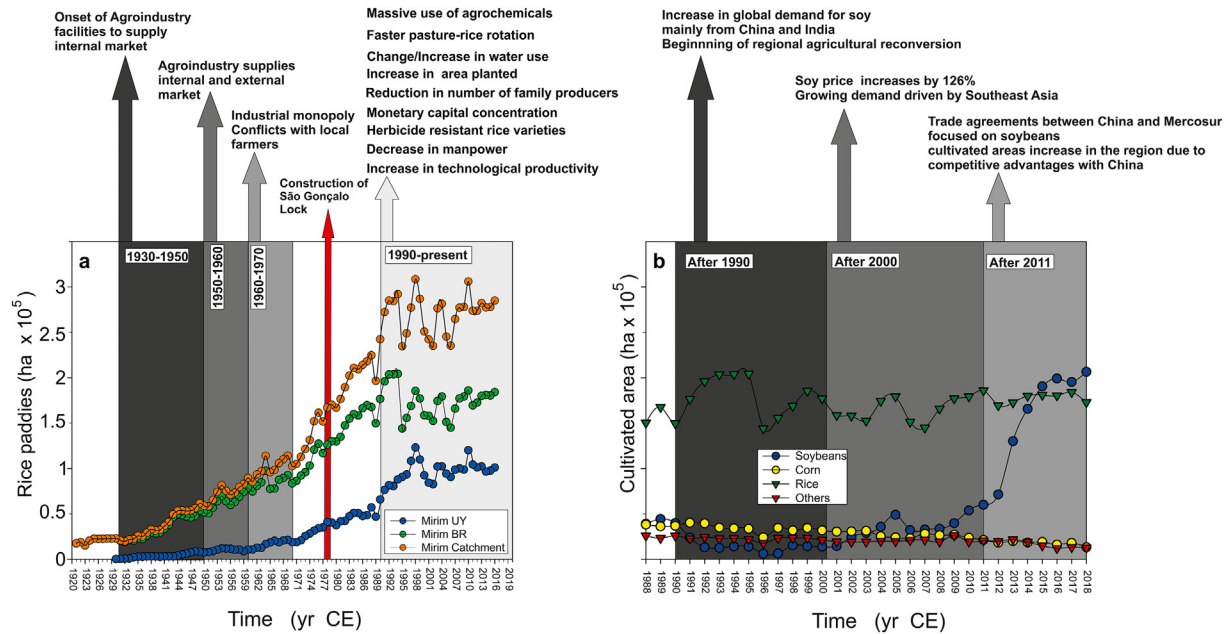
**Fig. 3.** River water chemistry descriptive statistics of Total Nitrogen (TN), Total Phosphorous (TP), Total Organic Carbon (TOC) and Total Phytoplankton cells for the upper, middle and lower basin of Mirim Lagoon. Sampling stations are indicated with colour-referenced crosses in the bottom right map according to their location. The results of ANOVA are shown in the bottom left panel. Raw water chemistry data were obtained from the Uruguayan National Agency OSE.

with 30 ml of a supersaturated saline solution (scientific grade marine salt, Coralife) of  $1.2 \text{ g cm}^{-3}$  density, in a proportion of 5 ml of saline solution per gram of dry sediment, and then allowed to stand for 15 min. The resulting supernatant was filtered with a 47 mm diameter fibreglass filter (Whatman,  $0.7 \mu\text{m}$  mesh size). This process was repeated three times for each sample to extract the maximum potential MPs from the solution. At the end of the filtration, 0.5 ml of  $\text{H}_2\text{O}_2$  30% were added to the filters to digest the organic material and optimise the visualization of potential MPs (Isobea et al., 2019). A final wash of the remaining sediment was carried out by adding the supersaturated saline solution and 0.5 ml of  $\text{H}_2\text{O}_2$  30% to the beaker, followed by the processes of stirring, standing time and filtering the supernatant. All filters were transferred

to Petri dishes and dried at  $40^\circ\text{C}$  for at least 24 h before analysis in a stereomicroscope. Potential MPs particles were identified under a stereomicroscope (OPTSZ Opticam) coupled with a camera and the Opticam Microscopia OPTHD software version 3.7.11443.20180326. Particles were considered MPs when exhibiting homogenous colours, absence of cellular or organic structures, fibres were equally thick throughout their length, and preserved their structure when pressured by a needle (GESAMP, 2019). Microplastic quantities were reported as number of particles per mass of dry sediment (items  $\text{g}^{-1}$ ) throughout the sedimentary column.

All necessary precautions were adopted to minimise the contamination of MPs within the work environment. Experimental work was

**Fig. 2.** Top panel (a) - Mirim Lagoon morphometry, sedimentary facies and sediment composition expressed as Mz Source: Vieira et al. (2020). The Holocene depocentres of Mirim Lagoon (MM IV-MMVI) are depicted in the centre and right figures. Central panel (b) - Concentration of heavy metals (mg/kg) in surface sediment of Mirim Lagoon. Source: Santos et al. (2003). Bottom panel (c) - Nutrient content: P (%), N (%) and C (%) in surface sediment of Mirim Lagoon. Source: Santos et al. (2004).



**Fig. 4.** a) Total rice cultivation (ha) in the Uruguayan (blue) and Brazilian (green) side of the Mirim catchment, and the whole basin (orange). b) Cultivated area (ha) of the different crops in the Brazilian side of Mirim basin. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.) Sources: ACA, Asociación Cultivadores de Arroz (2020); IBGE, Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (2020); IRGA, Instituto Rio Grandense do Arroz (2020).

always performed with nitrile gloves and cotton coat, and all analyses were carried out inside acrylic chapels from isolation to the identification of potential MPs. To mitigate contamination, a moistened glass fibre filter was placed inside the acrylic chapels in an uncovered Petri dish a contamination control (blank).

### 3. Results

#### 3.1. Lithology and geochronology

Sediment cores MIR2 and MIR4 showed similar <sup>210</sup>Pb activities (Fig. 5) with maximum values at the surface (50 Bq kg<sup>-1</sup>) and a constant decrease to about 20 cm depth to reach values of 20 Bq kg<sup>-1</sup>. Below 20 cm depth, values ranged between 20 and 40 Bq kg<sup>-1</sup>. The sedimentation rate in the modern sedimentary record of MIR2 varied between 0.14 and 3.83 cm yr<sup>-1</sup> with an average of 1.04 cm yr<sup>-1</sup> and the maximum values found between ca. 2004 and 2006. In MIR4, the sedimentation rate values ranged from 0.10 to 1.39 with an average of 0.79 cm yr<sup>-1</sup>, and the maximum values found between ca. 1990 and 2002 (Fig. 5).

The first microplastic appearance as a chronological anthropogenic marker was detected by the end of the 1980s, with a fairly increasing trend towards recent sediments (Fig. 5).

Due to the observed differences in the colour of the sedimentary column, and the vertical grain-size distribution, three lithological units were identified in core MIR2 and four lithological units were recognised in MIR4 (Fig. 5). In MIR2: Unit I (0–10 cm) poorly consolidated clayey sediments. Munsell colour light olive grey 5Y 5/2. Unit II (10–18 cm), poorly consolidated silty-clayey sediments. Munsell

colour olive-grey 5 Y 4/1. Unit II: (18-base), darker and more compacted silty-clayey sediments. Munsell colour medium-dark grey N4. In MIR4: Unit I (0–7 cm), clayey sediments, poorly consolidated. Munsell colour dark yellowish-brown 19 YR 4/2. Unit II (7–9 cm), clayey darker stratum. Munsell colour dusky yellowish Brown 10 YR 2/2. Unit III (9–17 cm), clayey sediments, poorly consolidated. Munsell colour dark yellowish-brown 19 YR 4/2. Unit IV (17 – base), darker and more compacted silty-clayey sediments. Munsell colour olive-grey 5 Y 3/2.

The sediment cores were dominated by fine-grained sediments where silts represented 62.31 ± 10.18% and 71.94 ± 11.46% and clays 35.91 ± 12.26% and 24.5 ± 12.8% in MIR2 and MIR4 respectively. The sand fraction (MIR2: 1.78 ± 3.05%, MIR4: 3.61 ± 3.73%) was observed in lower proportions (Fig. 5). After the 1980s in MIR2 and the 1990s in MIR4, a progressive (but not constant) increase in silts and a decrease in clays were observed (Fig. 5). In both MIR2 and MIR4 the first observation of MPs was documented around 1990 CE (Fig. 5) and the increase in MPs content coincides with the change in the grain-size distribution described above (Fig. 5).

#### 3.2. Geochemistry

The calculated enrichment factor (EF) for Cr, Cu, Ni, Pb and Zn showed no evident enrichment, with values always near 1. Moreover, the EF of Cr, Cu, Ni and Zn showed a slight decrease in the 21st century (Fig. 6). The EF of As and Ba showed a slight but evident increase after the 1990s (Fig. 6).

The K/Al and Ti/Al trends were similar in core MIR2 and MIR4 (Fig. 7). Both cores also showed a constant trend from older to recent sediments until ca. the 1990s, with an average of 0.16 ± 0.01 and 0.18 ± 0.03 for K/Al, and an average of 0.09 ± 0.02 and 0.09 ± 0.01 for Ti/Al in MIR2 and MIR4, respectively. Thereafter, a slightly increasing trend was observed for both variables in the two analysed cores (Fig. 7).

From the basal section until ca. the 1990s, V/Cr values ranged from 1.97 to 2.73 in MIR2, and then there was a progressive decrease in the values to the upper section. In core MIR4, V/Cr values remained nearly constant from the basal section until ca. 2004 (2.38 ± 0.13), and then decreased after ca. 2004 (Fig. 7).

**Table 2**

Characteristics of the cores collected in Mirim Lagoon.

Coring site	Latitude	Longitude	Water depth	Core length
			(m)	(cm)
MIR2	32°31'32.9" S	52°46'24.0" W	6	120
MIR4	32°40'10.7" S	52°52'05.6" W	6	100

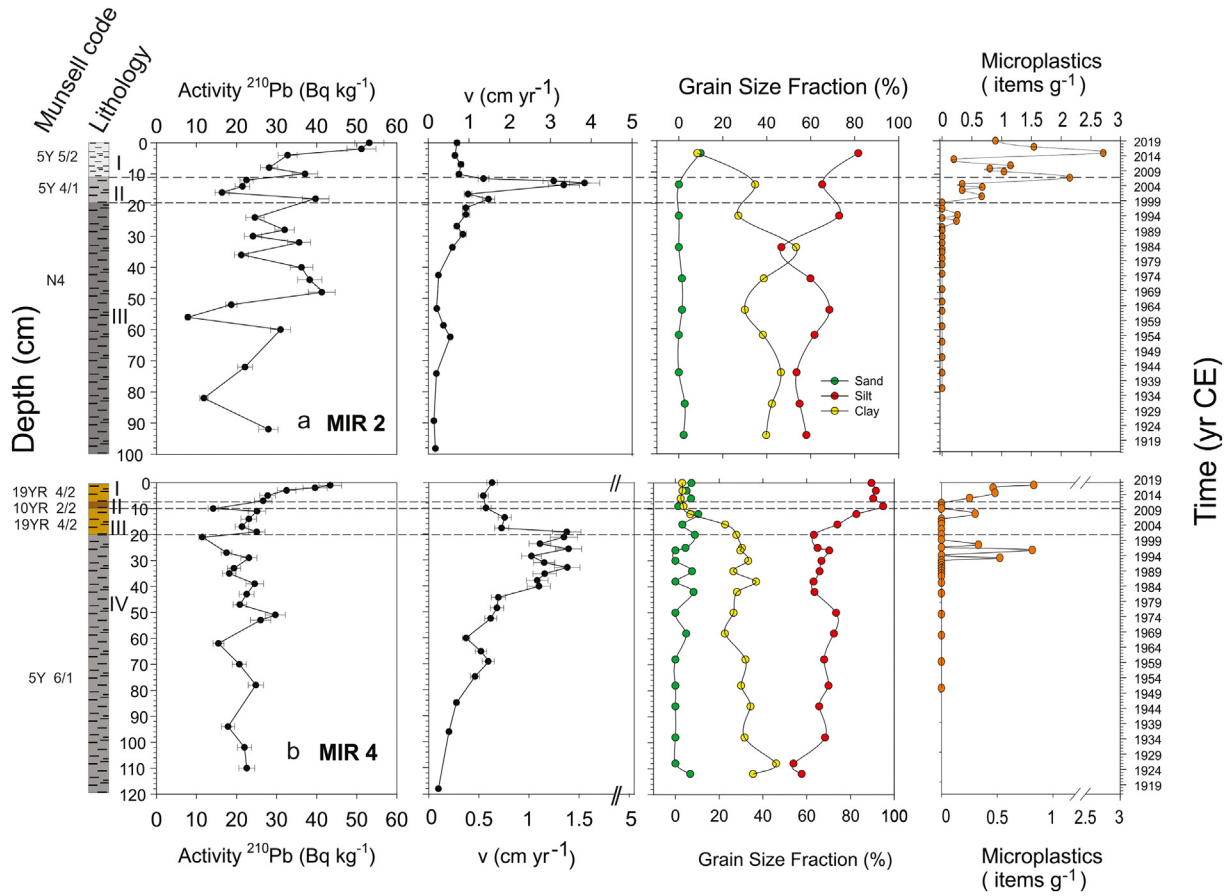


Fig. 5.  $^{210}\text{Pb}$  activities ( $\text{Bq kg}^{-1}$ ), sedimentation rates ( $v$ :  $\text{cm yr}^{-1}$ ) and vertical distribution of the different grain size fractions (%) for core MIR2 (a) and MIR4 (b). Distribution of microplastics ( $\text{items g}^{-1}$ ) for core MIR2. Sediment cores depicting the lithological units and the colour classification based on the Munsell colour chart are shown to the left of the plot.

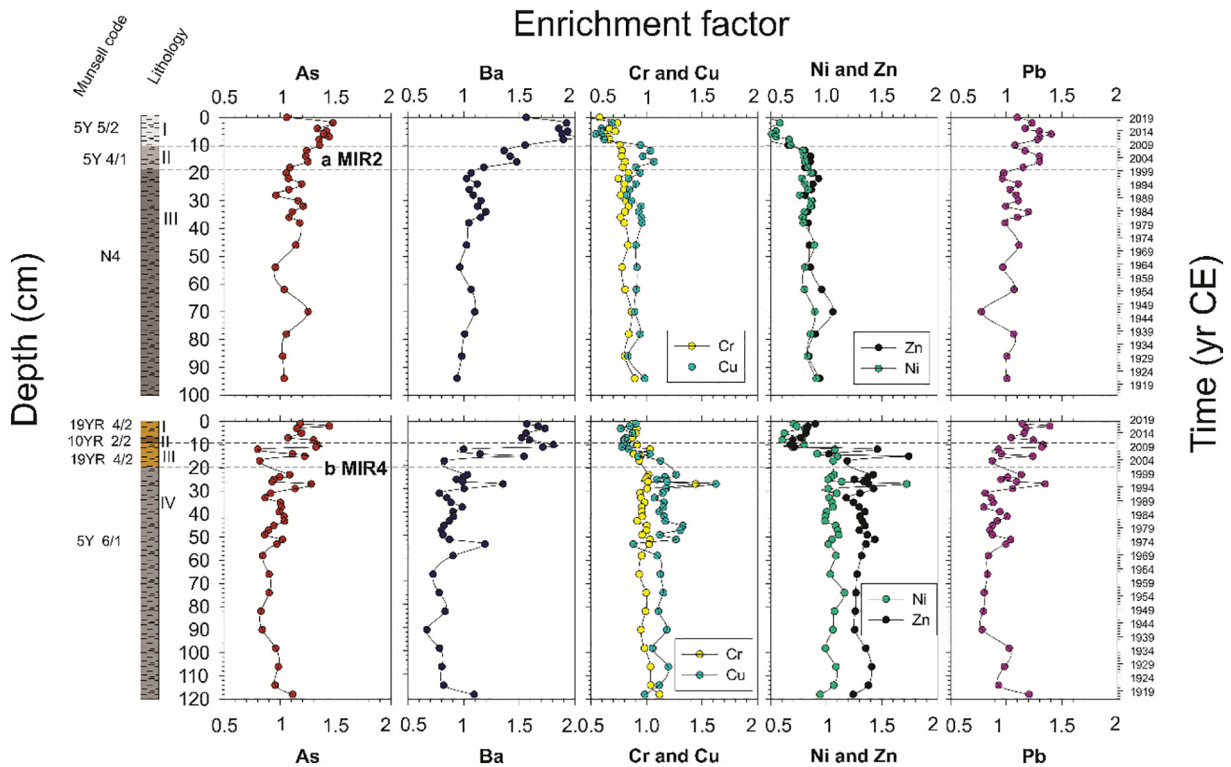
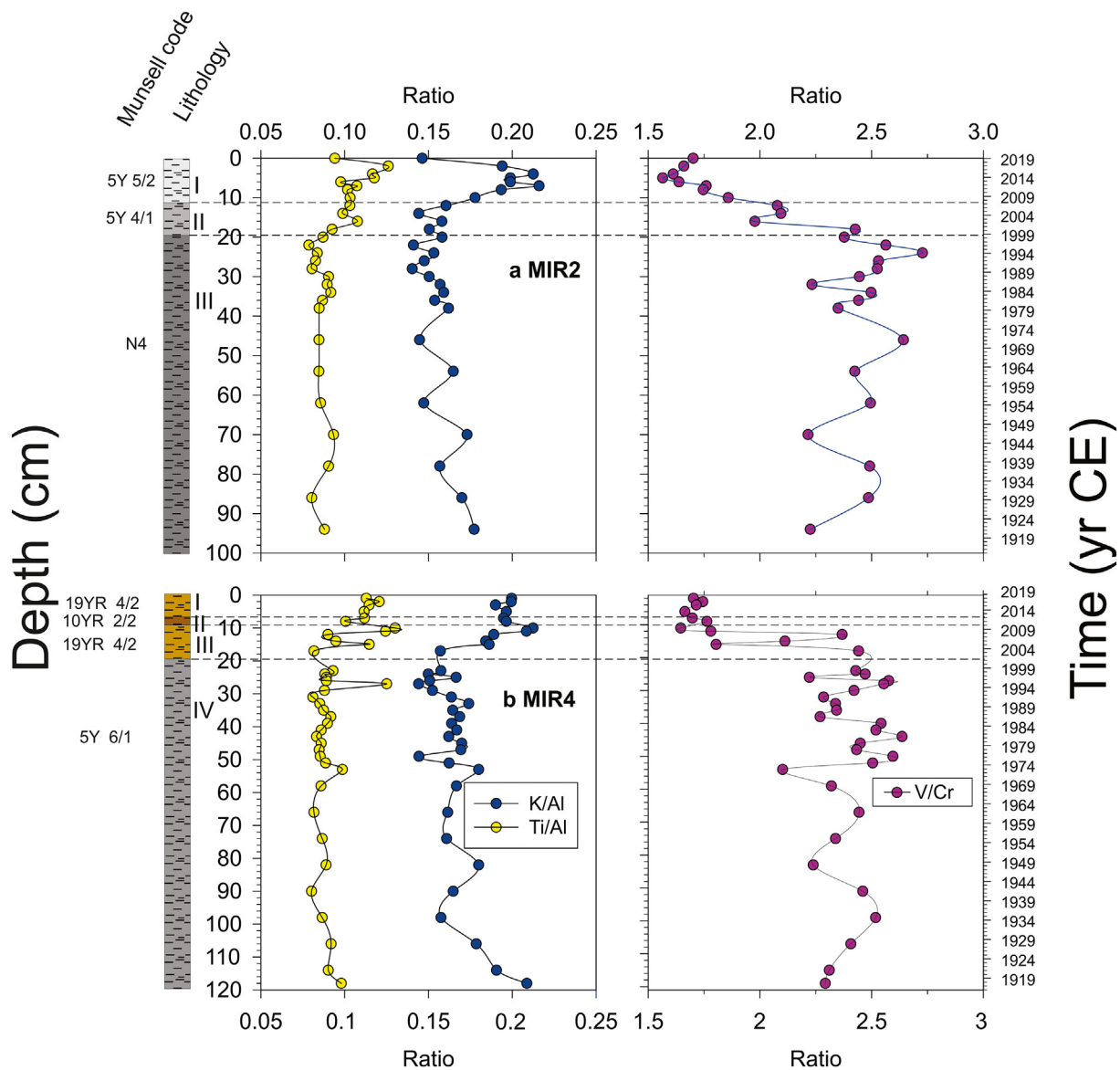


Fig. 6. Vertical distribution of the Enrichment Factor values for As, Ba, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn using Al as normalising element for core MIR2 (a) and MIR4 (b). Sediment cores depicting the lithological units and the colour classification based on the Munsell colour chart are shown to the left of the plot.

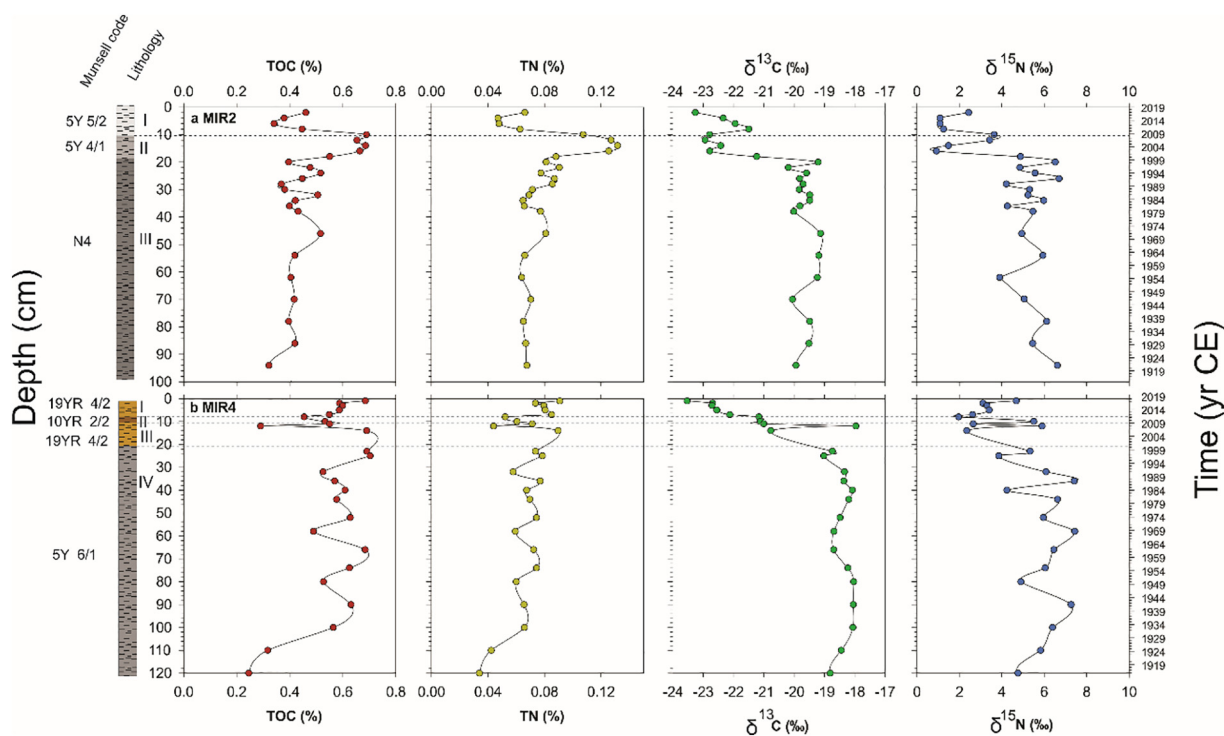


**Fig. 7.** Vertical distribution of the elemental ratios K/Al, Ti/Al and redox indicator V/Cr studied in cores MIR2 and MIR4. Sediment cores depicting the lithological units and the colour classification based on the Munsell colour chart are shown to the left of the plot.

Total organic carbon (TOC) values ranged from 0.16 to 0.69% in core MIR2 and from 0.19 to 0.70% in core MIR4 (Fig. 8), both displaying similar trends. In this sense, TOC values remained nearly constant during the 20th century but became more variable with a decreasing trend after ca. 1999 CE. Similarly, constant values of total nitrogen (N) were observed in both cores during the 20th century with an average of  $0.08 \pm 0.01\%$  in MIR2 and  $0.07 \pm 0.01\%$  in MIR4. During the 21st century, values became more variable with no evident trend ranging from 0.05 to 0.13 in MIR2 and from 0.04 to 0.09 in MIR4 (Fig. 8). In both cores,  $\delta^{13}\text{C}$  values showed fairly constant values during the 20th century, with an average of  $-19.73 \pm 0.35\%$  in MIR2, and  $-18.58 \pm 0.55\%$  in MIR4. However, a striking decreasing trend was observed after 1999 CE, with minimum values in the uppermost layer ( $-23.26\%$  and  $-23.53\%$  for MIR2 and MIR4 respectively) (Fig. 8).  $\delta^{15}\text{N}$  values ranged from 0.92 and 6.95 in core MIR2 and from 1.97 and 8.61 in core MIR4. As observed for  $\delta^{13}\text{C}$ , a striking decreasing trend in  $\delta^{15}\text{N}$  values was observed during the 21st century, with the minimum values detected in the uppermost layers (Fig. 8).

#### 4. Discussion

The mean sedimentation rates observed within the mud depocentre MMIV ( $1.04 \text{ cm yr}^{-1}$  in MIR2 and  $0.79 \text{ cm yr}^{-1}$  in MIR4) are significantly higher than those reported by Bueno et al. (2021a) for marginal zones of Mirim Lagoon (ranging between  $0.04 \text{ cm yr}^{-1}$  and  $0.15 \text{ cm yr}^{-1}$ ), and almost two-fold higher than the recorded in central zones of Patos Lagoon, which averaged near  $0.5 \text{ cm yr}^{-1}$  (Bueno et al., 2019). This could be because cores MIR2 and MIR4 were collected in one of the three mud depocentres in the deeper areas of Mirim Lagoon (Bortolin et al., 2020). Thus, the sedimentation rates recorded in the present study could be considered as maximum values for this system. The first noticeable increase in sedimentation rate for both sediment cores was detected just above 40 to 50 cm depth, corresponding to the end of the 1970s. This could be at first glance related to an already recorded hydroclimatic shift between 1970 and 2000 CE, associated with more precipitations at a regional scale (Pérez et al., 2021). However, in 1977 there was also a major hydrological man-made modification associated with the construction of a dam-lock in the São Gonçalo



**Fig. 8.** Vertical distribution of Total organic carbon (TOC) (%), total nitrogen (N) (%), and stable isotopes  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{15}\text{N}$  studied in cores MIR2 (top panel, a) and MIR4 (bottom panel, b). Sediment cores depicting the lithological units and the colour classification based on the Munsell colour chart are shown to the left of the plot.

channel (Fig. S2) to avoid the input of brackish estuarine water from Patos Lagoon into Mirim Lagoon for rice irrigation purposes (Hirata et al., 2010). The first important effect of this impact was an increase in the water residence time in Mirim Lagoon (Oliveira et al., 2015, 2019), together with a sharp decrease in salinity (Burns et al., 2006; Hirata et al., 2010). In fact, Mirim Lagoon became a freshwater body after the dam-lock became operational. This transition from an estuarine to a freshwater environment, and the increased precipitation pattern, led to a steady increase in the sedimentation rate until about 2004 CE. After 2004, a sharp decrease in sedimentation in both sediment cores was observed. The most plausible explanation for such decrease is the process of land-use change from rice to soybean agriculture. Extreme sedimentation values of 3 to 4 cm yr<sup>-1</sup> were detected for 2004 CE, and they are interpreted as a rather localised erosion event for core MIR2, as such high values were not observed in core MIR4. The erosion event is attributed to agricultural activities and matches well with a sharp increase in MPs content (Fig. 5). With regard to MPs, the first appearance was detected approximately at 1990 CE in both cores, which was associated with a major technological shift in rice production (Fig. 4A) involving massive use of agrochemicals, faster pasture-rice rotation, increase in water use and area planted, and technological developments (Alegre et al., 2014). The agricultural industry has been described as an important plastic producer, contributing to 3.4% of plastic production worldwide (Lechthaler et al., 2020), being a potential source of MPs pollution in the study area. Inputs from recycled organic waste or plastic film mulching can be important sources of MPs to agricultural systems (Ng et al., 2018), and then to adjacent water ecosystems. Therefore, the MPs can be used as a stratigraphic marker to indicate the Anthropocene epoch (although still unofficial) as a new interval of geologic time characterised by the predominance of the anthropogenic footprint in the sedimentary record (Crutzen and Stoermer, 2000; Waters et al., 2016). However, further investigations of MPs (i.e. chemical characterisation), as well as additional sediment cores, should be analysed for MPs to come to a geographical conclusion.

The observed grain size distribution was already described by Bortolin et al. (2020) and Vieira et al. (2020) who classified the

depoecentre MMIV (where both sediment cores were collected) as clayey-silt. However, these studies only analysed surface sediments. Our study revealed a change in the composition of the modern sediments during the 1980s and 1990s, which corresponds with the intensification of rice production (Fig. 4A). The erosion caused by the increased agricultural activities has been observed in the area and was attributed to the soil preparation for the crops, which was intensified by the deforestation of riparian vegetation (Cruz da Rosa and Bolívar Pinto, 2010). During the last decades, especially on the Brazilian side of the catchment, soybean plantations intensified dramatically (Fig. 4B), which coincides with the sharp increase in silts and MPs (Fig. 5). Thus, although the rice plantations in the basin caused detectable soil erosion, probably the onset of the soybean plantations exerted a cumulative effect on the erosion process.

The increasing sedimentation process described above is concomitant with a nutrient enrichment process which is more evident in core MIR2 than MIR4 (Fig. 8). Such a process is also attributed to the agricultural activities which attained the maximum magnitude after the 1990s with maximum values between 2004 and 2009 CE. This process of agricultural development (Fig. 4) led to a major change in the  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{15}\text{N}$  isotopic composition of organic matter of both sediment cores particularly after 1998 CE (Fig. 8, Fig. S5). This shift is attributed to the sharp technological incorporation in rice production (Fig. 4A) involving massive use of agrochemicals, faster pasture-rice rotation, and increased water use and planted area. The low baseline values of organic carbon detected in the present study had been already observed in this area of the lagoon by Santos et al. (2004), who attributed this trend to the lack of tributaries that contribute with organic matter in the northern region of the lagoon, and oxidation in the water column. In our study, the  $\delta^{13}\text{C}$  data for the sediments of Mirim Lagoon appear to resemble the variations over the past century in the vegetation of the catchment area. In this sense, Torres et al. (2012) related the progressive depletion of  $\delta^{13}\text{C}$  in lake sediments to a shift in the relative contribution of autochthonous/allochthonous organic matter as a consequence of an increased input from the surrounding vegetation. The plot  $\delta^{13}\text{C}$  vs C/N and  $\delta^{15}\text{N}$  (Fig. S5) also supports these findings, showing two distinctive groups:



one encompassing sediments from the last two decades, and another one corresponding to older sediments. Thus, the marked change in the composition of the organic matter after 1999 CE reflects the modification of the agricultural practices, with the addition of soybean plantations to the already established rice paddies. Furthermore, the steady trends in TOC and TN during the 20th century suggest that prior to the 1990s, despite the well-documented agricultural activities in the catchment, the Mirim Lagoon exhibited oligotrophic conditions with certain resilience to the external contribution of nutrients. Only after the 1990s eutrophication intensified because of the increased use of technologies to enhance production such as the massive use of agrochemicals. However, our study suggests that the resilience capacity has been severely depleted, and the massive use of agrochemicals may have triggered this change, likely as a result of the cumulative pressure exerted by the sharp soy expansion during the last 10 years.

MPs are synthetic materials that can reach the aquatic systems contained within the agrochemical products (Lv et al., 2019; Katsumi et al., 2021), or as a consequence of inefficient waste management systems (Panda et al., 2010). Thus, their presence in the sedimentary record after the 1980s is a solid anthropogenic footprint attributable to human-derived activities. The concept of the Great Acceleration (Steffen et al., 2004) assigned to the beginning of the Anthropocene, has until very recently been promoted almost entirely by developed countries (Steffen et al., 2015). However, the political, economic and social processes in Latin America did not evolve at the same pace. In this sense, for the study area, which is mainly an agricultural region where the major crop until 2010 was rice, its cultivation experienced a first increase in the 1970s and a subsequent acceleration in the 1990s (Fig. 4A), which was clearly preserved and identified within the sedimentary record. Even for developed and populated cities such as Porto Alegre, the state capital, although anthropogenic impacts were evident in the sedimentary record in the early 20th century, significant changes in the organic matter composition were inferred after 1970 CE and metal enrichment after the 1980s (Bueno et al., 2019; Bueno et al., 2021b).

Detrital elements Al and Fe showed a high positive correlation with trace elements Cr, Cu, Ni and Zn (Table S3), indicating a natural and terrigenous source of these elements. The calculated enrichment factor (EF) for Cr, Cu, Ni, Pb and Zn showed no evident enrichment of those elements, with values near 1 (Fig. 6), thus suggesting natural or unpolluted conditions. In fact, there was a slight decrease in the EFs, which could be related to the observed decrease in the silt fraction. The lack of correlation between Sr and Ca (Table S3) indicated that their concentration is not controlled by the presence of carbonates. However, a positive strong correlation is observed between Sr and Ba (Table S3) indicating a common source of these elements. In the margins of Candiota Stream, a tributary of Yaguarón River, the Candiota thermoelectric complex and the Candiota Coal mine are located. The Candiota thermoelectric complex uses mineral coal to generate electricity since 1961 (CMEB, Centro da Memória da Eletricidade no Brasil, 2001). Since Ba and Sr are found in coal at high concentrations (Nalbandian, 2012), a possible anthropogenic source of these elements can be attributed to the activities of the thermoelectric power plant.

Our results indicate naturally high values of As of approximately 17 mg/kg at the basal section of both cores. As is naturally found in the Earth's crust at relatively low concentrations (between 1.5 and 2 ppm) (NRC, National Research Council (US). Committee on Medical and Biological Effects of Environmental Pollutants, 1977). However, in igneous and sedimentary rocks such as the granitic and volcanic rocks from the Mirim basin (Panario et al., 2014), As can be found at high concentrations (NRC, National Research Council (US). Committee on Medical and Biological Effects of Environmental Pollutants, 1977). According to Persaud et al. (1993), such values lie above the lowest permitted threshold level of contamination which means no effect on the majority of the sediment-dwelling organisms (6 mg/kg), but it is lower than the threshold for severe effects (33 mg/kg). In core MIR2

As correlated with Ti and Al, whereas in core MIR4 it also further correlated with Pb and Cu (Table S3). As showed fairly good correlations (> 0.5) with the detrital elements Al and Ti in both cores (Table S3), thus indicating a possible natural lithogenic origin from eroded sediments. However, the correlation between Pb and As in core MIR4 indicates that eroded sediments are not the only source of this element. A further possible source is the use of inorganic fertilisers holding a high content of As (NRC, National Research Council (US). Committee on Medical and Biological Effects of Environmental Pollutants, 1977; Mirlean et al., 2003), such as the pesticides which are also rich in Pb, and were widely used before 1940 for soil fertilisation (Colosio and Rubino, 2017). In this sense, Mirlean et al. (2003) reported that the major source of As in the Patos-Mirim System comes from the fertiliser industry.

The observed trend in the elemental ratios, with a shift in the trend of the detrital elements after the 1990s, is in agreement with our sedimentological inferences, where after the late 1980s a decrease in clays (finest fraction) and an increase in silts (coarser fraction) is observed. Besides, the trace metal trend is also in close agreement with our eutrophication trends and changes in the sedimentary organic matter composition. Overall, there are evident anthropogenic-driven changes in the composition of the transported sediments, most likely associated with eroded sediments as a consequence the agricultural practices.

The V/Cr values recorded in this study indicated suboxic conditions, and the decreasing values in the upper sediment intervals indicated changes in the geochemical environment, and possibly more oxygen availability at the time of burial (Jones and Manning, 1994). Although the V/Cr proxy cannot be used individually, but rather collectively with other variables, the colour of the sedimentary column also indicated reducing conditions in the lower strata and oxidising conditions in the upper layers. In this sense, the colour of the sediments is closely associated with the redox conditions in the depositional environment and during diagenesis. Low dynamics and more reducing conditions will favour the preservation of organic carbon and hence darker coloured sediments (grey-black), and more dynamic systems would show oxidising conditions that will lead to oxidation of Fe<sup>2+</sup> to Fe<sup>3+</sup> and hence "red bed" sediments (Stow, 2005). The upper strata of both sediment cores showed colours dark yellowish-brown and dusky yellowish-brown, while the older sediments were olive-grey (Munsell colour chart, Fig. 6). This change in the redox conditions also matches well with the change in the grain size distribution and observed hydrodynamics (Bortolin et al., 2020), with the presence of coarser sediments in the upper strata. Santos et al. (2003) measured in-situ the redox potential of Mirim's bottom sediments and inferred oxidising conditions in areas with coarser sediments, where the higher permeability allowed the oxygenation of the sedimentary column and reducing conditions in deeper zones associated with the presence of organic matter and/or fine sediments.

## 5. Conclusion

Although the palaeolimnological data introduced in this paper cannot identify all possible causes for long-term environmental changes, we detected shifts in sedimentological and chemical variables that correspond to major changes in both water and land use within the watershed. Prior to 1977 CE, Mirim Lagoon exhibited brackish conditions because Patos Lagoon estuary flowed into Mirim Lagoon. The first major change was documented after 1977 CE when the dam-lock in the São Gonçalo channel became operational and Mirim Lagoon was transformed into a semiartificial freshwater reservoir. Immediate subsequent two-fold increases in sedimentation rate were documented probably because of the concomitant increase in water residence time as commonly observed in man-made reservoirs. This period is also distinguished in the sedimentary record by the first record of MPs, representing the cumulative effect of industrialisation processes. The second major change consisted of an intensification of the

eutrophication process during the 1990s when rice production incorporated new cutting-edge technologies for agricultural production such as high-yielding varieties of rice (resistant to climate variability and pests), as well as the use of fertilisers, pesticides and irrigation-controlled water supply. This period was also characterised by a marked increase in MPs. The third major shift was inferred after 1999 CE when the composition of the organic matter showed drastic changes. This shift is synchronic with the soy price increase by 126%, especially after 2011 CE when the soy-cultivated area equalled that of the rice-cultivated area. Even though this lagoon has been intensively modified and exploited, to our knowledge, there is no record of limnological research/monitoring in Mirim Lagoon or management/conservation strategies based on scientific knowledge. Therefore, it is recommended to undertake further limnological studies upon which environmental management and conservation strategies can be elaborated.

## 6. Study limitations

Mirim Lagoon is connected to the Patos Lagoon conforming the largest coastal lagoon system of the world, which is ca. 15,000 km<sup>2</sup>, the maximum length is almost 500 km and the maximum depth is around 7 m. Bortolin et al. (2020) inferred the geographical position of six permanent mud depocentres in relation to the hydrodynamic conditions evolved from predominant winds and morphometry. Such depocentres were identified as key spots for environmental monitoring, from which we studied only one of them, i.e., depocentre MM IV sensu Bortolin et al. (2020). It is necessary to undertake additional palaeolimnological studies in depocentres MM V and MM VI, which are located further south (Fig. 2a), to acquire long-term data for the whole system. The depocentres of Patos Lagoon (i.e., PM I, PM II and PM III sensu Bortolin et al. (2020)) should be further studied as well, to acquire similar palaeolimnological data for the entire Patos-Mirim system. Ideally, we recommend performing high-resolution XRF-scanning measurements to relate them to modes of climatic variability and the anthropogenic impact.

An additional limitation concerns MPs chemical characterisation, which was not performed at this time. Visual identification of plastic-like particles is an important step to characterise this type of environmental contamination, but further analysis by Fourier-Transformed Infrared or Raman spectroscopy is necessary to confirm the synthetic nature of particles, especially for small pieces, to reinforce MPs as an Anthropocene marker in future studies in the Mirim Lagoon region.

## CRedit authorship contribution statement

**C. Bueno:** Conceptualization, Methodology, Formal analysis, Investigation, Writing – original draft, Writing – review & editing, Visualization. **F.L. Alves:** Formal analysis, Writing – review & editing. **L.M. Pinheiro:** Formal analysis, Writing – review & editing. **L. Perez:** Formal analysis, Writing – review & editing, Conceptualization. **V.O. Agostini:** Formal analysis, Writing – review & editing. **E.H.L. Fernandes:** Formal analysis, Writing – review & editing, Funding acquisition, Conceptualization. **O.O. Möller:** Formal analysis, Writing – review & editing, Funding acquisition, Conceptualization. **J. Weschenfelder:** Formal analysis, Writing – review & editing, Conceptualization. **G.L.L. Pinho:** Formal analysis, Writing – review & editing. **M. Wallner-Kersanach:** Formal analysis, Writing – review & editing. **R.R. Moura:** Formal analysis, Writing – review & editing. **J.M. Durán:** Formal analysis, Writing – original draft, Conceptualization. **I. Etchevers:** Methodology, Formal analysis, Writing – review & editing, Conceptualization. **L.D.F. Costa:** Formal analysis, Writing – review & editing. **C.C. Werlang:** Formal analysis, Writing – review & editing. **E. Bortolin:** Formal analysis, Writing – review & editing, Conceptualization. **E. Machado:** Formal analysis, Writing – review & editing. **R.C.L. Figueira:** Visualization, Supervision, Writing – review & editing, Formal analysis. **P.A.L. Ferreira:** Formal analysis, Writing – review & editing. **C. Andrade:** Formal analysis,

Writing – review & editing. **L. Fornaro:** Visualization, Writing – review & editing. **F. García-Rodríguez:** Conceptualization, Methodology, Resources, Investigation, Writing – original draft, Writing – review & editing, Project administration, Visualization, Funding acquisition, Supervision.

## Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

## Acknowledgements

Carolina Bueno thanks ANII for the PhD scholarship POS\_NAC\_2017\_1\_141233. Geologist Andrés Benvenuto and Prof. Dr. Vanderlei Borba are thanked for providing information that improved the present manuscript. PEDECIBA-Geociencias and SNI-ANII provided financial aid. Thanks to Conselho Nacional de Pesquisa CNPq for the research grant 304007/2019-6 to F. García-Rodríguez, 301668/2017-5 and 305131/2020-6 to J. Weschenfelder. Lara M. Pinheiro thanks Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - CAPES Brazil scholarships (CAPES/PROEX process no. 88887.342890/2019-00 and CAPES/PRINT process no. 88887.374104/2019-00). Felipe L. Alves thanks Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - CAPES Brazil scholarships (CAPES/PROEX process n° 88887.372163/2019-00). IO-FURG and the LOAD Project - Long-term analysis of Suspended Particulate Matter Concentrations Affecting port areas in Developing countries (ONR, Contract N62909-19-1-2145) provided financially for retrieving the sediment cores during the December 2018 Larus expedition. We thank Anderson Rodrigues Ávila (Commander), Derci Lucas Costa (Chef), João Ribeiro do Amaral Neto (Mariner), Jesus Carlos Machado da Silva (Chief mechanic) for safely sailing us through a tough windstorm in Mirim Lagoon during sampling. We thank Paulo Votto of the Oceanographic Institute. This paper is dedicated to the memory of Ditmar Metzeltin (1945-2021), a German diatomist who described hundreds of diatom species as new for science in South America, from which *Geissleria merinensis* was described from Mirim Lagoon as type locality. Ruhe in Frieden Ditmar.

## Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.149664>.

## References

- ACA, Asociación Cultivadores de Arroz, 2020. Datos Estadísticos. Evolución del Cultivo de arroz. Evolución de área por departamento. <http://www.aca.com.uy/datos-estadisticos/>. (Accessed August 2020).
- ACA, Asociación de Cultivadores de Arroz, 2017. Hitos del Cultivo de arroz. *Arroz*. 89, pp. 30–31.
- Alegre, M., Guigou, B., Fonsalía, A., Frank, N., Hahn, M., Heinzen, J., Mendy, M., Quintero, J., Rodríguez, N., Russi, R., Vadell, M., 2014. Los trabajadores arroceros de la cuenca de la Laguna Merín: análisis de su situación de salud. *Colección Interdisciplinarias*, 2014 978-9974-0-1183-0.
- Appleby, P.G., Oldfield, F., 1983. The assessment of 210Pb data from sites with varying sediment accumulation rates. *Hydrobiologia* 103, 29–35.
- Bartese, I., Mangana, S., 2013. China y Uruguay: oportunidades y retos para vencer asimetrías. In: Martínez Cortés, J.I. (Ed.), *América Latina y El Caribe – China Relaciones Políticas e Internacionales*, 1ª ed. 2013. Unión de Universidades de América Latina y el Caribe, Ciudad de México, pp. 311–318 978-607-8066-06-3.
- Bennett, K.D., Buck, C.E., 2016. Interpretation of lake sediment accumulation rates. *The Holocene* 26, 1092–1102. <https://doi.org/10.1177/0959683616632880>.
- Borba, V., 2016. Bacia da Lagoa Mirim e o Programa Regional 35 – FAO/ONU: projeto internacional em espaço binacional. Centro de Literaturas e Culturas Lusófonas e Europeias, Faculdade de Letras da Universidade de Lisboa Instituto Europeu de Ciências da Cultura Padre Manuel Antunes Biblioteca Rio-Grandense Lisboa, Rio Grande 978-989-8814-39-5.
- Borrelli, P., Robinson, D.A., Fleischer, L.R., Lugato, E., Ballabio, C., Alewell, C., Meusburger, K., Modugno, S., Schutt, B., Ferro, V., Bagarello, V., van Oost Montanarella, K., 2017.



- Ryba, S.A., Burgess, R.M., 2002. Effects of sample preparation on the measurement of organic carbon, hydrogen, nitrogen, sulfur, and oxygen concentrations in marine sediments. *Chemosphere* 48, 139–147. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(02\)00027-9](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(02)00027-9).
- Santos, I.R., Baisch, P., Lima, G.T.N.P., Silva, F., 2003. Metais pesados em sedimentos superficiais da Lagoa Mirim, fronteira Brasil-Uruguai. *Geochim. Bras.* 17, 37–47.
- Santos, I.R., Baisch, P., Lima, G.T.N.P., Silva, F., 2004. Nutrients in surface sediments of Mirim lagoon, Brazil-Uruguay border. *Acta Limnol. Bras.* 16, 85–94.
- Scarlatto, G., 1993. La actividad arrocerera en la Cuenca de la laguna Merín: perspectiva histórica. *Gestión ambiental de los humedales de la cuenca de la Laguna Merín N°7. Serie investigaciones N°108.* CIEDUR.
- Steffen, W., Sanderson, A., Tyson, P.D., Jäger, J., Matson, P., Moore III, B., Oldfield III, F., Richardson III, K., Schellnhuber III, H.J., Turner II, B.L., Wasson, Robert, J., 2004. *Global Change and the Earth System: A Planet Under Pressure. The IGBP Book Series.* Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 336 pp. ISBN-13 978-3-540-26594-8.
- Steffen, W., Broadgate, W., Deutsch, L., Gaffney, O., Ludwig, C., 2015. The trajectory of the Anthropocene: the great acceleration. *Anthropocene Rev.* 2, 81–98. <https://doi.org/10.1177/2053019614564785>.
- Steffen, W., Rockström, J., Richardson, K., Lenton, T.M., Folke, C., Liverman, D., Summerhayes, C.P., Barnosky, A.D., Cornell, S.E., Crucifix, M., Donges, J.F., Fetzer, I., Lade, S.J., Scheffer, M., Winkelmann, R., Schellnhuber, H.J., 2018. Trajectories of the Earth system in the Anthropocene. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 115, 8252–8259. <https://doi.org/10.1073/pnas.1810141115>.
- Steinke, V.A., Saito, C.H., 2008. Exportação de carga poluidora Para identificação de áreas úmidas sob risco ambiental na bacia hidrográfica da Lagoa Mirim. *Sociedade & Natureza.* <book-title>Sociedade & Natureza</book-title>, <publisher-name>Uberlândia</publisher-name> 20. Uberlândia, pp. 43–67.
- Stephens, L., Fuller, D., Boivin, N., Rick, T., Gauthier, N., Kay, A., Marwick, B., Armstrong, C.G., Barton, M., Denham, T., Douglass, K., Driver, J., Janz, L., Roberts, P., Rogers, J.D., Thakar, H., Altaweel, M., Johnson, A.L., Sampietro Vattuone, M.M., Aldenderfer, M., Archila, S., Artioli, G., Bale, M.T., Beach, T., Borrell, F., Braje, T., Buckland, P.L., Cano, Jiménez, N.G., Capriles Diez Castillo, J.M., 2019. Archaeological assessment reveals Earth's early transformation through land use. *Science* 365, 897–902. <https://doi.org/10.1126/science.aax1192>.
- Stow, D.A.V., 2005. *Sedimentary Rocks in the Field. A Colour Guide.* Manson Publishing, London 978-1-874545-69-9 320 pp.
- Szefer, P., Kusak, A., Szefer, K., Glasby, G.P., Jankowska, H., Wolowicz, M., Ali, A.A., 1998. Evaluation of the anthropogenic influx of metallic pollutants into Puck Bay, southern Baltic. *Appl. Geochem.* 13, 293–304.
- Tomazelli, L.J., Dillenburg, S.R., Villwock, J.A., 2000. Late quaternary geological history of Rio Grande Do Sul coastal plain, Southern Brazil. *Rev. Bras. Geociênc.* 30, 474–476.
- Torres, I.C., Inglett, P.W., Brenner, M., Kennedy, W.F., Reddy, K.R., 2012. Stable isotope ( $\delta^{13}C$  and  $\delta^{15}N$ ) values of sediment organic matter in subtropical lakes of different trophic status. *J. Paleolimnol.* 47, 693–706. <https://doi.org/10.1007/s10933-012-9593-6>.
- Vieira da Silva, D., Oleinik, P.H., Costi, J., Kirinus, E.P., Marques, W.C., 2019. Residence time patterns of Mirim Lagoon (Brazil) derived from two-dimensional hydrodynamic simulation. *Environ. Earth Sci.* 78, 163. <https://doi.org/10.1007/s12665-019-8162-y>.
- Vieira, H.M., Weschenfelder, J., Fernandes, E.H., Oliveira, H.A., Möller, O.O., García-Rodríguez, F., 2020. Links between surface sediment composition, morphometry and hydrodynamics in a large shallow coastal lagoon. *Sediment. Geol.* 398, 105591. <https://doi.org/10.1016/j.sedgeo.2020.105591>.
- Waters, C.N., Zalasiewicz, J., Summerhayes, C., Barnosky, A.D., Poirier, C., Galuszka, A., Cearreta, A., Edgeworth, M., Ellis, E.C., Ellis, M., Jeandel, C., Reinhold, L., McNeill, J.R., deB. Richter Steffen, D., 2016. The Anthropocene is functionally and stratigraphically distinct from the Holocene. *Science* 351, aad2622. <https://doi.org/10.1126/science.aad2622>.
- Wetzel, R., 2001. *Limnology: Lake and River Ecosystems.* 3rd ed. Elsevier 9780080574394.
- Zalasiewicz, J., Waters, C.N., Ivar do Sul, J.A., Corcoran, P.L., Barnosky, A.D., Cearreta, A., Edgeworth, M., Agnieszka, G., Jeandeli, C., Leinfelder, L., McNeill, J.R., Steffen, W., Summerhayes, C., Wagreich, M., Williams, M., Wolfe, A.P., Yonan, Y., 2016. The geological cycle of plastics and their use as a stratigraphic indicator of the Anthropocene. *Anthropocene* 13, 4–17. <https://doi.org/10.1016/j.ancene.2016.01.002>.
- Ziesler, R., Ardizzone, G.D., 1979. *Las aguas continentales de América Latina. The Inland Waters of Latin America.* COPESCAL Technical Paper No. 1. FAO, Roma 92-5-000780-9.



# Organic carbon accumulation in oligotrophic coastal lakes in southern Brazil during the last century

Carolina Bueno · Christian J. Sanders ·  
Felipe Hax Niencheski · Carlos Andrade ·  
William Burnett · Isaac R. Santos

Received: 12 February 2020 / Accepted: 9 March 2021 / Published online: 1 April 2021  
© The Author(s), under exclusive licence to Springer Nature B.V. 2021

**Abstract** We report organic carbon (OC) accumulation rates in three freshwater ecosystems in southern Brazil, along the largest shallow coastal lagoon ecosystem in the world, the Patos-Mirim-Mangueira. After European colonisation in the seventeenth century, regional wetlands started being replaced by agricultural fields (mostly rice). We used excess  $^{210}\text{Pb}$  to develop chronologies for lagoon sediment cores and quantify bulk sediment and OC accumulation

rates. In the past 120 years, OC accumulation rates in Mirim and Mangueira Lagoons, which are influenced by rice paddies, averaged  $14.9 \pm 8.5$  and  $6.4 \pm 3.7$  g C  $\text{m}^{-2}$  year $^{-1}$ , respectively. Greater accumulation rates were estimated for macrophyte-dominated Nicola Lake ( $69.9 \pm 38.5$  g C  $\text{m}^{-2}$  year $^{-1}$ ) located within the protected Taim Wetland with no direct influence of rice plantations. Starting in the early twentieth century, the construction of dams and drainage canals altered regional hydrology. Despite these anthropogenic changes, only a mild increase in OC accumulation was observed in Mirim Lagoon (15% only in site MIR2) after 1970. Mangueira Lagoon experienced the lowest OC burial rates despite increasing sedimentation rate and OC burial after the mid-1970s. This is probably because these large lakes (> 500 km $^2$ ) have great nutrient-dilution potential, and their well-mixed water columns prevent nutrients from accumulating in the sediments over time.

**Supplementary Information** The online version contains supplementary material available at <https://doi.org/10.1007/s10933-021-00187-9>.

C. Bueno (✉)  
Laboratorio de Oceanografía Y Ecología Marina, Facultad de Ciencias, Instituto de Ecología Y Ciencias Ambientales, Universidad de La República, Montevideo, Uruguay  
e-mail: cbueno@fcien.edu.uy

C. J. Sanders · I. R. Santos  
School of Environment, Science and Engineering, National Marine Science Centre, Southern Cross University, Coffs Harbour, New South Wales, Australia

F. H. Niencheski · C. Andrade  
Instituto de Oceanografia, Universidade Federal Do Rio Grande, Rio Grande, RS, Brazil

W. Burnett  
Department of Earth, Ocean and Atmospheric Science, Florida State University, Tallahassee, FL 32306, USA

I. R. Santos  
Department of Marine Sciences, University of Gothenburg, Gothenburg, Sweden

**Keywords** Organic carbon sequestration · Sediments · Freshwater lagoon · Land-use change

## Introduction

Natural lakes cover approximately 2.67 million km $^2$  worldwide or 1.8% of the land surface area across nearly all climate zones (Messenger et al. 2016). In contrast to terrestrial forests, where organic carbon (OC) is stored mainly in living biomass and soils,

aquatic ecosystems accumulate organic carbon (OC) in their sediments (McLeod et al. 2011; Mendonça et al. 2017). Lakes generally have high OC burial rates (Mendonça et al. 2017), which account for substantial contributions to regional carbon budgets, and overall, to the global carbon cycle (Anderson et al. 2014). Even though lakes cover <2% of the entire Earth surface, these freshwater ecosystems accumulate almost half as much OC as the world's oceans, i.e. 42 and 100 Tg C year<sup>-1</sup>, respectively (Dean and Gorham 1998). Large lakes >500 km<sup>2</sup> account for 93% of the total surface area of the world's waterbodies (Herdendorf 1998), and small lakes <500 km<sup>2</sup> account for 60–70% of the total OC stored in lake sediments (Alin and Johnson 2007).

In continental aquatic ecosystems, water level fluctuations, catchment land use, and human activities influence aspects of the carbon cycle, including burial and export (Anderson et al. 2014; Mendonça et al. 2017; Almeida et al. 2019). Land conversion from grasslands to agriculture releases nutrients that increase aquatic productivity (Anderson et al. 2013, 2014; Dietz et al. 2015), and indirectly enhances OC burial (Anderson et al. 2014). For example, Mendonça et al. (2017) examined OC burial values in >400 lakes and reservoirs and concluded that the areal proportion of croplands, temperature and runoff in the basins have a positive influence on OC burial rate, whereas the area of the aquatic ecosystem and the average slope of the terrain have a negative influence, i.e. the greater the lake area, and/or the steeper the terrain, the lower the OC burial rate. Therefore, knowledge of catchment characteristics and an understanding of the quantity and distribution of carbon accumulated in lake sediments can help determine how lakes sequester OC.

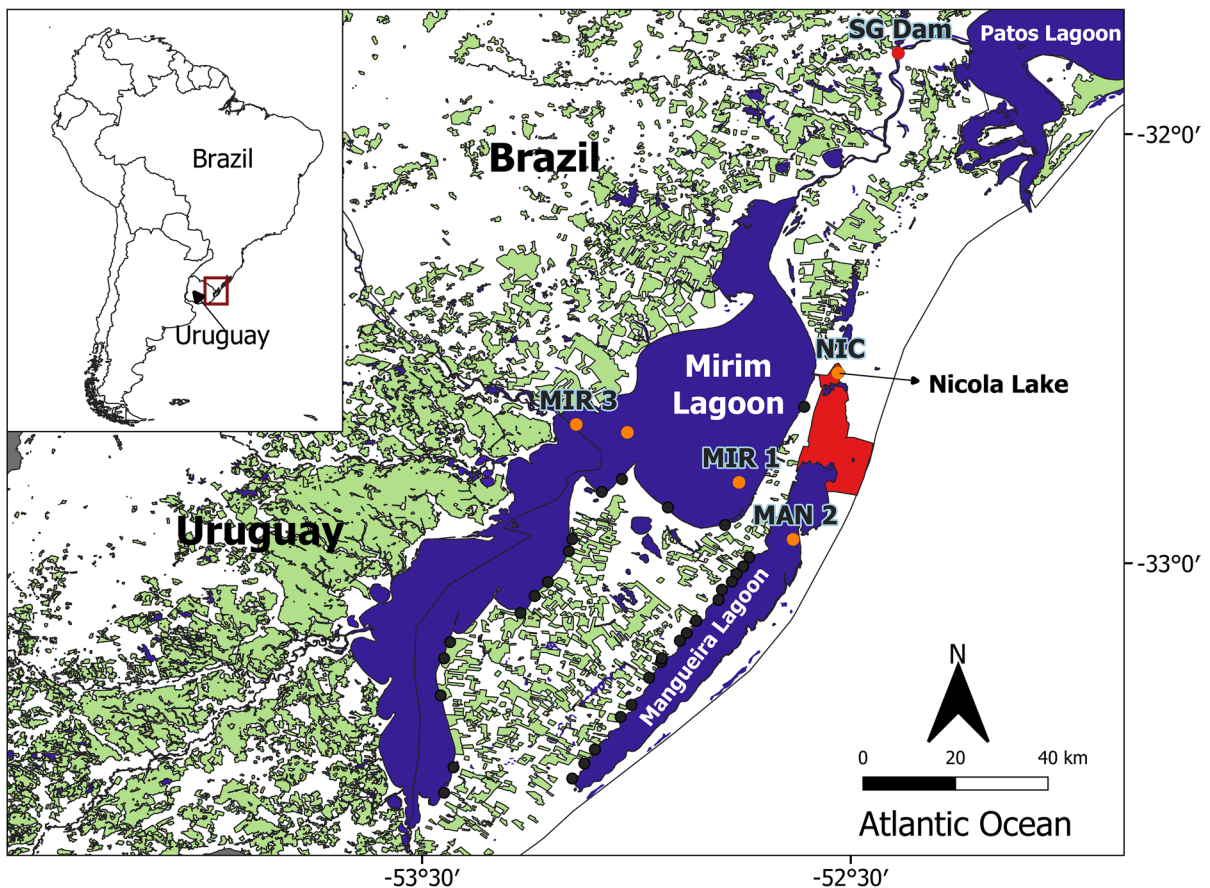
The primary objective of this study was to estimate OC burial rates over the last century in sediments of three coastal lakes of the Mirim-Mangueira Lagoon system, which are subject to different levels of human impact. This was done to investigate if agricultural expansion had affected carbon sequestration. The study region is part of the largest coastal lagoon ecosystem on Earth, covering >500 km of coastline in Brazil and Uruguay where wetlands have been largely converted to agricultural land, mimicking trends observed in many coastal ecosystems worldwide.

## Study area

The Mirim-Mangueira Lagoon ecosystem is located in a watershed shared by Uruguay and Brazil that covers an area of 62,250 km<sup>2</sup>, almost half of which is located in Brazilian territory (Borba 2016). It was formed by Quaternary glacio-eustatic sea level fluctuations, which gave rise to a shallow lagoon complex with four depositional systems (sedimentary barriers), each representing a transgressive–regressive cycle (Tomazelli et al. 2000).

The Mirim Lagoon basin is characterised by the presence of thousands of small mounds. These mounds (*cerritos de indios* in Spanish, or *aterros* in Portuguese) are elevations of land built by the indigenous populations that inhabited the region for five thousand years before the seventeenth century, and constitute archaeological remains of the pre-colonial populations. Although the mounds are located on the most fertile soils, pre-colonial populations obtained their sustenance almost exclusively from hunting and gathering (Bracco Boksar 2006). After European colonisation in the seventeenth century, the low-lying humid landscape along the Atlantic coast in this region of South America started being replaced by agricultural fields (Mertz et al. 2007). Currently, irrigated rice cultivation is the main economic activity in the catchment. The first paddy fields date back to 1903 in Brazil and 1928 in Uruguay (MIN 2008; ACA 2017). By 1960 there was an exponential growth in rice production and the area planted in the catchment (FAO 2019) associated with new technologies (including pesticides, fertilisers, and the mechanisation of previously manual processes) (Alegre et al. 2014). In addition, in the 1980s the Brazilian Federal Government provided financial support to encourage the use of the wetlands for agriculture through the Pro-Várzea Program, which also promoted rice irrigation in the area (Menegheti 2010).

Currently, the Mirim Wetlands and the area between the Mangueira and Mirim Lagoons are cultivated (Villanueva et al. 2000) (Fig. 1), and irrigated rice production accounts for >99% of regional water usage (Santos et al. 2008a). Rice irrigation disrupted natural ecological processes as a consequence of the transformation and fragmentation of habitats, as well as changes in hydrology and release of contaminants (Menegheti 2010). In addition to land-use change, there has also been intense use of fertilisers,



**Fig. 1** Main waterbodies in the Mirim—São Gonçalo catchment and coring sites in Mirim Lagoon (MIR1, MIR2, MIR3), Mangueira Lagoon (MAN2) and Nicola Lake (NIC). Colour

code: Green: Agricultural land; Red: Taim Wetland; Red dot: Lock in São Gonçalo channel; Black dots: artificial drainage canals between Mirim and Mangueira lagoons

which has caused the continuous export of nutrients to the adjacent aquatic environments (Santos et al. 2004; Andrade et al. 2012). Mirim Lagoon (Table 1) is connected with the Patos Lagoon Estuary through the São Gonçalo channel (Fig. 1). In general, water flows from Mirim Lagoon to Patos Lagoon (Oliveira et al. 2019). During the dry season, however, brackish water from Patos Lagoon can reach Mirim Lagoon and damage the surrounding rice paddies. To prevent this, a lock was built in the São Gonçalo channel in 1977 (Hirata et al. 2010) (Fig. 1), and Mirim Lagoon is currently a freshwater ecosystem. Mangueira Lagoon is separated from the Atlantic Ocean by a sand barrier. Despite its large size, freshwater inputs are only through direct rainfall and groundwater seepage (Santos et al. 2008a). The only surface connection to other aquatic environments is through the Taim

Wetland (Villanueva et al. 2000; Borba 2016). The protected Taim Wetland, located north of Mangueira Lagoon (Fig. 1), contains shallow freshwater lakes like Flores, Jacaré and Nicola. The Taim Wetland reserve was created in 1978, with the primary objective of protecting the remaining wetland ecosystems and endangered wildlife. In 2017, the Taim Wetland was designated a wetland of international importance by the Ramsar Convention (Ramsar site 2298), which recognised its important heritage and biological diversity. It is, nevertheless, subject to threats such as human settlements, intensive rice cultivation and cattle ranches (Villanueva et al. 2000; RAMSAR 2017).

**Table 1** Basic characteristics of the three study sites

	Mirim Lagoon	Mangueira Lagoon	Nicola Lake
Location	32°10′–33°37′ S 52°35′–53°39′ W	32°47′–33°31′ S 52°33′–53°09′ W	32°32′–32°33′ S 52°32′–53°31′ W
Area (km <sup>2</sup> )	3830	746	2.58
Catchment area (km <sup>2</sup> )	62250 <sup>a</sup>	900	170 <sup>b</sup>
Max length (km)	190	98	2.5
Shoreline (km)	547	245	7.5
Mean depth (m)	5	2.6	1.1
Max depth (m)	6	6.5	2.1 <sup>c</sup>
Residence time (months)	8	6	
Shoreline Development <sup>d</sup>	2.49	2.53	1.32
Shoreline/Area	0.14	0.33	2.91
Dominant land use	Rice paddies	Rice paddies (west margin)/ Taim Wetland (north)	Taim Wetland <sup>e</sup>

*Information sources:* Ziesler and Ardizzone (1979), Fragoso et al. (2011), Motta Marques et al. (2013), Caitano (2016), da Silva et al. (2019), Vieira et al. (2020) and this study

<sup>a</sup>Mirim-São Gonçalo Catchment (including the coastal strip, in which the main wetlands of the region are included, i.e. Lagoa Mangueira, connected exclusively to Mirim Lagoon by the Taim Wetland)

<sup>b</sup>Area of the Taim Wetland (Villanueva et al. 2000)

<sup>c</sup>Estimated by the authors

<sup>d</sup>It relates the measured shoreline length of a given lake to the shoreline length of a perfectly circular lake of equal area. Reflects the potential for greater development of littoral communities in proportion to the area of the lake (Wetzel 2001)

<sup>e</sup>Federal protected area. RAMSAR site 2298

## Materials and methods

### Sediment core sampling and analysis

Five sediment cores were collected using a gravity corer with pre-cleaned plastic core tubes (50-mm diameter and 1 m long), three in Mirim Lagoon (MIR1, MIR2 and MIR3), one in Mangueira Lagoon (MAN2) and one in Nicola Lake (NIC) (Table 2, Fig. 1). Cores NIC and MIR1 were collected in August 2006 and cores MAN2, MIR2 and MIR3 in

January 2008. The cores were extruded from the bottom up, sectioned into 1-cm intervals in the upper 10 cm and subsequently at 2-cm intervals throughout the rest of the cores, and stored in plastic bags. Once in the laboratory, the sediment core slices were dried in an oven at 60 °C overnight or until the weight was stable.

Gamma spectrometry was used to quantify <sup>137</sup>Cs, <sup>210</sup>Pb and <sup>226</sup>Ra activities using a Canberra well-type hyperpure Ge detector. Dried sediment samples were packed into small vials to a constant height, covered

**Table 2** Core locations and water depths at the collection sites

System	Core	Year of collection	Core location		Water depth (m)
Mirim Lagoon	MIR 1	2006	32°48′40.8240″ S	52°45′38.7000″ W	1.5
	MIR2	2008	32°41′44.1600″ S	53°01′16.0200″ W	3
	MIR3	2008	32°40′37.6800″ S	53°08′25.2600″ W	1.5
Mangueira Lagoon	MAN2	2008	32°56′39.8400″ S	52°38′04.4880″ W	2
Nicola Lake	NIC	2006	32°33′15.0300″ S	52°31′48.7500″ W	1



with a layer of epoxy to prevent the escape of  $^{222}\text{Rn}$ , and counted after a 3-week hold time to ensure radioactive equilibrium between  $^{226}\text{Ra}$  and  $^{222}\text{Rn}$  daughters  $^{214}\text{Pb}$  and  $^{214}\text{Bi}$ .  $^{226}\text{Ra}$  activity was estimated from the  $^{214}\text{Pb}$  and  $^{214}\text{Bi}$  photopeaks (295, 352, and 609 keV),  $^{210}\text{Pb}$  was determined from its direct photopeak at 46.5 keV and  $^{137}\text{Cs}$  from the 661.6 keV photopeak. The gamma system was calibrated using IAEA natural matrix sediment and soil standards. The excess  $^{210}\text{Pb}$  activity was estimated by subtracting the  $^{226}\text{Ra}$  (supported  $^{210}\text{Pb}$ ) activity from the total  $^{210}\text{Pb}$  activity. The excess (unsupported)  $^{210}\text{Pb}$  was used to estimate the ages of the sediment intervals using different approaches. In all cores, the ages of all intervals were calculated using the constant flux constant sedimentation (CF:CS) dating model (Appleby and Oldfield 1983; Sanchez-Cabeza et al. 2012). In cores MIR1 and MAN2, the entire inventory of  $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$  was obtained and the constant rate of supply (CRS) model was also applied for comparative purposes. The CRS model assumes that the flux of  $^{210}\text{Pb}$  to the accumulating sediment has been constant through time (Appleby and Oldfield 1978).

Fine-grained sediment (FGS) ( $<63\ \mu\text{m}$ ) was quantified using a standard wet-sieving method (Suguio 1973). Briefly, a dried and weighed core interval was mixed with water and then placed in a  $63\text{-}\mu\text{m}$  sieve shaker with a continuous supply of water for 5 min. Material retained in the  $63\text{-}\mu\text{m}$  sieve (coarse sediment) was then dried and the FGS calculated as the difference between the initial weight and the coarse sediment weight.

Dry bulk density ( $\text{g dry cm}^{-3}$  wet) was calculated by dividing the dry sediment weight of the selected intervals by the initial wet sediment volume. Total organic matter was determined by loss on ignition (LOI), by placing weighed dry samples in a muffle furnace at  $450\ \text{°C}$  (LOI-450) for 3 h, which combusts the organic matter and avoids loss of carbonates (Craft et al. 1991). LOI-450 was converted to OC by dividing LOI-450 by 1.724 (Schumacher 2002). This conversion factor has been used to estimate OC from organic matter content in sediments from similar coastal settings (Brown et al. 2016; Sanders et al. 2017).

Organic carbon accumulation rates in sediments ( $\text{g OC m}^{-2}\ \text{year}^{-1}$ ) were obtained by multiplying the  $^{210}\text{Pb}$ -derived bulk mass sedimentation rate by the proportion OC content. Because sedimentation

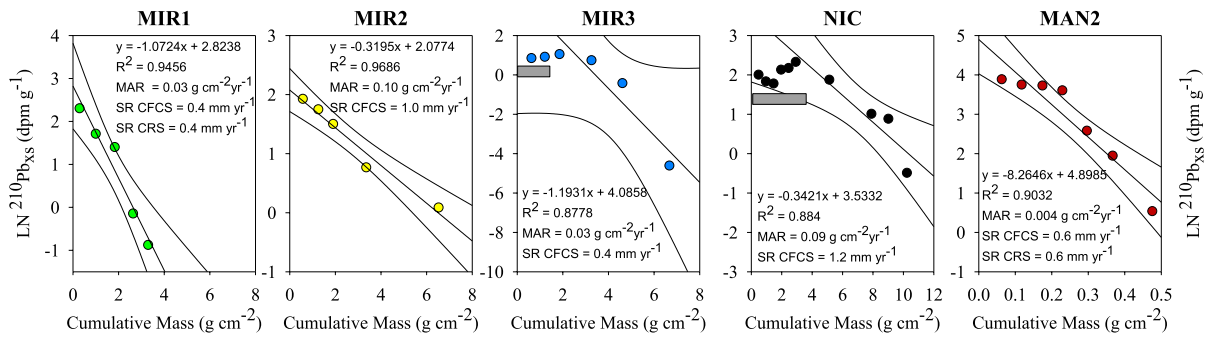
in shallow ecosystems shows high spatial variability (Whitmore et al. 1996), OC accumulation rates were corrected for sediment focusing, a process whereby water turbulence causes sediments in shallow areas to be resuspended and deposited in deeper zones of the lake (Whitmore et al. 1996). To estimate the sediment focusing factors (SFF), we compared the flux of  $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$  for each core (derived from the integrated total  $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$  value) to the average  $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$  flux from the three cores collected in Mirim Lagoon. The three Mirim Lagoon cores were collected from different water depths, capturing some of the spatial variability of sedimentation rates within the system (Mendonça et al. 2017). To compare the measured OC burial rates with other ecosystems, we compiled published values of OC burial in other inland lakes and coastal ecosystems across the globe, using the search terms organic carbon, carbon accumulation, carbon burial, carbon sequestration, carbon sink, lakes, lagoons (Electronic Supplementary Material [ESM] Table S1).

## Results

### Core chronologies and sedimentation rates

In core MIR3 (collected at a shallow site near the mouth of the Jaguarão River) and core NIC (the shallowest station), upper layers had similar  $^{210}\text{Pb}$  activities, suggesting that the near-surface layers of the cores had been mixed (Fig. 2).  $^{137}\text{Cs}$  values were below the detection limit for most cores, so the  $^{210}\text{Pb}$  model could not be validated with  $^{137}\text{Cs}$  profiles.

Profiles of  $\log\ ^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$  activity versus cumulative mass, excluding the mixed layers, revealed log-linear decay, enabling the use of the constant flux constant sedimentation (CF:CS) dating model (Appleby and Oldfield 1983; Sanchez-Cabeza et al. 2012) (Fig. 2), and linear regression analysis to calculate the mass accumulation rate (MAR,  $\text{g cm}^{-2}$ ). Using the mass accumulation rates, sedimentation rates ranged from  $0.4\ \text{mm year}^{-1}$  to  $1.2\ \text{mm year}^{-1}$  (Fig. 2). In cores MIR1 and MAN2, sedimentation rates calculated with the CF:CS model were consistent with the average values calculated with the CRS model (Fig. 2). In core MAN2, the CRS model displayed an increase in the sedimentation rate after 1960, with average values of  $4.0 \pm 0.5\ \text{mm year}^{-1}$  and  $8.3 \pm 2.2\ \text{mm year}^{-1}$  before and after 1960, respectively. This trend,



**Fig. 2** Profiles of  $\log^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$  activity versus cumulative mass. Excess  $^{210}\text{Pb}$  was fitted using the least squares procedure and the slope of the log-linear curve was used to determine the mass accumulation rates and sedimentation rates using the

CF:CS model (Appleby and Oldfield 1983; Sanchez-Cabeza et al. 2012). MAR=Mass accumulation rate, SR=Sedimentation rate, SR CRS=Average sedimentation rate calculated from the CRS model

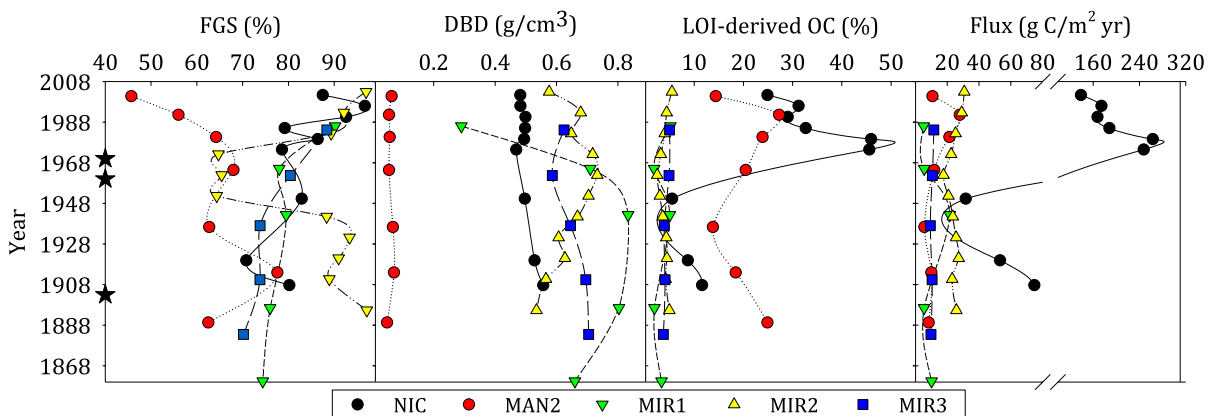
however, was not observed in core MIR1. All the results for the measured radionuclides in the studied sediment cores are shown in ESM Table S2 following Mustaphi et al. (2019) guidelines for reporting and archiving  $^{210}\text{Pb}$  sediment chronologies.

#### Sediment grain-size and organic carbon content

In Mirim Lagoon, the fine-grained sediment (FGS) content was slightly higher in the core collected near the central area (MIR2,  $86.6 \pm 12.8\%$ ), than in the cores collected near the lagoon margins (core MIR1  $79.6 \pm 6.2\%$  and MIR3  $77.3 \pm 7.2\%$ ) (Fig. 3). MIR2,

which had higher sedimentation rate, and thus better temporal resolution, showed a decline in the FGS fraction at the end of the 1970s. In core MAN2, the grain size was highly variable and coarser than in Mirim Lagoon, with a mean of  $62.4 \pm 9.9\%$  FGS. After 1960, a sustained decrease in fine sediment content was observed in MAN2 (Fig. 3). In core NIC, sediments had high FGS content, with an average of  $83.9 \pm 7.9\%$ .

The Mirim and Nicola cores showed similar dry bulk density values ( $0.6 \pm 0.1$  and  $0.5 \pm 0.0 \text{ g dry cm}^{-3}$  wet, respectively). The Mangueira core displayed significantly lower values ( $<0.1 \text{ g dry cm}^{-3}$



**Fig. 3** Vertical distribution of fine-grained sediments (FGS) (%), dry bulk density (DBD) ( $\text{g dry cm}^{-3}$  wet), estimated total organic carbon (LOI-derived) (OC) (%) and carbon fluxes ( $\text{g m}^{-2} \text{ year}^{-1}$ ) in the MAN2, NIC, MIR1, MIR2 and MIR3 sediment cores over the last 120 years. Black stars mark the times

of the main historical changes that influenced the land cover in the catchment: 1903: First rice plantations, 1960: Intensification of agriculture, 1970: Main hydrological changes (construction of dams and reservoirs)

wet) (Fig. 3). In the past ~120 years, Mirim Lagoon sediments displayed low and constant OC concentrations (Fig. 3), with an average of  $3.9 \pm 0.4\%$ . In contrast, in Mangueira Lagoon and Nicola Lake, the organic carbon contents were higher and more variable, averaging  $20.5 \pm 5.2\%$  and  $26.1 \pm 15.0\%$ , respectively (Fig. 3).

#### Organic carbon accumulation rate

During the twentieth century, carbon flux remained relatively low near the margins of Mirim Lagoon,  $9.6 \pm 7.0$  g OC  $m^{-2}$   $year^{-1}$  (MIR1) and  $10.4 \pm 0.8$  g OC  $m^{-2}$   $year^{-1}$  (MIR3) (Fig. 3). The MIR2 core, which is located between cores MIR1 and MIR3 showed the highest bulk sediment and organic carbon accumulation rate ( $24.7 \pm 3.7$  g OC  $m^{-2}$   $year^{-1}$ ). This core also displayed an increase in organic carbon flux since the mid-1970s (Fig. 3). Overall, Mirim Lagoon showed an average OC accumulation rate of  $14.9 \pm 8.5$  g C  $m^{-2}$   $year^{-1}$ . After correction for potential sediment focusing (SFF=2.13), Nicola Lake presented the highest modern OC accumulation rate,  $69.9 \pm 38.5$  g C  $m^{-2}$   $year^{-1}$ , and Mangueira Lagoon the lowest, with an average of  $6.4 \pm 3.7$  g C  $m^{-2}$   $year^{-1}$ .

#### Discussion

Shallow-water sediments presented clear evidence of mixing in the upper layers (Table ESM S2). Mirim Lagoon and Nicola Lake have low densities of benthic organisms (Santos et al. 2004; Würdig et al. 2007), so the sediment mixing observed at stations MIR3 and NIC was likely a consequence of wind-driven resuspension in these shallow ecosystems, rather than bioturbation. As a consequence, estimated very recent bulk sediment accumulation rates and organic carbon burial estimates should be considered maximum values. Sedimentation rates and carbon burial in the sandy margins of the lagoons are likely lower because of organic sediment focusing into deeper areas. Nonetheless, linear sedimentation values obtained here are lower than those measured in other Brazilian coastal environments, which range from 1.2 to 22  $mm$   $year^{-1}$  (Santos et al. 2008b). This includes the nearby Patos Lagoon, where sedimentation rates during the last century were estimated

to be  $4.7 \pm 0.7$   $mm$   $year^{-1}$  in the freshwater region (Bueno et al. 2019) and 3  $mm$   $year^{-1}$  in the estuarine area (Niencheski et al. 2014). Since the water column of these shallow lakes is constantly mixed by winds (Fragoso et al. 2011; da Silva et al. 2019; Vieira et al. 2020), the low measured sedimentation rates may be a consequence of high sediment resuspension and export to nearby wetlands, sediment deposition in deeper areas of the lagoon, and/or high rates of carbon degradation under high oxygen and light conditions. For example, da Silva et al. (2019) determined that Mirim Lagoon has a short water residence time and exhibits water-column mixing, both of which are related to slow sediment accumulation. Furthermore, Vieira et al. (2020) showed that the water depths where cores were obtained in our study correspond to a nearshore zone above the 6 m isobath, depths at which resuspension of fine sediment is prevalent. Recent increases in sediment accumulation rate at the MAN2 site were likely a consequence of higher erosion in the catchment that resulted from rice irrigation activities, which intensified after 1960 (IRGA 2019). This increasing trend was not found at the MIR1 site, which is not located in a depositional zone.

Coarser sediments were encountered in surface deposits collected near the margins of Mirim Lagoon (cores MIR1 and MIR3), whereas muddier sediments were more concentrated in deeper areas (MIR2), matching earlier grain size analysis by Santos et al. (2003) and Vieira et al. (2020). These grain size distributions are likely the result of sediment focusing. Water turbulence and resuspension preferentially move finer particles from shallower to deeper zones of lakes, resulting in greater accumulation, i.e. focusing, in those areas (Blais and Kalff 1995; Mendonça et al. 2017). Although the low sedimentation rates preclude detailed temporal assessments, the MIR2 core showed a decline in the mud fraction during the 1960s and 1970s. During those decades, new technologies for rice production were introduced with an intensification of agriculture, a larger area of rice paddies, and substantial hydrological changes such as the construction of dams and reservoirs (Alegre et al. 2014; Borba 2016; IRGA 2019; FAO 2019). The major hydrological change was the construction of the lock in the São Gonçalo channel between 1972 and 1977 to prevent the entry of brackish estuarine water into the lagoon (Borba 2016), so the observed coarser deposits may be a consequence of intense soil

remobilisation for agriculture and the construction of water reservoirs for rice irrigation.

Because of its proximity to the sandy barrier, Mangueira Lagoon (Grimler et al. 2018) has coarser sediments than Mirim Lagoon. Mangueira Lagoon's water is pumped onto rice paddies through artificial drainage canals (Fig. 1), and eventually drains back into the lagoon. We speculate that fine-grained suspended sediments are retained on rice paddies during this process. Therefore, the consistent decrease of fine-grained sediment deposition after 1950 along the MAN2 sediment profile represents the effect of decades of altered hydrology. Since Nicola Lake is located farther inland, sediments in the lake are less coarse than those in marine-influenced Mangueira Lagoon.

Low OC content in Mirim Lagoon is likely a consequence of nutrient dilution and high sediment resuspension, which drives organic matter oxidation in the water column (Santos et al. 2004), and stands in contrast to the higher OC content in Mangueira Lagoon and Nicola Lake. The northern region of Mangueira Lagoon has more organic-rich sediments with macroalgae cover near the organic-rich waters of the Taim Wetland (Andrade et al. 2012). Nicola Lake is located north of Mangueira Lagoon and within the protected Taim Wetland, which is not influenced directly by rice cultivation (Villanueva et al. 2000; Motta Marques et al. 2013). We therefore assume that the organic matter in Nicola Lake is autochthonous and sourced from the surrounding wetland vegetation.

Mirim Lagoon displayed higher OC accumulation at the deeper site (MIR2) than at the nearshore sites (MIR1 and MIR3) (Fig. 3) likely as a consequence of sediment focusing. In addition, OC fluxes at the MIR2 site displayed an increasing trend after 1970. Although less evident than in MIR2, higher OC accumulation values were also observed at the MAN2 site after 1960. The increasing OC accumulation observed in MIR2 and MAN2 in the second half of the twentieth century was likely related to the replacement of wetlands by agriculture in the region. Anderson et al. (2013) found that land-use change is the main driver of OC burial in lakes, and suggested that intensification of agriculture and associated nutrient loading, including atmospheric N-deposition, enhance OC sequestration in lakes globally. In Rio Grande do Sul, the area covered by rice paddies increased by 70% between 1961 and 1976 (IRGA 2019). In Uruguay,

rice paddies increased from 17,190 ha in 1961 to 177,300 ha in 2006 (FAO 2019), of which ~70% are within the Mirim Lagoon basin (Achkar et al. 2012). Hence, irrigation and soil erosion may have contributed to the increase in the OC accumulation through the input of allochthonous material (Anderson et al. 2013; Sanders et al. 2014). Increased OC accumulation associated with land-use change, however, is only implied from one core in Mirim Lagoon and from the muddy location in Mangueira Lagoon. Sediments of Mangueira are mainly fine sands, and the particle size distribution in the different ecosystems also affects their potential as carbon sinks. Upscaling the relationship between grain size and OC accumulation would require assumptions that cannot be tested with the available data. Thus, to determine whether anthropogenic activities influenced sedimentation in these lakes, additional cores that consider the grain size distribution throughout the lakes should be collected, and a refined  $^{210}\text{Pb}$  analysis should be considered. In Nicola Lake, the only ecosystem not affected by rice paddies, the substantial shift observed in the OC content and flux could have been driven by drainage canals built before 1950, which modified its natural hydrology (Sobrinho 1951; Grehs 2008).

Mangueira Lagoon is oligotrophic to mesotrophic (Fragoso et al. 2011) and Mirim Lagoon is oligotrophic and nitrogen-limited (Santos et al. 2004). Both ecosystems seem to have retained their trophic state in spite of increasing nutrient inputs. This is likely a consequence of their large size, as well as sediment distribution and resuspension processes (Santos et al. 2004; Fragoso et al. 2011). Land use and climate change had only a minor effect on the trophic status of Mangueira Lagoon, suggesting that hydrodynamics (i.e. advection and diffusion) and dilution processes are related to productivity (Fragoso et al. 2011). Andrade et al. (2012) indicated that advection of nutrient-rich groundwater occurs at the man-made irrigation canals that connect aquifers to the lagoon. Nutrients from groundwater are likely recycled several times in the lagoon, sustaining gross primary production on a continuous basis. Furthermore, the rate of carbon burial is negatively related to dissolved oxygen concentration in the water column (Sobek et al. 2009). Hydrodynamics within these two shallow ecosystems is mainly driven by winds (Fragoso et al. 2011; da Silva et al. 2019; Vieira et al. 2020), which maintain well mixed water columns. The well

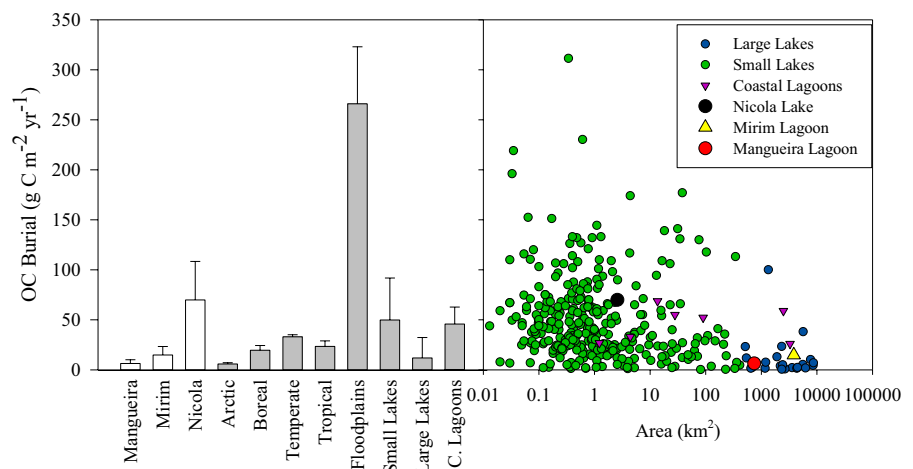
oxygenated water column and large size thus slow down changes in trophic state, even with enhanced input of nutrients. Hence, despite land-use changes, OC burial is only slightly enhanced in these aquatic ecosystems.

Few studies have reported OC accumulation in South American lake ecosystems (Mendonça et al. 2017). The closest such study in this region investigated stocks and sources of carbon in the salt-marshes of the estuarine region of Patos Lagoon (Patterson 2016), and found OC burial rates ranging from 5 to 34 g C m<sup>-2</sup> year<sup>-1</sup>. Carbon accumulation in Amazonian floodplain lakes averaged 266 ± 57 g C m<sup>-2</sup> year<sup>-1</sup>, which is on the high end of carbon burial rates reported for lakes and wetlands worldwide (Sanders et al. 2017, Fig. 4). We also compared the OC accumulation rates found in this work to published values from other inland lakes and coastal ecosystems across the globe (Fig. 4, ESM Table S1). Nicola Lake had the highest OC accumulation rate with values similar to those in other small macrophyte-dominated lakes (Gui et al. 2013). Even though Mirim and Mangueira Lagoons were found to have lower OC accumulation rates than Nicola, the results are within the range of lakes in other climate regions (Sanders et al. 2017 and references therein), and very similar to those of other large lakes (1–20 g C m<sup>-2</sup> year<sup>-1</sup>) (Alin and Johnson 2007). Lake area is typically negatively correlated to OC burial rate (Mendonça et al. 2017). Mirim Lagoon, however, had higher OC burial than Mangueira, even though Mirim’s area is five times larger than Mangueira’s. Waters et al. (2019) also found that OC accumulation

in Florida lakes did not decrease with increasing lake size, and suggested that the lack of such a relationship was a consequence of the low input of allochthonous OC to lakes in Florida’s flat, well-drained landscape. Even though the Mirim-Mangueira catchment is flat (Tomazelli et al. 2000; Villanueva et al. 2000), Mirim Lagoon has several tributaries that contribute allochthonous organic and inorganic material. Another possible influence on the potential of these ecosystems as carbon sinks is the spatially heterogeneous distribution of fine-grained sediments, which likely limits the area over which OC burial occurs (Waters et al. 2019). For instance, Mirim Lagoon sediments are composed mainly of clayey silt (Vieira et al. 2020), whereas sediment in Mangueira Lagoon is composed of fine sands (Grimler et al. 2018). This may explain the greater OC burial in Mirim than in Mangueira, despite the latter being smaller.

The lack of information about OC burial in aquatic ecosystems of the region is notable, even though coastal lakes and lagoons extend over >1000 km of coastline in southern Brazil and Uruguay alone. Indeed, this is the first investigation to report OC accumulation rates in these aquatic ecosystems in Brazil. Given their large area, our values provide new insights into the role of these ecosystems as carbon sinks and represent a first step toward understanding carbon burial in these shallow lake ecosystems.

**Fig. 4** Organic carbon burial rates (g OC m<sup>-2</sup> year<sup>-1</sup>) from lakes analysed in this study (white bars) compared to coastal lagoons and other freshwater system types (grey bars). Carbon burial rates (g OC m<sup>-2</sup> year<sup>-1</sup>) vs. area for different aquatic systems, sources: See ESM Table S1



## Conclusions

This study explored linkages between human modification and carbon burial in large, coastal freshwater lagoons of southern Brazil. The typical negative correlation between lake area and OC burial was not observed here, possibly because of differences in grain-size distributions. Mangueira Lagoon is smaller than Mirim Lagoon, however it possesses sandier sediments that limit its potential as a carbon sink. Despite the well documented catchment land-use change, OC burial was only slightly enhanced in the ecosystems influenced by agriculture. This resistance to change their trophic state is likely a consequence of their large size, as well as sediment distribution patterns and resuspension oxidising sediment carbon. Organic carbon burial rates in the three South American aquatic ecosystems were compared to values determined in lakes around the globe. The present results are within the range of other inland and large lakes in other climate regions, demonstrating the importance of these previously unstudied systems as carbon sinks.

**Acknowledgements** We are grateful to the Postgraduation Programme PEDECIBA-Geociencias, Uruguay. We also thank the Agencia Nacional de Investigación (ANII): POS\_NAC\_2017\_1\_141233. CB thanks the staff and students of the National Marine Science Centre, especially Rogger Correa, Steve Conrad and Nataly Gutiérrez Isaza, who made the internship a superb experience.

## References

- ACA, Asociación de Cultivadores de Arroz (2017) Hitos del Cultivo de arroz. *Arroz* 89: 30–31
- Achkar M, Dominguez A, Pesce F (2012) Cuenca de la Laguna Merín – Uruguay, Aportes para la discusión ciudadana. IECA -Facultad de Ciencias/ Programa Uruguay Sustentable/ REDES-AT. Montevideo
- Alegre M, Guigou B, Fonsalía A, Frank, N, Hahn M, Heinzen J, Mendy M, Quintero J, Rodríguez N, Russi R, Vadell M (2014) Los trabajadores arroceros de la cuenca de la Laguna Merín: análisis de su situación de salud. Colección Interdisciplinarias 2014, ISBN: 978-9974-0-1183-0
- Alin SR, Johnson TC (2007) Carbon cycling in large lakes of the world: a synthesis of production, burial, and lake-atmosphere exchange estimates. *Global Biogeochem Cycles* 21: Gb3002, <https://doi.org/10.1029/2006GB002881>
- Almeida RM, Paranaíba JR, Barbosa Í, Sobek S, Kosten S, Linkhorst A, Mendonça R, Quadra G, Roland F, Barros N (2019) Carbon dioxide emission from drawdown areas of a Brazilian reservoir is linked to surrounding land cover. *Aquat Sci* 81:68. <https://doi.org/10.1007/s00027-019-0665-9>
- Anderson NJ, Dietz RD, Engstrom DR (2013) Land-use change, not climate, controls organic carbon burial in lakes. *Proc R Soc Biol Sci Ser B* 280:20131278. <https://doi.org/10.1098/rspb.2013.1278>
- Anderson NJ, Bennion H, Lotter AF (2014) Lake eutrophication and its implications for organic carbon sequestration in Europe. *Global Change Biol* 20:2741–2751. <https://doi.org/10.1111/gcb.12584>
- Andrade CFF, Niencheski LFH, Attisano KK, Milani MR, Santos IR, Milani IC (2012) Nutrients fluxes from groundwater discharge into Mangueira Lagoon (Rio Grande do Sul, Brasil). *Quim Nova* 35:5–10. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422012000100002>
- Appleby PG, Oldfield F (1978) The calculation of lead-210 dates assuming a constant rate of supply of unsupported <sup>210</sup>Pb to the sediment. *CATENA* 5:1–8
- Appleby PG, Oldfield F (1983) The assessment of <sup>210</sup>Pb data from sites with varying sediment accumulation rates. *Hydrobiologia* 103:29–35
- Blais JM, Kalf J (1995) The influence of lake morphometry on sediment focusing. *Limnol Oceanogr* 40:582–588. <https://doi.org/10.4319/lo.1995.40.3.0582>
- Borba V (2016) Ficha técnica: a Bacia de Lagoa Mirim e o Programa Regional 35—FAO/ONU: projeto internacional em espaço binacional. CLEPUL/Biblioteca Rio Grandense, ISBN: 978-989-8814-39-5
- Bracco Boksar R (2006) Montículos de la Cuenca de la Laguna Merín: Tiempo, Espacio y Sociedad. *Lat Am Antiq* 17:511–540. <https://doi.org/10.2307/25063070>
- Brown DR, Conrad S, Akkerman S, Farifax S, Fredericks J, Hanrio E, Sanders LM, Scott E, Skillington A, Tucker J, van Santen ML, Sanders CJ (2016) Seagrass, mangrove and saltmarsh sedimentary carbon stocks in an urban estuary; Coffs Harbour, Australia. *Reg Stud Mar Sci* 8:1–6. <https://doi.org/10.1016/j.rsma.2016.08.005>
- Bueno C, Figueira R, Ivanoff MD, Toldo EE Jr, Fornaro L, García-Rodríguez F (2019) A multi proxy assessment of long-term anthropogenic impacts in Patos Lagoon, southern Brazil. *J Sediment Environ* 4:276–290. <https://doi.org/10.12957/jse.2019.44612>
- Caitano CO (2016) Conexão e interação entre os corpos hídricos superficiais das lagoas mangueira e mirim com os aquíferos: estudo de níveis e determinação do tempo de residência através do uso de isótopos estáveis ( $\delta^{18}\text{O}$ ). Dissertação apresentada à Comissão do curso de Pós-Graduação em Engenharia Oceânica, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre. Universidade Federal do Rio Grande.
- Craft CB, Seneca ED, Broome SW (1991) Loss on Ignition and Kjeldahl digestion for estimating organic carbon and total nitrogen in estuarine marsh soils: calibration with dry combustion. *Estuaries* 14:175–179. <https://doi.org/10.2307/1351691>
- da Silva DV, Oleinik PH, Costi J, de Paula KE, Marques WC (2019) Residence time patterns of Mirim Lagoon (Brazil) derived from two-dimensional hydrodynamic simulations. *Environ Earth Sci* 78:163. <https://doi.org/10.1007/s12665-019-8162-y>

- Dean WE, Gorham E (1998) Magnitude and significance of carbon burial in lakes, reservoirs, and peatlands. *Geology* 26:535–538
- Dietz RD, Engstrom DR, Anderson NJ (2015) Patterns and drivers of change in organic carbon burial across a diverse landscape: Insights from 116 Minnesota lakes. *Global Biogeochem Cycles* 29:708–727. <https://doi.org/10.1002/2014GB004952>
- FAO, Food and Agriculture Organization of the United Nations (2019) FAOSTAT statistical database
- Fragoso CR Jr, Motta Marques DML, Finkler Ferreira T, Janse JH, van Nes EH (2011) Potential effects of climate change and eutrophication on a large subtropical shallow lake. *Environ Model Softw* 26:1337–1348. <https://doi.org/10.1016/j.envsoft.2011.05.004>
- Grehs SA (2008) Evidências de Neotectônica e Implicações Ambientais na Região do Banhado do Taim, Rio Grande do Sul, Brasil. In: 12º Congresso Brasileiro de Geologia de Engenharia e Ambiental. ABGE, Recife, pp 1–10
- Grimler MU, Pereira FOP, Silveira LA, Santos L, Sanches Filho PJ (2018) Determination of Cr, Cu, Ni, Pb and Zn in the sediments of Mangueira Lagoon/RS/Brazil. *Rev Ibero-Am Ciênc Ambient* 9:236–242. <https://doi.org/10.6008/CBPC2179-6858.2018.007.0021>
- Gui Z-f, Xue B, Yao S-c, Wei W-j, Yi S (2013) Organic carbon burial in lake sediments in the middle and lower reaches of the Yangtze River Basin, China. *Hydrobiologia* 710:143–156. <https://doi.org/10.1007/s10750-012-1365-9>
- Herdendorf CE (1982) Large lakes of the world. *J Gt Lakes Res* 8:379–412
- Hirata FE, Möller Júnior OO, Mata MM (2010) Regime shifts, trends and interannual variations of water level in Mirim Lagoon, southern Brazil. *Pan-Am J Aquat Sci* 5:82–94
- IRGA, Instituto Rio Grandense do Arroz (2019) Produção RS Série Histórica. Available at: <https://irga-admin.rs.gov.br/upload/arquivos/201909/19141756-producao-rs-x-br.pdf>
- McLeod E, Chmura GL, Bouillon S, Salm R, Björk M, Duarte CM, Lovelock CE, Schlesinger WH, Silliman BR (2011) A blueprint for blue carbon: toward an improved understanding of the role of vegetated coastal habitats in sequestering CO<sub>2</sub>. *Front Ecol Environ* 9:552–560. <https://doi.org/10.1890/110004>
- Mendonça R, Müller RA, Clow D, Verpoorter C, Raymond P, Tranvik LJ, Sobek S (2017) Organic carbon burial in global lakes and reservoirs. *Nat Commun* 8:1694. <https://doi.org/10.1038/s41467-017-01789-6>
- Menegheti JO (2010) O cultivo de arroz irrigado e a conservação da biodiversidade da Lagoa Mirim e entorno. Oportunidade para sensibilização e tomada de consciência de possíveis ações condutoras à minimização dos efeitos ambientais. In: Sustentabilidade Socio-ambiental da Bacia da Lagoa Mirim. Filippini Alba (ed). Embrapa Clima Temperado Pelotas, RS, ISBN: 978-85-85941-51-2
- Mertz M, Grando, MZ, Targa LRP (2007) A agricultura: a organização dos sistemas agrários. In: Golin T, Boeira N (Coord.): República Velha (1889–1930). Passo Fundo: Méritos, 2007
- Messenger ML, Lehner B, Grill G, Nedeva I, Schmitt O (2016) Estimating the volume and age of water stored in global lakes using a geo-statistical approach. *Nat Commun* 7:13603. <https://doi.org/10.1038/s41467-017-01789-6>
- MIN, Ministério da Integração Nacional (2008) A irrigação no Brasil: situação e diretrizes. Brasília: IICA, ISBN: 978-92-9039-908-7
- Motta Marques DML, Rodrigues LHR, Fragoso Júnior CR, Crossetti LO, Cardoso LS, Collischonn W, Tassi R, They NH, Bemvenuti MA, Garcia A, Vieira JP, Canterle ERB, Cardoso MAG, Becker V, Paulo VG, Bravo JM, Souza R, Ribeiro CV, Callegaro VLM, Silva SA, Werner VR, Rosa ZM, Villanueva AON, Moresco A, Condini MVL, Burns MDM, Würdig NL (2013) O Sistema Hidrológico do Taim. In: PELD - CNPq: dez anos do Programa de Pesquisas Ecológicas de Longa Duração do Brasil: achados, lições e perspectivas, pp 200–224
- Mustaphi CJC, Brahney J, Aquino-Lopez MA, Goring S, Orton K, Noronha A, Czaplewski J, Asena Q, Paton S, Brushworth JP (2019) Guidelines for reporting and archiving 210Pb sediment chronologies to improve fidelity and extend data lifecycle. *Quat Geochronol* 52:77–87. <https://doi.org/10.1016/j.quageo.2019.04.003>
- Niencheski LF, Moore WS, Windom HL (2014) History of human activity in coastal southern Brazil from sediment. *Mar Pollut Bull* 78:209–212. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2013.10.042>
- Oliveira H, Fernandes E, Möller O Jr, García-Rodríguez F (2019) Relationships between wind effect, hydrodynamics and water level in the world's largest coastal lagoonal system. *Water* 11:2209. <https://doi.org/10.3390/w11112209>
- Patterson EW (2016) Stocks and sources of carbon buried in the salt marshes and seagrass beds of Patos Lagoon, Southern Brazil. Honors Theses, 170. Available at: <https://scarab.bates.edu/honorsthesis/170>
- RAMSAR (2017) Ramsar Information Sheet. RIS for Site no. 2298, Taim Ecological Station, Brazil
- Sanchez-Cabeza JA, Díaz-Asencio M, Ruiz-Fernández AC (2012) Radiocronología de sedimentos costeros utilizando 210Pb: modelos, validación y aplicaciones. IAEA, Organismo Internacional de Energía Atómica, Viena. STI/PUB/1538, ISBN: 978-92-0-325210-2
- Sanders CJ, Eyre BD, Santos IR, Machado W, Luiz-Silva W, Smoak JM, Breithaupt JL, Ketterer ME, Sanders L, Marotta H, Silva-Filho E (2014) Elevated rates of organic carbon, nitrogen, and phosphorus accumulation in a highly impacted mangrove wetland. *Geophys Res Lett* 41:2475–2480. <https://doi.org/10.1002/2014GL059789>
- Sanders LM, Taffs KH, Stokes DJ, Sanders CJ, Smoak JM, Enrich-Prast A, Macklin PA, Santos IR, Marotta H (2017) Carbon accumulation in Amazonian floodplain lakes: a significant component of Amazon budgets? *Limnol Oceanogr Lett* 2:29–35. <https://doi.org/10.1002/lo12.10034>
- Santos IR, Baisch P, Lima GTNP, Silva Filho EV (2003) Metais pesados em sedimentos superficiais da Lagoa Mirim, fronteira Brasil-Uruguai. *Geochim Bras* 17:037–047
- Santos IR, Baisch P, Lima GTNP, Silva Filho EV (2004) Nutrients in surface sediments of Mirim lagoon, Brazil-Uruguay border. *Acta Limnol Bras* 16:85–94
- Santos IR, Machado MI, Niencheski LF, Burnett W, Milani IB, Andrade CFF, Peterson RN, Chanton J, Baisch P (2008a) Major Ion Chemistry in a Freshwater Coastal Lagoon

- from Southern Brazil (Mangueira Lagoon): influence of groundwater inputs. *Aquat Geochem* 14:133–146. <https://doi.org/10.1007/s10498-008-9029-0>
- Santos IR, Burnett WC, Godoy JM (2008b) Radionuclides as tracers of coastal processes in Brazil: Review, synthesis, and perspectives. *Braz J Oceanogr* 56:115–131
- Schumacher BA (2002) Methods for the determination of total organic carbon (TOC) in soils and sediments. U.S. Environmental Protection Agency, Washington DC, EPA/600/R-02/069 (NTIS PB2003–100822)
- Sobek S, Durisch-Kaiser E, Zurbrugg R, Wongfun N, Wesels M, Pasche N, Wehrli B (2009) Organic carbon burial efficiency in lake sediments controlled by oxygen exposure time and sediment source. *Limnol Oceanogr* 54:2243–2254
- Sobrinho MS (1951) Reconhecimento Geológico nos Banhos do Taim, Rio Grande do Sul. *B Geog Rio Grande do Sul* 11:17–25
- Suguio K (1973) Introdução a Sedimentologia. Edgard Blucher/EDUSP, São Paulo, p 317
- Tomazelli LJ, Dillenburg SR, Villwock JA (2000) Late quaternary geological history of Rio Grande do Sul coast plain, Southern Brazil. *Rev Bras Geocienc* 30:474–476
- Vieira HM, Weschenfelder J, Fernandes EH, Alves Oliveira H, Möller OO, García-Rodríguez F (2020) Links between surface sediment composition, morphometry and hydrodynamics in a large shallow coastal lagoon. *Sediment Geol* 398:105591. <https://doi.org/10.1016/j.sedgeo.2020.105591>
- Villanueva AON, Motta-Marques D, Tucci CEM (2000) The Taim wetland conflict: a compromise between environment conservation and irrigation. *Water Int* 25:610–616. <https://doi.org/10.1080/02508060008686876>
- Waters MN, Kenney WF, Brenner M, Webster BC (2019) Organic carbon sequestration in sediments of subtropical Florida lakes. *PLoS ONE* 14(12):e0226273. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0226273>
- Wetzel R (2001) *Limnology: lake and river ecosystems*, 3rd edn. Elsevier, ISBN: 9780080574394
- Whitmore TJ, Brenner M, Schelske CL (1996) Highly variable sediment distribution in shallow, wind-stressed lakes: a case for sediment mapping surveys in paleolimnological studies. *J Paleolimnol* 15:207–221
- Wüdig NL, Cenzano CSS, Motta Marques D (2007) Macroinvertebrate communities structure in different environments of the Taim hydrological system in the state of Rio Grande do Sul, Brazil. *Acta Limnol Bras* 19:427–438
- Ziesler R, Ardizzone GD (1979) *Las aguas continentales de América Latina The inland waters of Latin America*. COPESCAL Technical Paper No. 1. FAO, Roma, ISBN 92-5-000780-9

**Publisher's Note** Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.