Universidad de la República
Facultad de Ciencias
Programa de Posgrado en Ciencias Ambientales

Isótopos estables de C y N, y la relación Corg/Norg como indicadores del origen de la materia orgánica en los sedimentos de la zona costera de Montevideo: un análisis histórico y actual

Carolina Bueno Silva (cbueno@fcien.edu.uy)

Director: Ernesto Brugnoli (ebo@fcien.edu.uy)
Co-Director: Rubens C. L. Figueira
Tribunal: Leando Bergamino, Laura del Puerto, Pablo Muniz

2016

Tesis de Maestría en Ciencias Ambientales

RESUMEN

Se analizaron sedimentos históricos y actuales de la zona costera de Montevideo (ZCM) para determinar las fuentes de materia orgánica (MO) discriminando entre marina y terrestre. Se consideraron las firmas isotópicas de $\delta^{13}C$ y $\delta^{15}N$ y el cociente C/N. Los sedimentos históricos corresponden a un testigo de sedimento extraído en la Bahía de Montevideo (BM) que fue datado con ^{210}Pb. Los sedimentos superficiales estudiados corresponden a diferentes fases del evento ENOS 2009/2010. Considerando una tasa de sedimentación de 0,53 $cm \cdot año^{-1}$ se determinó la evolución del enriquecimiento orgánico en la zona. Se observó un cambio en los aportes al sistema desde fines de la década de 1940 pasando de una composición de la MO principalmente marina a una estuarina. Esto podría deberse a que lo largo de su historia la BM sufrió diferentes impactos (como el aumento de población e industrias en su cuenca y en consecuencia un aumento del vertido de efluentes) pasando a estar más influenciada por condiciones fluviales. Los eventos El Niño en el periodo 1950-2010 no se corresponden con cambios en el $\delta^{13}C$ o la relación C/N, por lo que las condiciones fluviales en la BM no son explicadas por los cambios climáticos ocurridos. El efecto del caudal del Río de la Plata sobre la composición de la MO de los sedimentos actuales no presenta diferencias temporales, siendo su origen principalmente marino en todas las fases del evento ENOS 2009/2010. Esto podría deberse a la circulación de la zona costera adyacente, así como a la baja tasa de sedimentación, que provocaría un transporte de material y sedimentos y no una deposición. Las variables utilizadas resultaron una herramienta útil para inferir el origen de la materia orgánica a una escala temporal anual, lo que permitirá utilizar estos proxies en futuros análisis de monitoreo ambiental.

Palabras clave: isótopos estables, reconstrucción histórica, enriquecimiento orgánico, ENOS, Río de la Plata.

Abstract

Current and historic sediments from Montevideo Coastal Zone (MCZ) were analyzed in order to determine the sources of organic matter (OM) to the area, distinguishing between marine and terrigenous. Isotopic signatures of $\delta^{13}C$, $\delta^{15}N$ and the C/N ratio were considered. Historic sediments belong to a sediment core collected in Montevideo Bay (MB), which was dated with ^{210}Pb. Current sediments belong to different phases of the 2009/2010 ENSO event. Considering a sedimentation rate of 0.53 $cm \cdot yr^{-1}$, the evolution of the organic enrichment in the area was determined. A change in the inputs to the system was observed from late 1940, switching from a mainly marine OM to an estuarine source. This change could be because along its history MB suffered different impacts (such as the increase of population and industrial activities, and as a consequence an increase of the effluent input), incrementing the freshwater influence to the system. Changes observed in $\delta^{13}C$ and C/N ratio could not be associated to ENSO events for the 1950-2010 period, so the freshwater conditions in MB were not explained by the climatic changes occurred. During the different phases of 2009/2010 ENSO event, the effect of the Río de la Plata flow on the OM composition of current sediments does not show a timescale difference, being the composition mainly marine for all the phases. This observation could be due to the circulation in the adjacent coastal zone as well as the low sedimentation rate, which would cause a material and sediment transportation instead of deposition. The analyzed variables were a useful tool to infer the sources of organic matter at an annual timescale, and the use of these proxies is recommended for future analysis of environmental monitoring.

Key words: stable isotopes, historic reconstruction, organic enrichment, ENSO, Río de la Plata

Agradecimientos

Quiero agradecer a las diferentes instituciones que hicieron posible la realización de la maestría: Laboratorio de Oceanografía y Ecología Marina de la Facultad de Ciencias, Agencia Nacional de Investigación e Innovación (ANII), Laboratorio de Química Inorgánica Marina de la Universidad de San Pablo (USP), Comisión Sectorial de Investigación Científica (CSIC), Intendencia de Montevideo (IM), Asociación Nacional de Puertos (ANP).

A mis orientadores Come y Rubens por el apoyo, la paciencia que me tuvieron durante todo este tiempo, y la energía que le dedicaron más allá de mis altibajos.

Al tribunal por dedicarle su tiempo a leer la tesis con detenimiento, y por esas críticas constructivas que enriquecieron tanto la tesis.

A mis compañeros oceanolocos del piso 10, que estuvieron presente siempre acompañando y haciendo el aguante.

A los amigos que me regaló la vida, que me quieren de verdad y festejan mis logros como si fueran propios.

A mi familia, los que están cerca, lejos y los que ya no están por estar siempre cerca, bien cerca a pesar de las distancias.

Y una dedicación especial a Marce, mi compañero, mi amigo, mi esposo. Que sin su apoyo, paciencia y compañía esto no hubiera sido posible nunca.

Gracias!

ÍNDICE

RESUMEN..... I
ABSTRACT..... II
AGRADECIMIENTOS..... III
LISTA DE FIGURAS..... VI
LISTA DE TABLAS..... VIII
LISTA DE ABREVIACIONES..... IX
1. INTRODUCCIÓN..... 1
1.1 Sistemas estuarinos..... 1
1.2 Importancia del estudio de los sedimentos..... 2
1.3 Materia orgánica en sistemas estuarinos..... 3
1.4 Uso de isótopos en los estudios ambientales..... 4
1.4.1 Isótopos radiactivos..... 5
1.4.2 Isótopos estables..... 7
2. ÁREA DE ESTUDIO..... 13
2.1 Estuario del Río de la Plata..... 13
2.2 Zona Costera de Montevideo..... 13
3. OBJETIVOS..... 19
3.1 Objetivo general..... 19
3.2 Objetivos específicos..... 19
4. HIPÓTESIS Y PREDICCIONES..... 20
4.1 Hipótesis..... 20
4.2 Predicciones..... 20
5. MATERIAL Y MÉTODOS..... 21
5.1 Colecta de muestras..... 21
5.1.1 Sedimentos históricos..... 21
5.1.2 Sedimentos actuales..... 21
5.2 Análisis de laboratorio..... 23
5.2.1Tasa de sedimentación..... 23
5.2.2 Nutrientes e isótopos estables..... 24
5.2.3 Granulometría..... 25
5.3 Análisis de datos..... 25

5.4 Análisis estadísticos…….. 26
6. RESULTADOS…… 28
6.1 Sedimentos históricos…….. 28
6.1.1 Descripción litológica ……..... 28
6.1.2 Tasa de sedimentación…… 29
6.1.3 Corrección de Nt…… 30
6.1.4 Isótopos y concentración de Nitrógeno …… 31
6.1.5 Isótopos y concentración de Carbono orgánico ……... 32
6.1.6 Origen de la materia orgánica…….. 34
6.2 Sedimentos superficiales…… 38
6.2.1 Granulometría…… 38
6.2.2 Corrección de Nt…… 38
6.2.3 Variabilidad ambiental……... 39
6.2.4 Origen de la materia orgánica…….. 42
7. DISCUSIÓN…… 45
7.1 Sedimentos históricos …… 45
7.2 Sedimentos superficiales ……..... 48
8. CONSIDERACIONES FINALES…….. 52
9. CONCLUSIÓN…… 53
10. RECOMENDACIONES……... 54
11. BIBLIOGRAFÍA…… 55
12. ANEXO 1. Tabla de datos utilizada para las muestras superficiales e históricas. I
13. ANEXO 2. Artículo sometido a la revista Marine Pollution Bulletin……. iii

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Rangos de $\delta^{13}C$ y Corg/Nt para las principales fuentes de materia orgánica en ambientes costeros. Modificado de Lamb *et al.* (2006). COD (carbono orgánico disuelto) y COP (carbono orgánico particulado).

Figura 2 Ubicación de la Cuenca del Plata y estuario Río de la Plata.

Figura 3 Zona costera de Montevideo, Río de la Plata costa norte. BM: Bahía de Montevideo.

Figura 4 Bahía de Montevideo y sus principales arroyos tributarios. Se destaca (estrella) el lugar de extracción del testigo de sedimento.

Figura 5 Estaciones de muestreo para el sedimento superficial. B: BM, W: zona oeste y E: zona este.

Figura 6 Caudal del Río de la plata e índice ONI para la región 3.4 en el período 2009/2011, destacando en rojo la fase “El Niño” y en azul “La Niña”. Flechas indican los meses de las campañas de muestreo consideradas para el análisis de sedimento superficial.

Figura 7 Unidades litológicas identificadas en el testigo de sedimento BAT1.

Figura 8 Actividad del ^{210}Pb (en $Bq \cdot kg^{-1}$) (A) y ^{137}Cs (en $Bq \cdot kg^{-1}$) (B), en los primeros 75 cm. del testigo de sedimento BAT1.

Figura 9 A) Ajuste de la regresión linear con los datos utilizados para el cálculo de la tasa de sedimentación en el modelo CIC, con un intervalo de confianza del 95%. B) Tasa de sedimentación (V) ($cm \cdot a^{-1}$) y el cálculo de años para cada intervalo de acuerdo al modelo CRS.

Figura 10 Determinación de la concentración de nitrógeno inorgánico en el testigo BAT1 utilizando la relación Carbono Orgánico Total (COT) vs Nitrógeno total (Nt).

Figura 11 Valores registrados de $\delta^{15}N$ (‰) y Norg (%) para el testigo de sedimento BAT1. Se indica en gris el umbral de cambio en las tendencias.

Figura 12 Valores registrados de $\delta^{13}C$ y % Corg para el testigo de sedimento BAT1. Se indica en gris el umbral de cambio en las tendencias.

Figura 13 Porcentaje de enriquecimiento de Corg (%) en el testigo BAT1.

Figura 14 Relación C/N para el testigo de sedimento BAT1. Se destaca en azul los valores menores a 10, en lila valores entre 10 y 20, y verde superiores a 20. Flechas rojas señalan las diferentes fases El Niño (intensidad fuerte y muy fuerte) entre 1950-2010 (siendo el grosor de la fecha proporcional a la intensidad).

Figura 15 Valores de δ^{13}Corg vs Corg/Norg del testigo BAT1 interpolados al modelo de Lamb *et al.,* (2006), diferenciando entre muestras superficiales (1952-2010) y de fondo (Base-1952). COD: carbono orgánico disuelto y COP: carbono orgánico particulado.

Figura 16 δ^{13}C vs δ^{15}N para los estratos analizados del testigo de sedimento BAT1, y los *end-members* considerados para el presente estudio (fitoplancton marino y material terrestre).

Figura 17 Porcentaje promedio de las fracciones granulométricas en las estaciones de la ZCM para todas las campañas analizadas.

Figura 18 Determinación de la concentración de nitrógeno inorgánico en las muestras de sedimento superficial, utilizando la relación Carbono Orgánico Total (COT) vs Nitrógeno total.

Figura 19 Análisis de componentes principales considerando las variables ambientales para todas las campañas de sedimento superficial. Identificación: ZZEEMMAA (Zona/Estación/Mes/Año, siendo Z= B: BM, W: oeste y E: este). En azul de destaca el grupo correspondiente a las estaciones de la ZCA y en verde el de las estaciones de la BM.

Figura 20 Análisis de conglomerados para las muestras de sedimento superficial. Código utilizado para la identificación de las estaciones: ZZEEMMAA (Zona/Estación/Mes/Año, siendo Z= B: BM, W: oeste y E: este). Se destaca en azul (izquierda) el grupo correspondiente a estaciones de la ZCA y en verde (derecha) las estaciones de la BM.

Figura 20 Gráfico de Box Plot para la variable Corg/Norg de las diferentes zonas estudias en la Zona Costera de Montevideo (E=Este, W=Oeste y BM).

Figura 21 Valores de δ^{13}Corg vs Corg/Ntotal de las muestras actuales interpolados al modelo de Lamb *et al.,* (2006). Se destacan en diferentes colores las estaciones correspondientes a la BM y ZCA. COD: carbono orgánico disuelto y COP: carbono orgánico particulado.

Figura 22 Resultados del modelo EMMA aplicado a las muestras de sedimento superficial de la BM y ZCA, considerando como *end-members* la materia orgánica de origen terrestre y marino.

LISTA DE TABLAS

Tabla 1 Valores de δ13C (‰) y δ15N (‰) considerados como end-members en el presente estudio. Los mismos corresponden al promedio de los resultados presentados por Cifuentes *et al*. (1988), Prahl *et al*. (1994), Thronton & McManus (1994), Müller & Mathesius (1999), Ogrinc *et al*. (2005), Rumolo *et al*. (2011), Spano *et al*. (2014), Vaalgama *et al.* (2013), Misic *et al*. (2016) y Remeikaite-Nikien *et al*. (2016).

Tabla 2 Cronología de acontecimientos que influenciaron la dinámica y condiciones ambientales de la Bahía de Montevideo. Fuentes: Gautreau (2006); Nahum (1999); Baracchini & Altezor (2010); Burone *et al.* (2011), INE (2011).

Tabla 3 Actividad del $^{210}Pb_{xs}$ y ^{137}Cs ($Bq \cdot kg^{-1}$) en el testigo de sedimento BAT1. Se destaca en rojo el máximo de actividad del ^{137}Cs, correspondiente al *fallout* máximo (1963).

Tabla 4 Estimación de las edades de los diferentes intervalos del testigo BAT1 para cada uno de los modelos de datación utilizados. (El error se expresa en ± años).

Tabla 5 Porcentaje promedio de materia orgánica de origen marino y terrestre en el testigo BAT1 obtenido a través de la aplicación del modelo de mezcla considerando la firma isotópica de $\delta^{13}C$.

Tabla 6 Valores propios (Eigenvalue) de cada componente principal y proporción de varianza explicada.

Tabla 7 Peso de las diferentes variables en la composición de los primeros tres componentes principales.

Tabla 8 Porcentaje promedio de materia orgánica de origen marino y terrestre en las muestras de sedimento superficial de la BM y ZCA obtenido a través de la aplicación del modelo de mezcla considerando la firma isotópica de $\delta^{13}C$.

.

LISTA DE ABREVIACIONES

ACP	Análisis de componentes principales
BM	Bahía de Montevideo
C	Carbono
$\delta^{13}C$	Isótopo estable de carbono
C3	Planta con metabolismo C3
C4	Planta con metabolismo C4
CIC	Modelo de datación CIC (Constant Initial Concentration).
Corg	Carbono orgánico
CRS	Modelo de datación CRS (Constant Rate of Supply)
ENOS	El Niño-Oscilación Sur
HCl	Ácido clorhídrico
N	Nitrógeno
$\delta^{15}N$	Isótopo estable de nitrógeno
Norg	Nitrógeno orgánico
Nt	Nitrógeno total
OD	Oxígeno disuelto
ONI	Oceanic Niño Index (Índice Oceánico El Niño)
PSU IV	Plan de Saneamiento Urbano IV
Pb	Plomo
Pb_{xs}	Plomo no soportado
ZCA	Zona costera adyacente
ZCM	Zona costera de Montevideo

1. INTRODUCCIÓN

1.1 Sistemas estuarinos

Los estuarios son sistemas costeros semi-cerrados conectados con el océano e influenciados por las mareas y el intercambio de agua oceánica y dulce proveniente de las descargas fluviales; son sistemas únicos ya que comparten características hidrodinámicas e hidrológicas con sistemas oceánicos y fluviales (McLusky & Elliot, 2004; Jordan, 2012).

Una definición ampliamente aceptada de este sistema particular es la de Dionne (1963) quien define un estuario como la entrada del mar hacia un valle fluvial hasta el límite superior del ascenso mareal, el cual se puede dividir en tres sectores:

a) Zona marina o estuario inferior – con una conexión libre con el mar abierto
b) Estuario medio – sujeto a una fuerte mezcla de agua dulce y marina
c) Estuario superior o fluvial – caracterizado por la presencia de agua dulce, pero sometida a la acción mareal diaria.

Estos ecosistemas proveen una importante variedad de servicios ecosistémicos explotados por el hombre, destacándose entre otros la producción de energía, pesca, turismo, y ubicación de asentamientos humanos (McLusky & Elliot, 2004; Jordan, 2012). Producto de estas acciones se encuentran bajo una fuerte presión antrópica, con una población asociada que crece a mayor ritmo que la población mundial y, la sobreexplotación de sus recursos. A su vez, son receptores del aporte de ríos, efluentes urbanos, agrícolas e industriales que aportan sedimentos y contaminantes que causan la degradación ambiental del ecosistema (McLusky & Elliot, 2004; Simpson *et al.,* 2005; Borja *et al.,* 2012). En este sentido, en el estudio de Cloern & Jassby (2012) se identificaron seis grandes forzantes de los procesos estuarinos: consumo de agua, modificación de origen antrópico en el aporte de los sedimentos, introducción de especies exóticas, ingreso de aguas residuales, políticas ambientales y variaciones climáticas, siendo la magnitud de estas forzantes y sus interacciones diferentes para cada sistema objeto de estudio.

1.2 Importancia del estudio de los sedimentos

En los estuarios, los sedimentos del ambiente bentónico son el depósito final de la mayoría de las sustancias que ingresan al sistema, siendo una potencial fuente de polución, y pudiendo causar problemas directa o indirectamente a los ambientes con los que están conectados (Burton, 2002; Simpson *et al.,* 2005). En este sentido, la contaminación de los sedimentos se debe principalmente a que muchos productos químicos se unen a partículas orgánicas e inorgánicas en suspensión que eventualmente precipitan y se depositan en el sedimento donde pueden tener una alta persistencia (Burton, 2002; Muniz *et al.,* 2006).

Una ventaja de estudiar los sedimentos para evaluar la salud de los ecosistemas acuáticos es que estos pueden integrar señales de contaminación brindando un registro útil de información espacial y temporal que permite a través de diferentes proxies (como indicadores indirectos de las condiciones del sistema), inferir la evolución y estado ambiental del sistema (Smol, 2007; Sánchez-Cabeza & Druffel, 2009). En este sentido, los sedimentos reflejan las condiciones existentes al momento que fueron depositados, así como las condiciones post-deposicionales y por lo tanto proporcionan información sobre los cambios temporales y las condiciones biogeoquímicas presentes (Rabalais *et al.,* 2007).

En el estudio de los sedimentos una variable ampliamente utilizada es la materia orgánica de los mismos, así como su composición. Si bien esta constituye una pequeña fracción, su contribución al registro sedimentario puede ser utilizada como proxy para inferir los procesos que ocurrieron en el sistema, y las condiciones ambientales que predominaban en determinado momento (Meyers, 1997; Wefer *et al.,* 1999). En este sentido, la utilización de proxies y testigos continuos de sedimento permiten realizar una reconstrucción histórica de las condiciones ambientales del sistema. Para lograr dichas inferencias se debe contar con una datación precisa del testigo de sedimento utilizado (Smol, 2007; Sánchez-Cabeza & Druffel, 2009), ya que a partir de una correcta datación de los sedimentos, es posible generar información de línea de base, la cual es de utilidad para programas de monitoreo y gestión de los ecosistemas acuáticos ya que permite determinar las condiciones de referencia y la

variabilidad natural del sistema, e inferir el impacto de las actividades de origen antrópico (Smol, 2007).

1.3 Materia orgánica en sistemas estuarinos

Debido al gran dinamismo de los procesos que gobiernan los estuarios, no es sencillo identificar el origen del material orgánico que alcanza los mismos (Canuel & Hardison, 2016). En este sentido, al ser zonas de mezcla entre sistemas marinos y fluviales el origen de su material puede provenir de microalgas y otros organismos autóctonos, macrófitas, detrito vegetal transportado por ríos y arroyos, de escorrentía agrícola, urbana o industrial etc. (Thornton & McManus, 1994; Wilson *et al*., 2005; Lamb *et al.,* 2006; Canuel & Hardison, 2016; Remeikaite-Nikien *et al.,* 2016).

Los cambios en los aportes de materia orgánica a los sistemas marinos y costeros pueden estar asociados a procesos naturales del sistema como cambios en las mareas (Wilson *et al.,* 2005; Middelburg & Herman, 2007; Tue *et al.,* 2011), o ser producto de aportes externos asociados al incremento de la actividad humana que provoca un aumento en el volumen de descarga de los efluentes (Cloern, 2001; Bricker *et al.,* 2003). Las variaciones en el ingreso de material orgánico, de fuentes naturales o artificiales ocasionan cambios biogeoquímicos en la columna de agua y sedimentos que directa o indirectamente afectan las comunidades presentes en el ambiente bentónico y su trama trófica (Pearson & Rosemberg, 1978; Smol, 2007).

La cantidad de agua de origen fluvial, y por lo tanto los aportes de materia orgánica y nutrientes que llegan a las zonas costeras puede estar asociada a las alteraciones en los patrones de precipitación (CENR, 2003). Adicionalmente, esta alteración en los patrones de precipitación puede estar vinculada al evento El Niño-Oscilación Sur (ENOS), que es la mayor variación interanual del clima a escala global (McPhaden *et al.,* 2006).

El ENOS es un fenómeno oceanográfico-atmosférico, con un ciclo global que tiene dos extremos: una fase cálida conocida como “El Niño” y otra fase fría denominada “La Niña” (McPhaden *et al.,* 2006). El ONI (Índice Oceánico El

Niño), es un índice utilizado para determinar la ocurrencia del ENOS y se mide como el promedio de tres meses consecutivos de la anomalía de la temperatura del océano para una zona de referencia del Pacífico. Cuando este índice es superior o igual a 0,5 ºC durante cinco meses consecutivos, se espera el establecimiento de una fase "El Niño", lo contrario sucede para la fase "La Niña". El umbral se subdivide en débil (cuando la anomalía varía entre 0,5 y 0,9), moderado (1,0 a 1,4) y fuertes (≥ 1,5), y cuando esta anomalía no ocurre hay una fase "Neutral" (NOAA, 2014). Estas anomalías en la temperatura superficial del océano se determinan en diferentes regiones del Pacífico (1+2, 3, 3.4 y 4), siendo la región 3.4 (región central del Pacífico ecuatorial, desde 120º O a 170º O) la que presenta mayores correlaciones con la variabilidad de salinidad en la zona costera de Montevideo y el caudal del Río Uruguay (Nagy *et al.,* 2002a; Barreiro, 2009).

1.4 Uso de isótopos en los estudios ambientales

El término isótopo proviene del griego y significa igual (iso) lugar (topo). En química, se consideran isótopos a las formas del mismo elemento que difieren en el número de neutrones presentes en el núcleo. Esto implica que poseen el mismo número atómico (por lo que se encuentran en el mismo lugar de la tabla periódica), pero distinto número másico (difieren en su peso) (Sulzman, 2007; Fry, 2008). Los isótopos pueden diferenciarse en dos categorías, estables e inestables (isótopos radiactivos o radioisótopos). Se conocen sólo 21 elementos que tienen isótopos, habiendo cerca de 300 isótopos estables y más de 1200 isótopos radiactivos (Hoefs, 2009).

Estas variables son ampliamente utilizadas en estudios ecológicos y ambientales. Un ejemplo de su uso es la identificación de la posición trófica de un organismo analizando la firma de $\delta^{15}N$ en sus tejidos. En este sentido, los organismos presentan un enriquecimiento entre 2 y 4 ‰ con respecto a la firma isotópica de $\delta^{15}N$ del organismo consumido, aumento que puede deberse a la excreción preferente del ^{14}N (Montoya, 2007).

1.4.1 Isótopos radiactivos

Diferentes variables pueden ser utilizadas como marcadores cronológicos para inferir la edad de un testigo de sedimento (ej. evidencia de cenizas volcánicas), pero lo más utilizado son los radioisótopos (Sánchez-Cabeza *et al.,* 2012).

Los radioisótopos debido a su inestabilidad se van desintegrando (cadena de desintegración) mediante un proceso en el cual un isótopo radiactivo (padre) decae en otro isótopo llamado hijo y este a su vez decae o se desintegra sucesivamente hasta alcanzar un isótopo energéticamente estable (Walker, 2005). El proceso de decaimiento es a través de reacciones nucleares espontáneas que puede ser a través de emisiones α (partículas con carga positiva 2 y de masa 4), β (partículas de carga positiva ó negativa 1 y masa considerada despreciable), y/o γ (son de carácter ondulatorio y de elevado nivel energético (tienen masa despreciable y no presentan carga) (Hoefs, 2009; Le Roux & Marshall, 2011).

El radioisótopo de C (^{14}C) es utilizado para datar los componentes orgánicos del sedimento (así como otros elementos) con varios siglos de antigüedad ya que tiene una vida media de 5730 años (Stuiver & Polach, 1977). A su vez, para sedimentos recientes el trazador utilizado es el ^{210}Pb debido a que su vida media es más corta (22,23 ± 0,12 años) (Sánchez-Cabeza & Druffel, 2009; Sánchez-Cabeza *et al.,* 2012), siendo fiable para datar los últimos 130-150 años (Appleby, 2008; Le Roux & Marshall, 2011).

El ^{210}Pb tiene dos posibles orígenes, por un lado el ^{210}Pb de origen atmosférico a partir del decaimiento del ^{222}Rn en la atmósfera (denominado Pb no soportado), y el generado *in situ* en los sedimentos (denominado Pb soportado, $^{210}Pb_{xs}$) a partir del decaimiento del ^{226}Ra natural de los mismos (Appleby, 2008).

Diferentes modelos se han desarrollado para la datación de los sedimentos utilizando ^{210}Pb, siendo los más utilizados el CRS (Constant Rate of Supply), y el CIC (Constant Initial Concentration) (Appleby & Oldfield, 1983). La premisa del modelo CRS es que la tasa de aporte de ^{210}Pb al sitio de extracción del

corer es constante, reflejando un flujo constante de $^{210}Pb_{xs}$ desde la atmósfera, pero con posibles variaciones en la tasa de acumulación. En este sentido, este modelo es aplicable a zonas donde la tasa de sedimentación es variable. Por otro lado, el modelo CIC asume que los sedimentos del testigo en el momento que fueron depositados tenían la misma cantidad de ^{210}Pb no soportado, quedando su aplicación restringida a zonas con tasas de sedimentación constantes (Appleby & Oldfield, 1978; 1983; Appleby, 2008). Ambos modelos utilizan la premisa de que el $^{210}Pb_{xs}$ presente en los sedimentos decae siguiendo la ley de desintegración radiactiva, y de no haber perturbaciones que influyan sobre la tasa de acumulación, el perfil de $^{210}Pb_{xs}$ en un testigo de sedimento debería decaer de forma exponencial negativa, y el logaritmo de sus concentraciones responder a una función lineal (Sánchez-Cabeza *et al.,* 2012). Si el coeficiente de ajuste no es razonable, o en distintos tramos del testigo se observan pendientes diferentes, se infiere una tasa de sedimentación variable a lo largo del tiempo (Sánchez-Cabeza & Druffel, 2009).

Para validar los resultados obtenidos con los modelos mencionados anteriormente, se utiliza la corroboración por ^{137}Cs. Este elemento de origen antrópico (artificial) es producido durante la fisión del ^{235}U, y su vida media es de aproximadamente 30 años (Appleby & Oldfield, 1978; 1983; Appleby, 2008). Su principal aporte fue realizado por las pruebas nucleares llevadas a cabo entre 1954 y 1962 por Estados Unidos, Ex–URSS y Reino Unido, las cuales produjeron fragmentos radiactivos que se dispersaron por la atmósfera y luego fueron depositados sobre la tierra, proceso que se conoce como *fallout* (Figueira & Cunha, 1998). En este sentido, las concentraciones de ^{137}Cs presentan su máximo en los estratos correspondientes al año 1963 (Le Roux & Marshall, 2011).

1.4.2 Isótopos estables

Una herramienta ampliamente utilizada en estudios ambientales para caracterizar la materia orgánica e identificar su origen son los isótopos estables (Stein, 1991; Meyers, 1994; 1997; 2003; Thornton & McManus, 1994; Müller & Mathesius, 1999; Wilson *et al.,* 2005; Lamb *et al.,* 2006; Zhou *et al.,* 2006; Sulzman, 2007; Sampaio *et al.,* 2010; Vaalgama *et. al.,* 2013; Remeikaite-Nikien *et al.,* 2016), que son aquellos energéticamente estables por lo que no decaen (no son radiactivos) (Walker, 2005).

La ventaja de la utilización de los isótopos estables de nutrientes (en particular C y N) en los estudios ambientales, es que las firmas isotópicas son muy específicas según el origen del material orgánico (Stein, 1991; Meyers, 1994; 1997; 2003; Wilson *et al.*, 2005; Marshall *et al.;* 2007, Vaalgama *et al.,* 2013). En los organismos fotosintetizadores, esta diferencia radica principalmente en la fuente de carbono que utilizan (Meyers, 1994). Un ejemplo son las algas, que en los sistemas límnicos utilizan CO_2 disuelto, que por lo general se encuentra en equilibrio isotópico con el CO_2 atmosférico ($\delta^{13}C \approx -7‰$). Sin embargo, las algas marinas utilizan el carbono inorgánico que proviene del bicarbonato ($\delta^{13}C \approx 0‰$), consecuentemente la materia orgánica de origen marino posee mayores valores de $\delta^{13}C$ con respecto a la de origen fluvial (Meyers, 1994). A su vez, las algas en la base de la trama trófica presentan un amplio rango de $\delta^{13}C$, mientras que el detrito terrestre presenta un rango más restringido, por lo que ambas fuentes de C son isotópicamente diferentes (Marshall *et al.,* 2007). Con respecto a la utilización del ^{15}N, los efluentes sin tratamiento poseen bajo $\delta^{15}N$ (≈ 3 ‰) comparados con los efluentes provenientes de plantas de tratamiento (Tucker *et al.,* 1999; Savage, 2005; Risk *et al.,* 2009).

Este concepto anteriormente mencionado se utiliza para identificar el origen de la materia orgánica en los sedimentos acuáticos, diferenciando entre marino y terrestre/fluvial. En los estuarios, el carbono orgánico particulado representa una mezcla de fitoplancton marino y fluvial, plantas terrestres y suelo erosionado proveniente de la cuenca (Wilson *et al*., 2005). En este sentido, la materia orgánica producida por plantas terrestres y algas de sistemas límnicos tienen una firma menor de $\delta^{13}C$ con respecto a la del fitoplancton de origen

marino (Wilson *et al.*, 2005; Remeikaite-Nikien *et al.,* 2016). Adicionalmente, como material marino se considera al fitoplancton, ya que la entrada principal de material orgánico al océano se debe a los organismos marinos, principalmente a través de la fotosíntesis (Cawet, 1981). Las firmas isotópicas de $\delta^{13}C$ y $\delta^{15}N$ del material marino y terrestre no son necesariamente universales y pueden variar entre una región y otra (Prahl *et al.,* 1994), dependiendo por ejemplo de la vegetación predominante ya que las plantas C3 y C4 tienen una composición de $\delta^{13}C$ muy diferente.

En este sentido, se considera que el material de origen terrestre tiene una firma de $\delta\ ^{13}C$ que oscila entre -23 y -30 ‰ y $\delta\ ^{15}N$ entre 1,7 y 7 ‰. A su vez, el material de origen marino presenta una firma isotópica que oscila entre -18 y -23 ‰ para el $\delta\ ^{13}C$ y 4 y 12 para el $\delta\ ^{15}N$ (Cifuentes *et al*., 1988; Thronton & McManus, 1994; Müller & Mathesius, 1999; Ogrinc et al. 2005; Prahl *et al*., 1994; Remeikaite-Nikien *et al*., 2016; Misic *et al*., 2016; Rumolo *et al*., 2011; Spano *et al*., 2014, Vaalgama et al., 2013). En el presente estudio se consideraron como end-members el promedio de los valores presentados en los estudios anteriormente mencionados (Tabla 1).

Tabla 1. Valores de δ13C (‰) y δ15N (‰) considerados como end-members en el presente estudio. Los mismos corresponden al promedio de los resultados presentados por Cifuentes *et al*. (1988), Prahl *et al*. (1994), Thronton & McManus (1994), Müller & Mathesius (1999), Ogrinc *et al*. (2005), Rumolo *et al*. (2011), Spano *et al*. (2014), Vaalgama *et al.* (2013), Misic *et al*. (2016) y Remeikaite-Nikien *et al*. (2016).

	Material terrestre	Fitoplancton Marino
$\delta\ ^{13}C$	~ -26,7	~ -20
$\delta\ ^{15}N$	~ 3,6	~ 7

Varios modelos basados en la firma isotópica de los nutrientes se utilizan para inferir el origen de la materia orgánica. Un ejemplo es el modelo EMMA (End Member Mixing Analysis) (Christophersen & Hopper, 1992) que considera un modelo de mezcla con dos extremos, basándose en la suposición de que la composición de una muestra dada se puede explicar como una mezcla conservativa de un conjunto limitado de fuentes (*end-members*) (Haag *et al.,* 2000; Kendall *et al.,* 2007; Fry, 2008).

Un ejemplo de este análisis para la estimación del ingreso de material terrestre y marino a la materia orgánica del sedimento, es el estudio de Thronton & McManus (1994). Al aplicar el modelo de mezcla dichos autores observaron una composición mixta de la materia orgánica, reflejando la hidrodinámica del estuario analizado. Este estudio permitió establecer una diferencia en la composición isotópica de la materia orgánica, infiriendo la proporción de las distintas fuentes.

Otra variable utilizada para identificar el origen de la materia orgánica es la relación Corg/Nt (siendo Nt = Norg + Ninorg.), ya que esta relación permanece constante en los diferentes organismos (Meyers & Teranes, 2002). En este sentido, las algas tienen una razón entre 4 y 10, mientras que en las plantas vasculares esta relación es superior a 20. Esta diferencia radica en la ausencia de celulosa en las algas y la gran abundancia de esta sustancia en las plantas vasculares (Meyers, 1994; Meyers & Lallier-Vergès, 1999; Meyers & Teranes, 2002). Por otro lado, en los sedimentos marinos donde el ingreso de material terrestre es menor, el fitoplancton y zooplancton son las principales fuentes de materia orgánica con un valor de Corg/Nt cercano a 6 (Müller & Mathesius, 1999).

Considerando lo anteriormente mencionado, se interpreta que valores de Corg/Nt inferiores a 10 corresponden a una materia orgánica de origen marino y significativamente superior a 12, un origen terrestre (Stein, 1991; Müller & Mathesius, 1999; Remeikaite-Nikien *et al.,* 2016). A su vez, en algunos sistemas, valores de Corg/Nt en sedimentos superficiales entre 13 y 14 sugieren una contribución mixta entre algas y plantas vasculares (Meyers & Terenes, 2002).

En este sentido, el modelo propuesto por Lamb *et al.* (2006) considera los rangos de $\delta^{13}C$ y los valores de Corg/Nt hallados en diferentes sistemas acuáticos principalmente del hemisferio norte. Este modelo permite identificar las principales fuentes de materia orgánica en los ambientes costeros (Figura 1).

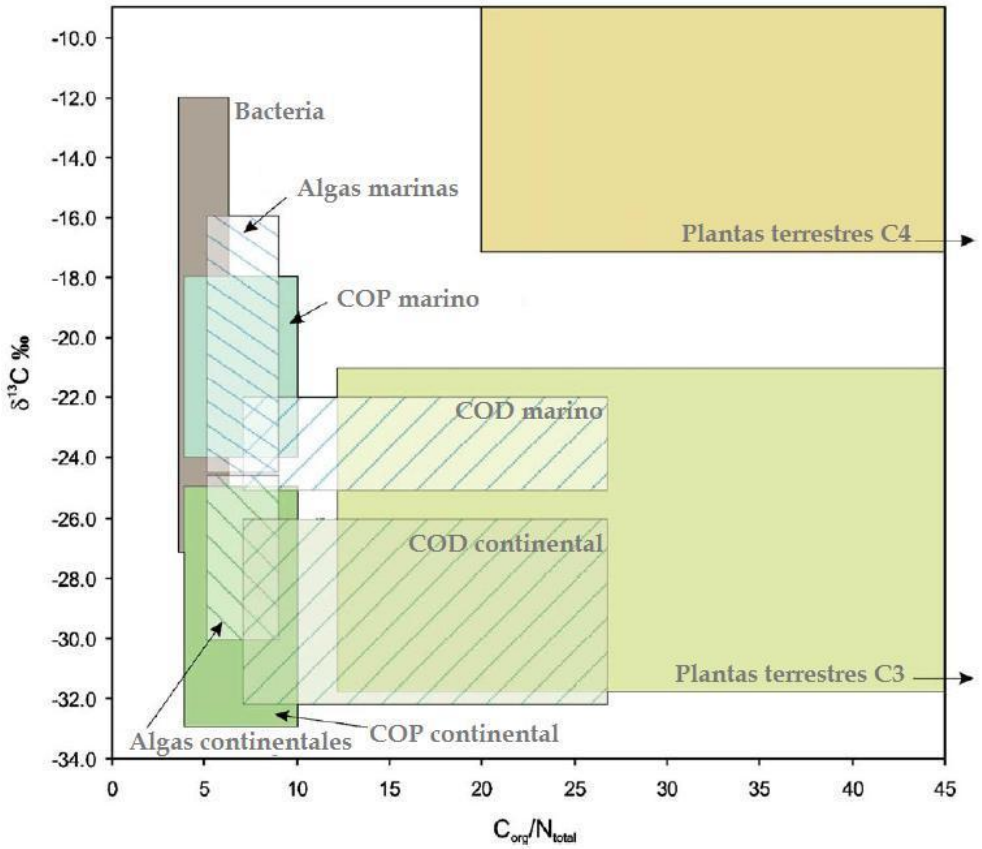

Figura 1. Rangos de $\delta^{13}C$ y Corg/Nt para las principales fuentes de materia orgánica en ambientes costeros. Modificado de Lamb *et al.* (2006). COD (carbono orgánico disuelto) y COP (carbono orgánico particulado).

Es importante considerar que en algunas situaciones la utilización del cociente Corg/Nt puede derivar en interpretaciones incorrectas. Por un lado, al estudiar la composición de la materia orgánica, lo correcto es utilizar la relación Corg/Norg (Müller, 1977). Sin embargo, cuando el valor de nitrógeno inorgánico es muy pequeño (< 2%), la relación Corg/Nt es confiable (Meyers, 2003; Meyers & Terenes, 2002). En este sentido, es necesario estimar la cantidad de N inorgánico de las muestras y realizar las correcciones correspondientes de ser necesario (Müller & Mathesius, 1999; Talbot, 2001). A su vez, el estudio de Sampei & Matsumoto (2001) plantea que la relación Corg/Nt no es confiable como indicador cuando el porcentaje de Corg es menor a 1%, ya que pequeños cambios en el % Corg o % Nt provocarán grandes cambios en el resultado (Meyers, 2003; Lamb *et al.,* 2006).

Para utilizar estos indicadores ($\delta^{13}C$, $\delta^{15}N$ y Corg/Norg) como trazadores del origen de la materia orgánica, se asume que los mismos son conservativos, y

su distribución en sistemas naturales refleja sólo una mezcla del material proveniente de las diferentes fuentes (Thronton & McManus, 1994). Sin embargo, la materia orgánica puede ser degradada durante los procesos de diagénesis pudiendo modificar la relación C/N, y la relación $^{15}N/^{14}N$ (Thronton & McManus, 1994; Meyers & Terenes, 2002). En este sentido, se ha observado en sistemas altamente productivos que la relación C/N en material derivado del fitoplancton puede aumentar durante la sedimentación temprana dado que las proteínas ricas en nitrógeno son selectivamente degradadas (Sarazin *et al.*, 1992). Esta degradación de la materia orgánica producto de la descomposición microbiana o procesos diagenéticos (procesos físicos y biogeoquímicos que pueden alterar el tamaño y la composición química del sedimento) depende de la presencia de material arcilloso, ya que la materia orgánica ligada a material fino se encuentra "protegida" frente a la acción microbiana (Müller & Mathesius, 1999). Con respecto a la conservación de la relación $^{13}C/^{12}C$ esta es menor en la materia orgánica de origen terrestre que en la de origen marino, y esta relación es relativamente constante en ambas fuentes, no viéndose alterada por la diagénesis (Libes, 2009).

De esta manera, la relación $^{13}C/^{12}C$ y $^{15}N/^{14}N$ así como el análisis de nutrientes como proxies geoquímicos, han sido utilizados en diferentes estudios para determinar cambios en las condiciones paleoambientales y paleoproductividad de los sistemas acuáticos (Zimmerman & Canuel, 2000; 2002; Wilson *et al.,* 2005; Vaalgama *et al.,* 2013), o para inferir las fuentes de materia orgánica diferenciando entre origen marino y terrestre (Meyers, 1994; Thornton & McManus, 1994; Müller & Mathesius, 1999; Lamb *et al.,* 2006; Zhou *et al.,* 2006; Sampaio *et al.,* 2010). Por ejemplo, Zimmerman & Canuel (2002), plantean que un incremento en $\delta^{13}C$ entre 0,5 - 2‰ a través del tiempo, evidencia un incremento en la productividad primaria, o un aumento de la contribución de materia orgánica derivada del fitoplancton.

Por otro lado, diversos estudios basados en la composición isotópica de la materia orgánica han sido realizados para evaluar el impacto de los efluentes en diferentes sistemas acuáticos (Tucker *et al.,* 1999; Savage, 2005; Risk *et al.,* 2009; Pitt *et al.,* 2009; Sampaio *et al.,* 2010). En este sentido, las diferencias en

la composición isotópica de la materia orgánica de los efluentes en comparación con la de origen autóctono podrían ayudar a identificar la extensión y el impacto de las aguas residuales en las zonas costeras (Tucker *et al.,* 1999; Sampaio *et al.,* 2010).

En sistemas acuáticos costeros de Uruguay esta herramienta es de uso reciente, donde varios análisis se han realizado utilizando isótopos estables de nutrientes, aunque principalmente relacionados con tramas tróficas. Milessi *et al.* (2010) utilizaron el $\delta^{15}N$ como descriptor de los diferentes niveles de la trama trófica de la Laguna de Rocha y Rodríguez-Graña *et al.* (2008) consideraron como variables $\delta^{13}C$ y $\delta^{15}N$ para determinar si las variaciones ambientales provocaban cambios en la estructura de la trama trófica.

Con respecto al origen de la materia orgánica en la zona del Río de la Plata, en el estudio de Botto *et al.* (2011) se identificaron las principales fuentes de recursos para las tramas tróficas en base a los $\delta^{13}C$ y $\delta^{15}N$, encontrando tres posibles fuentes de alimento: fitoplancton, macrodetrito y plantas terrestres (plantas C3 y las C4). Adicionalmente, Burone *et al.* (2013) utilizaron la composición isotópica de la materia orgánica entre otras variables para inferir la influencia marina en los sedimentos. Para la zona mixohalina del Río de la Plata los estudios de Botto *et al*. (2011) y Burone *et al.* (2013) presentan conjeturas diferentes. Según Botto *et al.* (2011) hay una contribución del detrito de los humedales marinos de la costa Argentina, contribución que no se observa en el análisis realizado por Burone *et al.* (2013).

A pesar de los avances de los últimos años en los estudios isotópicos para ecosistemas costeros uruguayos, en la zona costera de Montevideo (Río de la Plata norte), no se ha utilizado esta herramienta para identificar el origen de la materia orgánica presente en el sistema.

2. ÁREA DE ESTUDIO

2.1 Estuario del Río de la Plata

El Río de la Plata (35°00´- 35°10´ S y 55°00´- 58°10´ O) es un estuario ubicado sobre la costa este de Sudamérica, cubriendo un área de 38.800 km^2. Drena una cuenca de 3.170.000 km^2, siendo la segunda mayor cuenca fluvial de América del Sur (López Laborde, 1997; López Laborde & Nagy, 1999) (Figura 2).

Figura 2. Ubicación de la Cuenca del Plata y estuario Río de la Plata.

De acuerdo con Nagy *et al.* (1997), y la caracterización de López Laborde & Nagy (1999), el Río de la Plata puede ser dividido en tres regiones hidro-morfológicas.

i. La región superior, con características fluviales y afectada por mareas, que se caracteriza por tener gran cantidad de arena y sedimentos finos aportados por el Río Paraná

ii. Una región intermedia caracterizada por bancos poco profundos donde se encuentran los frentes salinos y de turbiedad (región estuarina)

iii. La región externa, con características típicamente marinas formadas por 3 zonas diferenciadas morfológicamente:
   - El Canal Oriental, un paleovalle fluvial en la costa norte.
   - Bahía de Samborombón
   - Alto Marítimo, sector exterior del Río de la Plata

Los patrones de salinidad superficiales del estuario son controlados principalmente por el viento, y en menor medida por la descarga fluvial, mientras que el frente de salinidad de fondo es más estable y su distribución está controlada principalmente por la topografía. Como resultado de estas condiciones se forma una cuña salina casi permanente en la región intermedia del estuario, la cual puede ser destruida por vientos moderados a fuertes (Guerrero *et al.,* 1997; Framiñan *et al.,* 1999). Estos procesos fisicoquímicos asociados al límite de intrusión salina son los principales responsables de la deposición de los sedimentos a lo largo de la costa uruguaya y zona media del Río de la Plata (Barra del Indio) (López-Laborde & Nagy, 1999).

El Río de la Plata presenta un caudal medio de 23.200$m^{3}{\cdot}s^{-1}$ (Menéndez & Re, 2005), sin embargo varios autores han reportado un aumento en su descarga durante la segunda mitad del S XX (1950s) (López-Laborde & Nagy, 1999 y referencias). Según Bidegain *et al.* (2005), las precipitaciones aumentaron dentro del territorio nacional aproximadamente un 20%, partiendo de 1.000 mm a principios del siglo XX hasta unos 1.200 mm hacia fines de siglo, tendencia positiva que se acentúa más a partir de fines de los años 70. En este sentido, el estudio de Jaime & Menéndez (2002), quienes consideraron las descargas del Paraná y Uruguay para el período 1931-2001, observaron que durante el ciclo húmedo 1971-2001 el caudal del Río Paraná aumentó un 15% con respecto a su media histórica, y el del Río Uruguay un 13%.

Para la cuenca baja del Río de la Plata, los años bajo la fase “El Niño” presentan mayores lluvias, registrándose altas precipitaciones, principalmente en primavera cuando el Pacífico sur-oriental es sometido a la influencia de un calentamiento oceánico (Barreiro, 2009). En este sentido, García-Rodríguez *et al.* (2014) observaron que la influencia de la fase cálida del ENOS 2009/2010 ocasionó un aumento en la precipitación total anual en la cuenca del Plata, provocando un incremento del 500% en el caudal del Río de la Plata producto de los aportes provenientes de los ríos Uruguay y Paraná. Esto coincide con el estudio de Nagy *et al.* (2013), donde se destaca que las condiciones extremas de ese período favorecieron desplazamientos extremos del frente de turbidez

así como fuertes diferencias de salinidad, ya que las crecidas del Río Uruguay provocan un desplazamiento de la zona frontal hacia el Este, dando anomalías negativas de salinidad en Montevideo. A su vez, los cambios en el ingreso de agua dulce y la estratificación desencadenada por la presencia de la fase “El Niño” parecen controlar el metabolismo del ecosistema, la dinámica de sus nutrientes, y estar vinculados al desarrollo de floraciones algales nocivas (Nagy *et al.,* 2002b)

2.2 Zona costera de Montevideo

En la región media y sobre la costa norte del Río de la Plata se ubica la zona costera de Montevideo (ZCM). Esta se encuentra limitada al oeste por el Río Santa Lucía y al este por el Arroyo Carrasco, y entre ambas zonas presenta el mayor accidente geográfico de la costa denominado Bahía de Montevideo (BM) (Figura 3).

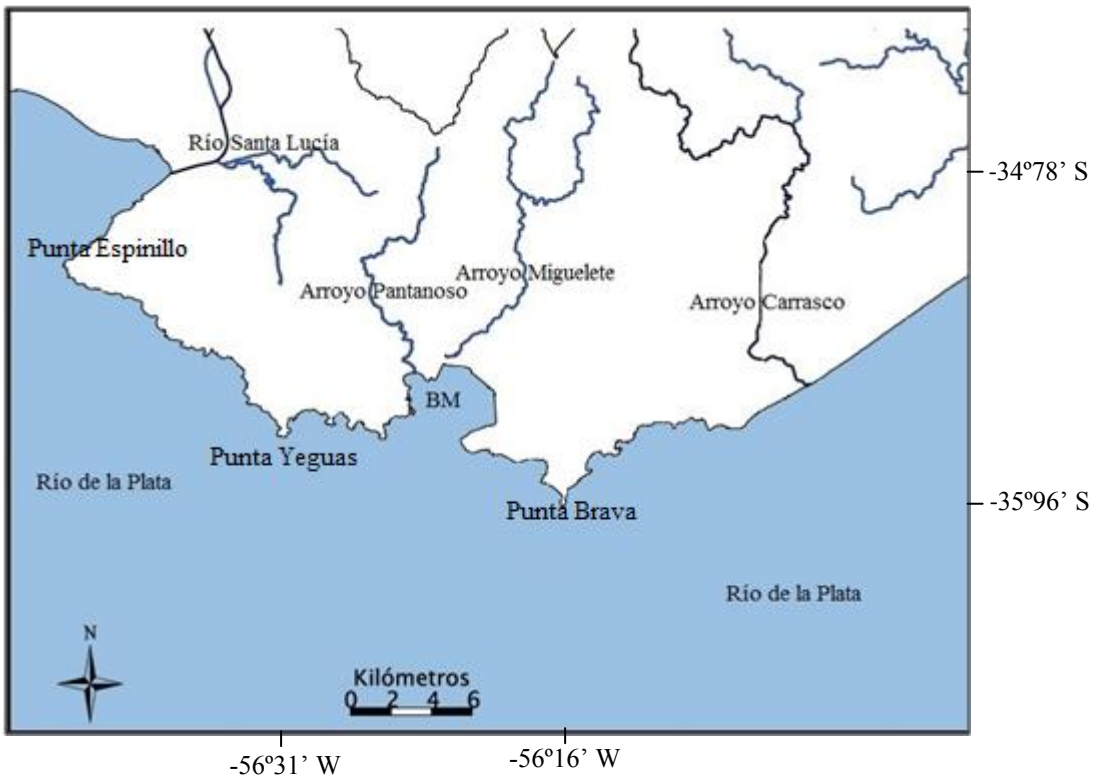

Figura 3. Zona costera de Montevideo, Río de la Plata costa norte. BM: Bahía de Montevideo.

La Bahía de Montevideo es un sistema con características hidrológicas únicas; Santoro *et al.* (2013) encontraron que un bajo caudal de descarga fluvial del Río de la Plata prácticamente no influye sobre la circulación de la misma (mayormente en sentido horario), mientras que descargas extremas generadas por las descargas de los arrotos Miguelete y Pantanoso, modifican el patrón de flujo. A su vez, las variaciones mareales son de baja amplitud, debiéndose sus variaciones principalmente a los efectos de la marea eólica (Gautreau, 2006).

Diversos estudios ambientales en base a variables, físicas, químicas y biológicas se han realizado en la ZCM determinando el alto nivel de degradación de la misma, en especial de la Bahía de Montevideo (García-Rodríguez *et al.* 2014; Muniz *et al.,* 2011; Venturini *et al.,* 2012; 2015). En particular, el estudio realizado por Venturini *et al.* (2012) donde se analizaron variables bioquímicas (bioplolímeros orgánicos, proteínas totales y la relación proteínas totales/carbohidratos totales) determinando un gradiente espacial en el estado trófico de la ZCM, clasificando la BM como hipertrófica y las estaciones adyacentes como eutróficas. Similares conclusiones fueron alcanzadas por Muniz *et al.* (2011), donde se utilizaron variables bioquímicas, biológicas (diatomeas bentónicas y macrofauna) y metales pesados.

Desde la colonización de Montevideo, los asentamientos humanos y actividades industriales se desarrollaron en la zona de la Bahía de Montevideo (34°52’18’’ - 34°55’48’’ S y 56°11’48’’ - 56°14’42’’ O). A lo largo de la historia de la ciudad de Montevideo diversos hitos han influenciado sobre las condiciones ambientales de la BM (Tabla 2).

Tabla 2. Cronología de acontecimientos que influenciaron la dinámica y condiciones ambientales de la Bahía de Montevideo. Fuentes: Gautreau (2006); Nahum (1999); Baracchini & Altezor (2010); Burone *et al.* (2011), INE (2011).

1724-1726	Fundación de Montevideo
1781	Construcción del primer muelle de piedra en la Bahía de Montevideo
1834-1860	Propuestas para ordenar la implantación industrial en Montevideo (perjudiciales a la higiene pública)
1839-1851	Guerra grande. Las obras portuarias en la Bahía de Montevideo superan lo realizado en la zona desde la fundación de la ciudad
1901-1909	Construcción del Puerto de Montevideo
1917-1930	Recambio industrial. El saladero es sustituido por el frigorífico y aparecen las curtiembres en las cuencas de los arroyos Miguelete y Pantanoso.
1930-1936	Construcción de la refinería de petróleo de La Teja y de la central térmica “José Batlle y Ordóñez”, industrias situadas sobre la Bahía de Montevideo.
1908-1963	La población de Montevideo creció casi un 400%
1968-1979	Nuevas regulaciones para el control de la calidad de los efluentes
2000	Importante disminución de curtiembre en la cuenca de la Bahía de Montevideo
2000-Pte	Construcción de nuevas infraestructuras portuarias

Actualmente en este sistema costero se desarrollan diversas actividades y emprendimientos industriales como la refinería de petróleo ANCAP-La Teja, la central termoeléctrica Batlle-UTE y el Puerto de Montevideo. Sus principales afluentes son el Arroyo Pantanoso, Miguelete y Seco (este último actualmente canalizado), todos altamente impactados por efluentes domésticos e industriales sin tratamiento y disposición de residuos sólidos. Diversos estudios clasifican al sistema como altamente degradado, en especial la zona interna de la bahía con elevados niveles de Cr, Pb e hidrocarburos derivados del petróleo (Danulat *et al.,* 2002; Muniz *et al.,* 2002; 2004; 2006; 2015; Gautreau, 2006; Burone *et al.,* 2011; Venturini *et al.,* 2015).

Adicionalmente, se encuentra en ejecución el Plan de Saneamiento Urbano IV (PSU IV) para la zona oeste de Montevideo, el cual tiene como uno de los principales objetivos continuar con la descontaminación de la BM a través de un colector de 2 km que se ubicará en Punta Yeguas (zona oeste de la ZCM, Figura 3). Con esta obra se canalizarán las aguas residuales de las cuencas del Arroyo Miguelete, Pantanoso y sistemas independientes de la zona oeste (IMM 2012).

Estudios recientes en la Bahía de Montevideo indican un continuo aumento en la concentración de hidrocarburos (Muniz *et al.,* 2015; Venturini *et al.,* 2015) derivados del petróleo crudo y su combustión. Sin embargo, se observa una disminución en la concentración de metales en las últimas décadas producto de cambios industriales y regulaciones ambientales recientes (Muniz *et al.,* 2015; Bueno *et al.,* 2016).

3. OBJETIVOS

3.1 Objetivo general

Determinar el origen histórico y actual de la materia orgánica en los sedimentos de la zona costera de Montevideo, en base a los isótopos estables de C, N, y la relación Corg/Norg.

3.2 Objetivos específicos

- Realizar una reconstrucción histórica de la Bahía de Montevideo utilizando la concentración total de C y N y sus isótopos estables ($^{13}C/^{12}C$ y $^{15}N/^{14}N$) para determinar la evolución del enriquecimiento orgánico en la zona.

- Para los proxies utilizados, determinar las condiciones de referencia (antes del desarrollo urbano e industrialización de la zona) para inferir el impacto de las actividades actuales.

- Determinar el origen histórico de la materia orgánica en la Bahía de Montevideo.

- Determinar la composición de la materia orgánica (diferenciando entre marina y fluvial) en los sedimentos actuales durante condiciones hidrológicas contrastantes del Río de la Plata para la Bahía de Montevideo y zona costera adyacente.

4. HIPÓTESIS Y PREDICCIONES

4.1 Hipótesis

Hipótesis 1 (H1): La concentración total de C, N y sus isótopos estables ($^{13}C/^{12}C$ y $^{15}N/^{14}N$) determinados en los sedimentos históricos de la Bahía de Montevideo, permitirán inferir la evolución del enriquecimiento orgánico en la BM.

Hipótesis 2 (H2): Las diferentes condiciones de caudal del Río de la Plata (alto, medio, bajo) se verán reflejadas en la composición isotópica ($\delta^{13}C$ y $\delta^{15}N$) y en la concentración de C, N de los sedimentos superficiales de la zona costera de Montevideo, producto de las variaciones en el aporte de la materia orgánica de origen fluvial.

4.2 Predicciones

P1: *Reconstrucción histórica*: En los sedimentos históricos de la Bahía de Montevideo, el comportamiento de los proxies analizados presentará un cambio en su tendencia a partir del comienzo de las actividades industriales en la zona. En este sentido, se espera un aumento en la concentración de Corg debido al vertido de efluentes urbanos e industriales sin tratamiento, y un cambio en la señal isotópica hacia valores más fluviales producto del aumento de las descargas de los principales afluentes.

P2: *Situación actual*: Los sedimentos superficiales actuales presentarán diferencias espacio temporales en cuanto a su composición isotópica debido al cambio en el origen de la materia orgánica (marina o terrestre), producto de las diferentes magnitudes en el caudal del Río de la Plata. En este sentido, bajo influencia de altos caudales del Río de la Plata, se espera que la materia orgánica de los sedimentos presente una composición isotópica más característica de ambientes fluviales con respecto a los que se registrarán en momentos de bajo caudal (más marinos).

5. MATERIAL Y MÉTODOS

5.1 Colecta de muestras

5.1.1 Sedimentos históricos - Se analizó un testigo de sedimento (BAT1) colectado en la zona interna de la Bahía de Montevideo (estación B2 ubicada en 34º53'06'' S – 56º12'15'' O, entre Central Termoeléctrica Batlle y Puerto de Montevideo) durante mayo de 2010 (Figura 4). El testigo presentó 63 mm de diámetro interno y 149 cm de largo y se seccionó en estratos de 1 cm de espesor. Las muestras se congelaron a -20 ºC en el laboratorio de Oceanografía de la Facultad de Ciencias, UdelaR para su posterior análisis.

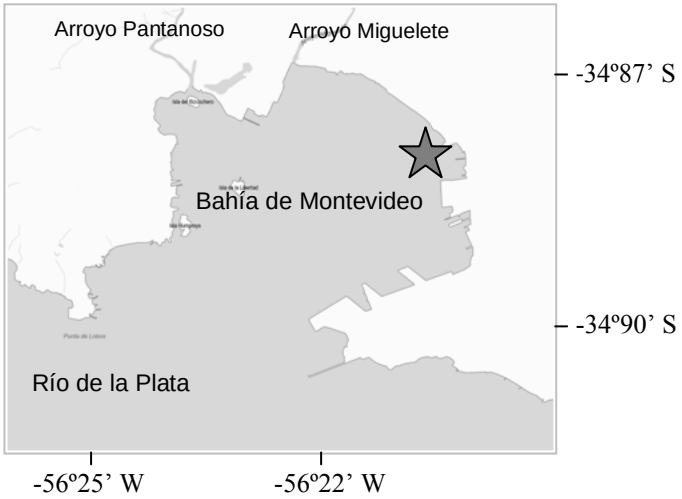

Figura 4. Bahía de Montevideo y sus principales arroyos tributarios. Se destaca (estrella) el lugar de extracción del testigo de sedimento.

5.1.2 Sedimentos superficiales

En el marco del Convenio IMM-Facultad de Ciencias (Oceanografía y Ecología Marina) relacionado con el monitoreo de PSU IV, se realizaron campañas de muestreo de sedimentos en la zona costera de Montevideo. Para el presente estudio, se utilizaron las muestras colectadas durante julio y octubre 2009, enero, mayo, julio y octubre 2010 y julio de 2011. Considerando los diferentes niveles de aportes naturales y antrópicos (como el Puerto de Montevideo, central termoeléctrica Batlle ó el emisario subacuático de Punta Carretas) se seleccionaron un total de 10 estaciones: 3 en la Bahía de Montevideo (B1, B2 Y B5) y 7 correspondientes a la zona costera adyacente, 4 en la zona oeste (W7, W5 y WY) y 3 en la zona este (EC, E y E9) (Figura 5).

En cada estación, las muestras de sedimento se colectaron con una draga van Veen, considerándose tres réplicas de cada muestra para todas las variables ambientales, excepto para granulometría donde se consideró una única muestra de aproximadamente 300 g. Posteriormente, en el laboratorio de Oceanografía y Ecología Marina (OEM), Facultad de Ciencias, las muestras destinadas al análisis de nutrientes (C, N) e isótopos ($\delta^{13}C$ y $\delta^{15}N$) fueron liofilizadas y/o secadas en estufa a 40 ºC.

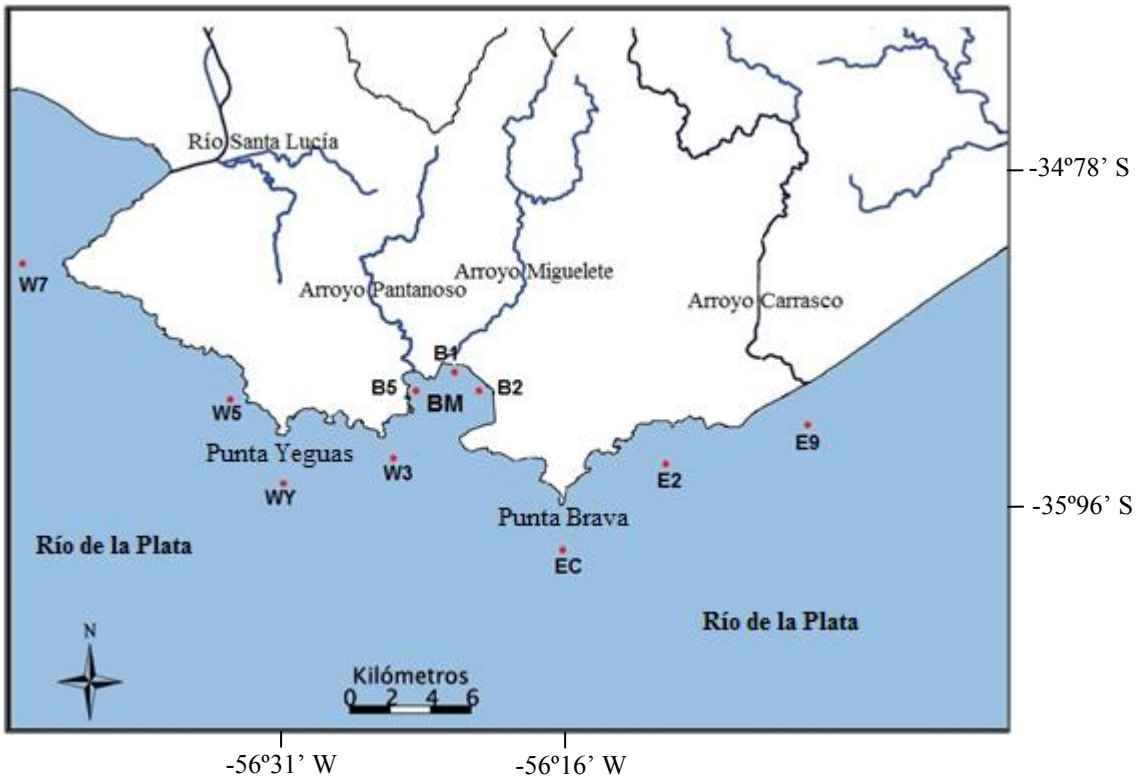

Figura 5. Estaciones de muestreo para el sedimento superficial. B: BM, W: zona oeste y E: zona este.

Complementariamente, se determinaron *in-situ* la temperatura, salinidad y oxígeno disuelto en superficie y fondo de la columna de agua con un sensor multiparámetro YSI *pro Plus®.*

Las campañas seleccionadas corresponden a diferentes momentos del evento ENOS 2009/2010 (fase neutra previa, diferentes intensidades de la fase cálida "El Niño", fase neutra posterior y fase fría "La Niña"), con distintos niveles de caudales del Río de la Plata (Figura 6). A su vez, se consideró una campaña control fuera del evento ENOS 2009/2010 (julio 2011), correspondiente a la

fase neutra posterior al mismo. Los caudales del Río Uruguay y Río Paraná se obtuvieron de la página del Instituto Nacional del Agua (www.ina.gov.ar) considerando el período 2009-2011 y los correspondientes al ONI tomadas de http://www.cpc.ncep.noaa.gov/products/precip/CWlink/MJO/enso.shtml.

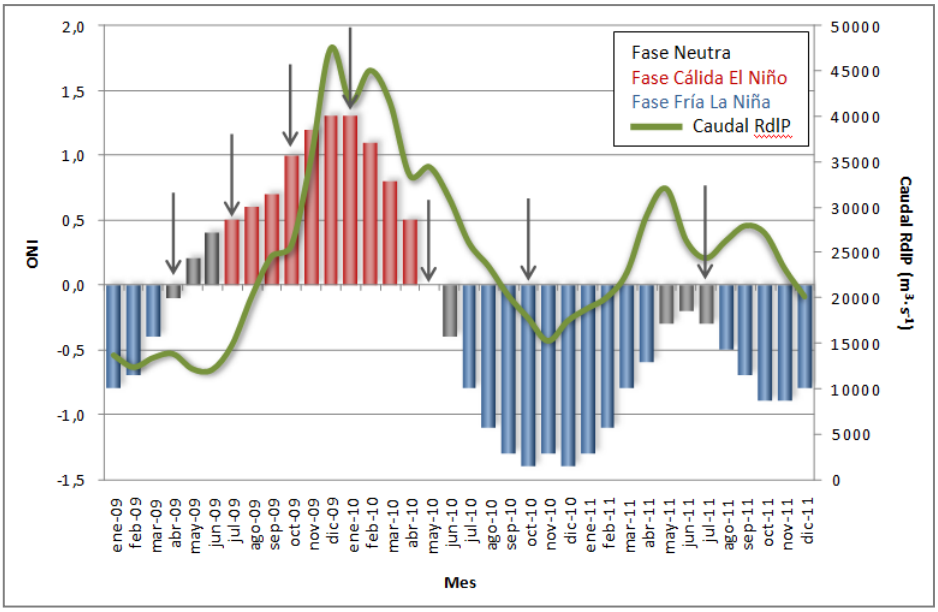

Figura 6. Caudal del Río de la plata e índice ONI para la región 3.4 en el período 2009/2011, destacando en rojo la fase "El Niño" y en azul "La Niña". Flechas indican los meses de las campañas de muestreo consideradas para el análisis de sedimento superficial.

5.2 Análisis de laboratorio

5.2.1 Tasa de sedimentación

Se consideró el análisis de 15 muestras tomadas en los primeros 75 cm del testigo, para la determinación de la tasa de sedimentación basada en el ^{210}Pb no soportado. Se utilizaron los modelos CIC y CRS (Appleby & Oldfield, 1978; 1983; Joshi & Shukla, 1991), y el ^{137}Cs para la validación de los datos. Los análisis se realizaron en Laboratorio de Química Inorgánica Marina del Instituto Oceanográfico de en la Universidad de San Pablo (LAQUIM, IO-USP), donde las tasas de sedimentación se determinaron según las fórmulas:

Modelo CIC: $S= (\lambda \cdot D) / Ln [(C_o{}^{210}Pb)/C^{210}Pb)]$

Donde: S: tasa de sedimentación en cm·año^{-1}; λ: tasa de decaimiento constante del ^{210}Pb (0.31076 año^{-1}); D: distancia entre la superficie del testigo

y el estrato medido; C_o: ^{210}Pb no soportado en la superficie del corer; $C^{210}Pb$: ^{210}Pb no soportado en el estrato medido.

Modelo CRS: $v_z = \lambda\ (1/\rho)[((I^{210}Pb_{xs})_t - (I^{210}Pb_{xs})_z))/\ (A^{210}Pb_{xs})_z]$

Donde: v_z: la tasa de sedimentación a la profundidad Z ($cm \cdot año^{-1}$); λ: tasa de decaimiento constante del ^{210}Pb (0.31076 $año^{-1}$); ρ: densidad de la muestra $Kg \cdot cm^3$); $(I^{210}Pb_{xs})_t$: inventario de $^{210}Pb_{xs}$ en el testigo de sedimento ($Bq \cdot cm^{-2}$); $(I^{210}Pb_{xs})_z$: inventario de $^{210}Pb_{xs}$ desde la superficie del testigo a la profundidad z ($Bq \cdot cm^{-2}$); $(A^{210}Pb_{xs})_z$: actividad de $^{210}Pb_{xs}$ en la profundidad z ($Bq\ kg^{-1}$)

5.2.2 Nutrientes e isótopos estables

El pre-tratamiento para el análisis de muestras se realizó en el laboratorio de Oceanografía y Ecología Marina de Facultad de Ciencias, UdelaR de acuerdo con el procedimiento descripto por Ryba & Burgess (2002):

1) Secar la muestra de sedimento en estufa a 60 °C durante 18 hs
2) Homogeneizar la muestra en mortero de ágata
3) Colocar un peso conocido de muestra homogeneizada en cápsulas de estaño

Para estudiar el porcentaje de Corg, primero se debe remover la fracción inorgánica (carbonatos) acidificando la muestra. En este sentido, el estudio realizado por Ryba & Burgess, (2002) determinó que la acidificación de las muestras afectan las firmas isotópicas de N, por lo que las firmas isotópicas de C y N deben analizarse a partir de submuestras diferentes. Debido a esto, las submuestras utilizadas para la determinación de isótopos de Corg se acidificaron con HCl 1N para la eliminación de los carbonatos hasta lograr un pH ≤ 2, y posteriormente fueron lavadas con agua destilada hasta pH neutro.

Los isótopos estables se determinan con un espectrómetro de masa de relación isotópica (IRMS por sus siglas en inglés). Un espectrómetro de masas es un instrumento que separa los átomos o moléculas cargadas en base a la relación masa/carga. El resultado final se reporta en ‰ y en relación a un

estándar. Para el $\delta^{13}C$ se utiliza el estándar V-PDB (Vienna PeeDee Belemnite), y para el $\delta^{15}N$ (‰) el nitrógeno atmosférico y se calcula de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\delta X = \frac{R_{muestra} - R_{estándar}}{R_{estándar}} \times 1000\ (‰)$$

Donde X = C (carbono) o N (nitrógeno) y R = $^{13}C/^{12}C$ para el carbono y $^{15}N/^{14}N$ para nitrógeno.

Las firmas isotópicas de $\delta^{13}C$ y $\delta^{15}N$, y los nutrientes C (mg) y N (mg) se determinaron por espectrometría de masas en el laboratorio Stable Isotope Facility de la Universidad UC Davis (California, Estados Unidos), que cuenta con un sistema de espectrometría de masa en flujo continuo.

5.2.3 Granulometría

Las características granulométricas de las muestras superficiales se determinaron por tamizado utilizando un conjunto anidado de tamices según el método detallado en Suguio (1973). Se utilizó la escala granulométrica de Wentworth con los correspondientes valores de phi (Φ) y los parámetros estadísticos se calcularon según Folk & Ward (1957).

5.3 Análisis de datos

Para determinar la proporción de nitrógeno inorgánico en la muestra, se realizó el gráfico % Corg vs % Nt, siendo la cantidad de N inorgánico el punto de corte de la línea de regresión con el eje *y* (Talbot, 2001).

La determinación del origen de la materia orgánica se realizó a partir del gráfico $\delta^{13}C$ vs Corg/Norg (de ahora en más C/N), e interpolando el resultado al modelo de Lamb *et al.* (2006). Complementariamente, se aplicó el modelo de mezcla EMMA (Christophersen & Hopper, 1992) utilizando como *end-members* el promedio de los valores de $\delta^{13}C$ y $\delta^{315}N$ establecidos en los estudios de Prahl *et al.* (1994), Thronton & McManus (1994) y Remeikaite-Nikien *et al.* (2016) para el material de origen terrestre y marino. Estos modelos de mezcla

han sido utilizados por diferentes autores (Thronton & McManus, 1994; Middelburg *et al*., 1997; Bouillon *et al*., 2003) donde las proporciones se establecieron considerando la fórmula:

$$f_{terr} = (\delta^{13}C_{muestra} - \delta^{13}C_{mar})/(\delta^{13}C_{terr} - \delta^{13}C_{mar})$$

Donde: f_{terr} = fracción terrestre, f_{mar} = fracción marina, asumiendo $f_{terr} + f_{mar} = 1$

Adicionalmente para establecer si históricamente los eventos ENOS fase el Niño provocaron cambios en la composición de la materia orgánica, se contrastó la variable C/N con los eventos ENOS para la fase El Niño (intensidad fuerte y muy fuerte) para la región 3.4 entre 1950-2010. Fuente: http://ggweather.com/enso/oni.htm

5.4 Análisis estadísticos

El análisis exploratorio de datos se realizó utilizando análisis univariados (análisis de tendencia central y tests de hipótesis) y multivariados (Análisis de Componentes Principales).

Para aplicar los test de hipótesis paramétricos es necesario que se cumplan los supuestos de aleatoriedad, independencia, normalidad y homogeneidad de varianza; en el caso en que los supuestos de normalidad y homogeneidad de varianza no se cumplan se utilizarán análisis no paramétricos cuyos únicos requerimientos son aleatoriedad e independencia (Zar, 1999). Para determinar la normalidad de la distribución de las diferentes variables utilizadas ($\delta^{13}C$, $\delta^{15}N$, C/N, %Corg y %Norg, %Fangos, Sal. Fdo, OD. Fdo) se utilizó el test de Shapiro-Wilk, cuya hipótesis nula es que la población está distribuida normalmente. A su vez, para analizar la homogeneidad de varianzas se utilizó el test de Levene cuya hipótesis nula es que las varianzas poblacionales son iguales (Zar, 1999).

Considerando que ninguna de las variables analizadas cumplieron con el requerimiento de distribución normal (inclusive luego de realizadas

transformaciones con Ln_{x+1}, y Box Cox) y homogeneidad de varianzas, se utilizaron tests no paramétricos, con un nivel de significancia de 95%.

En este sentido, las diferencias significativas (entre intervalos para análisis históricos y espaciales para los sedimentos superficiales) se realizaron utilizando el test no paramétrico U-Mann-Whitney (Sokal & Rohlf, 2012).

Para determinar los efectos de los cambios hidrológicos del Río de la Plata sobre el sedimento superficial, se realizó un análisis de componentes principales (ACP) (Pearson, 1901; Hotelling, 1933) considerando como variables las concentraciones nutrientes, isótopos estables, relación Corg/Norg, fracciones granulométricas dominantes (fango) y otras variables de la columna de agua (salinidad de fondo y OD fondo). Para realizar el ACP, las variables fueron transformadas mediante Box-Cox y posteriormente estandarizadas.

El ACP es una transformación lineal de los datos a un nuevo sistema de coordenadas de forma que el nuevo conjunto de variables (los componentes principales), son funciones lineales de las variables originales. El objetivo del método es reducir la dimensionalidad de los datos preservando a su vez la mayor cantidad de información relevante como sea posible (Jolliffe, 2002). En este sentido, para construir la transformación lineal, debe considerarse primero una matriz de covarianza o matriz de coeficientes de correlación. La matriz de covarianzas se utiliza generalmente cuando las variables son medidas en la misma escala, y la matriz de correlación cuando la escala de medición de las variables no es el mismo (Jolliffe, 2002). Según lo recomendado por Jolliffe (2002), en el presente estudio se utilizó una matriz de correlación ya que las variables utilizadas no presentaron la misma escala.

Los mencionados análisis se realizaron utilizando el software libre PAST 3.10.

6. RESULTADOS

6.1 Sedimentos históricos

6.1.1 Descripción litológica

De acuerdo con el color y textura del sedimento observado, se identificaron 3 unidades litológicas en el testigo de sedimento BAT1. La unidad III, desde la base del testigo (149 cm) y hasta los 40 cm se caracterizó por presentar sedimentos limosos color gris, el siguiente estrato 40-6 cm (unidad II), presentó una dominancia de sedimentos tipo limo color gris más oscuro, y la unidad I perteneciente a los estratos superficiales (6-0 cm), consistió en un lodo color negro (Figura 7).

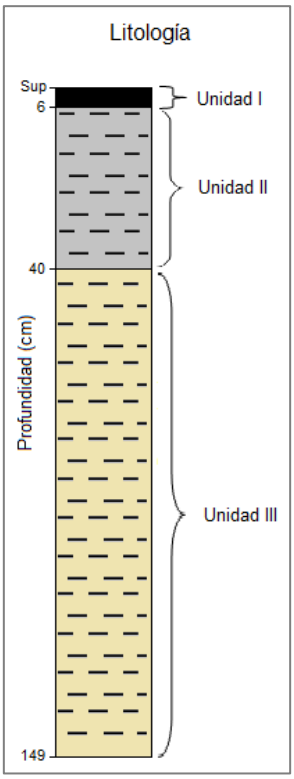

Figura 7. Unidades litológicas identificadas en el testigo de sedimento BAT1.

6.1.2 Tasa de sedimentación

La tasa de sedimentación para el testigo de sedimento BAT1 se estimó a partir de la actividad del $^{210}Pb_{xs}$ y ^{137}Cs (Tabla 3) y (Figura 8 A y B).

Tabla 3. Actividad del $^{210}Pb_{xs}$ y ^{137}Cs ($Bq \cdot kg^{-1}$) en el testigo de sedimento BAT1. Se destaca en rojo el máximo de actividad del ^{137}Cs, correspondiente al *fallout* máximo (1963).

Prof. (cm)	^{210}Pb (Bq kg^{-1})		^{137}Cs (Bq kg^{-1})	
	Valor	Error	Valor	Error
0	48,03	3,39	-	-
5	56,85	3,75	1,41	0,09
15	27,80	1,88	3,44	0,21
23	33,55	2,36	3,51	0,22
26	27,30	1,99	**4,43**	0,27
29	18,42	1,28	1,77	0,11
30	30,12	2,00	1,51	0,10
31	-	-	1,00	0,07
35	24,58	1,64	1,32	0,09
39	-	-	2,77	0,17
39	-	-	2,31	0,15
44	28,80	1,86	-	-
48	15,15	1,11	1,47	0,10
50	22,29	1,60	1,37	0,09
65	18,66	1,30	0,99	0,07
74	26,58	1,88	-	-

En este sentido, se observa un decaimiento exponencial negativo de la actividad del $^{210}Pb_{xs}$ a lo largo de la columna de sedimento (Figura 8A).

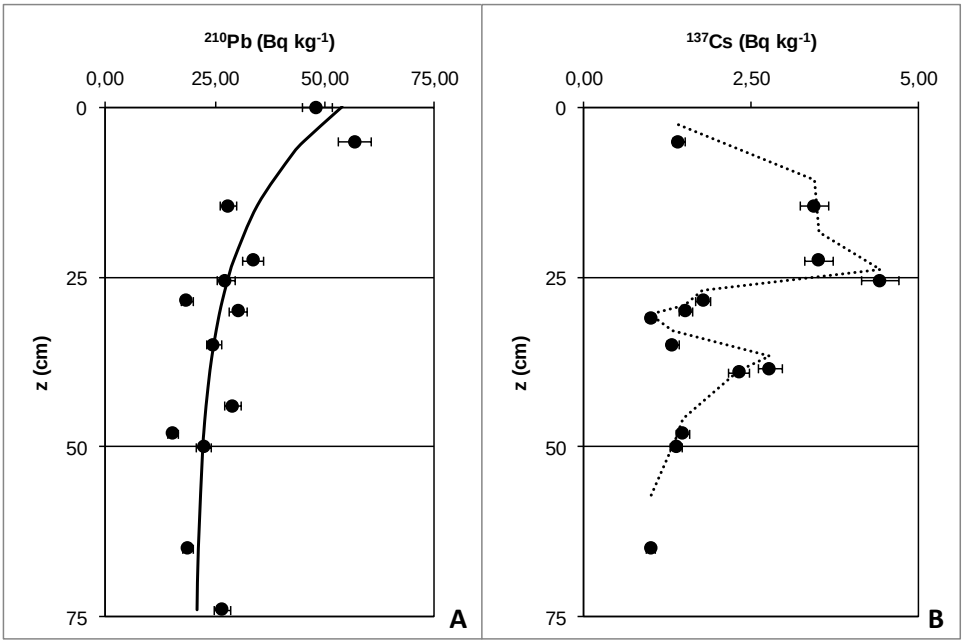

Figura 8. Actividad del ^{210}Pb (en $Bq \cdot kg^{-1}$) (A) y ^{137}Cs (en $Bq \cdot kg^{-1}$) (B), en los primeros 75 cm. del testigo de sedimento BAT1.

Utilizando ambos modelos (CIC y CRS) se determinó la edad de cada estrato (Tabla 4). De acuerdo con el modelo CIC, el valor promedio de sedimentación obtenido fue de 0,53 ± 0,06 cm·año^{-1} (Figura 9A). Adicionalmente, la tasa estimada con el modelo CRS fue altamente variable (Figura 9B).

Tabla 4. Estimación de las edades de los diferentes intervalos del testigo BAT1 para cada uno de los modelos de datación utilizados. (El error se expresa en ± años)

Prof. (cm)	CIC		CRS	
	Año	Error	Año	Error
0	2010	0	2010	0
5	2001	1	2007	1
7	1997	1	2000	2
15	1983	3	1996	2
23	1968	5	1995	2
26	1962	6	1994	3
29	1956	6	1993	3
30	1953	6	1985	4
31	1952	7	1977	5
35	1944	8	1975	5
39	1937	8	1968	6
39	1937	8	1958	7
44	1927	9	1947	8
48	1920	11	1945	9
50	1916	11	1941	9
65	1888	14		
74	1871	16		

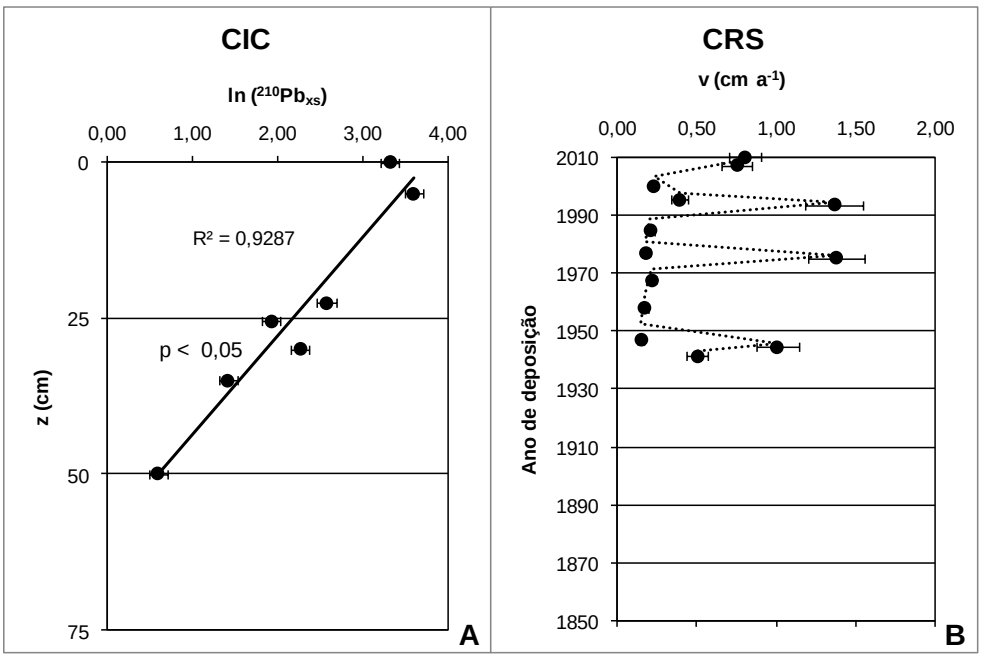

Figura 9. A) Ajuste de la regresión linear con los datos utilizados para el cálculo de la tasa de sedimentación en el modelo CIC, con un intervalo de confianza del 95%. B) Tasa de sedimentación (V) (cm·a^{-1}) y el cálculo de años para cada intervalo de acuerdo al modelo CRS.

6.1.3 Corrección de Nt

En la figura 10 se observan dos poblaciones de datos, correspondientes a las muestras de fondo (1950-base) y superficie (Sup-1950) del corer. A su vez, la línea de regresión intercepta el eje *y* (Nt (%)) en el valor 0,060 en la población de datos correspondiente al fondo del corer y en 0,010 para la población de datos correspondiente a la superficie del corer. Estos valores corresponden a la estimación de nitrógeno inorgánico de la muestra para ambos estratos y se utilizó para realizar la corrección en la relación Corg/Nt.

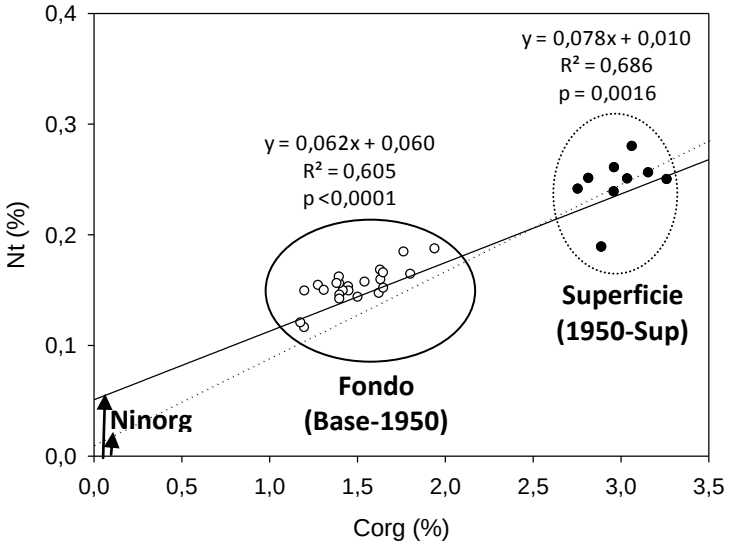

Figura 10. Determinación de la concentración de nitrógeno inorgánico en el testigo BAT1 utilizando la relación Carbono Orgánico Total (COT) vs Nitrógeno total (Nt).

6.1.4 Isótopos y concentración de Nitrógeno

Los valores de $\delta^{15}N$ y de %N presentaron un comportamiento similar con valores similares en la base del testigo (prom. $\delta^{15}N$: 6,81 ± 0,61 ‰; prom. %Norg: 0,14 ± 0,02 %) y un cambio en la tendencia a partir de comienzos de la década de 1950 y hasta la superficie, con una disminución de los valores de $\delta^{15}N$ y un aumento del %Norg (Figura 11). Para ambas variables se encontró una diferencia significativa entre las tendencias de superficie y fondo ($\delta^{15}N$ U = 1,5, %N U = 21,5, y $p < 0,05$ en ambos casos), considerando como punto de inflexión el final de la década de 1940.

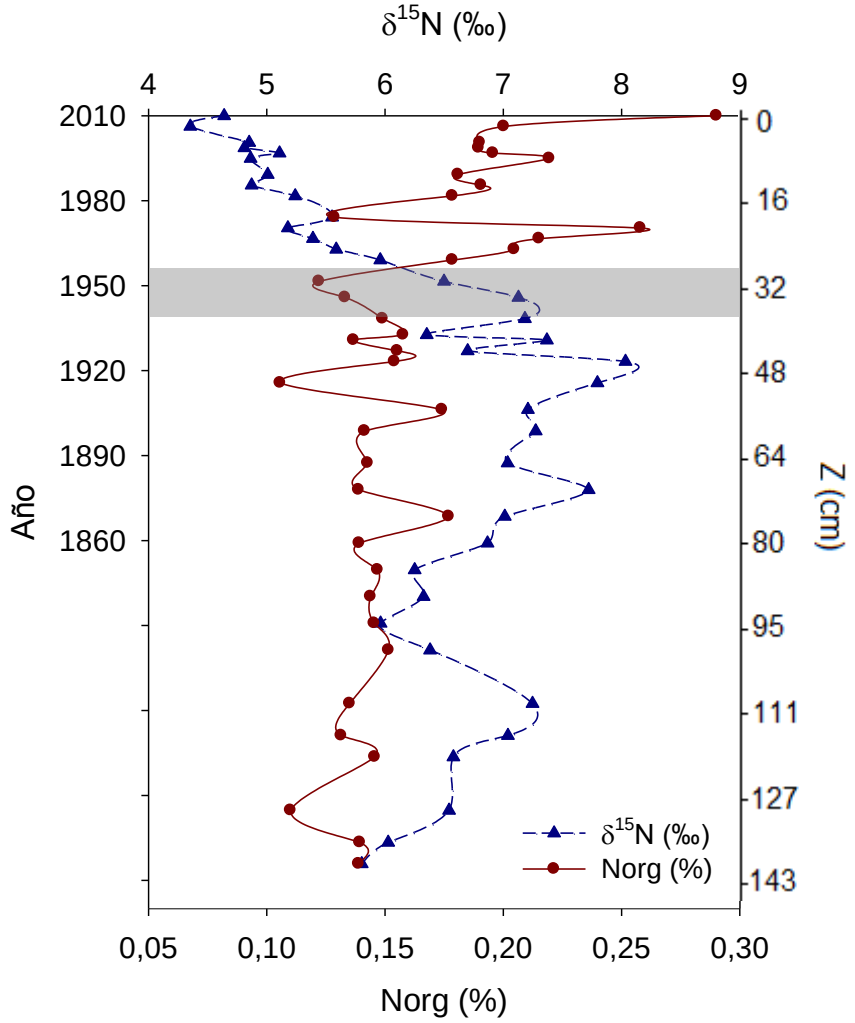

Figura 11. Valores registrados de $\delta^{15}N$ (‰) y Norg (%) para el testigo de sedimento BAT1. Se indica en gris el umbral de cambio en las tendencias.

6.1.5 Isótopos y concentración de Carbono orgánico

Los valores de $\delta^{13}C$, al igual que los de carbono orgánico muestran una tendencia constante desde la base del testigo y hasta fines de la década de 1940 (prom. $\delta^{13}C$ (‰): -21,26 ± 0,51 ‰ y prom. Corg (%): 1,48 ± 0,20 %). A partir estos años se observa un cambio en la tendencia de ambas variables. Para el Corg, el cambio en la tendencia es sostenido, mostrando un aumento desde fines de la década de 1940 al presente (máximo = 4,18 %, encontrado en superficie). Mientras que para el $\delta^{13}C$, si bien presenta un cambio en la tendencia con una disminución de los valores a partir del mismo momento, se observa un incremento en 1995 que se mantiene hasta la actualidad (Figura 12). En ambas variables se observaron diferencias significativas entre los valores del estrato superior y de fondo ($\delta^{13}C$ (‰) U = 0, Corg (%) U = 9, $p < 0,05$ en ambos casos).

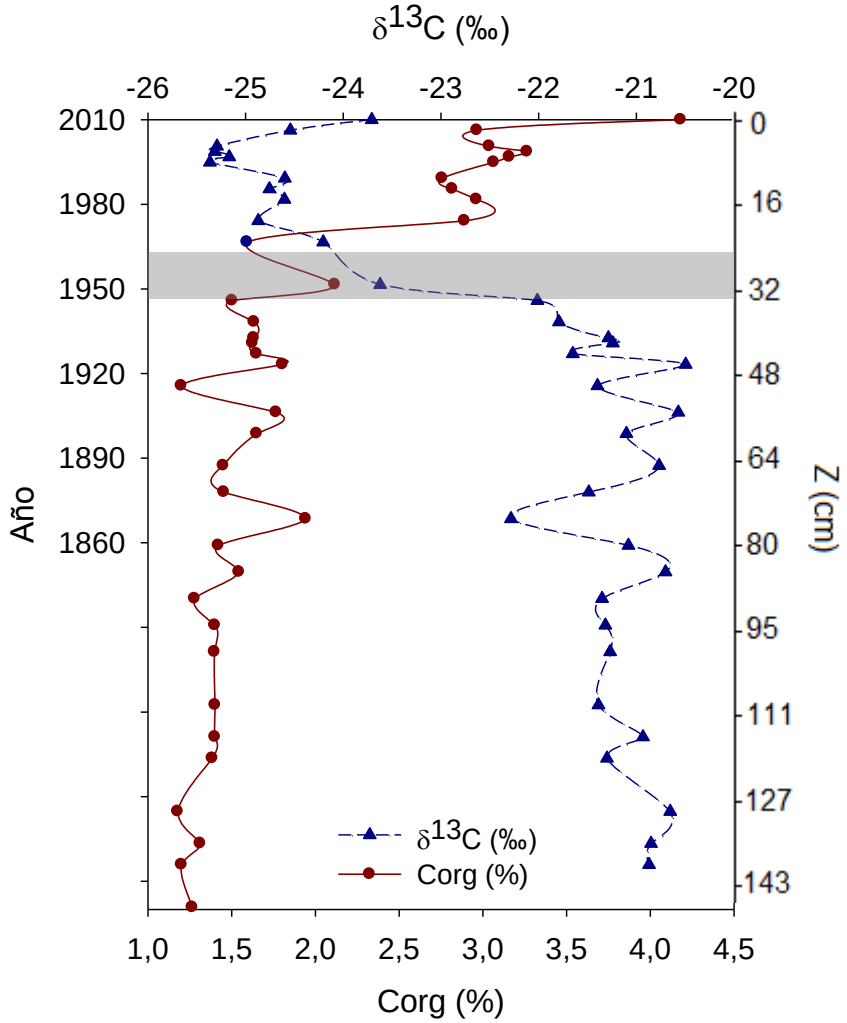

Figura 12. Valores registrados de $\delta^{13}C$ y % Corg para el testigo de sedimento BAT1. Se indica en gris el umbral de cambio en las tendencias

Con respecto al enriquecimiento por Corg (tomando como niveles de base los promedios de los últimos 3 intervalos), se observan diferentes tendencias a lo largo del tiempo (Figura 13). Se observan valores similares a los basales (prom. 14,05 ± 5,83 %) hasta mediados del S XIX, momento a partir del cual se observa un incremento en los valores, que se mantienen con similares tendencias hasta 1970 (prom. 33,62 ± 18,12 %). A partir de la década de 1970 aproximadamente se observa un incremento en el enriquecimiento de carbono orgánico con valores cercanos al 240% para 2010, valor máximo registrado en el testigo.

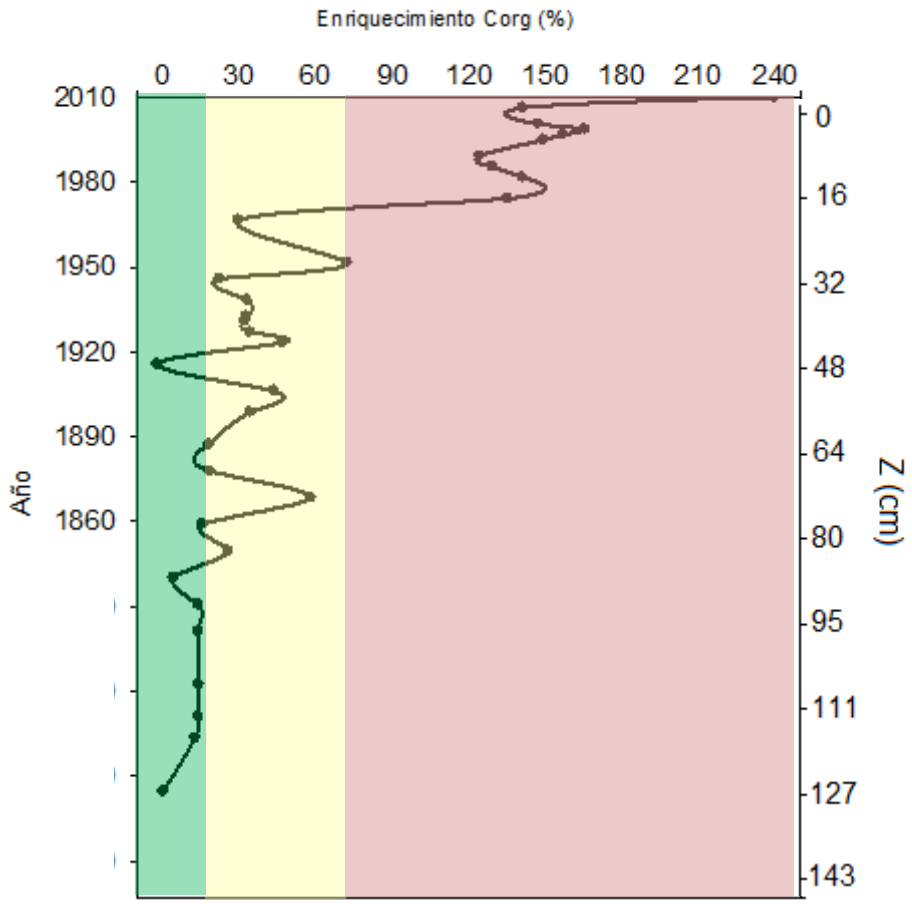

Figura 13. Porcentaje de enriquecimiento de Corg (%) en el testigo BAT1

6.1.6 Origen de la materia orgánica

Considerando el indicador C/N, el mismo presenta valores similares desde la base del testigo y hasta el año 1950 aproximadamente, con un valor promedio de 10,41. A partir de ese año se observa un cambio en la tendencia, la cual presenta un aumento y se torna más variable presentando un promedio de 16,29 y su máximo (22,48) en el año 1974 (Figura 14). Adicionalmente, en la figura 14 se presentan los eventos fuertes y muy fuertes de la fase El Niño de eventos ENOS a partir del año 1950.

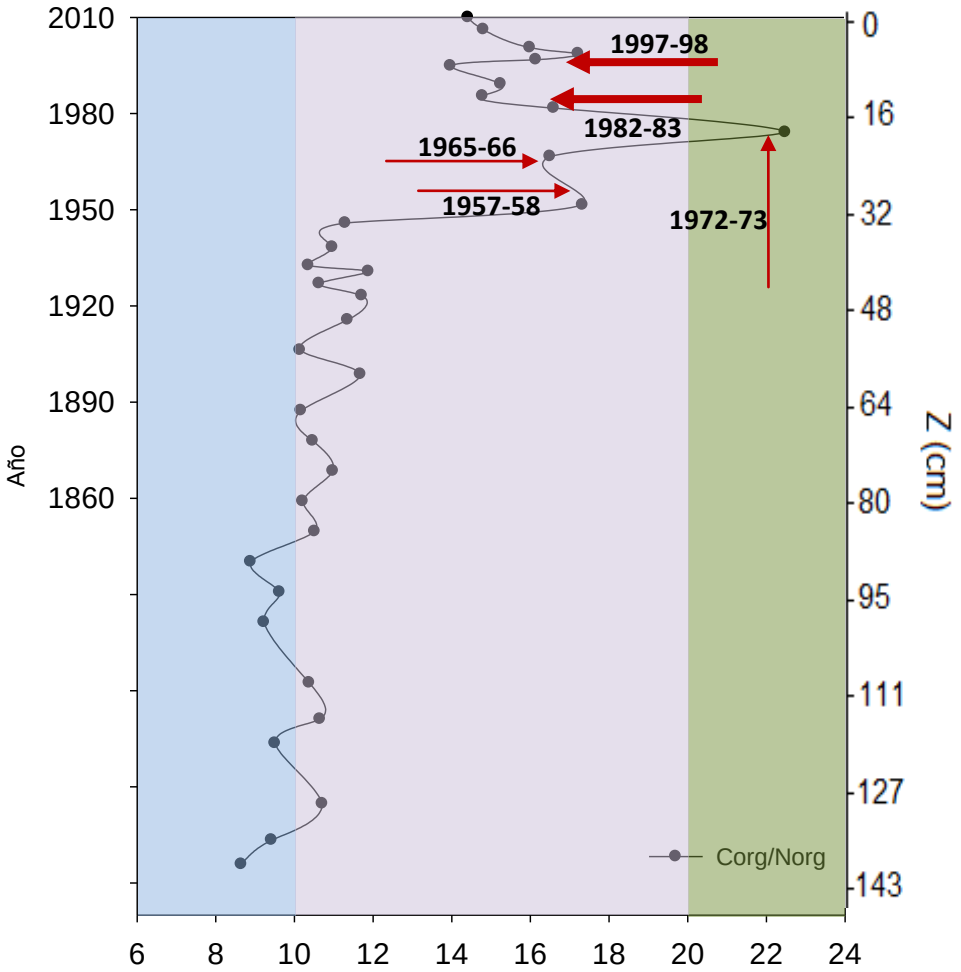

Figura 14. Relación C/N para el testigo de sedimento BAT1. Se destaca en azul los valores menores a 10, en lila valores entre 10 y 20, y verde superiores a 20. Flechas rojas señalan las diferentes fases El Niño (intensidad fuerte y muy fuerte) entre 1950-2010 (siendo el grosor de la fecha proporcional a la intensidad).

Utilizando el modelo de Lamb *et al.* (2006) para determinar el origen de la materia orgánica en el testigo BAT1, se identifican dos poblaciones de datos que reflejan orígenes diferentes. Desde la base del testigo y hasta principios de 1950 se observa un origen principalmente marino, mientras que en la superficie del testigo (1950-actualidad), se identifica un origen estuarino de la materia orgánica (Figura 15).

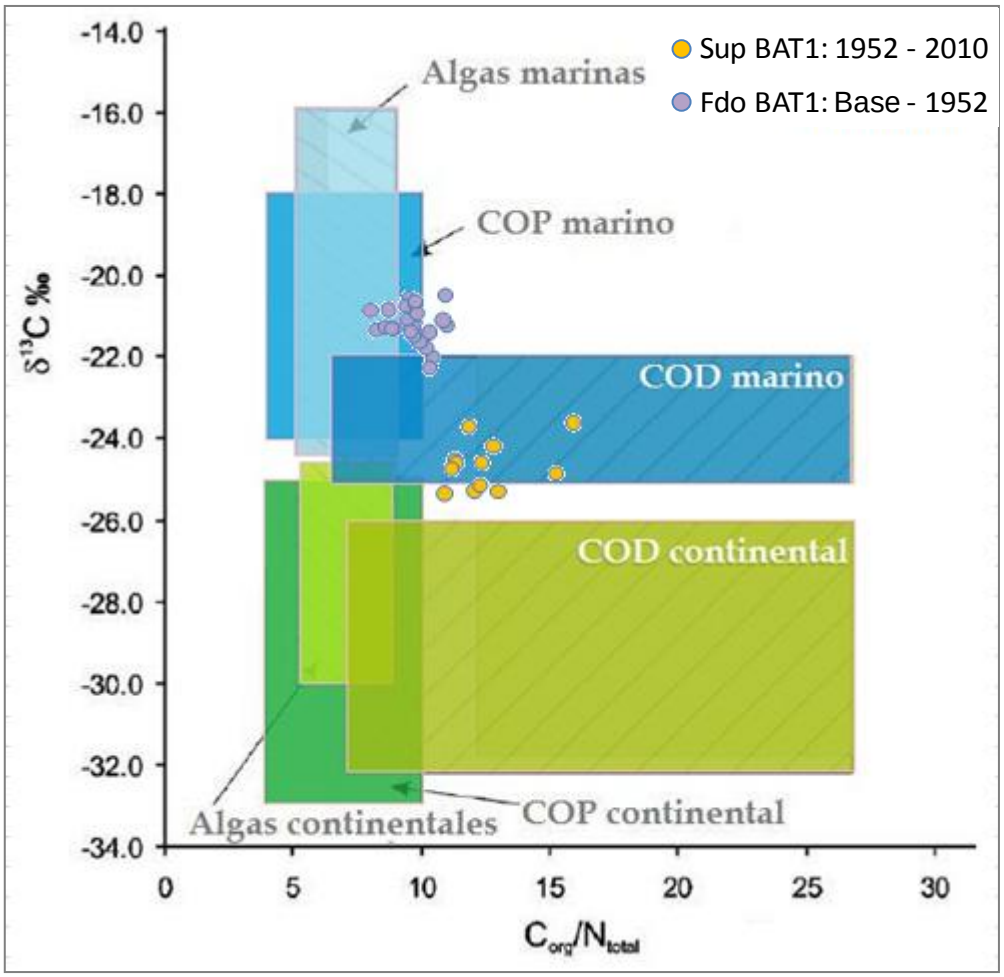

Figura 15. Valores de δ^{13}Corg vs Corg/Norg del testigo BAT1 interpolados al modelo de Lamb *et al.,* (2006), diferenciando entre muestras superficiales (1952-2010) y de fondo (Base-1952). COD: carbono orgánico disuelto y COP: carbono orgánico particulado.

Por otro lado, al considerar los valores isotópicos de los dos *end-members* (fitoplancton marino y material de origen terrestre), se observa que los rangos de isótopos obtenidos se encuentran dentro del rango de los mismos (Figura 16). En este sentido, de la Figura 16 se desprende que las muestras de superficie del testigo presentan mayor influencia terrestre que las de fondo, respaldando los resultados obtenidos al interpolar los datos al modelo de Lamb *et al.* (2006).

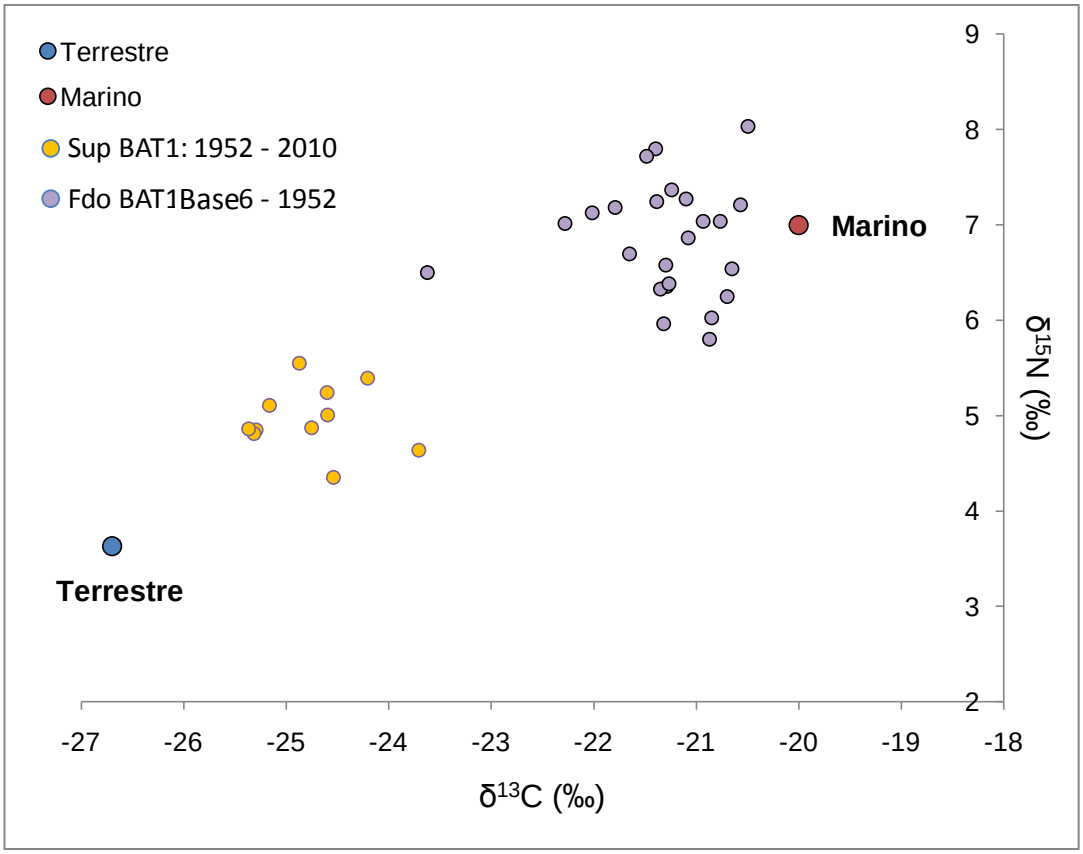

Figura 16. $\delta^{13}C$ vs $\delta^{15}N$ para los estratos analizados del testigo de sedimento BAT1, y los *end-members* considerados para el presente estudio (fitoplancton marino y material terrestre)

Esta apreciación es igualmente respaldada al aplicar la fórmula del modelo de mezcla (Thronton & McManus, 1994) utilizando para su cálculo los valores de $\delta^{13}C$. En este sentido, se determinó la proporción del aporte de cada uno de los *end-members* (Tabla 5).

Tabla 5. Porcentaje promedio de materia orgánica de origen marino y terrestre en el testigo BAT1 obtenido a través de la aplicación del modelo de mezcla considerando la firma isotópica de $\delta^{13}C$.

	Terrestre	**Marino**	±
Superficie (1952 - 2010)	70%	30%	9%
Fondo (Base - 1946)	18%	82%	7%

6.2 Sedimentos superficiales

6.2.1 Granulometría

Considerando las 7 campañas de muestreo estudiadas, se observa un predominio de las fracciones granulométricas finas (fangos), en todas las estaciones (Figura 17). Las arenas presentaron una mayor contribución en las estaciones localizadas en la Bahía de Montevideo (10,3 ± 7,2 %), y W7 (15,7 ± 11,2 %), estación más al oeste de la zona de estudio. En general, la contribución de las gravas y conchillas presentaron bajos porcentajes. Las proporciones encontradas no presentaron diferencias temporales.

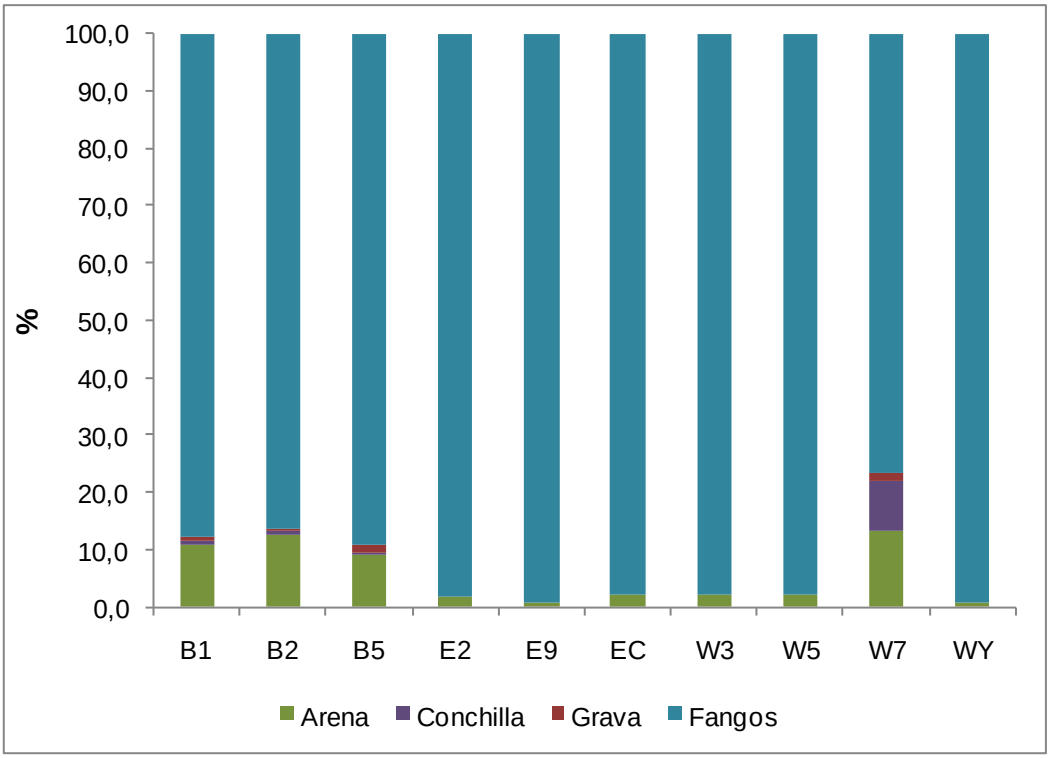

Figura 17. Porcentaje promedio de las fracciones granulométricas en las estaciones de la ZCM para todas las campañas analizadas.

6.2.2 Corrección de Nt

Al igual que para los sedimentos históricos, se realizó el gráfico Corg (%) v.s. Nt (%) para establecer el porcentaje de carbono inorgánico en los sedimentos (Figura 18). Se identificaron dos poblaciones de datos correspondientes a la BM y a la zona costera adyacente (Figura 18). En cada caso, la línea de regresión interceptó el eje *y* (Nt (%)) en un valor positivo, el cual corresponde al

valor estimado de nitrógeno inorgánico en cada población (ZCA: 0,024 y BM: 0,003) que se utilizó para la corrección de la relación C/Nt.

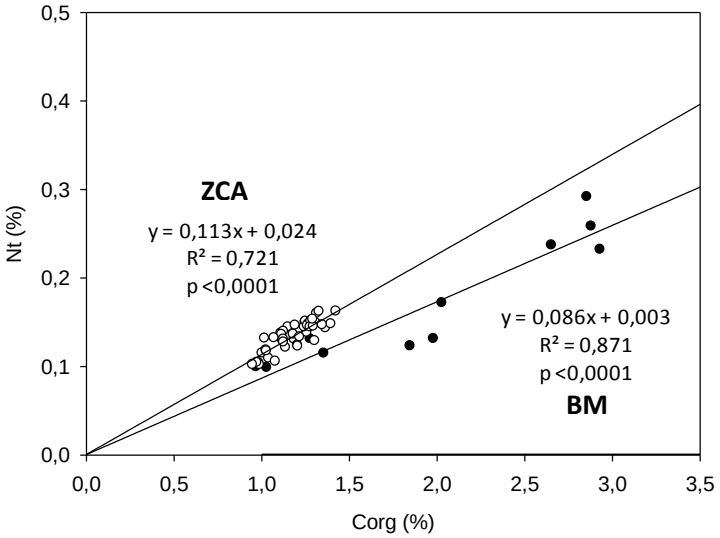

Figura 18. Determinación de la concentración de nitrógeno inorgánico en las muestras de sedimento superficial, utilizando la relación Carbono Orgánico Total (COT) vs Nitrógeno total (Nt).

6.2.3 Variabilidad ambiental

Para estudiar la distribución espacial y temporal de las estaciones de muestreo bajo condiciones hidrológicas contrastantes, se realizó un ACP con las variables analizadas en el sedimento ($\delta^{15}N$ (‰), Norg (%), $\delta^{13}C$ (‰), Corg (%), Fangos (limo + arcilla) (%) y relación C/N) y de la columna de agua (salinidad fdo. y oxígeno disuelto fdo., ($mg \cdot L^{-1}$) (Figura 19). En dicho análisis se encontró que los 3 primeros componentes explican el 75,41 % de la varianza total (Tabla 6).

Tabla 6. Valores propios (Eigenvalue) de cada componente principal y proporción de varianza explicada.

CP	Eigenvalue	% Varianza
1	**2,94**	**36,74**
2	**1,97**	**24,63**
3	**1,12**	**14,04**
4	0,83	10,40
5	0,54	6,77
6	0,32	3,98
7	0,20	2,47
8	0,08	0,98

Considerando el peso de cada variable en la composición de cada componente, se observa que el componente 1 (36,74 % de la varianza) está explicado principalmente por la composición isotópica de la materia orgánica (0,51 $\delta^{13}C$ y 0,38 $\delta^{15}N$). A su vez, el segundo componente (24,63% de la varianza) se compone principalmente de las fracciones orgánicas estudiadas (%Corg = 0,67 y Norg = 0,57). El componente 3 (14,04 % de la varianza) está integrado por el OD (0,61) y porcentaje de fangos (0,49) (Tabla 7).

Tabla 7. Peso de las diferentes variables en la composición de los primeros tres componentes principales.

	CP 1	CP 2	CP 3
δ15N	0,38	-0,14	-0,57
%Norg	0,23	0,57	0,01
δ13C	0,51	0,17	-0,20
%Corg	-0,06	0,67	0,04
Fangos	0,40	-0,01	0,49
Sal Fdo	0,22	0,31	0,11
OD Fdo	0,24	-0,28	0,61
C/N	-0,52	-0,09	0,08

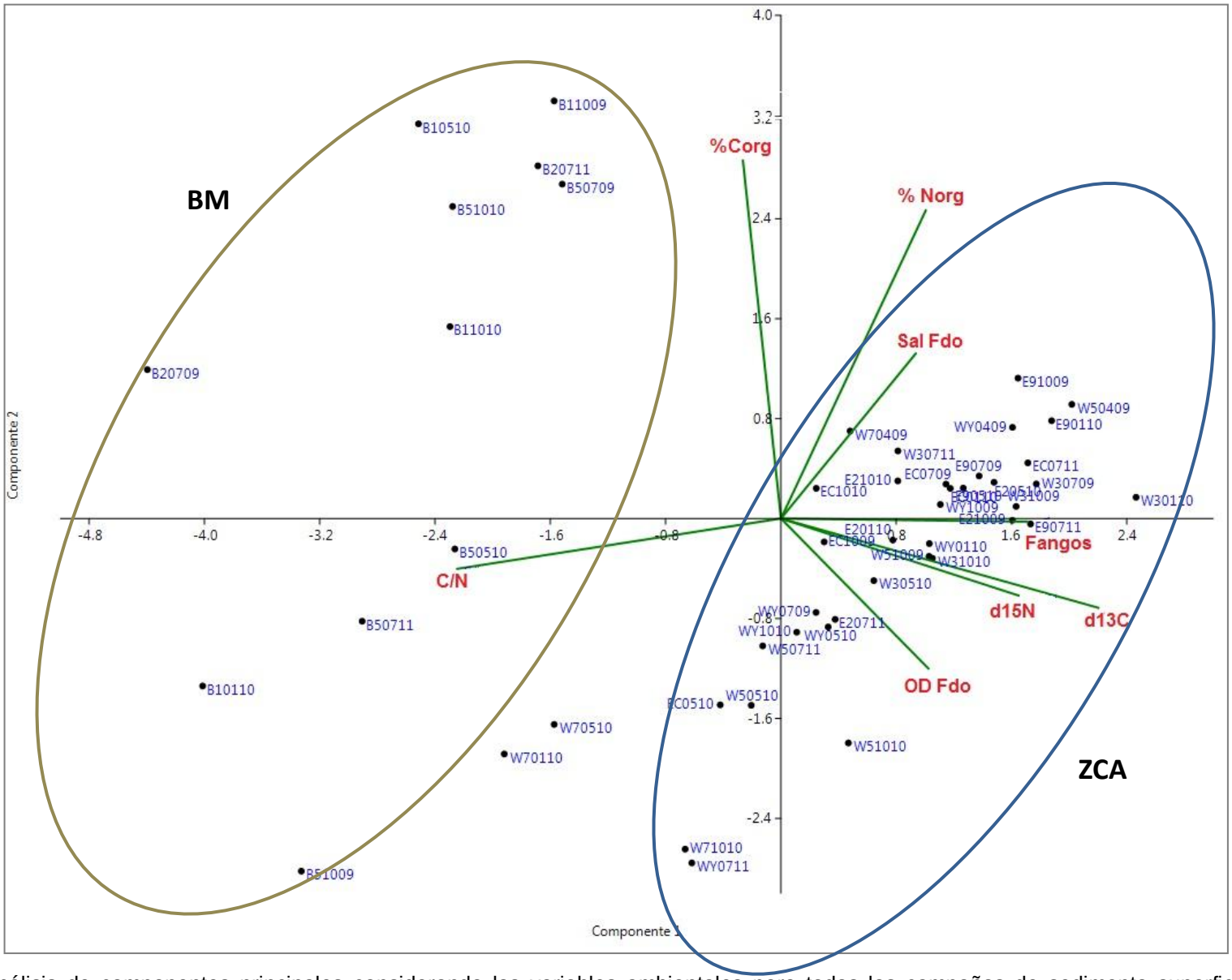

Figura 19. Análisis de componentes principales considerando las variables ambientales para todas las campañas de sedimento superficial. Identificación: ZZEEMMAA (Zona/Estación/Mes/Año, siendo Z= B: BM, W: oeste y E: este). En azul de destaca el grupo correspondiente a las estaciones de la ZCA y en verde el de las estaciones de la BM.

6.2.4 Origen de la materia orgánica

Para las distintas zonas estudiadas de la zona costera de Montevideo (este, oeste y BM), se observaron valores similares de la relación C/N entre la zona este (prom. = 9,03±0,59) y oeste (prom. = 8,71±0,59) no presentando diferencias significativas entre ambos grupos ($p > 0,05$). Sin embargo, ambos grupos presentaron diferencias significativas ($p < 0,05$) con los de BM (promedio = 11,67±1,91) (Figura 20).

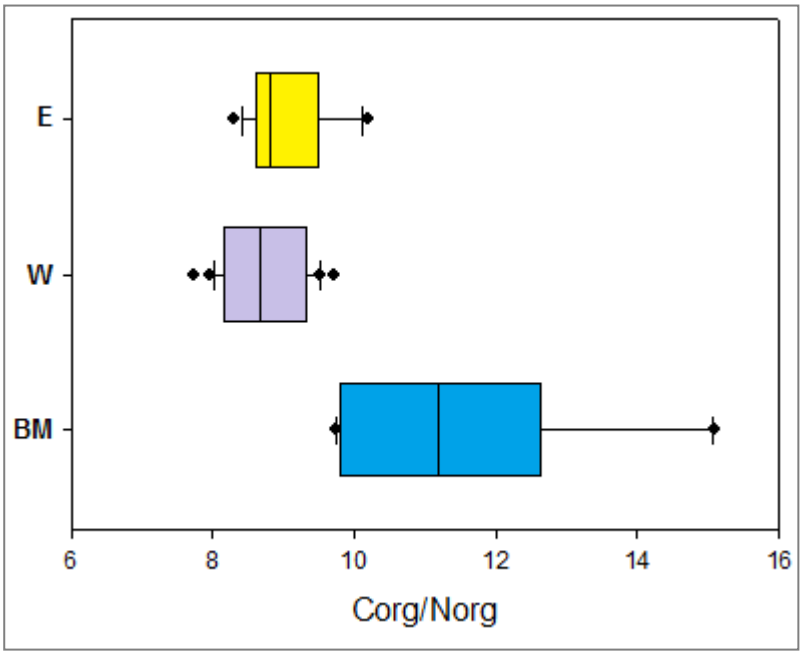

Figura 20. Gráfico de Box Plot para la variable Corg/Norg de las diferentes zonas estudias en la Zona Costera de Montevideo (E=Este, W=Oeste y BM).

Al aplicar el modelo de Lamb *et al.* (2006) se observa una distribución espacial de las muestras, con la presencia de dos grupos: estaciones correspondientes a BM y ZCA. Las muestras de BM presentaron una mayor influencia fluvial-estuarina, mientras que las de la ZCA presentaron una mayor influencia marina (Figura 21).

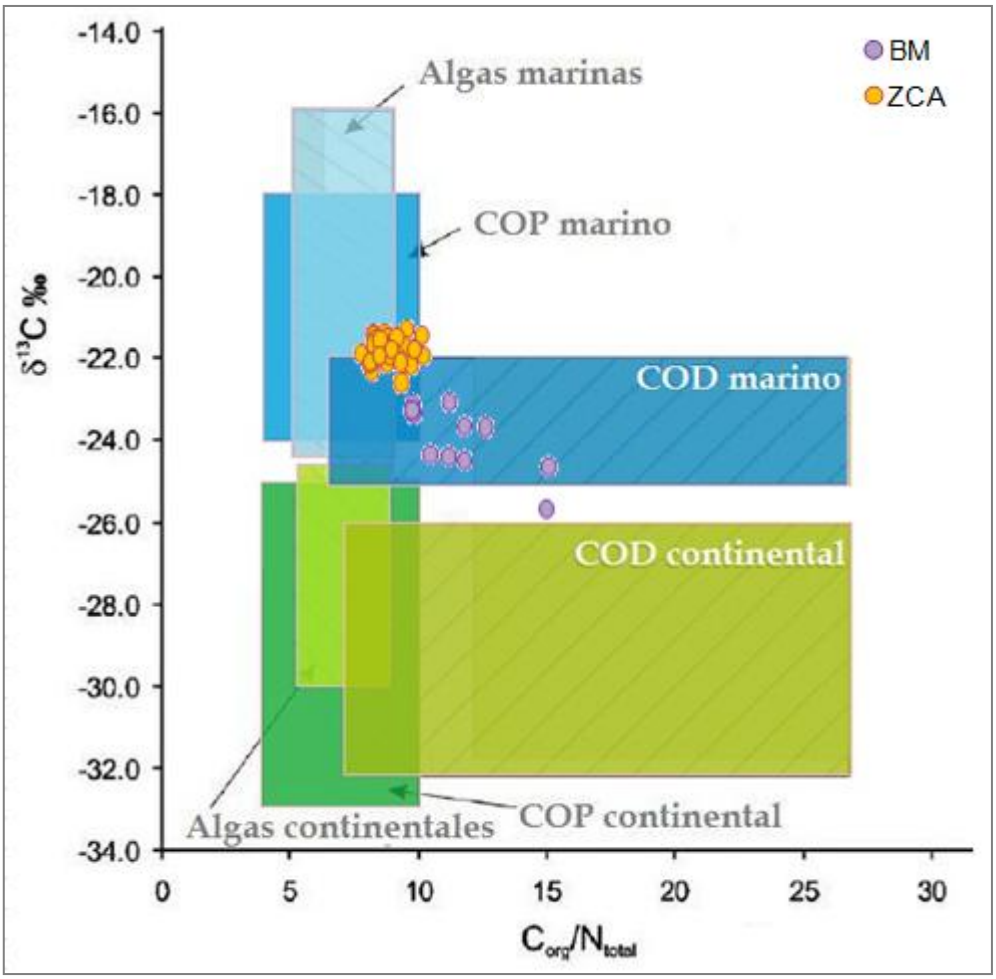

Figura 21. Valores de δ^{13}Corg vs Corg/Ntotal de las muestras actuales interpolados al modelo de Lamb *et al.,* (2006). Se destacan en diferentes colores las estaciones correspondientes a la BM y ZCA. COD: carbono orgánico disuelto y COP: carbono orgánico particulado.

Al considerar el rango de δ^{13}C y δ^{15}N que abarcan los dos *end-members* se observa que la distribución de los datos cae dentro de estos valores (Figura 22). A su vez, al aplicar el modelo de mezcla considerando los valores de δ^{13}C, se observa que la ZCA tiene mayor influencia marina que la BM (Tabla 8).

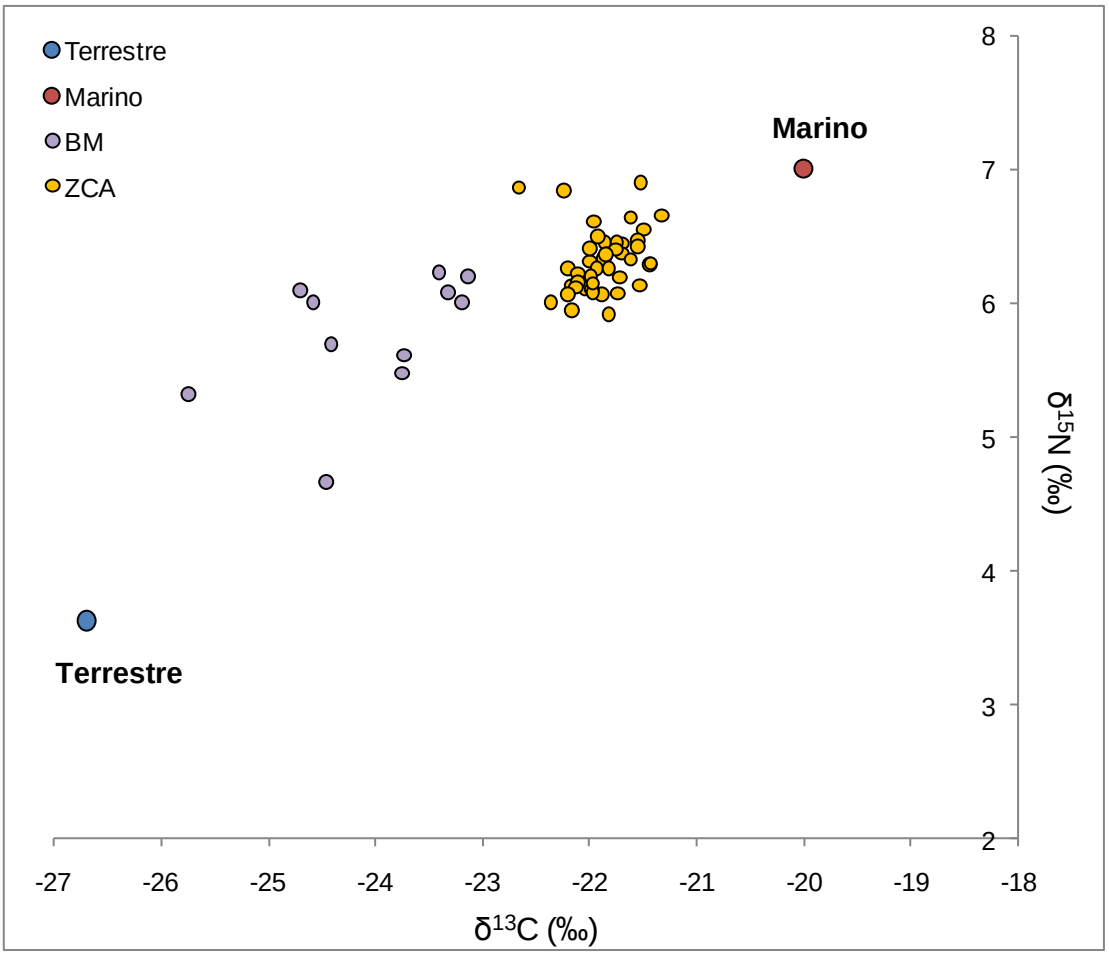

Figura 22. Resultados del modelo EMMA aplicado a las muestras de sedimento superficial de la BM y ZCA, considerando como *end-members* la materia orgánica de origen terrestre y marino.

Tabla 8. Porcentaje promedio de materia orgánica de origen marino y terrestre en las muestras de sedimento superficial de la BM y ZCA obtenido a través de la aplicación del modelo de mezcla considerando la firma isotópica de $\delta^{13}C$.

	Terrestre	**Marino**	±
BM	60%	40%	12%
ZCA	28%	72%	4%

7. DISCUSIÓN

7.1 Sedimentos históricos

La primera estimación de la tasa de sedimentación en la Bahía de Montevideo fue realizada por Cranston & Kurucz, (2002). Estos autores a partir de las concentraciones de sulfato y amonio disuelto en el agua intersticial determinaron una tasa de sedimentación de 0,3 cm·año^{-1} para la zona interna de la Bahía y 0,2 cm·año^{-1} para la zona exterior. A su vez, para la zona interna de la Bahía en la desembocadura del Arroyo Pantanoso, Burone *et al.* (2011) determinaron una tasa de sedimentación de 0,6 cm·año^{-1} utilizando ^{210}Pb, mientras que García-Rodríguez *et al.* (2010) estimaron una tasa de 0,37 cm·año^{-1} a partir de la datación con ^{14}C de valvas de *Erodona mactroides* para la misma zona de estudio.

En el presente estudio, la tasa de sedimentación se estimó utilizando los dos modelos de datación mencionados a partir de $^{210}Pb_{xs}$ (CIC y CRS). La tasa de sedimentación estimada con el modelo CRS fue muy variable y no pudo ser validada con el ^{137}Cs, no presentando una estimación confiable. Sin embargo, la tasa obtenida con el modelo de datación CIC sí fue validada por dicho elemento. En este sentido, la tasa de sedimentación determinada para el presente estudio con el modelo CIC (0,53 ± 0,06 cm·año^{-1}) en la zona interna de la Bahía de Montevideo es consistente con la encontrada en zonas costeras (> 0,1 cm·año^{-1}), considerándose una tasa de sedimentación media (Sánchez-Cabeza *et al.,* 2012). Adicionalmente es similar a la registrada por los autores mencionados, en particular con el estudio de Burone *et al.* (2011), quienes utilizan la misma técnica de datación.

El ^{210}Pb puede ser detectado hasta una 6 veces su período de semi-desintegración, brindando información fiable sobre los últimos 130-150 años aproximadamente (Appleby, 2008; Le Roux & Marshall, 2011). En este sentido, considerando la tasa de sedimentación determinada en el presente estudio, y la longitud del testigo de sedimento BAT1, el mismo representa información confiable hasta el año 1860 aproximadamente (150 años de antigüedad).

Según la tasa de sedimentación determinada, desde la base del testigo y hasta fines de la década de 1940 los resultados obtenidos al aplicar el modelo de Lamb *et al.* (2006) al testigo BAT1, sugieren que la materia orgánica presentó un origen mayormente marino, donde no se aprecia un aporte de origen terrestre ($\delta^{13}C \approx -21$ ‰ y $C/N \approx 10$). Sin embargo, del modelo de mezcla se desprende que si bien el mayor aporte de materia orgánica es principalmente origen marino, el aporte de origen terrestre no es despreciable (70% marino, 30% terrestre).

A partir de la década de 1950 aproximadamente, ambos modelos muestran un cambio en los aportes al sistema. El modelo del Lamb *et al.* (2006) muestra una composición de materia orgánica mixta ($\delta^{13}C \approx -24,5$ ‰ y $C/N \approx 16$), lo que implica un aumento en la presencia de materia orgánica de origen terrestre. Esto coincide con resultados del modelo de mezcla que muestran una proporción de materia orgánica de origen terrestre cercana al 70 %.

A partir de esta década igualmente se observa un cambio en la señal isotópica de $\delta^{15}N$ (promedio de $\delta^{15}N = 6,81 \pm 0,61$ ‰ en la base y $5,10 \pm 0,42$ ‰ en la superficie). Esto podría deberse a un mayor aporte de origen terrestre influenciado por efluentes domésticos sin tratamiento. En este sentido, diversos autores señalan que los efluentes de origen doméstico presentan una baja firma isotópica de $\delta^{15}N$ con respecto a los que tienen un tratamiento primario (Tucker *et al.,* 1999; Risk *et al.,* 2009; Sampaio *et al.,* 2010).

En todas las variables analizadas ($\delta^{13}C$, $\delta^{15}N$ y C/N) se observa un cambio en las tendencias entre fines de la década de 1940 y comienzos de la década de 1950. Se observa un cambio en la cuenca de drenaje de la Bahía de Montevideo, con un incremente de la población e industrias en su cuenca, y en consecuencia un aumento del vertido de efluentes sobre esta. Debido a esto, pasa a estar más influenciada por condiciones fluviales. Considerando las principales forzantes de los procesos marino-estuarinos establecidas por Cloern & Jassby (2012), en el presente estudio se destacan las variaciones climáticas y el ingreso de aguas residuales como posibles explicaciones.

Con respecto a la variabilidad climática, en la cuenca baja del Río de la Plata se observó un aumento de las descargas del Paraná hacia fines del S XX, en particular a partir de la década del 50 (López-Laborde & Nagy, 1999; Jaime & Menéndez, 2002), y los eventos El Niño comenzaron a ser más intensos (McPhaden *et al.,* 2006). Sin embargo, considerando lo anteriormente mencionado, se comparó los eventos El Niño fuertes y muy fuertes del periodo 1950-2010, y estos no se corresponden con cambios en la relación C/N. Por lo que si bien la BM comienza a estar más influenciada por condiciones fluviales a partir de la segunda mitad del S. XX, estas condiciones no parecen ocasionar los cambios observados en el origen de la materia orgánica en la Bahía de Montevideo.

Por otro lado, desde la fundación de Montevideo y hasta fines de la década de 1940, la Bahía de Montevideo sufrió un proceso de artificialización que impactó directamente sobre la dinámica natural de sus corrientes (Gautreau, 2006). Si bien se eligió el diseño de puerto que menos modificara el esquema general de las corrientes, las escolleras construidas y posteriormente la construcción del terraplén de ANCAP (1932-1937) enlentecieron la circulación, y favorecieron el depósito de sedimentos (Gautreau, 2006). A su vez, entre 1908 y 1963, producto de los cambios en las estructuras productivas del país que conllevó una centralización hacia la capital (Gautreau, 2006; Baracchini & Altezor, 2010), la población de Montevideo creció casi un 400% (INE, 2011). A su vez, hacia 1930 la urbanización de la bahía se ve frenada y se densifican las zona oeste de Montevideo, principalmente en las cuencas del Miguelete y Pantanoso, sus principales tributarios (Gautreau, 2006; Baracchini & Altezor, 2010).

En la actualidad la zona oeste de Montevideo carece de saneamiento, por lo que este aumento en la población de la zona implicó un incremento en el volumen de los efluentes domésticos y en consecuencia el contenido orgánico de los mismos. En este sentido, Muniz *et al.,* (2015) realizaron un análisis comparativo (actual e histórico con una diferencia de 12 años entre ambos) de la composición de los metales, esteroles e hidrocarburos alifáticos en el sedimento de la Bahía de Montevideo, encontrando una disminución en la

concentración de metales. Estos resultados sugieren una reducción de los contaminantes provenientes de los desechos industriales. Esta última observación coincide con el estudio reciente de Bueno *et al.* (2016), donde se observa un constante incremento en la concentración de metales en la zona interna de la Bahía de Montevideo a partir de la segunda revolución industrial, y un descenso de los mismos a partir de mediados de la década de 1970. Los autores del mencionado estudio asocian estas variaciones a las diferentes políticas económicas y ambientales desarrolladas en el país en las últimas décadas. A su vez, en el mencionado estudio, las tendencias de contaminación en los sedimentos inferidas utilizando el indicador Sediment Pollution Index son más consistentes con la señal isotópica del ^{13}C y la relación C/N del presente estudio.

En este sentido, considerando las diferentes forzantes (variabilidad climática debido al ENOS y aportes antrópicos), se desprende que el impacto antrópico tiene mayor influencia sobre la composición de la materia orgánica de los sedimentos que la variabilidad climática. Si bien esta última pudo haber influido para lograr una composición más fluvial de los sedimentos, el aporte antrópico es más determinante. En este sentido, se observa que a partir de la década de 1950 se observa un incremento sostenido en el aporte de carbono orgánico, donde en la actualidad comparando con los niveles basales se presenta un enriquecimiento cercano al 240 %.

7.2 Sedimentos superficiales

En el análisis de componentes principales, muestra que las variables $\delta^{13}C$, $\delta^{15}N$, %Corg y %Norg son las variables que más peso tienen sobre la varianza total de los resultados. Considerando esta observación, se infiere que la distribución de las estaciones en el ACP responde principalmente al origen de la materia orgánica en la zona costera de Montevideo.

En este sentido, las estaciones presentaron mayormente una agrupación asociada a una heterogeneidad espacial, y no en base a las condiciones hidrológicas consideradas durante el período de estudio. Se identifican dos grupos, uno conteniendo las estaciones de la BM y otro correspondiente a las

estaciones de la ZCA. En este sentido, el grupo que contiene las estaciones de la BM es el que se asocia una mayor relación C/N y menor $\delta^{13}C$, características de una composición más terrestre con respecto al otro grupo. Adicionalmente, el grupo que contiene las estaciones de la ZCA se caracteriza por mayores concentraciones de oxígeno disuelto y valores superiores de $\delta^{15}N$. En el presente estudio, valores superiores de $\delta^{15}N$ se asocian a la ausencia de efluentes. En este sentido, considerando que el grupo que concentra las estaciones de la ZCA posee valores superiores de oxígeno disuelto y $\delta^{15}N$, se infiere que las estaciones de la ZCA presentan una mejor salud ambiental con respecto a las estaciones de la BM. Es importante destacar que en los resultados de varias muestras correspondientes a la estación B2 su contenido de Corg fue superior a los estándares utilizados, por lo que los resultados no pudieron ser considerados en el presente análisis, sin embargo se puede concluir que estaban altamente enriquecidas. Con respecto a la salinidad, las

Estudios realizados hace más de diez años en base a la riqueza y agrupación de las diferentes comunidades del ambiente bentónico, mostraban que la zona costera de Montevideo presentaba tres zonas bien diferenciadas: Bahía de Montevideo, zona este y zona oeste (Muniz *et al.,* 2006). Sin embargo, estudios recientes encuentran una degradación de las condiciones ambientales de la zona costera adyacente, presentando características similares entre ambas zonas (Muniz *et al.,* 2011; Venturini *et al.,* 2012). Considerando lo mencionado anteriormente, la agrupación encontrada en el presente estudio, ´donde no se identifican diferencias en la composición del sedimento de la zona oeste con respecto al de la zona este es consistente con los estudios previos de la zona.

El estudio de Venturini *et al,* (2015) en base a diferentes componentes orgánicos del sedimento (hidrocarburos alifáticos, hidrocarburos aromáticos policíclicos, alquilbencenos lineales, y esteroides) encontraron que la Bahía de Montevideo presenta elevados niveles de hidrocarburos derivados del petróleo y esteroides, debido principalmente a la cercanía de la refinería de petróleo de la Teja y al ingreso de efluentes domésticos sin tratamiento. Adicionalmente, se encontró la presencia de hidrocarburos asociados a las plantas superiores que se relacionó a la influencia de los aportes fluviales. En el mencionado estudio,

la zona costera adyacente fue clasificada como moderadamente contaminada. En este sentido, los resultados del presente estudio, que muestran a la Bahía de Montevideo con un mayor enriquecimiento orgánico (altos valores de %Corg) e influencia de efluentes de (menores valores de $\delta^{15}N$) que la zona costera adyacente que presenta una menor degradación, son consistentes con los encontrados por Venturini *et al.* (2015).

En el presente estudio, la variación en la salinidad y el caudal del Río de la Plata debido a la influencia del ENOS durante 2009-2010 (Nagy *et al.,* 2002a; 2013) no se refleja en cambios en la composición de la materia orgánica. Sin embargo, según García-Rodríguez *et al.* (2014), diversos componentes químicos en las muestras de sedimento analizados en la zona costera de Montevideo presentaron variaciones temporales bajo la influencia de una fase cálida del evento ENOS. Estas diferencias podrían explicarse por las variables utilizadas en ambos estudios. En el presente estudio los isótopos estables (componentes que explicaron la mayor variabilidad de los datos), no se correlacionaron con los cambios de las variables de la columna de agua. Sin embargo, el estudio de García-Rodríguez *et al.* (2014) fue realizado utilizando como variables el contenido de proteínas, materia orgánica, clorofila *a* y feopigmentos de los sedimentos, compuestos tal vez más lábiles, a diferencia de los isótopos estables que presentan menor variabilidad temporal.

Durante momentos de bajo caudal del Río de la Plata (momento en el cual la zona costera de Montevideo tiene más influencia oceánica debido al ingreso de agua marina), este prácticamente no influye sobre la circulación de la Bahía (Santoro *et al.,* 2013), siendo sus tributarios quienes mayor influencian presentan sobre su dinámica. Sin embargo, en momentos de alto caudal del Río de la Plata (debido a un aumento en los caudales del los Ríos Uruguay y Paraná) presenta condiciones más fluviales. Adicionalmente, Gautreau (2006) menciona que las construcciones en el entorno de la Bahía de Montevideo habrían enlentecido la circulación favoreciendo la sedimentación de los aportes fluviales. En suma, tanto en momentos de alto caudal del Río de la Plata así como de bajo caudal, la Bahía de Montevideo se ve influenciada mayormente

por aportes de origen fluvial, lo que sumado a una menor circulación explicaría la composición mixta encontrada en sus sedimentos.

En el presente estudio, al igual que en el estudio de Burone *et al.* (2013), la señal isotópica encontrada en la zona costera adyacente muestra una materia orgánica de origen mixta donde se observa la influencia oceánica y del Río de la Plata. Estos resultados coinciden con los hallados por Botto *et al.* (2011), quienes en la zona de máxima turbidez encuentran valores de macrodetrito ($\delta^{13}C \approx -23$ ‰ y $C/N \approx 10,5$) similares a los hallados en el presente estudio. Los mencionados autores asocian estos resultados a macrodetrito de plantas C3, plantas muy comunes en los humedales uruguayos como el *Scirpus californicus* (junco), *Juncus acutus* (junco negro), *Cortaderia selloana* (paja penacho) y *Typha domingensis* (totora), todas plantas de metabolismo C3.

En el presente estudio, el modelo de mezcla parece ser una mejor herramienta para interpretar el origen de la materia orgánica, que el modelo de Lamb *et al.* (2006). Esto es debido a que muestra con mayor precisión la contribución de las diferentes fuentes. Estos resultados concuerdan con los hallados por Burone *et al.* (2013), quienes realizaron un análisis de sedimentos superficiales del Río de la Plata donde las firmas isotópicas (utilizadas en el modelo de mezcla) reflejaron mejor el origen mixto de la materia orgánica que la relación C/N (utilizada en el modelo de Lamb *et al.,* 2006)

En la última década se ha reportado la presencia de floraciones algales en la zona costera de Montevideo, detectándose altos valores de clorofila *a* y nutrientes en la columna de agua (Nagy *et al.,* 2002b). Sin embargo, estas condiciones de la columna de agua no fueron observadas en el presente estudio. Con respecto a esta apreciación, la tasa de sedimentación registrada en la Bahía de Montevideo (un ambiente cuyas construcciones enlentecen la circulación) es 0,53 cm por año. Por otro lado, la tasa de sedimentación en la zona costera de Montevideo debido a que es una zona más abierta, y de mayor circulación, debería ser aún menor a la de la Bahía. Esta hipótesis se respalda con el estudio de Marrero (2016) que determinó una tasa de sedimentación de 0,3 $cm \cdot año^{-1}$en la zona media del estuario del Río de la Plata (Barra del Indio).

En este sentido, es posible que la baja tasa de sedimentación en la zona, y la forma en la que el material es colectado en el campo, no permitan encontrar una correlación entre las variables fisicoquímicas de la columna de agua, las condiciones hidrológicas del sistema y las condiciones del ambiente bentónico a una escala temporal corta (años).

8. CONSIDERACIONES FINALES

La concentración total de C, N y sus isótopos estables ($^{13}C/^{12}C$ y $^{15}N/^{14}C$), permitieron inferir la evolución histórica de la contaminación en la Bahía de Montevideo, ya que las variables analizadas presentaron cambios en su tendencia vinculados con cambios en las dinámicas económicas y socioambientales. Estos resultados permiten aceptar la H1 propuesta en el presente trabajo.

En los sedimentos superficiales actuales de la zona costera de Montevideo, la composición isotópica ($\delta^{13}C$ y $\delta^{15}N$) y la concentración de C, N presentaron diferencias espaciales y no temporales, no reflejando las diferentes condiciones hidrológicas que presentó el Río de la Plata durante el período de estudio. Según los resultados encontrados en el presente estudio, no se acepta la H2 propuesta.

En cuanto al origen de la materia orgánica, el análisis de isótopos estables de C y N en la Bahía de Montevideo permitió establecer un cambio en su fuente y composición, producto de diferentes aportes naturales y antrópicos, estableciendo a su vez los niveles basales para estas variables.

El uso de los isótopos estables) y la relación C/N como herramienta en estudios ambientales, podría ser de utilidad para evaluar la efectividad del futuro Plan de Saneamiento Urbano IV (PSU IV). El análisis de los isótopos estables de de la materia orgánica ($\delta^{13}C$ y $\delta^{15}N$) permitirá inferir a futuro la reducción de aportes orgánicos de origen fluvial, así como monitorear la disminución del carbono orgánico en la Bahía de Montevideo. Este componente debería presentar una

reducción en esta zona, ya que se canalizarán los efluentes de los principales tributarios a la Bahía a través de un emisario subacuático que será vertido en Punta Yeguas (región oeste de la zona costera adyacente).

9. CONCLUSIÓN

En el presente estudio se observaron cambios en la composición isotópica de la materia orgánica, y en un aumento mantenido de la concentración de nutrientes con un enriquecimiento orgánico de los sedimentos sostenido a partir de 1970 hasta la actualidad, reflejando el incremento de aportes de origen doméstico/fluvial sin tratamiento al sistema.

Bajo condiciones hidrológicas contrastantes (altos y bajos caudales), no se identificaron las diferencias temporales esperadas en los sedimentos superficiales en cuanto a la composición isotópica de la materia orgánica. Esto se debería principalmente a una mayor circulación y menor tasa de sedimentación a lo largo de la zona costera de Montevideo. Si bien durante el evento ENOS 2009-2010, se observan importantes cambios en las condiciones físico-químicas de la columna de agua (salinidad), estos cambios no se reflejan en los parámetros considerados (isótopos estables, Corg, Norg) del ambiente bentónico, no encontrándose una variabilidad temporal interanual. En este sentido, se la zona costera adyacente podría ser un sitio de transporte de material y sedimentos en el Río de la Plata, y no una zona de deposición.

Teniendo en cuenta lo anteriormente mencionado, los isótopos estables de C y N, así como la relación Corg/Norg son una herramienta de utilidad para inferir el origen de la materia orgánica a una escala temporal anual o mayor, no siendo eficientes a escalas temporales de intervalos menores de tiempo.

En el presente estudio, la composición isotópica de la materia orgánica del sedimento permitió identificar la contribución de sus diferentes fuentes (diferenciando entre marino y terrestre), e inferir el aporte de origen antrópico,

lo que permitirá utilizar estos proxies en futuros análisis de monitoreo ambiental en la zona.

10. RECOMENDACIONES

Con el fin de utilizar las variables analizadas en el presente estudio, como una herramienta de monitoreo del Plan de Saneamiento Urbano IV así como en otros estudios de monitoreo ambiental, se recomienda:

- Al no encontrarse diferencias interanuales en la utilización de estas variables, de considerarse las mismas dentro de un programa de monitoreo, se sugiere realizar el análisis con una periodicidad anual.

- Identificar la firma de los *end-members* del Río de la Plata para obtener una mejor aproximación en cuanto al aporte de las diferentes fuentes de materia orgánica que ingresan al sistema.

- En este sentido, se recomienda obtener la firma isotópica del material particulado de los efluentes para poder rastrear el transporte y dispersión de los mismos en el ambiente acuático.

- Debido a la mayor precisión en el momento de interpretar los resultados, se sugiere utilizar el modelo de mezcla, y utilizar la relación Corg/Norg como información complementaria.

- Se sugiere que de utilizar la composición isotópica de la materia orgánica, los estudios sean complementados con otra herramienta para poder brindar un enfoque multi-proxy de los procesos que ocurren en el estuario (ej. variables biológicas como la composición de la comunidad bentónica)

11. BIBLIOGRAFÍA

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}Pb to the sediment. Catena 5: 1-8.

Appleby, P.G. & Oldfield, F. (1983). The assessment of ^{210}Pb data from sites with varying sediment accumulation rates. Hydrobiologia 103: 29-35.

Baracchini, H., Altezor, C. (2010). Historia urbanística de Montevideo. Desde sus orígenes coloniales a nuestros días. Ed. Trilce. 278 pp.

Barreiro, M. (2009). Influence of ENSO and the South Atlantic Ocean on climate predictability over Southeastern South America. Climate Dynamics DOI 10.1007/s00382-009-0666-9.

Bidegain, M., Caffera, R. M., Blixen, F., Pshennikov, V., Lagomarsino, J.J., Forbes, E.A & Nagy, G.J. (2005). Tendencias climáticas, hidrológicas y oceanográficas en el Río de la Plata y costa Uruguaya. En: El Cambio Climático en el Río de la Plata, No 14, pp. 137-143. Buenos Aires, CIMA-UBA. 200 pp.

Borja, A., Basset, A., Bricker, S., Dauvin, J., Elliot, M., Harrison, T., Marques, J., Weisberg,, S. & West, R. (2012). Classifying ecological quality and integrity of estuaries. En E. Wolanski & D. McLusky (Eds.), Treatise on Estuarine and Coastal Science. Waltham: Academic Press. 125-162.

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

Bricker, S. B., Ferreira, J. G. & Sima, T. (2003). An integrated methodology for assessment of estuarine trophic status. Ecological Modelling 169: 39-60.

Bueno, C., Brugnoli, E., Figueira, R., Muniz, P., García-Rodríguez, F. (2016). Economic and environmental policies that influenced the input of metals in Montevideo Bay, Río de la Plata. Sometido.

Bouillon, S., Dahdouh-Guebas, F., Rao, A.V.V.S., Koedam, N. & Dehairs, F. (2003). Sources of organic carbon in mangrove sediments: variability and possible ecological implications. Hydrobiologia 495: 33–39.

Burone, L., Michaelovitch, M.M., Lopes, R.F., García-Rodríguez, F., Álvarez, Y., Brugnoli, E., Venturini, N., Muniz, P., Sprechmann, P., de Mello, S.S., & Centurión, V. (2011). Evolución paleoambiental de la Bahía de Montevideo – Bases para el establecimiento de un modelo ambiental. En: El Holoceno en la zona costera de Uruguay. Editor: Felipe García Rodríguez, 197-227.

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. Fluvial Shelf Research 55: 141-154.

Burton, G. A. (2002). Sediment quality criteria in use around the world. Limnology 3: 65-76.

Canuel, E.A. & Hardison, A.K. (2016). Sources, Ages, and Alteration of Organic Matter in Estuaries. Annual Review of Marine Science 8:409-434.

Cawet, G. (1981). Non living particulate matter. En: Duursma, E.K. & Dawson, R. Marine Organic Geochemistry. Evolution, Composition, Interactions and Chemistry of Organic Matter in Seawater. Elsevier Oceanography Series. 31.521 pp.

CENR. (2003). An assessment of coastal hypoxia and eutrophication in U.S. coastal waters. National Science and Technology Council Committee on Environment and Natural Resources, Washington, DC. 74 pp.

Cifuentes, L.A., Sharp, J.H. & Fogel, M.L. (1988). Stable carbon and nitrogen isotope biogeochemistry in the Delaware estuary. Limnology and Oceanography 33: 1102-1115.

Christophersen, N. & Hooper, R.P. (1992). Multivariate analysis of stream water chemical data: The use of principal components analysis for the end-member mixing problem. Water resources research 28: 99-107.

Cloern, J. (2001). Our evolving conceptual model of the coastal eutrophication problem. Marine Ecology Progress Series 210: 223–253.

Cloern, J.E & Jassby, A.D. (2012). Drivers of change in estuarine-coastal ecosystems: discoveries from four decades of study in San Francisco bay Reviews of Geophysics 50, RG4001. 33 pp.

Cranston, R., & Kurucz, A. (2002). Estimating sediment accumulation rates in Montevideo Bay, Uruguay. Ecoplata II Scientific Paper Montevideo, 1-4.

Danulat, E., Muniz, P., García Alonso, J., & Yannicelli, B. (2002). First assessment of the highly contaminated harbour of Montevideo, Uruguay. Marine Pollution Bulletin 44: 554-565.

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

Figueira R.C.L. & Cunha, I.I.L. (1998). A contaminação dos oceanos por radionuclídeos antropogênicos. Química Nova 2: 73-77.

Folk, R.L. & Ward, W.C. (1957). Brazos River bar: a study of the significance of grain size parameters. Journal of Sedimentary Petrology 27: 3-26.

Framiñan, M.B., Etala, M.P., Acha, E.M., Guerrero, R.A., Lasta, C.A., & Brown, O.B. (1999). Physical characteristics and processes of the Río de la Plata Estuary. En: Perillo, G. M., Piccolo, M. C. y Pino Quivira, M. (Eds.), Estuaries of South America: Their Morphology and Dynamics, Springer, New York, 161–194.

Fry, B. (2008). Stable Isotope Ecology. Springer, New York, New York, USA. 316 pp.

García Rodríguez, F., Hutton, M., Brugnoli, E., Venturini, N., del Puerto, L., Inda, H., Bracco, R., Burone, L., Muniz, P. (2010). Assessing the effect of natural variability and human impacts on the environmental quality of a coastal metropolitan area (Montevideo Bay, Uruguay). Pan-American Journal of Aquatic Sciences 5: 91-100.

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

Gautreau, P. (2006). La Bahía de Montevideo: 150 años de modificación de un paisaje costero y subacuático En: Menafra, R., Rodriguez-Gallego, L., Scarabino, F. & Conde, D. Bases para la conservación y el Manejo de la costa uruguaya. Publisher: Vida Silvestre, 401-411.

Guerrero, R.A., Acha, E.M., Framiñan, M.B., Lasta, C.A. (1997). Physical oceanography of the Rio de la Plata estuary, Argentina. Fluvial Shelf Research 17, 727-742.

Haag, I., Kern, U. & Westrich, B. (2000). Assessing in-stream erosion and contaminant transport using the end-member mixing analysis (EMMA). The role of erosion and sediment transport in nutrient and contaminant transfer. International Association of Hydrological Sciences 263: 293-300.

Hoefs, J. (2009). Stable Isotope Geochemistry. 6th edition. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. 286 pp.

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

Intendencia Municipal de Montevideo (IMM). 2012. Sistema de disposición final de saneamiento de la zona oeste de Montevideo. Informe ambiental resumen. Disponible en: http://www.montevideo.gub.uy/sites/default/files/iar_final_psuiv_20121.pdf. Visto: 12/01/2016

Instituto Nacional de Estadística (INE). (2011). Demografía y estadísticas sociales, Censos 1852-2011. Disponible en: http://www.ine.gub.uy/web/guest/censos-1852-2011. Visto: 12/01/ 2016.

Jaime, P & Menéndez, A.N. (2002). Informe análisis del régimen hidrológico de los ríos Paraná y Uruguay. Proyecto "Protección ambiental del Río de la Plata y su frente marítimo: prevención y control de la contaminación y restauración de hábitats. PNUD/GEF, RLA/99/G31. Instituto Nacional del Agua, Argentina. 140 pp.

Jolliffe, I. T. (2002). Principal Component Analysis. Second ed. Springer Series in Statistics. New York: Springer-Verlag New York. 487 pp.

Jordan, S. (2012). Introduction to Estuaries. En: Estuaries: Classification, Ecology, and Human Impacts. Stephen J. Jordan, Editor. NOVA Science Publishers, Hauppauge, NY, 1-13.

Joshi, S.R; Shukla, B.S. (1991) AB initio derivations of formulation for 210Pb dating of sediments. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry 148:73–79

Kendall, C., Elliot, E.M., Wankel, S.D. (2007). Tracing anthropogenic inputs of nitrogen to ecosystems. En: Stable Isotopes in Ecology and Environmental Science. Ed: Michener, R. & Lajtha, K. Second Edition. Blackwell Publishing, 594 pp.

Lamb, A. L., Wilson, G. P. & Leng, M. J. (2006). A review of coastal palaeoclimate and relative sea-level reconstructions using d13C and C/N ratios in organic material. Earth- Science Reviews 75: 29–57.

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

Libes, S. (2009). Introduction to marine biogeochemistry. Segunda edicion, Elsevier, Academic Press. 893 pp.

López Laborde, J.L. & Nagy, G. J. (1999). Hydrography and sediment transport characteristics of the Río de la Plata: a review. En: Perillo, M. E., Piccolo, M. C., and Pino-Quivira, M. (eds.), Estuaries of South America, their geomorphology and dynamics. Springer, Berlin 133–157.

Lopez Laborde, J.L (1997). Marco geomorfológico y geologico del Río de la Plata. En: P.G.Wells y G.R. Daborn. Eds. 1997. El Río de la Plata. Una revisión Ambiental. Un informe de Antecedentes del Proyecto EcoPlata. Dalhousie University, Halifax, Nova Scotia, Canada. 256 pp.

Marrero, A. (2016). Distribución espacial de metales pesados, evolución histórica reciente e impacto antrópico en el Río de la Plata. Tesis de Maestría en Geociencias. Universidad de la República, Uruguay. 146 pp.

Marshall, J., Brooks, R.,Lajtha,K. (2007). Sources of variation in the stable isotopic composition of plants. En: Stable Isotopes in Ecology and Environmental Science. Ed: Michener, R. & Lajtha, K. Second Edition. Blackwell Publishing, 594 pp.

McLusky, **D. & Elliott, M.** (2004). The estuarine ecosystem. Ecology, threats, and management. Oxford University Press. 214 pp.

McPhaden, M. J., Zebiak, S.E., & Glantz, M. H. (2006). ENSO as an integrating concept in Earth science. Science 314: 1740–1745.

Menéndez, A.N. & Re, M. (2005). Hidrología del Río de la Plata. En: El Cambio Climático en el Río de la Plata. Buenos Aires, CIMA-UBA. 200 pp.

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

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. 504 pp.

Middelburg, J.J., Nieuwenhuize, J., Lubberts, R.K. & van de Plassche, O. (1997). Organic Carbon Isotope Systematics of Coastal Marshes. Estuarine Coastal and Shelf Science 45: 681–687

Middelburg, J.J. & Herman, P.M.J. (2007). Organic matter processing in tidal estuaries. Marine Chemistry 106: 127–147.

Milessi, A.C., Calliari, D., Rodríguez-Graña, L., Conde, D., Sellanes, J. & Rodríguez-Gallego, L. (2010). Trophic mass-balance model of a subtropical coastal lagoon, including a comparison with a stable isotope analysis of the food-web. Ecological Modelling 221: 2859–2869. DOI:10.1016/j.ecolmodel.2010.08.037

Misic, C., Gaozza, L., Petrillo, M., Covazzi Harriague, A. (2016). The allochthonous material input in the trophodynamic system of the shelf sediments of the Gulf of Tigullio (Ligurian Sea, NW Mediterranean). Marine Environmental Research 120: 9-19.

Montoya, J.P. (2007). Natural abundance of 15N in marine planktonic ecosystems. En: Stable Isotopes in Ecology and Environmental Science. Ed: Michener, R. & Lajtha, K. Second Edition. Blackwell Publishing, 594 pp.

Müller, P.J. (1977). C/N ratios in Pacific deep-sea sediments: Effect of inorganic ammonium and organic nitrogen compounds sorbed by clays. Geochimica et Cosmochimica 41: 765-776.

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

Muniz, P., Venturini, N., Martínez, A. (2002). Physico-chemical characteristics and pollutants of the benthic environment in the Montevideo coastal zone, Uruguay. Marine Pollution Bulletin 44: 962–968.

Muniz, P.,Venturini, N., Gómez-Erache, M. (2004). Spatial distribution of chromium and lead in the benthic environment of coastal areas of the Río de la Plata estuary (Montevideo, Uruguay). Brazilian Journal of Biology 64: 403-116.

Muniz, P., Venturini, N. & Burone, L. (2006). Contaminación de la bahía de Montevideo y zonas costeras adyacentes y su relación con los organismos bentónicos. En: Menafra, R., Rodriguez-Gallego, L., Scarabino, F. & Conde, D. Bases para la conservación y el Manejo de la costa uruguaya. Publisher: Vida Silvestre, 467-476.

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

Muniz, P., Venturini, N., Martins, C.C., Bano Munshi, A., García-Rodríguez, F., Brugnoli, E., Lindroth Dauner, A.L., Caruso Bícego, M García-Alonso, J. (2015). Integrated assessment of contaminants and monitoring of an urbanized temperate harbor (Montevideo, Uruguay): a 12-year comparison. Brazilian Journal of Oceanography, 63: 311-330.

Nagy, G.J., Martínez, C.M., Caffera, R.M., Pedrosa, G., Forbes, E.A., Perdomo, A.C., López Laborde, J. (1997). The Hydrological and Climatic Setting of the Rio de la Plata. In: Wells PG & Daborn GR (eds), 2:17-68. In the Rio de la Plata: An Environmental Overview. An EcoPlata Project Background Report. Dalhousie University. Halifax, Nova Scotia, Canada. ISBN: 07703-2852-0

Nagy, G., Pshennikov-Severova, V. & Robatto, P. (2002a). Monthly variation of salinity in the frontal zone of the Río de la Plata off Montevideo, in response to consecutive ENSO fluctuations and the flow of the Uruguay river (1998-2000). En: The Rio de la Plata Research to manage the environment, fish resources and the fishery in the saline front. Eds. Vizziano, D., Puig, P., Mesones, C. & Nagy, G. Ecoplata Program, Montevideo, Uruguay.

Nagy, G.J., Gómez-Erache, M., López, C.H., Perdomo, A.C., (2002b). Distribution patterns of nutrients and symptoms of eutrophication in the Rio de la Plata estuary. Hydrobiologia 475: 125–139.

Nagy, G.J., Seijo, L., Verocai, J.E., Brugnoli, E., Bidegain, M. (2013). Enfoque, conocimiento y medidas para enfrentar las amenazas del clima presente en la zona frontal del Río de la Plata, Uruguay. Costas, Revista Iberoamericana de Manejo Costero Integrado (ISNN: 2304-0963) 2: 69-87, Montevideo, Uruguay.

Nahum, B. (1999). Breve historia del Uruguay independiente. Ediciones de la Banda Oriental. 200 pp.

National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA). (2014). National Oceanic and Atmospheric Administration, Climate Prediction Center: "Cold and warm episodes by season". Disponible en: http://www.cpc.ncep.noaa.gov/products/analysis_monitoring/ensostuff/ensoyears.shtml. Visto 01/09/2014.

Ogrinc, N., Fontolan, G., Faganeli, J., Covelli, S. (2005). Carbon and nitrogen isotope compositions of organic matter in coastal marine sediments (the Gulf of Trieste, N Adriatic Sea): indicators of sources and preservation Marine Chemistry 95: 163– 181.

Pitt, K.A., Connolly, R.M., Maxwell, P. (2009). Redistribution of sewage-nitrogen in estuarine food webs following sewage treatment upgrades. Marine Pollution Bulletin 58: 573–580.

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

Pearson, T.H. & Rosenberg, R. (1978). Macrobenthic succession in relation to organic enrichment and pollution of the marine environment. Oceanography and Marine Biology Annual Review 16, 229–311.

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

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: 129–143.

Remeikaite-Nikien, N., Lujanien, G., Malejevas, V., Barisevicit, R., Zilius,M., Garnaga-Budr, G., Stankevicius, A.(2016). Distribution and sources of organic matter in sediments of the south-eastern Baltic sea, Journal of Marine Systems, doi: 10.1016/j.jmarsys.2015.12.011

Risk, M.J., Lapointe, B.E., Sherwood, O.A., Bedford, B.J. (2009). The use of $\delta^{15}N$ in assessing sewage stress on coral reefs. Marine Pollution Bulletin 58: 793–802

Rodríguez-Graña, L., Calliari, D., Conde, D., Sellanes, J. & Urrutia, R. (2008). Food web of a SW Atlantic shallow coastal lagoon: spatial environmental variability does not impose substantial changes in the trophic structure. Marine Ecology Progress Series 362: 69–83. DOI: 10.3354/meps07401.

Rumolo, P., Barra, M., Gherardi, S., Marsella, E., Sprovieri, M. (2011). Stable isotopes and C/N ratios in marine sediments as a tool for discriminating anthropogenic impact. Journal of Environmental Monitoring 13: 3399-3408

Ryba, S. A. & Burgess, R. M. (2002). Effects of sample preparation on the measurement of organic carbon, hydrogen, nitrogen, súlfur, and oxygen concentrations in marine sediments. Chemosphere 48: 139-147.

Sampaio, L., Freitas, R., Máguas, C., Rodrigues, A., Quintino, V. (2010). Coastal sediments under the influence of multiple organic enrichment sources:

An evaluation using carbon and nitrogen stable isotopes. Marine Pollution Bulletin 60: 272-282.

Sampei, Y. & Matsumoto, E. (2001). C/N ratios in a sediment core from Nakaumi Lagoon, southwest Japan - usefulness as an organic indicator. Geochemical Journal 35: 189– 205.

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

Sánchez-Cabeza, J.A., Díaz-Asencio, M., Ruíz-Fernández, A.C. (2012). Radiocronología de sedimentos costeros utilizando ^{210}Pb: modelos, validación y aplicaciones. OIEA, Viena STI/PUB/1538 ISBN 978–92–0–325210–2. 105 pp.

Santoro, P., Fossati, M., Piedra-Cueva, I. (2013). Characterization of Circulation Patterns in Montevideo Bay (Uruguay). Journal of Coastal Research, 29: 819 – 835. 105 pp.

Sarazin, G., Michard, G., Al Gharib, I. & Bernat, M. (1992). Sedimentation rate and early diagenesis of particulate organic nitrogen and carbon in Aydat Lake (Puy de Dôme, France). Chemical Geology 98: 307–316.

Savage, C. (2005). Tracing the Influence of Sewage Nitrogen in a Coastal Ecosystem Using Stable Nitrogen Isotopes. Ambio 34: 145-150.

Simpson, S.L., Batley, G.E., Chariton, A.A., Stauber, J.L., King, C.K., Chapman, J.C., Hyne, R.V., Gale, S.A., Roach, A.C., Maher, W.A. (2005). Handbook for Sediment Quality Assessment. CSIRO, Bangor, NSW.

Smol, J. (2007). Marine sediments tell it like it was. Proceedings of the National Academy of Sciences PNAS 104: 17563–17564.

Sokal, R.R. & Rohlf, F.J. (2012). Biometry: the principles and practice of statistics in biological research. 4th edition. W.H. Freeman and Co., New York. 937 pp.

Spano, S., Belem, A.L., Doria, R.N., do Rosário Zucchi, M., de Souza, J.R.B., Costa, A.B. & de Azevedo, A.E.G. (2014). Application of organic carbon and nitrogen stable isotope and C/N ratios as source indicators of organic matter of Nova Viçosa–Caravelas estuarine complex, southern Bahia, Brazil. Brazilian Journal of Geology, 44: 13-21.

Stein, R. (1991). Accumulation of organic carbon in marine sediments. Results from the deep sea drilling project/ocean drilling program. Lecture Notes in Earth Sciences, 34, 217 pp.

Stuiver, M. & Polach, H.A. (1977). Discussion, reporting of 14C data. Radiocarbon 19: 355 – 363.

Suguio, K. (1973). Introdução a Sedimentologia. Edgard Blucher, EDUSP, São Paulo. 317 pp.

Sulzman, E.W. (2007). Stable isotope chemistry and measurement: a primer. En: Stable Isotopes in Ecology and Environmental Science. Ed: Michener, R. & Lajtha, K. Second Edition. Blackwell Publishing, 594 pp.

Talbot, M.R. (2001). Nitrogen isotopes in palaeolimnology. En: Tracking Environmental Change Using Luke Sediments. W. M. Last & J. P. Smol (eds.), 2001. Volume 2: Physical and Geochemical Methods. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands. 401-439.

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

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

Tue, N.T., Hamaoka, H., Sogabe, K., Quy, T.D., Nhuan, M.T, Omori, K. (2011). The application of $\delta^{13}C$ and C/N ratios as indicators of organic carbon sources and paleoenvironmental change of the mangrove ecosystem from Ba Lat Estuary, Red River, Vietnam. Environmental Earth Sciences 64: 1475-1486.

Vaalgamaa, S., Sonninen, E., Korhola, A. & Weckström, K. (2013). Indentifying recent sources of organic matter enrichment and eutrophication trends at coastal sites using stable nitrogen and carbon isotope ratios in sediment cores. Journal of paleolimnology 50: 191-206.

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

Venturini, N., Bícego, M., Taniguchi, S., Sasaki, S., García-Rodríguez F., Brugnoli, E., Muniz, P. (2015). A multi-molecular marker assessment of organic pollution in shore sediments from the Río de la Plata Estuary, SW Atlantic. Marine Pollution Bulletin, 91: 461-475.

Walker. M. (2005). Quaternary dating methods. Ed: John Wiley and Sons. 304 pp.

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.

Wilson, G. P., Lamb, A. L., Leng, M. J., González, S. & Huddart, D. (2005). $\delta^{13}C$ and C/N as potential coastal paleoenvironmental indicators in the Mersey Estuary, UK. Quaternary Science Reviews 24: 2105-2029.

Zar, J.H. (1999). Biostatistical analysis. 4th.edition. New Jersey: Prentice Hall. 663 pp.

Zhou, J., Wu, Y., Zhang, J., Qinshu, K. & Zhenftao, L. (2006). Carbon and nitrogen composition and stable isotope as potential indicators of source and fate of organic matter in the salt marsh of the Changjiang Estuary, China. Chemosphere 65: 310-317.

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

Zimmerman, A. R., & Canuel, E. (2002). Sediment geochemical records of eutrophication in the mesohaline Chesapeake Bay. Limnology and Oceanography 47: 1084-1093.

12. ANEXO 1. Tabla de datos utilizada para las muestras superficiales e históricas

Superficiales:

Mes	Estación	Código	δ15N (‰)	Norg (%)	δ13C ‰	Corg (%)	C/N	Fangos %	Sal Fdo	OD Fdo (mg·L^{-1})
abr-09	L5	W50409	6,29	0,12	-21,44	1,31	10,84	96,4	16,3	8,32
abr-09	L7	W70409	6,65	0,11	-21,33	1,37	13,00	54,0	15,6	7,13
abr-09	PY	WY0409	6,13	0,11	-21,53	1,25	11,19	97,9	18,8	8,25
jul-09	B2	B20709	5,31	0,06	-25,75	1,85	28,96	65,8	7,03	5,23
jul-09	B5	B50709	6,20	0,18	-23,13	2,65	14,94	68,7	7,1	8,13
jul-09	L2	E20709	6,07	0,09	-21,73	1,19	12,84	97,5	31,9	*
jul-09	L3	W30709	6,11	0,11	-22,04	1,15	10,86	98,0	30,6	11,3
jul-09	L9	E90709	6,45	0,10	-21,86	1,26	12,58	99,3	24,98	9,76
jul-09	PC	EC0709	6,44	0,09	-21,70	1,12	12,24	98,6	31,25	5,8
jul-09	PY	WY0709	6,06	0,08	-21,89	1,14	13,69	99,4	5,99	10
oct-09	B1	B11009	6,23	0,23	-23,41	2,86	12,29	68,5	1,41	3,9
oct-09	B5	B51009	6,01	0,04	-23,20	0,97	24,25	68,2	1,42	8,8
oct-09	L2	E21009	6,30	0,10	-21,43	1,18	12,07	97,9	15,8	9,2
oct-09	L3	W31009	6,37	0,11	-21,70	1,24	11,73	98,6	9,4	10,33
oct-09	L5	W51009	6,31	0,10	-21,99	1,11	11,21	96,5	4,9	8,81
oct-09	L7	W71009	6,00	0,11	-22,36	1,19	11,03	62,5	*	*
oct-09	L9	E91009	6,61	0,12	-21,97	1,42	11,49	98,2	17,2	8,4
oct-09	PC	EC1009	6,33	0,09	-21,87	1,21	14,09	95,4	8,9	9,1
oct-09	PY	WY1009	6,25	0,10	-22,20	1,13	11,13	98,7	11,8	8,87
ene-10	B1	B10110	5,69	0,04	-24,42	1,03	26,30	77,4	5,3	4,26
ene-10	L2	E20110	6,55	0,09	-21,49	1,30	14,39	97,8	5	7,88
ene-10	L3	W30110	6,90	0,12	-21,52	1,33	10,74	97,9	2,2	8,06
ene-10	L5	W50110	6,26	0,09	-21,93	1,02	10,90	97,1	*	*
ene-10	L7	W70110	6,13	0,07	-22,17	0,98	15,01	67,4	1	7,6
ene-10	L9	E90110	6,64	0,11	-21,62	1,25	11,12	99,3	13,3	5,5
ene-10	PC	EC0110	6,45	0,11	-21,75	1,27	11,59	98,4	3,0	7,8
ene-10	PY	WY0110	6,19	0,10	-21,72	1,11	11,43	100,0	4,0	7,3
may-10	B1	B10510	5,48	0,17	-23,75	2,93	16,97	95,1	2,3	3,0
may-10	B5	B50510	6,08	0,07	-23,32	1,28	17,80	89,4	2,1	7,5
may-10	L2	E20510	6,46	0,11	-21,55	1,31	11,82	98,1	5,1	8,5
may-10	L3	W30510	6,37	0,09	-21,84	1,13	12,20	96,2	4,1	8,2
may-10	L5	W50510	6,22	0,08	-22,12	1,00	13,10	98,5	1,3	7,8
may-10	L7	W70510	6,15	0,07	-22,11	1,04	14,69	78,5	0,8	8,0
may-10	L9	E90510	6,50	0,11	-21,92	1,26	11,72	98,9	5,2	8,8
may-10	PC	EC0510	6,10	0,07	-21,98	1,08	16,00	97,2	3,2	10,2
may-10	PY	WY0510	6,11	0,09	-22,13	1,07	11,42	99,2	1,1	8,3
oct-10	B1	B11010	6,10	0,07	-24,70	1,98	27,55	95,1	25,5	6,0
oct-10	B5	B51010	5,61	0,11	-23,73	2,03	18,04	89,4	25,8	6,1
oct-10	L2	E21010	6,40	0,11	-21,75	1,40	12,74	98,1	2,9	9,0
oct-10	L3	W31010	6,42	0,09	-21,55	1,22	12,85	96,2	7,7	9,2
oct-10	L5	W51010	6,26	0,08	-21,82	1,03	12,83	98,5	1,2	10,2
oct-10	L7	W71010	6,84	0,06	-22,24	0,99	15,58	78,5	1,4	9,7
oct-10	L9	E91010	6,33	0,11	-21,62	1,28	11,36	98,9	2,7	8,6
oct-10	PC	EC1010	6,20	0,11	-21,99	1,28	12,04	97,2	1,4	7,7
oct-10	PY	WY1010	6,06	0,08	-22,20	1,03	13,02	99,2	8,7	9,1
jul-11	B2	B20711	4,67	0,20	-24,46	2,88	14,48	99,4	2,7	10,4
jul-11	B5	B50711	6,01	0,06	-24,58	1,36	24,46	85,1	1,1	10,2

jul-11	L2	E20711	5,91	0,08	-21,82	1,21	14,31	99,8	7,0	12,1
jul-11	L3	W30711	6,40	0,11	-22,00	1,35	12,42	99,6	5,5	8,5
jul-11	L5	W50711	6,08	0,09	-21,97	1,13	12,66	99,5	0,4	8,7
jul-11	L7	W70711	6,86	0,07	-22,66	0,97	14,75	99,4	0,0	7,9
jul-11	L9	E90711	6,36	0,11	-21,85	1,30	12,11	99,8	11,0	12,5
jul-11	PC	EC0711	6,15	0,11	-21,97	1,29	11,25	99,6	20,6	11,7
jul-11	PY	WY0711	5,95	0,06	-22,16	0,95	14,89	99,5	1,1	10,8

Histórico:

Año	δ13C (‰(	Corg (%)	Norg (%)	δ15N (‰)	C/N
2010	-23,71	4,18	0,29	4,64	14,41
2006	-24,54	2,96	0,20	4,35	14,81
2001	-25,29	3,04	0,19	4,85	15,99
1999	-25,31	3,26	0,19	4,81	17,22
1997	-25,17	3,16	0,20	5,11	16,14
1995	-25,36	3,07	0,22	4,86	13,97
1989	-24,60	2,76	0,18	5,01	15,24
1985	-24,76	2,82	0,19	4,87	14,78
1982	-24,60	2,96	0,18	5,24	16,59
1974	-24,87	2,89	0,13	5,55	22,48
1967	-24,20	3,55	0,22	5,39	16,50
1952	-23,62	2,12	0,12	6,50	17,33
1946	-22,01	1,50	0,13	7,13	11,30
1938	-21,79	1,63	0,15	7,18	10,97
1933	-21,29	1,63	0,16	6,35	10,35
1931	-21,24	1,63	0,14	7,37	11,88
1927	-21,65	1,65	0,16	6,70	10,63
1923	-20,50	1,80	0,15	8,03	11,72
1916	-21,40	1,20	0,11	7,80	11,35
1906	-20,57	1,77	0,17	7,21	10,14
1899	-21,10	1,65	0,14	7,27	11,68
1887	-20,77	1,45	0,14	7,04	10,17
1878	-21,49	1,45	0,14	7,72	10,47
1868	-22,28	1,94	0,18	7,01	10,98
1859	-21,08	1,42	0,14	6,87	10,21
1850	-20,70	1,54	0,15	6,25	10,52
1840	-21,35	1,28	0,14	6,33	8,89
1831	-21,32	1,40	0,15	5,96	9,62
1821	-21,27	1,40	0,15	6,38	9,23
1802	-21,39	1,40	0,14	7,25	10,38
1791	-20,93	1,40	0,13	7,04	10,65
1784	-21,30	1,38	0,15	6,58	9,51
1765	-20,65	1,18	0,11	6,54	10,71
1753	-20,85	1,31	0,14	6,03	9,42
1746	-20,87	1,20	0,14	5,80	8,65

13. ANEXO 2. Artículo sometido a la revista Marine Pollution Bulletin.

En el marco de la presente tesis de la Maestría en Ciencias Ambientales, entre el 15 de marzo y 15 de abril de 2015 se realizó una pasantía en el Laboratorio de Química Inorgánica Marina de la Universidad de San Pablo, Brasil, a cargo del Prof. Dr Rubens C. L. Figueira. Durante dicha pasantía se realizó la datación del testigo de sedimento BAT1 utilizando ^{210}Pb, como fue sugerido por el tribunal en el momento de la defensa del proyecto de la presente tesis. Complementariamente, se trabajó con la técnica de digestión parcial para la determinación de la concentración de metales en sedimento. En este sentido se determinó la concentración de Al, Cr, Cu, Pb, Sc y Zn (entre otros elementos) en muestras del mencionado testigo.

Producto del análisis de estos resultados, se presentó un trabajo en formato póster en el congreso SETAC Latinoamérica (Society of Environmental Toxicology and Chemistry) el trabajo realizado en Buenos Aires, el trabajo "*Análisis histórico de la contaminación por metales en la Bahía de Montevideo, Uruguay"*.

Finalmente se escribió el artículo "*Economic and environmental policies that influenced the input of metals in Montevideo Bay, Río de la Plata (Bueno et al.,)*, el cual fue aceptado para su publicación en la revista Marine Pollution Bulletin.

El mencionado artículo busca vincular la concentración de metales observada con las diferentes políticas económicas que tuvo el país desde la fundación de Montevideo hasta el presente. A continuación se incluye el mencionado artículo en su formato por extenso.

Economic and environmental policies that influenced the input of metals in Montevideo Bay, Río de la Plata

Bueno, C[a]*., Brugnoli, E[a]., Figueira, R[b]., Muniz, P[a]., García Rodríguez, F[c].

a –Laboratorio de Oceanografía y Ecología Marina, Facultad de Ciencias, Universidad de la República. Iguá 4225, Montevideo, Uruguay.
b - Laboratorio de Química Inorgánica Marina, Instituto Oceanográfico, Universidad de San Pablo. Praça do Oceanográfico 191, São Paulo SP, Brasil.
c –Centro Universitario Regional Este, Universidad de la República. Ruta nacional Nº9 intersección Ruta Nº15, Rocha, Uruguay.
*cbueno@fcien.edu.uy

ABSTRACT

Montevideo Bay is located in the middle zone of the Rio de la Plata, and since the foundation of Montevideo, several key economic and environmental policies affected the industry and thus metal inputs to this ecosystem. The aim of this study is to evaluate the sedimentary geochemical historical record of Montevideo Bay, in order to determine the historic inputs of anthropogenic metals to the system. In addition, environmental and economic policies of the country were considered to establish the relationship between them and the historic metal input. Concentrations of aluminum, chromium, copper, lead, scandium and zinc were analyzed and the indices EF and SPI were calculated. The analysis showed that since Montevideo foundation metal concentrations changed in accordance with industry development and the indices as well as the metal concentration reflect the history of different economic and environmental policies that influenced industrial activities since the foundation to the present.

Key words: metal pollution, sediment core, industrial activities, environmental indicator, Uruguay.

INTRODUCTION

Estuaries are semi-enclosed coastal systems connected to the ocean and influenced by tides and the exchange of oceanic and freshwater from river discharges (McLusky & Elliot 2004). In addition, these systems are subject to constant anthropogenic pressure, with population settlements on their coasts that grow faster than the world population of other eco-regions (Borja *et al.,* 2012, Jordan 2012). As a consequence of anthropogenic activities such as energy production, fisheries, and tourism among others, estuaries receive river contributions, urban and industrial effluents with sediments and pollutants that commonly lead to severe environmental degradation (McLusky & Elliot 2004, Simpson *et al.,* 2005, Borja *et al.,* 2012, Jordan 2012).

Sediments are the ultimate fate of most of the contaminants, and they might become a source of pollution that can either directly or indirectly affect the environment (Burton 2002, Simpson *et al.,* 2005). In particular trace metals are significantly more abundant in the sediments since most of them are cations, and sediment organic matter and clay exhibit a net negative charge thus adsorbing them (Horowitz 1985). There are several sources of these contaminants, such as mining/industrial activities, sewage sludge, pesticides, smelters and leaded gasoline and paints (Luoma & Rainbow 2008, Wuana & Okieimen 2011). In addition, trace metals can provide information and be used as proxies for inferring human-induced change as an indicator of biological stress related to contaminants and ecosystem health (Du Laing 2011, Birch 2012), In contaminated sites, the most commonly found metals are cadmium (Cd), copper (Cu), chromium (Cr), mercury (Hg), nickel (Ni), lead (Pb) and zinc (Zn). All above mentioned elements accumulate in sediments, are toxic and with potential effects on biological processes (Wuana & Okieimen 2011, Luoma &Rainbow 2008).

Montevideo Bay is a coastal system affected by several activities and industrial facilities such as the ANCAP-La Teja oil refinery, Batlle-UTE thermoelectric power plant and Montevideo harbor. Its main tributaries are Pantanoso, Miguelete and Seco streams (the latter currently flowing through an

underground pipe), all of them highly impacted by domestic and industrial effluents without treatment and solid waste disposal. Several studies classified this coastal system as highly degraded, especially the inner bay area with high levels of Cr, Pb and petroleum hydrocarbons in its sediments (Danulat *et al.,* 2002, Gautreau 2006, Muniz *et al.,* 2002, 2004, 2006, 2015, Venturini *et al.,* 2015). In addition, other historical studies mention the different metal concentrations in sediment cores collected at the mouth of streams and Miguelete Pantanoso (Cranston & Kurucz 2002, García-Rodríguez *et al.,* 2010, Burone *et al.,* 2011).

The aim of this study is to evaluate the geochemical record of the sedimentary column of Montevideo Bay, in order to determine the historic inputs of metals in the area and assess the environmental degradation evolved from such anthropogenic impacts. Consequently, concentrations of Al, Cr, Cu, Pb, Sc and Zn were analyzed. In addition the Enrichment Factor (EF) (Szefer *et al.,* 1998) and Sediment Pollution Index (SPI) (Singh *et al.,* 2002) were calculated in order to establish the relationship between the environmental and economic policies of the country and the historic metal input.

MATERIAL AND METHODS

Study area

Montevideo Bay (34°52'18'' - 34°55'48'' S, 56°11'48'' - 56°14'42'' W), is located on the north coast of the Río de la Plata which is contained into the second largest river basin of South America (Figura 1).

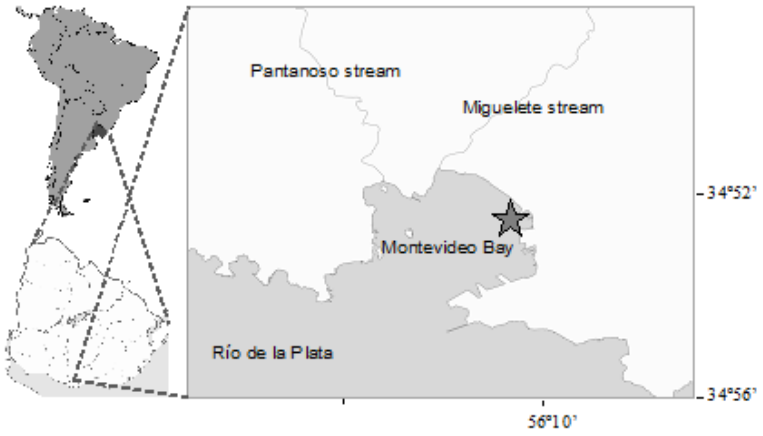

Figure 1. Study area. The star indicates coring station in Montevideo Bay.

At the beginning, first Spanish navigators considered Montevideo Bay as the natural harbor of the "New Continent". Despite this, due to the lack of metal wealth, the condition of city-harbor was explicitly denied when Montevideo was founded (between 1724 and 1726). After 1778, when free-trade was first decreed Montevideo harbor was recognized as such, and import/export of goods was only then allowed, although it had already been used by locals to market leather products clandestinely (Baracchini & Altezor 2010). Thereafter, several key events affected the dynamics and environmental conditions of Montevideo Bay (Table 1).

Table 1. Chronology of events that influenced the dynamics and environmental conditions of Montevideo Bay. Sources: Nahum 1999, Baracchini & Altezor (2010), Burone *et al.,* (2011), Muniz *et al.,* 2011.

1781	First dock construction in Montevideo Bay
1834-1860	Proposals for managing industrial settlement in Montevideo (harmful to public health)
1839-1851	Uruguayan civil war ("Guerra Grande"). The port built in Montevideo Bay surpasses all the work done in the area since the city foundation.
1870-1914	Beginning of the second industrial revolution. Changes in energy sources (replacement of steam for electricity and petroleum products), and new materials with the use of different metals
1901-1909	Montevideo harbor construction
1917-1930	Industrial exchange. Salting industry is replaced by the meat-packing industry and leather tanneries emerge in Miguelete and Pantanoso basins.
1930-1936	Construction of La Teja oil refinery and thermoelectric power station "José Batlle y Ordóñez". Both industries located on Montevideo Bay margin.
1947-1953	*Neobatllismo*. Boom of the ISI model (Import Substitution Industrialization). State lead economic development through nationalization, subsidization for national firms, increased taxation, and highly protectionist trade policies. Little international

1973	trade.
1980	End of ISI model. Beginning of Uruguayan dictatorship.
2000	Controls for the industrial waste disposal to the environment
2004	Important decrease in the leather industry since 2000
	Law 17.775 – gasoline and paint lead free.

Collection of samples

A 149 cm long core (BAT 1) was collected with a 63 mm. internal diameter piston corer in May 2010 in the inner area of Montevideo Bay (near the Batlle thermoelectric power facility and Montevideo harbor) (Figura 1). The core was longitudinally sectioned in layers of 1 cm. and samples were preserved in the Oceanography and Marine Ecology Lab of Facultad de Ciencias, UdelaR.

Sedimentation rate

The sedimentation rate was determined based on unsupported ^{210}Pb activities using the CIC (Constant Initial Concentration) model (Appleby & Oldfield 1978, Joshi and Shukla 1991), and validated with ^{137}Cs data. The sedimentation rate was calculated using the following formula:

$$S = (\lambda \cdot D)/\mathrm{Ln}[(C_0{}^{210}\mathrm{Pb})/(C^{210}\mathrm{Pb})]$$

where S: sedimentation rate in cm·yr^{-1}; λ: radioactive decay constant of ^{210}Pb (0.31076); D: distance between the core-top and the measured interval (cm); $C_0{}^{210}$Pb: count of unsupported ^{210}Pb at the core-top; C^{210}Pb: unsupported ^{210}Pb at the measured stratum.

The reliability of the radiochronological technique was verified with IAEA standard materials.

Metal determination

Analyses were performed at the Marine Inorganic Chemistry Laboratory of the Oceanographic Institute at São Paulo University (IO-USP), where the concentration of Al, Cr, Cu, Pb, Sc and Zn was determined using the partial digestion method USEPA 3050B (USEPA 1996). The method consists of a strong acid digestion with HNO_3 at high temperature and the addition of H_20_2 for the organic matter elimination. Then, the solution was filtered and diluted to 50

ml to be analyzed with a Varian Vista MPXICP-OES. For the analysis of Al, samples were diluted 1 to 100. Method accuracy was determined by analyzing the certificated reference material SS-2 EnviroMAT. Values obtained for the reference material were always satisfactory and lied within the range recommended by USEPA (1996) (Table 2).

Table 2. Obtained values for the reference material SS-2 EnviroMAT

	Reference	**Confidence (95%)**		**Tolerance**		**Obtained**
	(mg·kg^{-1})	**(mg·kg^{-1})**		**(mg·kg^{-1})**		**(mg·kg^{-1})**
Al	13265	12114	14416	6743	19787	11692
Cr	34	30	38	14	54	30
Cu	191	182	200	139	243	163
Pb	126	116	136	68	184	109
Sc	-	-	-	-	-	-
Zn	467	444	490	337	597	462

Indices calculation

To establish the degree of sediment contamination throughout the core, both the Enrichment Factor (EF) (Szefer *et al.,* 1998) and Sediment Pollution Index SPI (Singh *et al.,* 2002) were calculated.

The EF provides information about sediment contamination for a specific element, and it was calculated using the formula established by Szefer *et al.,* (1998):

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

Where C_X: X element concentration, C_N: normalizing element concentration

We used Sc as normalizing element, since it is an important constituent of fine grain-size fraction, it does reflect grain-size variability in the sediments and it is rarely added by anthropogenic sources (Loring 1988, Loring & Rantala 1992). In addition, background values correspond to the average element concentration of the three basal samples of the sediment core.

To assess levels of contamination considering the EF, we used the classification proposed by Sutherland (2000) (Table 3).

Table 3. Classification of EF proposed by Sutherland (2000) and used in the present study.

EF Value	Classification
EF< 2	Minimal enrichment. Suggests null or minimal contamination.
2 < EF< 5	Moderate enrichment.
5 < EF< 20	Significant enrichment.
20 < EF< 40	Very high enrichment, indicting high level of contamination
EF> 40	Extremely high enrichment, indicating extreme contamination.

The SPI corresponds to a linear sum of the enrichment factor considering the relative toxicity of each metal, by assigning a differential weight; i.e., Cr and Zn (less toxic metals) = 1, Ni and Cu = 2, Pb = 5, and Cd (most toxic metal) = 300. In this paper we considered Cr, Cu, Pb and Zn using the formula proposed by Singh *et al.,* (2002):

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

where: EF: enrichment factor of metal m in the sample, W: toxicity weight of metal m

SPI is classified in five different classes according to the contamination level (Singh *et al.,* 2002) (Table 4).

Table 4. SPI classes established by Singh *et al.,* (2002) and uses in the present study.

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

Statistical analysis

Normality of data was performed by running Shapiro-Wilk test. In addition, significant differences for metal concentrations among the different lithological units were tested using the U-Mann-Whitney non-parametric test (Sokal & Rohlf 2012), with a significance level of 0.05.

RESULTS

According to the results of the CIC model (Figura 2), the average sedimentation rate was estimated to be 0.53 ± 0.06 cm·yr^{-1}. Therefore, sediment core BAT1 encompasses the last 280 yr of Montevideo Bay's history.

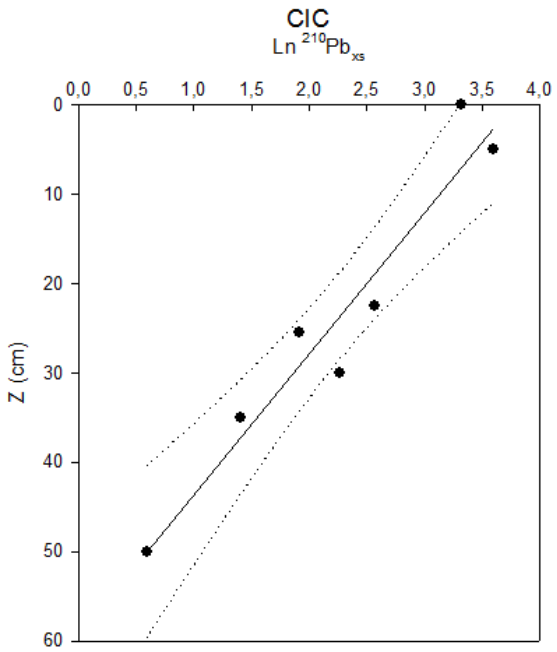

Figure 2. Plot of Ln^{210}Pb$_{xs}$ activity vs. depth for BAT1 core. Solid line represents the regression line and dotted lines define the 95% confidence band.

According to the color and texture of the sediment, three lithological units were identified (Figura 3). Unit I, from the base of the core up to 40 cm. with a dominance of gray silt-clay sediments. The layer 40-6 cm. (unit II) was dominated by darker gray silt sediment, and unit III from 6 cm. to the surface, a black mud was observed (Figura 3).

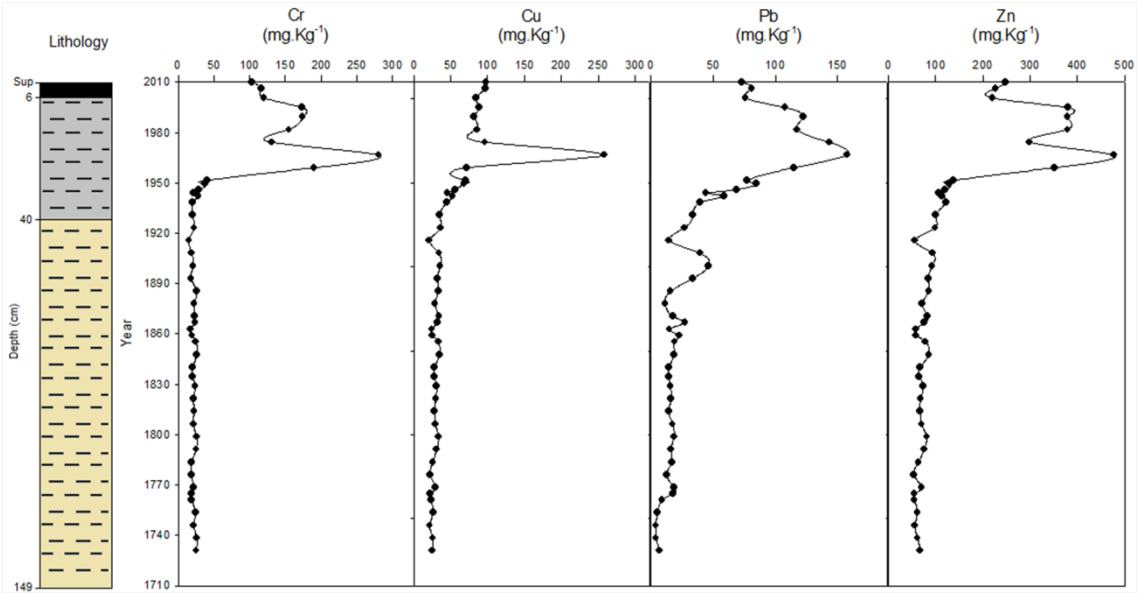

Figure 3. Lithology and concentrations of Cr, Cu, Pb y Zn (mg·Kg^{-1}) in sediment core BAT1.With a dotted line highlighting the 24th stratum, where the maximum metal concentrations are observed.

The changes observed in color and texture between the lithological units I and II match with a significant increase in metal concentration ($p < 0.05$) for all analyzed metals. Moreover in unit II maximum values of all metals were observed (Cr 280.52 mg·kg^{-1}, Cu 257.82 mg·kg^{-1}, Pb 157.55 mg·kg^{-1}and Zn 477.77 mg·kg^{-1}) at 24 cm depth which corresponds to 1967 AD (Figura 3).

Indices

The maximum value of EF was registered for Cr and Cu at 24 cm. depth, which corresponds to 1967 AD (Cr 13.82 and Cu 13.07), and the maximum EF for Pb and Zn (Pb 57.94 and Zn 9.54) was observed in layer at 20 cm. depth which corresponds to 1974 AD (Figura 4).

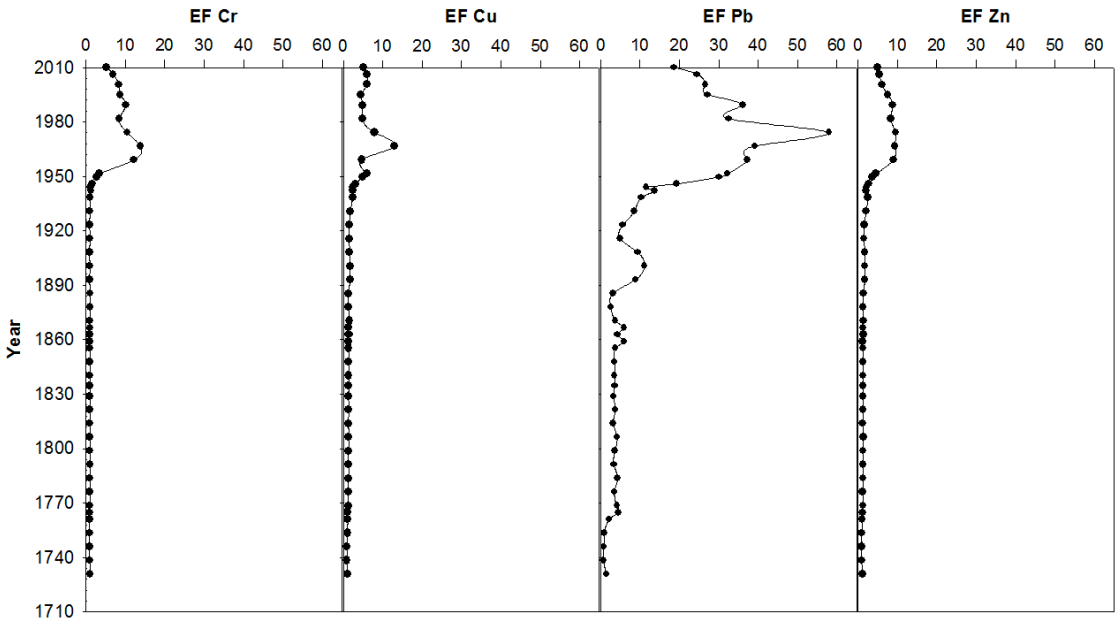

Figure 4. Enrichment Factor (EF) for Cr, Cu, Pb and Zn.

Considering the classification proposed by Suherland (2000), an initial sediment enrichment was observed for Cu, Cr and Zn (moderately) between the 1930s and 1950s (2 < FE < 5), and after the 1950s a significant enrichment was recorded (5 < FE <20) (Figura 4). However, Pb EF showed a different trend. A moderate enrichment was observed from the late 18th Century to the late 19th Century, but in the early 20th Century a significant enrichment was measured. In early 1950s an increase in the EF was observed, with values indicating high and extreme pollution levels (20 < EF< 40 and EF > 40), returning again to values of significant enrichment in the surface of the sediment core (Figura 4).

Considering the SPI values, the results are essentially controlled by the Pb EF, due to the toxicity of this element for biota and human health compared with the other analyzed metals. The results of the SPI classification according to Singh *et al.,* (2002) are shown in Table 5.

Table 5. Sediment classification for BAT1 core considering the SPI classes established by Singh *et al.,* (2002).

Class	Classification	Years
SPI0	Natural	Until the second half of the XVIII century
SPI1	Slightly contaminated	Second half of the XVIII century until the end of XIX century
SPI2	Moderately contaminated	End of XIX century until the mid – twentieth century
SPI3	High contaminated	1945-1950
SPI4	Dangerous	50s until the late 80s
SPI3	High contaminated	Last 20 years

DISCUSSION

Since the foundation of Montevideo specific historical well documented events and different economic policies were the driving forces on the urban and industrial development, thus influencing the inputs of metals into Montevideo Bay (Figura 5).

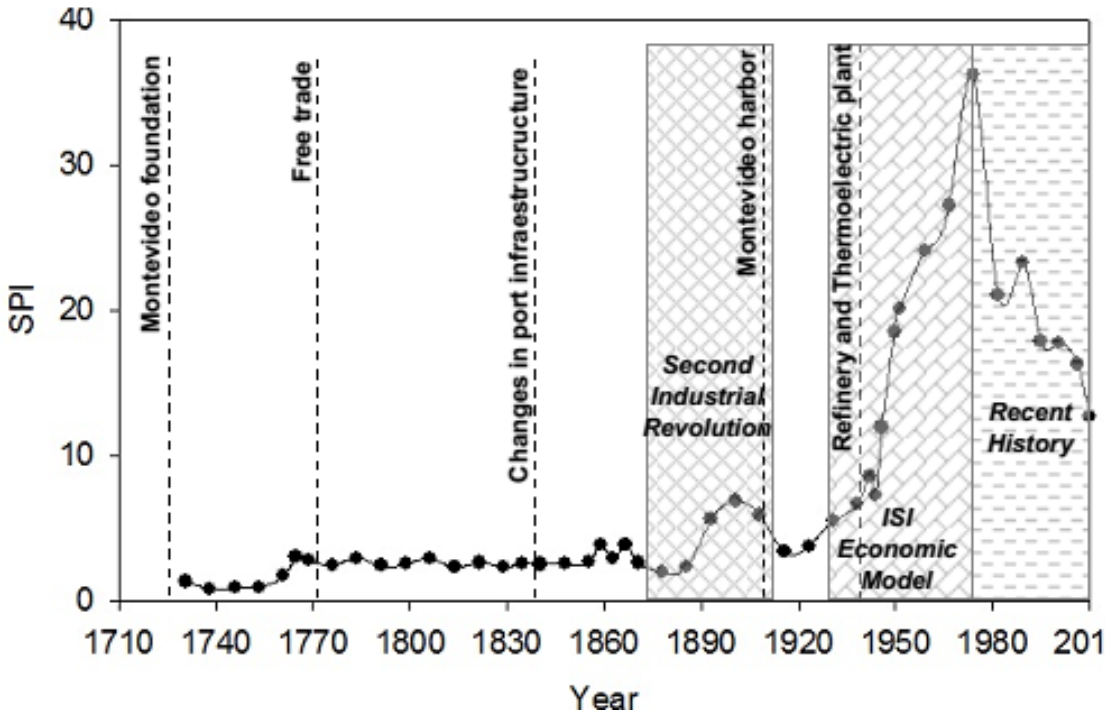

Figure 5. Results of SPI for sediment core BAT1, highlighting events that influenced the dynamics and environmental conditions of Montevideo Bay.

Considering Montevideo's history and its industrial development, the enrichment of Pb (metal associated specifically with batteries, gasoline additives, paint, inks and pigments for leather and textiles (Sutherland 2000, Wuana & Okieimen 2011) showed an initial increase after 1760 AD (EF 3.82). Even though since 1778 Montevideo was only allowed to free trading, the harbor had previously been used by locals to market their industrial production (Baracchini & Altezor 2010) thus explaining the first increase in Pb concentrations by local industry goods.

A further increase in the Pb enrichment (EF 8.09) was observed in the late 1880s. This could be related to the second industrial revolution (1870-1914) that led to major technological innovations, with changes in the sources of energy (i.e., replacement of steam for electricity and petroleum). In addition, during the second industrial revolution the utilization of new materials using different metals, as well as more modern transport systems such as cars was documented by Bilbao & Lanza (2009). In 1909 the inauguration of Montevideo harbor was commemorated, which represented a major driving force for the development of the Uruguayan economy. However due to high taxes and costs it did not fulfill functions as a passenger and cargo terminal until mid 1920s (Baracchini & Altezor 2010), where a further increment of the SPI is observed (Figura 5).

Between 1930 and 1959 Uruguay exhibited a period of strong economic growth, mainly driven by the development of the national industry. During this period, the Government promoted an economic model known as Industrialization Substitution Import (ISI) (1930-1973) to promote industrialized products with higher added value (eg.: fabrics instead of raw wool) (Nahum 1999). The footprints of this industrial boom are expressed in core BAT1, as a further increase in the enrichment of Pb (EF 39.33), Cu (EF 7.35), Cr (12.17) and Zn (EF 9 31). All above mentioned metals are associated to the industrial activity; i.e., Cr: dyes, leather tanning, pesticides, textile processing, wood processing; Cu: fertilizers, electrical equipment, pesticides, pigments, paints, mining, wood treatment; Zn: fertilizers, electroplating, pesticides, paints, mining, inks, wood processing (Wuana & Okieimen 2011, Sutherland 2000).

While the decade of 1960 was characterized by a period of general stagnation of the Uruguayan economy, a continuous increase in the analyzed metals is observed until the early 1970s. This increase could be associated to changes in the traditional industries, where the activities of the most industrialized companies were encouraged. The consequence of this event led to the closure of large establishments because the processing in modern, decentralized and, smaller factories was prioritized (Camou & Maubrigades 2006). On the other hand, non-traditional export industries responded favorably to the policies developed by the Government, and therefore, increases in food, drinks, tobacco and electric appliances were observed. In addition, paper, printing industries, rubber, petroleum and metallurgical industries also increased, but to a lesser extent (BCU 1975).

In the late 1960s, new laws and regulations about waste disposal to the environment (1968: Ordinance No. 13982 industrial wastewater, 1979: Water Code Decree 253/79) were implemented. By 2001 the decrease in the number of industries caused a reduction in the input of pollutants to the watercourses (Garcia Rodriguez *et al.,*, 2010). Some companies implemented the environmental management system ISO 14000, thus improving their processes and control of their emissions and disposals into the environment (IMM 2001). For the period 2002-2008, further reductions were observed for the values measured in the effluents. Such a reduction is even more remarkable considering the fact that in the same period there was a significant increase in the number of active industries, showing a recovery of the industrial activity after the 2002 economic crisis (IMM 2008). These results are mainly due to the Plan for the Reduction of Industrial Pollution proposed by the Municipality of Montevideo in 1997. In 1999, results of this Plan indicated a reduction of metal inputs and recovery of water quality in the Miguelete and Pantanoso streams, which are the main tributaries of Montevideo Bay (IMM 2008). The decrease observed in the concentration of metals for the surface layers are in agreement with Muniz *et al.,* (2015) and García-Rodríguez *et al.,* (2010), and it can be explained because of the relocation of the leather tanneries and the use of Pb-free fuel.

Furthermore, considering Burone *et al.,* (2011) and García-Rodríguez *et al.,* (2010) studies, where the metal content of sediment cores collected at the mouth of the Pantanoso stream (western internal zone of Montevideo Bay) were analyzed, their results differ from those obtained in the present study. In those studies, Cr had the highest concentrations with maximum values approximating 600 $mg \cdot kg^{-1}$ and an EF close to 20, both values are higher than the maximum registered in this study. However, for Cu, Zn and Pb, concentrations and EF are higher in the present study. Lower values of Cr found in this study might be associated to the location of the coring station. Historically Cr input into Montevideo Bay was mainly through Pantanoso stream due to the higher concentration of tanneries in that basin (Muniz *et al.,* 2002), and core BAT1 was extracted near the mouth of Miguelete stream. In addition, the circulation of Montevideo Bay which influences sediment transportation which is predominantly clockwise (Santoro *et al.,* 2013), could drag the contributions from the Miguelete stream, and to lesser extent Pantanoso stream.

This relation between the economic policies and the metal input to Montevideo Bay as a final consequence can be analyzed considering the Driving Forces/Pressures/States/Impacts/Responses (DPSIR) Framework approach. This framework considers that social and economic developments are the driving forces (D) that exert pressure (P) on the environment and consequently does change the environmental quality. Finally, this leads to impacts (I) on human health/ecosystems that causes a response (R) from society to mitigate or reverse unacceptable conditions (Smeets & Weterings 1999, Borja & Dauer 2008). Within this concept an environmental indicator, as a prime proxy for the pressures on the environment, of the evolving state of the environment, and of the appropriateness of policy measures, play a vital role (Niemeijer & de Groot 2008).

From this point of view, economic policies and social development are the driving forces that exert pressure on the environment of Montevideo Bay leading to changes in its environmental status. In this sense, the SPI and the EF are reliable environmental indicators of the pressure and reliably reflect the

state of the environment. In addition, environmental policies are the response of the society to mitigate unacceptable environmental conditions.

In summary it was possible to reconstruct the history of metal inputs in Montevideo Bay based on the social and economic developments that took place since Montevideo foundation.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors would like to thank the financial support provided by the Administración Nacional de Puertos (ANP), and Intendencia de Montevideo (IM). In addition PEDECIBA and ANII (SNI and postgraduate fellowships) are also thanked for the financial support. An especial thank to our colleagues at the Oceanography and Marine Ecology Lab of Facultad de Ciencias, UdelaR.

REFERENCES

Abrahim, G.MS. & Parker, R.J. 2008. Assessment of heavy metal factors and degree of contamination in marine sediments from Tamaki Estuary, Auckland, New Zealand. Environmental Monitoring and Assessment 136:227–238.

Appleby, P.G. & Oldfield, F. 1978. The calculation of lead-210 dates assuming a constant rate of supply of unsupported 210Pb to the sediment. Catena 5: 1-8.

Baracchini, H., Altezor, C. 2010. Historia urbanística de Montevideo. Desde sus orígenes coloniales a nuestros días. Ed. Trilce. 278 pp.

Bilbao, L.M., Lanza, R. 2009. Historia Económica, 2º Semestre (Estudios de Grado en ADE): Teoría, prácticas, material estadístico y gráfico, lecturas. Ed: Universidad Autónoma de Madrid. Departamento de Análisis Económico: Teoría Económica e Historia Económica. 360 pp.

Birch, G.F. 2011. Indicators of Anthropogenic Change and Biological Risk in Coastal Aquatic Environments. In: Wolanski E, McLusky DS. Treatise on Estuarine and Coastal Science. Ed. Waltham: Academic Press. Publisher: Elsevier, 235-270.

BCU. Banco Central del Uruguay, Secretaría General (BCU). 1975. Memoria 1969-70. 104 pp. Disponible en: http://www.bvrie.gub.uy/local/File/MEMO/1969-1970.pdf. Accessed: 10/11/2105.

Borja, A., Dauer, D.M. 2008. Assessing the environmental quality status in estuarine and coastal systems: Comparing methodologies and indices. Ecological indicators 8: 331 – 337.

Borja, A., Basset, A., Bricker, S., Dauvin, J., Elliot, M., Harrison, T., Marques, J., Weisberg,, S. & West, R. 2012. Classifying ecological quality and integrity of estuaries. En E. Wolanski & D. McLusky (Eds.), Treatise on Estuarine and Coastal Science. Waltham: Academic Press. 125-162.

Burone, L., Michaelovitch, M.M., Lopes, R.F., García-Rodríguez, F., Álvarez, Y., Brugnoli, E., Venturini, N., Muniz, P., Sprechmann, P., de Mello, S.S., & Centurión, V. 2011. Evolución paleoambiental de la Bahía de Montevideo –Bases para el establecimiento de un modelo ambiental. En: El Holoceno en la zona costera de Uruguay. Editor: Felipe García Rodríguez. 197-227.

Burton, G. A. 2002. Sediment quality criteria in use around the world. Limnology 3: 65-76.

Camou, M. M. & Maubrigades, S. 2006. El desafío de la productividad en la industria tradicional uruguaya. In: María Camou y Rodolfo Porrini (Org.). Edición propia. Trabajo e historia en el Uruguay: investigaciones recientes, 77-102.

Cranston, R. & Kurucz**, A**. 2002. Estimating sediment accumulation rates in Montevideo Bay, Uruguay. Ecoplata II Scientific Paper Montevideo, 1- 4.

Danulat, E., Muniz, P., García Alonso, J., & Yannicelli, B. 2002. First assessment of the highly contaminated harbour of Montevideo, Uruguay. Marine Pollution Bulletin 44: 554-565.

Du Laing, G. 2011. Redox Metal Processes and Controls in Estuaries. En: Wolanski E, McLusky DS. Treatise on Estuarine and Coastal Science. Ed. Waltham: Academic Press. Publisher: Elsevier, 115-141.

García Rodríguez, F., Hutton, M., Brugnoli, E., Venturini, N., del Puerto, L., Inda, H., Bracco, R., Burone, L., Muniz, P. 2010. Assessing the effect of natural variability and human impacts on the environmental quality of a coastal metropolitan area (Montevideo Bay, Uruguay). Pan-American Journal of Aquatic Sciences 5: 91-100.

Horowitz, A.J. 1985. A primer on trace metal-sediment chemistry. United States Geological Survey Water-Supply paper 2277. 67 pp.

IMM, Intendencia Municipal de Montevideo. 2001. Informe Ambiental Montevideo XXI. 83 pp. Disponible en: http://www.montevideo.gub.uy/sites/default/files/informe_ambiental_2001.pdf. Accessed: 10/11/2015.

IMM, Intendencia Municipal de Montevideo 2008. Informe Ambiental de Montevideo 2008. 80 pp. Disponible en: http://www.montevideo.gub.uy/sites/default/files/infoambiental_08%5B1%5D.pdf. Accessed: 10/11/2015.

Joshi, S.R; Shukla, B.S. 1991. AB initio derivations of formulation for 210Pb dating of sediments. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry 148:73–79.

Jordan, S. 2012. Introduction to Estuaries. In: Estuaries: Classification, Ecology, and Human Impacts. Stephen J. Jordan, Editor. NOVA Science Publishers, Hauppauge, NY, 1-13.

Loring, D. H. 1988. Normalization of heavy metal data. In: 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: 235-283.

Muniz, P., Venturini, N., Martínez, A. 2002. Physico-chemical characteristics and pollutants of the benthic environment in the Montevideo coastal zone, Uruguay. Marine Pollution Bulletin 44: 962–968.

Muniz, P.,Venturini, N., Gómez-Erache, M. 2004. Spatial distribution of chromium and lead in the benthic environment of coastal areas of the Río de la Plata estuary (Montevideo, Uruguay). Brazilian Journal of Biology 64: 403-116.

Muniz, P., Venturini, N., Burone, L. 2006. Contaminación de la bahía de Montevideo y zonas costeras adyacentes y su relación con los organismos bentónicos. In: Menafra, R., Rodriguez-Gallego, L., Scarabino, F., Conde, D. Bases para la conservación y el Manejo de la costa uruguaya. Publisher: Vida Silvestre, 467-476.

Muniz, P., Venturini, N., Hutton, M., Kandratavicius, N., Pita, A., Brugnoli, E., Burone, L., García-Rodríguez, F. 2011. Ecosystem health of Montevideo coastal zone: A multi approach

using some different benthic indicators to improve a ten-year-ago assessment. Journal of Sea Research 65, 38–50.

Muniz, P., Venturini, N., Martins, C.C., Bano Munshi, A., García-Rodríguez, F., Brugnoli, E., Lindroth Dauner, A.L., Caruso Bícego, M García-Alonso, J. 2015. Integrated assessment of contaminants and monitoring of an urbanized temperate harbor (Montevideo, Uruguay): a 12-year comparison. Brazilian Journal of Oceanography, 63: 311-330.

McLusky, D. & Elliott, M. 2004. The estuarine ecosystem. Ecology, threats, and management. Oxford University Press. 214 pp.

Nahum, B. 1999. Breve historia del Uruguay independiente. Ediciones de la Banda Oriental. 200 pp.

Niemeijer, D. & de Groot, R.S. 2008. A conceptual framework for selecting environmental indicator sets. Ecological Indicators 8: 14-25.

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: 129–143.

Santoro, P., Fossati, M., Piedra-Cueva, I. 2013. Characterization of Circulation Patterns in Montevideo Bay (Uruguay). Journal of Coastal Research, 29: 819 – 835.

Simpson, S.L., Batley, G.E., Chariton, A.A., Stauber, J.L., King, C.K., Chapman, J.C., Hyne, R.V., Gale, S.A., Roach, A.C., Maher, W.A. 2005. Handbook for Sediment Quality Assessment. CSIRO, Bangor, NSW. 26pp.

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.

Smeets, E., Weterings, R., 1999. Environmental Indicators: Typology and Overview. European Environment Agency, Copenhagen. Report No. 25, 19 pp.

Smol, J. 2007. Marine sediments tell it like it was. Proceedings of the National Academy of Sciences PNAS 104: 17563–17564.

Sokal, R.R. & Rohlf, F.J. 2012. Biometry: the principles and practice of statistics in biological research. 4th edition. W.H. Freeman and Co., New York. 937 pp.

Sutherland, R.A. 2000. Bed sediment-associated trace metals in an urban stream, Oahu, Hawaii. Cases and solutions 39, 611-627.

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.

Venturini, N., Bícego, M., Taniguchi, S., Sasaki, S., García-Rodríguez F., Brugnoli, E., Muniz, P. 2015. A multi-molecular marker assessment of organic pollution in shore sediments from the Río de la Plata Estuary, SW Atlantic. Marine Pollution Bulletin, 91: 461-475.

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 20 pp.