





Universidad de la República - Facultad de Ciencias

Instituto de Ecología y Ciencias Ambientales

Sección Oceanografía y Ecología Marina

PEDECIBA - Área Geociencias

Tesis para optar al Título de Magister en Geociencias

DISTRIBUCIÓN ESPACIAL DE METALES PESADOS, EVOLUCIÓN HISTÓRICA RECIENTE E IMPACTO ANTRÓPICO EN EL RÍO DE LA PLATA

Autor: Lic. ANALÍA MARRERO CRUZ

Director de Tesis: Dr. Pablo MUNIZ Co-directores: Dr. Felipe GARCÍA RODRÍGUEZ y Dr. José Luis CAVALLOTTO

> Montevideo – Uruguay 2016

Página de aprobación

Director: Dr. Pablo Muniz

Co-directores: Dr. Felipe García Rodríguez y Dr. José Luis Cavallotto

Tribunal:

Dra. Beatriz Brena (Presidente)

Dr. Javier García Alonso (Vocal)

Dr. Rubens Lopes Figueira (Vocal)

Fecha: 27/05/2016

Calificación: _____

Autor: Lic. Analía Marrero

Agradecimientos

Quiero agradecer en primer lugar a las siguientes instituciones por la financiación y soporte para realizar la Tesis: Programa de Desarrollo de las Ciencias Básicas (PEDECIBA), en particular al programa de Maestría del Área Geociencias; Sección Oceanografía y Ecología Marina, Instituto de Ecología y Ciencias Ambientales (IECA), Facultad de Ciencias (UdelaR); Agencia Nacional de Investigación e Innovación (ANII) - beca de Maestría; Programa de Movilidad de Estudiantes de Posgrado de la Asociación de Universidades "Grupo Montevideo" (AUGM); Universidade de São Paulo, Instituto Oceanográfico, Laboratorio de Química Inorgânica Marinha y Laboratório de Sedimentação em Margens Continentais; Proyecto FREPLATA (PNUD/GEF/RLA/99/G31) por las muestras de sedimento del Río de la Plata. En este sentido agradezco la disposición de J.L. Cavallotto, R. Violante y G. Bozzano del Servicio Hidrográfico Naval de Buenos Aires (Argentina) que facilitaron las muestras utilizadas en la presente Tesis. A la Intendencia de Montevideo y al GRUBU (Armada Nacional); Felipe, Ernesto, Laurita y Carito por la colaboración durante el muestreo del testigo BAR1. Gracias también a Adriana, por los análisis realizados y el traslado de muestras para la datación en Brasil. Especialmente agradezco a Pablo Muniz por estar siempre a disposición y colaborar en la mejora de la Tesis. También agradezco a Pablo, Naty y Pitu, por alojarme en San Pablo, durante la pasantía en la USP. Gracias por el aguante!!! A mis co-orientadores, Felo y JL por los aportes durante el proyecto y en el manuscrito de la tesis. A Beatriz, Rubens y Javier por los aportes realizados en el proceso de corrección y por aceptar integrar el Tribunal de Tesis. A la barra del piso 10 por todo el apoyo durante estos años. Anita, Noé y Clau por aguantar la cabeza durante largas jornadas de escritura del manuscrito.

Por último quiero agradecer a todos mis amigos y familia por el soporte incondicional durante estos años de maestría. Gracias Juan por darme para adelante siempre y acompañarme durante este recorrido.

Dedico esta tesis a los 3 soles de mi vida, mis sobrinos Ramiro, Federico y Martina.

Tabla de contenido

Lista de abreviacionesvii				
Lista de Figurasix				
Lis	sta de Tablasxiii			
Re	sumenxv			
Palabras Clavexvi				
Abstractxvii				
Keywordsxviii				
1. Introducción General				
	1.1. Impacto Antrópico en estuarios19			
	1.2. Importancia del estudio de sedimentos de fondo20			
	1.3. Contaminación inorgánica: "metales pesados"21			
2.	Área de estudio27			
	2.1. Caracterización27			
	2.2. Antecedentes de contaminación por metales			
3.	Estrategia de trabajo			
4.	Objetivos			
5.	CAPÍTULO 1: "Variabilidad histórica reciente de metales en sedimentos del Río de la Plata"			
	5.1. Introducción			
	5.2. Materiales y Métodos41			
	5.2.1. Muestreo			
	5.2.2. Geocronología radioisotópica42			
	5.2.3. Caracterización geoquímica48			
	5.2.4. Análisis de metales49			
	5.2.5. Índices de impacto antrópico53			
	5.3. Resultados y Discusión57			
	5.3.1. Geocronología radioisotópica57			
	5.3.2. Caracterización geoquímica y granulométrica61			
	5.3.3. Metales e impacto antrópico66			
6.	CAPÍTULO 2: "Distribución espacial de metales pesados en sedimentos de fondo del Río de la Plata"			

6.1. Introducción	
6.2. Materiales y Métodos	
6.2.1. Muestreo	
6.2.2. Granulometría y contenido de materia orgánica	
6.2.3. Análisis de metales	
6.2.4. Distribución espacial y análisis de datos	
6.2.5. Niveles ecotoxicológicos e índices de impacto antrópico	
6.3. Resultados y Discusión	94
6.3.1. Granulometría y contenido de materia orgánica	94
6.3.2. Metales en sedimentos de fondo	
6.3.3. Niveles ecotoxicológicos e índices de impacto antrópico	115
7. Conclusiones y Perspectivas	
8. Bibliografía	
9. Anexo I: Material publicado	147

Lista de abreviaciones

ABE	Adverse Biological Effect
ACP	Análisis de Componentes Principales
AI	Aluminio
As	Arsénico
BAR1	Testigo sedimentario extraído en la Barra del Indio
Cd	Cadmio
CIC	Constant Initial Concentration
Cr	Cromo
CRS	Constant Rate of Supply
Cs	Cesio
Cu	Cobre
DS	Desvío Estándar
ENOS	El Niño/La Niña Oscilaciones del Sur
ERL	Effect Range-Low o Rango de efecto bajo
ERM	Effect Range-Median o Rango de efecto medio
Fe	Hierro
FE	Factor de Enriquecimiento metálico
FREPLATA	Proyecto "Protección Ambiental del Río de la Plata y su
	Frente Marítimo: Prevención y Control de la
	Contaminación y Restauración de Hábitats"
HCI	Ácido clorhídrico
HF	Ácido fluorhídrico
Hg	Mercurio
HNO ₃	Ácido nítrico
H_2O_2	Peróxido de hidrógeno
ICP-OES	Inductively Coupled Plasma Optical Emission
	Spectrometry – Espectrometría de Emisión Óptica con
	Plasma Inductivamente Acoplado
lgeo	Índice de Geoacumulación
IO-USP	Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo
LaQIMar	Laboratorio de Química Inorgánica Marina
LD	Límite de Detección
LDM	Límite de Detección del Método

LOI	Loss on ignition
LQM	Límite de Cuantificación del Método
MMV	Modelo de Migración Vertical
MOT	Materia Orgánica Total
MRC	Material de Referencia Certificado
Ne	Neón
Ni	Níquel
NOAA	National Oceanic and Atmospheric Administration (EE.UU.)
Pb	Plomo
PEL	Probable Effect Level – Nivel de efecto probable
PER	Potential Ecological Risk index - Índice de Riesgo
	Ecológico Potencial
PLI	Pollution Load Index o Índice de carga de contaminación
RdIP	Río de la Plata
Ra	Radio
Rn	Radón
Sc	Escandio
SHN	Servicio Hidrográfico Naval (Buenos Aires)
TEL	Threshold Effect Level – Nivel de efecto umbral
U	Uranio
US EPA	United States Environmental Protection Agency
VGA	Vapor Generation Accessory
ZMGS	Zona de máximo gradiente salino
ZMT	Zona de máxima turbidez
Zn	Cinc

Lista de Figuras

- Figura 1. Esquema general de fuentes y destino de los metales en estuarios. En verde: fuentes naturales (difusas); en anaranjado: fuentes antrópicas (difusas y puntuales). En azul: principales compartimentos de acumulación y procesos bio-físico-químicos que condicionan el destino de los metales. Modificado de Brady *et al.* (2014).
- Figura 2. Mapa de la Cuenca del Plata, con las principales sub-cuencas: Paraguay, Paraná y Uruguay, y otras que desembocan directamente en el RdIP. Fuente: Comité Intergubernamental Coordinador de los Países de la Cuenca del Plata (CIC): http://proyectoscic.org/lacuencadelplata/hidrografia
- Figura 3. Zonificación del Río de la Plata en RdIP interior (superior e intermedio) y RdIP exterior. Tomado de INA FREPLATA (2012).
- **Figura 4.** Salinidad superficial y de fondo del RdIP. A1: invierno superficie. A2: invierno fondo. B1: verano fondo. B2: verano superficie. Proyecto FREPLATA Sistema de Información Cartografía, modificado de INA-FREPLATA (2012).
- Figura 5. Mapa geomorfológico del Río de la Plata, donde se observa la Barra del Indio. Tomado de FREPLATA (2004).
- **Figura 6**. Mapa de distribución de sedimentos superficiales de fondo, del Río de la Plata (RdIP), donde se indica el punto de perforación del testigo BAR1 (en rojo). Modificado a partir de FREPLATA (2004).
- **Figura 7**. Esquema simplificado del ingreso del ²¹⁰Pb y del ¹³⁷Cs a los sistemas acuáticos. Se representa la formación in situ del ²¹⁰Pb "soportado" y de ²¹⁰Pb_{xs} (no soportado) transportado por vía atmosférica (serie del decaimiento radiactivo del ²³⁸U). Como fuente de ¹³⁷Cs hacia los sedimentos figuran las explosiones de prueba y accidentes nucleares. Tomado de Bernal *et al.* (2010).
- **Figura 8**. Precipitación atmosférica (*fallout*) del ¹³⁷Cs por año, para los Hemisferios Norte y Sur hasta 1987. Modificado de Le Roux y Marshall (2011).
- **Figura 9.** Modelado a partir de la actividad del ²¹⁰Pbxs en el testigo BAR1, a) Log de la actividad de ²¹⁰Pbxs en función de la profundidad del testigo; b) tasa de sedimentación (v) en cm a⁻¹ y el correspondiente fechado según el modelo CRS (v_{media}= 0,30 cm a⁻¹).
- **Figura 10**. Modelado a partir de la actividad del ¹³⁷Cs en el testigo BAR1: a) por unidad de masa (kg) y b) por unidad de volumen (cm³), en función de la profundidad (modelo de migración vertical o MMV).
- **Figura 11**. Distribución del contenido de Materia Orgánica Total (%) y de CaCO₃ (%) en el tramo superior del testigo BAR1 (21 cm desde el tope).
- Figura 12. Perfil granulométrico de BAR1 según % del tamaño de grano agrupado en las fracciones arena, limo y arcilla.

- Figura 13. Diagrama ternario con la ubicación de los estratos de BAR1 según el tamaño de grano (% de arena, limo y arcilla). La mayoría de los estratos se clasifican como limo, según Shepard (1954).
- **Figura 14**. Gráfico de correlación lineal (R² = 0,8232) entre la concentración de Cd y Fe (en mg kg⁻¹ de sedimento seco), que evidencia la interferencia espectral en las medidas de estos elementos en el ICP-OES.
- Figura 15. Perfiles de las concentraciones de As, Cr, Cu y Ni (en mg por kg de sedimento seco) en BAR1. A la izquierda, escala de profundidad y a la derecha escala temporal (a partir de la datación por modelo CRS). La línea roja indica el nivel TEL (Nivel de efecto posible o umbral) según MacDonald *et al.* (1996).
- Figura 16. Perfiles de las concentraciones de Pb, Zn, Al y Fe (en mg por kg de sedimento seco) en BAR1. A la izquierda, escala de profundidad, y a la derecha escala temporal (a partir de la datación por modelo CRS). La línea roja indica el nivel TEL (Nivel de efecto posible o umbral) según MacDonald *et al.* (1996). Los elementos mayores Al y Fe no presentan niveles TEL
- Figura 17. Perfiles de variación temporal (últimos 100 años AP) según la profundidad (en cm), del Factor de Enriquecimiento (FE) para el As, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, Al, Fe.
- Figura 18. Perfiles de variación temporal (años AP) según la profundidad (cm), del Igeo para el As, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, Al y Fe. Se indica en anaranjado el valor Igeo=2. Por debajo de dicho valor es la categoría "no contaminado a medianamente contaminado" y por encima "moderadamente a fuertemente contaminados". Se indica en rojo Igeo=3 en caso de valores superiores a 2 (Cr).
- Figura 19. Variación temporal del PLI (*Pollution loading index*) a lo largo del perfil sedimentario BAR1. La línea roja representa el valor PLI=1, valores < indican que no hay contaminación por metales, mientras que valores > indican que existe contaminación por metales.
- Figura 20. Mapa del Río de la Plata con las estaciones de muestreo, numeradas del 1 al 26. Modificado de SHN (2010).
- Figura 21. Representación conceptual de los rangos de las concentraciones de contaminantes en sedimentos y su potencial incidencia en efectos adversos para la biota, dentro de los intervalos delimitados por TEL y PEL. Modificado de MacDonald *et al.* (1996).
- Figura 22. Granulometría de los sedimentos de fondo del Río de la Plata, clasificados por tamaños grava, arena, limo y arcilla (en %), a) marzo, b) diciembre.
- Figura 23. Contenido de Materia Orgánica Total (% MOT) en las estaciones de muestreo en los sedimentos de fondo del RdIP para marzo y diciembre (en esta campaña no se tomaron muestras para las estaciones 1 y 19).
- Figura 24. Variación de la concentración de metales (As, Cr, Cu, Ni, Pb y Zn) en mg kg-1, entre las estaciones de muestreo del RdIP: a) marzo y b) diciembre.

- **Figura 25**. Mapas del RdIP con la distribución de metales pesados (As, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, Al y Fe) en sedimento de fondo (mg kg⁻¹ de peso seco) correspondientes a marzo de 2010.
- **Figura 26**. Mapas del RdIP con la distribución de metales (As, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn) y mayores (Al y Fe) en sedimento de fondo (mg kg⁻¹ de peso seco) correspondientes a diciembre de 2010.
- Figura 27. Análisis de Componentes Principales (PCA) de las variables: arena, fango, MOT y metales (As, Cr, Cu, Ni, Pb y Zn). Arriba: marzo, CP1 (72,7 %) y CP2 (13,4 %). Abajo: diciembre, CP1 (80,3 %) y CP2 (12,3 %). Las estaciones de muestreo se representan con números.
- Figura 28. Concentración de los metales (As, Cr, Cu, Ni, Pb y Zn) representados por un diagrama de caja (box-plot). Se indica: mediana (línea negra), 25 % 75 % (caja), mínimo y máximo (barras). El valor TEL (línea roja) es representado para el As, Cu y Ni, pero no para el Cr, Pb y Zn ya que ninguna muestra superó dicho valor de referencia. Arriba: marzo. Abajo: diciembre.
- **Figura 29**. Mapa del Río de la Plata y su Frente Marítimo. Concentraciones de Cu (μg g⁻¹) en muestras de sedimentos superficiales normalizadas por contenido de material particulado fino (< 63 μ). Verde: concentraciones menores al TEL (NG: Nivel Guía). Amarillo: concentraciones mayores al TEL y menores al PEL (NEP: Nivel de Efecto Probable). Rojo: concentraciones mayores al PEL. Se indica con una elipse la ZMT (Zona de Máxima Turbidez). Gráficos de barras: los valores ubicados a la izquierda y la derecha de la línea celeste corresponden a las estaciones del Río de la Plata fluvial y fluviomarino, respectivamente. Fuente SHN. Modificado de Carsen *et al.* (2003).
- Figura 30. Valores de mERM por estaciones de muestreo. Se indica en rojo el valor mERM = 1, por encima del cual existe un "Efecto biológico adverso" (ABE) potencial.
- Figura 31. Media y desvío estándar (barras) de los valores del FE para los metales (As, Cr, Cu, Ni, Pb y Zn) correspondientes a marzo y diciembre de 2010. La línea punteada indica el límite entre contaminación nula (FE < 2) y contaminación moderada (2 < FE < 5).</p>
- Figura 32. Media y desvío estándar (barras) de los valores del Igeo para los metales (As, Cr, Cu, Ni, Pb y Zn) correspondientes a marzo y diciembre de 2010.
- Figura 33. Índice PLI (*Pollution load index*) en el Río de la Plata, para cada muestreo (marzo y diciembre).
- **Figura 34**. Variación del índice PER (Riesgo Ecológico Potencial) en el Río de la Plata, para cada muestreo (marzo y diciembre).

Lista de Tablas

- **Tabla 1.** Longitud de onda (en nm), Límite de detección del método (LDM) y Límite de cuantificación del método (LQM) para cada elemento analizado (en mg kg⁻¹).
- **Tabla 2**. Valores de referencia, intervalos de confianza y de tolerancia, media del Material de Referencia Certificado (MRC) SS-2 (n=6) para cada elemento (en mg kg⁻¹) y respectivo % de recuperación. (*) sin datos.
- Tabla 3. Niveles de contaminación del sedimento para el Igeo, donde se presentan las seis categorías y los respectivos valores del Igeo, junto a la descripción de cada clase.
- **Tabla 4**. Actividad del ²¹⁰Pbxs y ¹³⁷Cs (en Bq kg⁻¹) en el testigo "BAR1". En rojo: valor máximo de actividad del ¹³⁷Cs, correspondiente al *fallout* máximo, año 1963. (-) no medido.
- **Tabla 5**. Edades AD (± error) para los diferentes intervalos del testigo BAR1, para cada modelo numérico empleado (CIC, CRS y MMV). s/d= sin dato.
- **Tabla 6**. Cuadro de Estadística básica de la Concentración de metales (mg kg⁻¹ de peso seco). DS: desvío estándar. Todos los valores del Cd fueron menores al LQM (<0,38 mg kg⁻¹).
- Tabla 7. Coeficientes de correlación lineal de Pearson (r) entre metales y las tres fracciones granulométricas (arcilla, limo y arena) de los sedimentos de BAR1 (n=35). *Coeficientes de correlación significativos (p < 0,01).</p>
- **Tabla 8**. Rangos de variación de metales pesados en testigos sedimentarios de diferentes ambientes, valor TEL (*threshold effect level*), y promedio mundial. n/d: sin descripción del método analítico.
- **Tabla 9.** Ubicación (latitud S y longitud W) y profundidad (en m) de las 26 estaciones demuestreo de sedimentos de fondo. Tomado de SHN (2010).
- **Tabla 10**. Valores de concentración TEL, ERL, PEL y ERM (en mg kg⁻¹ de sedimento seco) para el As, Cr, Cu, Ni, Pb y Zn (MacDonald *et al.*, 1996; Long *et al.*, 1995).
- Tabla 11. Rango de valores del mERM (promedio del Effect Range-Median) y elcorrespondiente ABE (efecto biológico adverso) según Long *et al.* (2000).
- **Tabla 12**. Estadística básica de la concentración total de metales (mg kg-1 peso seco) en sedimentos de fondo del RdIP, en marzo y diciembre de 2010. DS: desvío estándar.
- **Tabla 13**. Coeficientes de correlación lineal de Pearson (r) entre metales, arena, fango y MOT de los sedimentos del RdIP (n=26 para marzo y n=25 para diciembre), * p<0,01 y ** p<0,05.
- Tabla 14. Rangos de PLI (*Pollution load index*) calculados a partir de concentración de metales en sedimentos de diferentes ambientes.
- **Tabla 15**. Media, mínimo y máximo del índice PER (Riesgo Ecológico Potencial) en sedimentos de diferentes ambientes.

Resumen

El estuario del Río de la Plata (RdIP) recibe múltiples impactos antropogénicos debido a actividades económicas desarrolladas en su cuenca de drenaje, que generan un importante volumen de residuos domésticos e industriales. Entre ellos se destacan los ocasionados por los metales pesados y As (MP), por generar efectos negativos en la fauna en determinados rangos de concentración. Los MP tienden a asociarse a los sedimentos finos en suspensión y luego acumularse en los sedimentos de fondo, encontrándose en este compartimento, con concentraciones de varios órdenes de magnitud mayor que en la columna de agua. El objetivo general de presente trabajo fue evaluar el impacto antrópico por MP (Al, As, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb y Zn) en sedimentos de fondo del RdIP, abarcando la heterogeneidad geoquímica a nivel espacial y temporal.

En el Capítulo 1 se analizó un testigo sedimentario (BAR1) extraído a 11 km de la costa de Montevideo, sobre la Barra del Indio y se obtuvo el registro de los MP para los últimos 100 años AP. Se determinó la tasa de sedimentación mediante el modelo CRS (0,30 cm a⁻¹) a través de dataciones radiométricas del ²¹⁰Pb y verificadas por el radioisótopo ¹³⁷Cs. Para los diferentes estratos se analizó la granulometría y contenido orgánico (MOT) del sedimento. Se compararon las concentraciones de MP con valores guía (TEL y PEL) y se calculó el Factor de Enriquecimiento (FE), el Índice de Geoacumulación (Igeo) y el *Pollution Loading Index* (PLI) para estimar el aporte antrópico. El As y el Ni superaron el nivel TEL, mientras que los índices FE y PLI mostraron un bajo impacto antropogénico en todo el perfil.

Por otra parte, en el Capítulo 2 se analizaron muestras de sedimentos de fondo del estuario, extraídas en el marco del Proyecto FREPLATA (26 sitios, 2 campañas de muestreo), contemplando la heterogeneidad físico-química del RdIP. En estos sedimentos se estudió la granulometría, la MOT, y los MP. Los valores de MP fueron mapeados para determinar áreas de acumulación y a su vez se compararon con los niveles guía de calidad de sedimentos utilizados internacionalmente (TEL, PEL, ERL y ERM) ya que nuestro país no presenta niveles legislados. El As, Cu y Ni superaron los niveles TEL y ERL en algunos sitios, lo que indica una mayor posibilidad de ocurrencia de efectos adversos sobre la biota. Asimismo se determinaron los índices FE, Igeo, PLI y Potential Ecological Risk (PER). Los resultados muestran un arco de acumulación de metales entre la costa argentina y uruguaya, asociado al depósito de sedimentos finos en la Barra del Indio, que actúa como sumidero de MP. Según el mERM habría un potencial efecto biológico negativo de todos los metales en esta zona del estuario. Sin embargo, el FE, Igeo, PLI y PER indican un impacto antropogénico nulo o muy bajo, aunque mayor en la Barra del Indio que en la zona interna del RdIP.

En términos generales, la Barra del Indio actuaría como una barrera de retención de metales, dando lugar a posteriores procesos de depósito, representando un sumidero de aporte terrígeno proveniente de los Ríos Uruguay y Paraná y de zonas costeras del estuario.

Palabras Clave: Contaminantes Inorgánicos, Sedimentos de fondo, Estuario, Geocronología, Geoquímica.

Abstract

The Rio de la Plata estuary (RdIP) receives multiple anthropogenic impacts because of the development of economic activities in the drainage basin, which generate a significant volume of domestic and industrial waste. Particularly heavy metals and As (HM), are a group of elements considered inorganic contaminants, with negative consequences for wildlife in certain ranges of concentration. The HM tends to be associated with fine suspended sediments and then they accumulate in bottom sediments, being in this compartment with concentrations of several orders of magnitude greater than in the water column. The overall objective of this study was to assess the human impact by HM (Al, As, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb and Zn) in sediments from the bottom of RdIP, covering the geochemical heterogeneity in a spatial and a temporal level.

In Chapter 1 a sedimentary witness (BAR 1) was extracted 11 km from the coast of Montevideo, on the "Barra del Indio" and a registration of the HM for the last 100 years BP was obtained and analyzed. The sedimentation rate was determined by the CRS model (0,30 cm⁻¹) through radiocarbon dating of ²¹⁰Pb and verified by the radioisotope ¹³⁷Cs. For the different layers of sediment grain size and organic content (TOM) were analyzed. HM concentrations was compared with guideline values (TEL and PEL), and Enrichment Factor (EF), Geoaccumulation Index (Igeo) and Loading Pollution Index (PLI) was calculated to estimate the anthropogenic contribution. As and Ni exceed the TEL level in the BAR 1, while the FE and PLI indices showed low anthropogenic impact on the entire profile.

Moreover, in Chapter 2 samples of bottom sediments of the estuary are analyzed, taken under the FREPLATA Project (26 sites, 2 sampling surveys), which studied the physico-chemical heterogeneity of the RdIP. In these sediment it was also studied the grain size, TOM, and HM. These values were mapped to determine areas of accumulation and in turn compared to the guide levels sediment guality (TEL, PEL, ERL and ERM) because our country has not legislated levels. As, Cu and Ni exceed TEL and ERL in some places, indicating a greater possibility of occurrence of adverse effects on the biota. EF, Igeo, PLI and Potential Ecological Risk (PER) indices were also determined. The results show an arc of metal accumulation between Argentina and Uruguayan coast, associated with the deposition of fine sediments in the "Barra del Indio", which acts as a sink for HM. According to mERM it would have a negative biological potential effect of all metals in this area of the estuary. However, EF, Igeo, PLI and PER indicate, although very low anthropogenic impact greater null on "Barra del Indio" in the inner zone of RdIP. However, FE, Igeo, PLI and PER indicated a zero or very low anthropogenic impact, but higher in the "Barra del Indio" than in the inner zone of RdIP.

Overall, the "Barra del Indio" act as a barrier of metal retention, leading to subsequent deposition processes, representing a sink terrigenous contribution from the Parana and Uruguay rivers and coastal areas of the estuary.

Keywords: Inorganic Pollutants, Bottom sediments, Estuary, Geochronology, Geochemistry.

1. Introducción General

1.1. Impacto antrópico en estuarios

Los estuarios son sistemas acuáticos donde interactúan diversos procesos físico-químicos, geológicos y biológicos que ocurren tanto en la interfaz líquida (columna de agua) como sólida (sedimento), así como procesos atmosféricos suprayacentes (McLusky y Elliott, 2004; Gray y Elliott, 2009). Además, representan el límite transicional entre el sistema continental y el oceánico, por lo que funcionan como un ecotono de gran heterogeneidad (Elliott y Whitfield, 2011; Caeiro *et al.*, 2012), donde se generan altos niveles de turbidez debido a los sólidos en suspensión provenientes del aporte continental y productividad biológica *in situ* (Day *et al.*, 1989; McLusky y Elliott, 2004). Asimismo, los estuarios se encuentran bajo una fuerte presión antrópica que compromete la integridad ecológica de estos sistemas (Kennish, 2002; Lotze *et al.*, 2006).

Una de las principales causas de impacto antrópico es el vertido de compuestos contaminantes que, según su origen y composición química, pueden clasificarse en orgánicos (*e.g.* PCBs y PAHs) e inorgánicos, como los metales y metaloides, y sustancias radioactivas (Kennish, 1994; 2002). El análisis de estos contaminantes y el estudio de impacto que generan en zonas costeras y estuarinas constituye una importante línea de investigación tanto a nivel local (Venturini *et al.*, 2015; Muniz *et al.*, 2011) como a escala global (GESAMP, 2001; Bergamin *et al.*, 2005; Dafforn *et al.*, 2012). Como consecuencia de la contaminación, la biodiversidad del ecosistema puede ser afectada de forma aguda (Lotze *et al.*, 2006), por lo que evaluar dicho impacto resulta de interés para la gestión y la salud ambiental de los estuarios (Day *et al.*, 1989; Kennish, 2002).

1.2. Importancia del estudio de sedimentos de fondo

En la actualidad, los estuarios se encuentran sometidos a presiones antrópicas, debido a diversas actividades productivas y comerciales que generan desechos: efluentes domésticos, agrícolas e industriales, operativa portuaria y tráfico marítimo entre muchas otras (Kennish, 2002; FREPLATA, 2004). El material particulado en suspensión transporta compuestos contaminantes desde la columna de agua hacia los sedimentos de fondo, lo que genera una mayor concentración que aquella de la fracción disuelta (Horowitz, 1991). Las concentraciones de metales pesados en sedimentos de fondo pueden llegar a ser entre tres y seis órdenes de magnitud mayores a las del sedimento en suspensión (Horowitz, 1991; Bilos et al., 1998). En este sentido, se ha demostrado que los sedimentos de fondo de los sistemas estuarinos operan como sumideros de los contaminantes provenientes de su cuenca de drenaje, o incluso extra cuenca, en el caso de la contaminación a través de la atmósfera (Duce et al., 2009). A su vez, estos ambientes pueden ser considerados fuente de contaminación, debido a que el sedimento puede liberar contaminantes según las condiciones hidrodinámicas y redox del ambiente (GESAMP, 2001; de Souza Machado et al., 2016). El tiempo de residencia de los metales en el sedimento implica que no son tan rápidamente biodisponibles, pero aún así el sustrato estuarino es considerado una "bomba química del tiempo" (Salomons y Förstner, 1984)

La revisión bibliográfica de Caeiro *et al.* (2005) describe la afectación que pueden sufrir los estuarios debido a esta doble condición de "Sink & Source" de contaminantes en los sedimentos de fondo: efectos adversos sobre la biota y los

servicios ecosistémicos. Los estudios geoquímicos en sedimentos de fondo en estuarios son fundamentales para determinar y comprender los patrones de distribución de los elementos contaminantes y evaluar las diferentes condiciones ambientales existentes (Cundy *et al.*, 2003; Gray y Elliott, 2009). Por este motivo, son un insumo importante para la toma de decisión en políticas ambientales.

1.3. Contaminación inorgánica: "metales pesados"

Desde hace al menos 30 años, la contaminación por metales ha suscitado la preocupación de investigadores que han analizado los diferentes compartimentos del ambiente (agua, suelos, sedimentos, aire y biota), y los riesgos ambientales que estos elementos ocasionan (Tomlinson *et al.*, 1980; Nriagu, 1988; Nriagu y Pacyna, 1988; de Souza Machado *et al.*, 2016).

El término "metal pesado" históricamente se refiere a metales con una masa atómica elevada y una densidad relativamente alta (> 5 g cm⁻³) y que pueden causar problemas de toxicidad (Duffus, 2002; Alloway, 2013), excluyendo generalmente a elementos de los grupos 1 y 2 de la Tabla Periódica (Luoma y Rainbow, 2008). Sin embargo, la expresión metal pesado es popular pero imprecisa (Duffus, 2002), ya que muchas veces se agrupa bajo este nombre a elementos semimetales, por ejemplo el As y presupone efectos adversos sobre el ambiente (Hodson, 2004). Intentos por desambiguar el término en el área de ecotoxicidad y contaminación ambiental se utilizó la expresión "metal traza", ya que permite incluir a metales y metaloides (como el As) que tienen un comportamiento físico, químico y biológico en común, y son potencialmente tóxicos para la biota (Luoma y Rainbow, 2008). No obstante, el término metal traza también implica problemas con su uso (Alloway,

2013), ya que depende de rangos de concentraciones en el ambiente. Tanto Duffus (2002) como Hudson (2004) concluyen que "metal pesado" es un término científicamente pobre, sin ninguna base terminológica o científica sólida, y que se deben buscar alternativas para sustituirlo. Alloway (2013), sugiere el uso del término *"heavy metal(loid)s"* para incluir tanto metales como metaloides (semimetales). En el presente trabajo se utilizará indistintamente el término "metal pesado" y "metal" como sinónimos, incluyendo al semimetal As, para simplificar la lectura y comprensión del contenido de la Tesis, sin dejar de reconocer la ambigüedad del término.

Los metales pesados son importantes debido a su relevancia para la continuidad de la vida en ciertos rangos de concentración (Alloway, 2013). También presentan relevancia debido a su toxicidad y permanencia en el ambiente y los organismos (Jakimska et al., 2011; Alloway, 2013). Sobre la biota pueden ocurrir diversas consecuencias negativas, que dependen del nivel y duración de la exposición a estos contaminantes y de la especie activa del contaminante, lo que finalmente determina la biodisponibilidad del elemento (Rand, 1995). Existen evidencias de su efecto como "perturbador" endócrino en humanos, llegando en algunos casos a causar daños sobre el sistema reproductor masculino (Roy Chowdhury, 2009; Roy y Kalita, 2011). Tchounwou et al. (2012) describen los principales efectos de la exposición en humanos y los mecanismos moleculares de toxicidad in vitro e in vivo del As, Cd, Cr, Hg y Pb. Estos elementos pueden inducir efectos adversos para la salud en los seres humanos, incluyendo enfermedades cardiovasculares. alteraciones del desarrollo, trastornos neurológicos y neuroconductuales, diabetes, pérdida de la audición, trastornos hematológicos e

inmunológicos, y varios tipos de cáncer (Järup, 2003; Nava-Ruíz y Méndez-Armenta, 2011; Tchounwou *et al.*, 2012).

La persistencia en la trama trófica y el aumento de las concentraciones de un contaminante en los sucesivos niveles tróficos se denomina biomagnificación (Jakimska et al., 2011). Esto se evidencia principalmente en depredadores tope de la red trófica, donde se ha verificado una mayor bioacumulación de metales en diferentes grupos de peces (Burger et al., 2002). Estos procesos también se ha observado en organismos acuáticos filtradores (principalmente almejas y mejillones), por lo que se utilizan como especies centinela para el monitoreo de la contaminación por metales (Besada et al., 2008; Carroll et al., 2009). Para el Río de la Plata (RdIP) existen antecedentes sobre acumulación de metales en tejidos animales acuáticos; éstos son los estudios de Viana et al. (2005), Corrales (2013) y Foglia (2013), donde se estudiaron metales pesados en tejidos de peces y mamíferos de la zona costera uruguaya. Viana et al. (2005) y Corrales (2013) determinaron niveles de metales pesados en músculo e hígado de peces de uso comercial, que son consumidos por la población local. Por otro lado, Foglia (2013) describe la acumulación de Hg en hígado y Cd en riñón de ejemplares de Pontoporia blainvillei (franciscana), en el estuario del RdIP y su frente marítimo. Dado que varias especies que acumulan metales son de consumo humano (e.g. peces y mejillones) es importante conocer las concentraciones basales de éstos elementos en las diferentes matrices ambientales, debido al riesgo sanitario que implican (Järup, 2003).

Las principales vías de entrada de los metales a los sistemas acuáticos son el vertido industrial directo, la deposición atmosférica y por escorrentía desde la cuenca de drenaje (González-Fernández *et al.*, 2011; Brady *et al.*, 2014). La mayoría de los

metales pesados tienen periodos de permanencia breves en la atmósfera (de días a semanas) por lo que su deposición, tanto húmeda como seca ocurriría a escala local o regional (Pacyna y Pacyna, 2001; Duce *et al.*, 2009). Los metales de origen antrópico, presentes en la atmósfera y en los suelos, pueden provenir de vertidos industriales, actividades minera y metalúrgica, aplicación de químicos en la agricultura, de los residuos domésticos e incluso del tráfico vehicular (Nriagu y Pacyna, 1988; Brady *et al.*, 2014).

Además, los metales están presentes naturalmente en los minerales que componen los suelos del área de drenaje, dependiendo de los procesos de meteorización de las rocas y lixiviado de los minerales (Luoma y Rainbow, 2008). Mediante diversos procesos como la adsorción y la precipitación, los metales pesados alcanzan los sedimentos estuariales y marinos y se incorporan a los mismos, asociándose mayormente a las partículas de menor tamaño, como los limos y arcillas (Grecco *et al.*, 2011). El destino final de los metales en los ambientes acuáticos depende de una compleja red de interacciones bio-físico-químicas (Fig. 1).

La concentración de metales pesados en el sedimento puede ser varios órdenes de magnitud mayor que en la columna de agua suprayacente, lo que permite su uso como indicador de la contaminación del ambiente (Li *et al.*, 2012; Morelli *et al.*, 2012), y de la salud ecosistémica (Olmos y Birch, 2008).



Figura 1. Esquema general de fuentes y destino de los metales en estuarios. En verde: fuentes naturales (difusas); en anaranjado: fuentes antrópicas (difusas y puntuales). En azul: principales compartimentos de acumulación y procesos bio-físico-químicos que condicionan el destino de los metales. Modificado de Brady *et al.* (2014).

Para determinar la evolución histórica de la contaminación metálica en sitios impactados, se pueden extraer testigos de sedimento que funcionan como registro integral de los cambios de largo plazo del sistema (Birch y Taylor, 2002; Kalloul *et al.*, 2012). La columna de sedimento se estudia a través de dataciones radiométricas (*e.g.* ²¹⁰Pb y ¹³⁷Cs) y correspondencias temporales (o cronológicas), acompañadas de información ambiental (*e.g.* metales y tamaño de grano) y se logran reconstrucciones paleoambientales de dicha contaminación (Akimoto *et al.*, 2004; Kalloul *et al.*, 2012). Estos estudios generan información tanto a escala temporal como espacial y son insumo de gran relevancia para los gestores y tomadores de

decisión, porque permite inferir las condiciones ambientales antes y después de los impactos humanos significativos.

2. Área de estudio

2.1. Caracterización del Río de la Plata

La cuenca de drenaje del estuario del Rio de la Plata, "Cuenca del Plata", es la segunda más extensa de Sudamérica, con una superficie aproximada de 3,1 millones de km² (Acha *et al.*, 2008). La Cuenca del Plata cubre un 20 % de la superficie del continente sudamericano (Acha *et al.*, 2008), y ocupa parte de los territorios de Argentina, Paraguay, Bolivia, Brasil y Uruguay (Fig. 2). Las principales sub-cuencas son la de los ríos Paraguay, Paraná y Uruguay.



Figura 2. Mapa de la Cuenca del Plata, con las principales sub-cuencas: Paraguay, Paraná y Uruguay, y otras que desembocan directamente en el RdIP. Fuente: Comité Intergubernamental Coordinador de los Países de la Cuenca del Plata (CIC): http://proyectoscic.org/lacuencadelplata/hidrografia El RdIP es un cuerpo de agua con forma de embudo con orientación NW-SE, de 320 km de longitud y un ancho que varía entre 2 km en su naciente y 230 km en su boca, en la línea que une Punta del Este (Uruguay) con Punta Rasa (Argentina), con una superficie de 38.800 km² y profundidad media de 5 m. Debido a su morfología y características físico-químicas del sus aguas el RdIP se divide dos regiones principales (CARP, 1989), un zona interior con características fluviales (a su vez subdividida en superior e intermedia) y otra zona exterior conectada con el Océano Atlántico Sudoccidental, con características netamente estuarinas (Fig. 3).



Figura 3. Zonificación del Río de la Plata en RdIP interior (superior e intermedio) y RdIP exterior. Tomado de INA – FREPLATA (2012).

Sus principales tributarios son el Río Paraná y el Río Uruguay, con un promedio de descarga anual de 16.000 y 6.000 m³ s¹, respectivamente (CARP, 1989). El caudal total anual del RdIP varía entre un mínimo de invierno de 17.500 m³ s⁻¹ y un máximo de verano de 28.000 m³ s⁻¹ en años normales (Depetris y Pasquini, 2007; Nagy *et al.*, 2007). Este patrón intra-anual de descarga está determinado por la estacionalidad de las lluvias en la zona alta de la cuenca, debido a la migración latitudinal de la zona de confluencia intertropical, con régimen de tipo monzónico (Robertson y Mechoso, 2000).

El Niño/La Niña Oscilación del Sur (ENOS) es un fenómeno climático que, sobre la Cuenca del Plata, genera diferentes condiciones de lluvias (Acha *et al.*, 2008). Durante condiciones de El Niño, aumentan las precipitaciones en la cuenca del Plata, provocando una mayor descarga del RdIP (Piola *et al.*, 2005), y en fase La Niña se observa una disminución de las precipitaciones (Barreiro, 2010) con el correspondiente descenso del caudal de los ríos tributarios. En períodos de mayores precipitaciones, asociados al fenómeno El Niño, los caudales máximos y mínimos son de 70.000 y 14.000 m³ s⁻¹, respectivamente (Depetris *et al.*, 1996). Debido a la variabilidad del caudal de descarga, y a la dinámica de los vientos, el estuario presenta una amplia fluctuación temporal y espacial de la salinidad, siendo registrado un rango de salinidad de entre 0 y 34 (FREPLATA, 2004).

La zona de máximo gradiente salino (ZMGS) ocurre donde las aguas presentan amplias diferencias de salinidad entre la superficie y el fondo de la columna de agua (Sepúlveda *et al.*, 2004). Las aguas fluviales (de menor salinidad y densidad) se ubican en la superficie y las salobre-marinas (de mayor salinidad y densidad) en profundidad, formando una cuña salina que varía según las

condiciones de descarga del río y los vientos predominantes (Guerrero *et al.*, 1997; Acha *et al.*, 2008). En el RdIP la ZMGS coincide con el límite entre la zona interior y exterior del estuario, pero fluctúa entre invierno y verano (Fig. 4), según las condiciones climáticas.



Figura 4. Salinidad superficial y de fondo del Río de la Plata. A1: invierno superficie. A2: invierno fondo. B1: verano fondo. B2: verano superficie. Proyecto FREPLATA - Sistema de Información – Cartografía, modificado de INA-FREPLATA (2012).

La ZMGS actúa como barrera para los sedimentos finos de origen continental, debido a la floculación de los sólidos en suspensión transportados por el agua, formando un cordón fangoso llamado "Barra del Indio" (Fig. 5). Estudios recientes concluyen que la zona interior, que está limitada por dicha barra, exhibe de manera constante elevados niveles de turbidez que se intensifican durante las tormentas por la resuspensión de sedimentos (Fossati *et al.*, 2014). Por lo tanto, en coincidencia con la ZMGS se ubica un área de elevada turbidez, conocida como la zona de máxima turbidez (ZMT) y representa el límite exterior de deposición de sedimentos actuales, por lo que la zona exterior del RdIP presenta afloramientos de sedimentos más antiguos que no responden a la dinámica sedimentaria actual del estuario. Los estudios de Framiñan y Brown (1996) y Guerrero *et al.* (1997), han caracterizado ampliamente la ZMT.

El RdIP es considerado desde el punto de vista geológico, una unidad que contiene sedimentos no consolidados presentes en equilibrio con la masa líquida contenida en la cuenca, así como al conjunto de sistemas fluvio-estuáricos que evolucionaron desde el Plioceno al presente (Cavallotto y Violante, 2005). Desde el punto de vista geomorfológico es parte de un conjunto de formas vinculadas genéticamente con la transgresión holocena, integradas por el Delta del Paraná (subaéreo y subácueo) y por las llanuras costeras del S de la Provincia de Entre Ríos y el NE bonaerense (República Argentina), y de reducidos sectores costeros de Uruguay que conforman la llamada "Unidad Geomorfológica Río de la Plata" (Cavallotto, 2002).

Los sedimentos del estuario han sido condicionados por la influencia fluvial, a través de la descarga de los principales tributarios, así como por los aportes de materiales marinos, que se redistribuyen y depositan por el efecto de mareas y olas (Cavallotto y Violante, 2005). Por lo tanto, la distribución actual de las facies sedimentarias del RdIP es reflejo de una sedimentación selectiva y gradual, producida por la interacción de varios procesos dinámicos (CARP, 1989). Los

sedimentos superficiales que se encuentran en equilibro con las actuales condiciones hídricas del río constituyen la extensión subácuea del delta del Paraná, donde sus depósitos terminan en un frente de progradación en la plataforma interior (prodelta) (Cavallotto y Violante, 2005; ver también la Fig. 5).



Figura 5. Mapa geomorfológico del Río de la Plata, donde se observan la Barra del Indio. Imagen tomada de FREPLATA (2004).

La circulación general de la atmósfera en la región está bajo control de los centros de alta presión del anticiclón del Océano Atlántico Sudoccidental. El anticiclón tiene una importante influencia sobre el sistema, lo que determina que los vientos predominantes provengan del N y NE durante todo el año, con una velocidad media de 5 m s⁻¹. Este centro tiene variaciones latitudinales y recibe el pasaje de frentes polares que influencian la estacionalidad del clima (Bidegain *et al.*, 2005).

Durante el invierno prevalecen los vientos del SE y durante el pasaje de los frentes polares, los del E al SE (Bidegain *et al.*, 2005).

El informe de caracterización y zonificación de la biodiversidad del *Proyecto* de *Protección Ambiental del Río de la Plata y su Frente Marítimo: Prevención y Control de la Contaminación y Restauración de Hábitats* (FREPLATA, 2004) resalta la alta biodiversidad y heterogeneidad espacial de la riqueza específica en el estuario. La zona interna intermedia del RdIP presenta una de las tasas más altas de producción planctónica (Acha *et al.*, 2008), por lo que es un área de gran relevancia ecológica y comercial. Es un área de desove y cría de muchas especies de explotación comercial como la corvina, la lacha, la lisa y la pescadilla de red (FREPLATA, 2004) y varios cursos de agua que desembocan en el estuario representan sitios de cría de dichas especies.

Además las áreas costeras del RdIP y su Frente Marítimo tienen una gran relevancia ecológica, debido a las especies amenazadas de varios grupos taxonómicos, con tramos caracterizados por conjuntos de especies exclusivas (Brazeiro *et al.*, 2003). En cuanto a las especies prioritarias, se reportan más de 60 especies amenazadas a nivel mundial (FREPLATA, 2004). No obstante, el estuario es receptor de nutrientes (*e.g.* nitrógeno y fósforo) alóctonos que generan la eutrofización en áreas costeras (Nagy *et al.*, 2002; Venturini *et al.*, 2012) y de contaminantes orgánicos e inorgánicos como los metales pesados (Hutton *et al.*, 2015; Tantone *et al.*, 2015).

2.2. Antecedentes de metales pesados

El RdIP presenta síntomas crónicos de contaminación en varias zonas costeras asociado a grandes ciudades como Buenos Aires, La Plata y Montevideo. Las actividades antrópicas desarrolladas en estas zonas costeras causan la contaminación grave de las aguas (Bilos *et al.*, 1998) y los sedimentos superficiales de fondo (Muniz *et al.*, 2011; Venturini *et al.*, 2015) del RdIP.

Los principales antecedentes sobre metales en sedimentos superficiales de fondo del estuario del RdIP son el informe de la *Comisión Administradora del Río de la Plata* (CARP, 1989), los informes técnicos de Carsen (2002, 2003, 2004) y Janiot *et al.* (2003) resumidos en FREPLATA (2004), donde se abarcó una extensa zona geográfica y se cuantificó la concentración de Cd, Cu, Cr y Pb, en agua y sedimento. El informe técnico de FREPLATA (2004) concluye que las concentraciones de metales (Cu, Pb y Cd) en sedimentos superficiales aumentan progresivamente hacia la zona de máxima turbidez consistentemente con el transporte y sedimentación progresiva de partículas finas.

También se han cuantificado niveles altos de metales pesados en zonas costeras de Argentina, en zonas de marismas del Río Paraná bajo (Villar *et al.*, 1999), costa de Bs. As. (Bilos *et al.*, 1998), tributarios del RdIP muy contaminados como el Riachuelo (Ronco *et al.*, 2007, 2008) y en la Bahía de Samborombón (Tatone *et al.*, 2015) en el margen S del estuario. En Uruguay, costa Norte del sistema, sucede algo similar en sedimentos de fondo, donde principalmente se ha estudiado la Bahía de Montevideo y la zona costera adyacente (Brugnoli *et al.*, 2007; Danulat *et al.*, 2002; Moresco y Dol, 1996; Moyano *et al.*, 1993,1994; Muniz *et al.*, 2002; 2004a,b, 2011). Más recientemente, Hutton *et al.* (2015) reportan elevados

valores de Cr, Pb, Cu y Zn en la Bahía de Montevideo (zona portuaria e industrial), pudiendo causar estos elementos efectos adversos sobre la biota. Por otra parte Mello (2013) ha realizado un estudio sobre la distribución de metales pesados en los sedimentos de la cuenca del arroyo Carrasco, curso de agua tributario del RdIP en el límite NE del sistema en estudio, destacándose la contaminación por Cr en el sistema.

En cuanto a la acumulación histórica reciente (últimos 150 años) de metales en sedimentos de fondo existen escasos antecedentes, y muy limitados geográficamente a la porción media costera del estuario del RdIP, más específicamente en la bahía de Montevideo (Craston y Kurucz, 2002; García-Rodríguez *et al.* 2010; Burone *et al.*, 2011). Estos estudios previos reportan un impacto antrópico por metales (Cd, Cr, Cu, Pb, Zn), derivados de actividades industriales y portuarias durante el siglo XX.

3. Estrategia de trabajo

La Tesis se organiza, además de la precedente Introducción General y descripción del Área de estudio, en dos capítulos. Cada capítulo está subdividido en introducción, materiales y métodos, resultados y discusión. El Capítulo 1 trata sobre la dinámica reciente (últimos 100 años) del sedimento acumulado en la Barra del Indio, en una zona próxima a Montevideo. Se extrajo un testigo de sedimento denominado BAR1 (Fig. 6) en octubre del año 2013, que fue datado por métodos radiométricos (²¹⁰Pb y ¹³⁷Cs), y en el cual se cuantificaron metales y otras variables geoquímicas que complementan el análisis de evolución del ambiente. Parte de esta información fue publicada en el artículo "Cambios históricos en el aporte terrígeno de la cuenca del Río de la Plata sobre la plataforma interna uruguaya" (Marrero *et al.*, 2014), presentado como anexo.

El Capítulo 2 está centrado en la distribución espacial de los metales en sedimento de fondo del RdIP. Se analizaron sedimentos de 26 sitios, de dos campañas de muestro (marzo y diciembre) del proyecto FREPLATA del año 2010 (Fig. 20). Se determinaron concentraciones de metales pesados, para compararlo con niveles de calidad de sedimentos de guías internacionales (TEL, PEL, ERL y ERM). También se calcularon índices de contaminación (FE, Igeo, PLI y PER). Para el análisis espacial se generaron mapas para representar la acumulación de metales en el lecho del estuario.

Finalmente se plantean las conclusiones y perspectivas que integran la totalidad de la información presentada en los dos capítulos, la escala temporal y la distribución espacial. Esta síntesis pretende reflejar el estado actual de la
contaminación por metales del RdIP, sin descuidar la perspectiva histórica, y ser una herramienta para los gestores ambientales de la Cuenca del Plata y en especial del territorio ocupado por el Río de la Plata.

4. Objetivos

El **objetivo general** es evaluar el impacto antrópico por metales en sedimentos de fondo del Río de la Plata (RdIP), abarcando la heterogeneidad geoquímica a nivel espacial y temporal.

Objetivos específicos:

- Reconstruir la variabilidad histórica reciente (aproximadamente los últimos 100 años) de los metales en el RdIP a partir de un testigo de sedimento, identificando los niveles de base y utilizando diferentes índices de enriquecimiento.
- Analizar el impacto antrópico por metales a través de su cuantificación en sedimentos de fondo del estuario, utilizando diversos índices de enriquecimiento metálico y niveles guía, y zonificar el impacto.
- Generar información de línea de base sobre metales en sedimentos para el estuario, aspecto fundamental para la sustentabilidad de explotaciones de recursos naturales (pesquerías, acuicultura, etc.).

5. CAPÍTULO 1: "Variabilidad histórica reciente de metales en sedimentos del Río de la Plata"

5.1. Introducción

El estudio de testigos sedimentarios ha demostrado ser una excelente herramienta para inferir los procesos naturales y antropogénicos de largo plazo en ambientes costeros y estuarinos (Clarke *et al.*, 2003; Bonachea *et al.*, 2010; Harikumar y Nasir, 2010; Al-Najjar *et al.*, 2011, Perez *et al.*, 2015). La literatura referente al tema presenta ejemplos de estudios de reconstrucción histórica de aportes antrópicos de compuestos orgánicos (Combi *et al.*, 2013), e inorgánicos (Cundy *et al.*, 2003; Ribeiro *et al.*, 2011) y estudios *multiproxy* (Bergamin *et al.*, 2005), lo que permite evaluar la dinámica de acumulación de contaminantes en el sedimento.

Sin embargo, existen escasos antecedentes sobre la evolución ambiental reciente a partir de columnas sedimentarias en el área de estudio, pero las mismas se centran en la Bahía de Montevideo (Cranston y Kurucz, 2002; García-Rodríguez *et al.*, 2010; Burone *et al.*, 2011; Tudurí, 2012). En el trabajo de Cranston y Kurucz (2002) se estimaron tasas de sedimentación para la Bahía de Montevideo, siendo este el primer antecedente de análisis de testigos para la zona. Asimismo, se destaca de este estudio que las concentraciones de Cr presentaron un pico de 800 mg kg⁻¹ de Cr hace aproximadamente 80 años, debido a los aportes de las curtiembres alojadas en los arroyos tributarios (Cranston y Kurucz, 2002). Estudios recientes, como el de García-Rodríguez *et al.* (2010) muestran un patrón de acumulación equivalente en Zn, Pb y Cu, con un aumento en las concentraciones en

38

los últimos 100 años. Por otro lado, Burone *et al.* (2011) registraron una tendencia al aumento desde el año 1940 AP para el Cr, Cu y Pb, y un segundo aumento de los metales aproximadamente a partir de 1982 AP, principalmente del Cr, Cu, Pb y Zn. Sin embargo, no se conoce si este impacto en la zona costera alcanza zonas sublitorales de la plataforma costera adyacente.

Existen diversos métodos radiométricos para inferir la edad de los estratos y la tasa de sedimentación en estudios geocientíficos (e.g. Van Eaton *et al.*, 2010; Ferreira *et al.*, 2013; Gobeil *et al.*, 2013). La medición y el posterior modelado de la actividad de los radioisótopos ²¹⁰Pb y ¹³⁷Cs, es la herramienta más empleada para constituir un marco cronológico a partir de testigos de sedimentos lacustres y marinos (Appleby y Oldfield, 1983; Appleby, 2001; Bernal *et al.*, 2010; García-Orellana y Sanchez-Cabeza, 2012).

Por otro lado, es necesario contar con indicadores de impacto antrópico para determinar la evolución histórica de los ambientes acuáticos, así como la intensidad de dichos impactos. Para ello, generalmente se determinan las concentraciones de contaminantes en los sucesivos estratos de testigos sedimentarios. Posteriormente, se normalizan mediante niveles basales de los mismos elementos (condiciones pre-impacto), para diferenciar los aportes humanos de la constitución natural de los sedimentos (López-González, 2005; Mahiques *et al.*, 2009).

Los niveles de metales en sedimentos están fuertemente relacionados con la concentración de materia orgánica y el tamaño de grano del mismo, donde a menor tamaño de grano, ocurre mayor adsorción. Esto se debe a que son factores importantes en el destino de los iones metálicos por su capacidad para retener, por reacción o adsorción, los contaminantes en sedimentos (Chapman y Wang, 2001).

39

La cuantificación de estos *proxies* y los metales en testigos sedimentarios, permiten reconstruir la evolución histórica reciente (~ últimos 100 años) sustentada en la geocronología con ²¹⁰Pb y ¹³⁷Cs (Burone *et al.*, 2011; Baptista Neto *et al.*, 2013). Mediante estas herramientas se evaluará la tasa de sedimentación y posteriormente la contaminación por metales en sedimentos del RdIP, como consecuencia de la actividad humana.

El presente capítulo tiene como objetivo reconstruir la variabilidad histórica reciente (aproximadamente los últimos 100 años) de los metales en el RdIP a partir de un testigo de sedimento, identificando los niveles de base y utilizando diferentes índices (objetivo específico 1).

5.2. Materiales y Métodos

5.2.1. Muestreo

La elección del sitio de muestreo está íntimamente relacionada con los procesos de sedimentación del área de estudio. Para la extracción de testigos sedimentarios se recomiendan sitios de depósito de sedimentos finos (fangos) ya que las partículas finas, especialmente las arcillas, acumulan la mayor parte de los contaminantes debido a su mayor superficie de adsorción (Ruiz-Fernández y Díaz, 2012). También se descartaron zonas de dragado y de pesca de arrastre, así como sitios de elevada resuspensión, lo que implicaría mezcla en los sedimentos, dependiendo de esto la fiabilidad y potencial cronológico del registro ambiental (Papucci, 1997; García-Orellana y Sanchez-Cabeza, 2012).

El testigo "BAR1" se obtuvo en octubre del 2013 durante una campaña de colecta del Proyecto "Monitoreo de biota y sedimento de la zona costera de Montevideo" convenio entre la Intendencia de Montevideo - Servicio de Evaluación de la Calidad y Control Ambiental y la Facultad de Ciencias (Sección Oceanografía y Ecología Marina). El sitio de perforación de BAR1 se ubica sobre la Barra del Indio (35°03' S; 56°09' W), a 11 km de la costa de Montevideo (Fig. 6) sobre la Zona de Máxima Turbidez donde los sedimentos en suspensión floculan y se depositan mayormente (Janiot *et al.*, 2003; FREPLATA, 2004). El transporte hasta el sitio de muestreo y la perforación contó con la asistencia del Grupo de Buceo y Salvamento de la Armada Nacional (GRUBU), Ministerio de Defensa Nacional. La extracción se realizó mediante buceo e introducción manual en el sedimento de un *corer* de PVC (8 cm de diámetro interno) a 10 m de profundidad. El perfil de sedimento obtenido fue de 117 cm de largo. El *corer* se fraccionó en dos mitades en sentido longitudinal,

para luego seccionar el sedimento transversalmente cada 1 cm. Las submuestras fueron refrigeradas a 4 °C y posteriormente liofilizadas.



Figura 6. Mapa de distribución de sedimentos superficiales de fondo, del Río de la Plata (RdIP), donde se indica el punto de perforación del testigo BAR1 (en rojo). Modificado a partir de FREPLATA (2004).

5.2.2. Geocronología radioisotópica

El análisis radioisotópico del ²¹⁰Pb (radionucléido natural, vida media de 22,3 años), y del ¹³⁷Cs (radionucléido artificial, vida media de 30 años) es la herramienta más utilizada para el fechado de formaciones sedimentarias recientes (Appleby, 2008; Van Eaton *et al.*, 2010). Las dataciones mediante estas técnicas son

ampliamente utilizadas para estudios que comprendan los últimos 100-150 años (Appleby, 2001; Appleby, 2008; Bonachea *et al.*, 2010; Sanchez-Cabeza y Ruiz-Fernández, 2012).

La fuente principal de ²¹⁰Pb es el aporte atmosférico por decaimiento de su precursor, el gas noble ²²²Rn (T_{1/2} = 3,8 días; Fig. 7). En los sedimentos el ²¹⁰Pb se compone por dos fracciones: i) supported ²¹⁰Pb, plomo soportado o autóctono, simbolizado como ²¹⁰Pb_{sup}, producto del decaimiento radioactivo *in situ* del ²²⁶Ra $(T_{1/2} = 1600 \text{ años})$ y ii) unsupported ²¹⁰Pb, plomo no soportado o en exceso, que ingresa al sistema por deposición atmosférica, simbolizado como ²¹⁰Pb_{xs} (Van Eaton et al., 2010; Pittauerová et al., 2011). La actividad del ²¹⁰Pb_{xs} se caracteriza por mostrar un decaimiento exponencial a medida que se desciende por el perfil sedimentario, a diferencia del ²¹⁰Pb_{sup} que se comporta uniformemente (Bernal *et al.*, 2010). Esta característica del ²¹⁰Pb_{xs} es utilizada para generar el modelo de edad y determinar la tasa de sedimentación, que se calcula asumiendo equilibrio radioactivo del ²¹⁰Pb_{xs} con el nucleído ²²⁶Ra (García-Orellana y Sanchez-Cabeza, 2012). La Figura 7 resume la serie de decaimiento del ²³⁸U y la formación del ²²⁶Ra y ²¹⁰Pb (tanto soportado, como no soportado). Pittauerová et al. (2011) describe en detalle los cálculos necesarios para estimar el ²¹⁰Pb_{xs} mediante diferentes aproximaciones matemáticas.



Figura 7. Esquema simplificado del ingreso del ²¹⁰Pb y del ¹³⁷Cs a los sistemas acuáticos. Se representa la formación *in situ* del ²¹⁰Pb "soportado" y de ²¹⁰Pb_{xs} (no soportado) transportado por vía atmosférica (serie del decaimiento radiactivo del ²³⁸U). Como fuente de ¹³⁷Cs hacia los sedimentos figuran las explosiones de prueba y accidentes nucleares. Tomado de Bernal *et al.* (2010).

Para las dataciones se tomaron sub-muestras de los primeros 25 cm del testigo. Cada sub-muestra de sedimento fue secada en horno a 40 °C por 48 hs, luego fue pulverizada, pesada y transferida a recipientes cilíndricos (volumen: 23,9 cm³) de polietileno para conteo mediante espectrometría gamma (γ) de alta resolución. La espectrometría γ es una técnica que mide la radiación de una determinada fuente, y es muy utilizada para la medición de decaimiento radioactivo en sedimentos (Saito *et al.*, 2001; Neves *et al.*, 2014), ya que no es necesario tratamiento previo ni concentración de las muestras de sedimento y tiene la ventaja de ser un método no destructivo (Appleby, 2001) pudiendo usarse las muestras para otros análisis, *e.g.* geoquímica. El equipo utilizado está constituido por un detector de Ge hiperpuro (HPGe) modelo GMX25190P del EG&G ORTEC[®], con resolución media de 1,9 keV para el pico de 1.332,35 keV de 60Co, acoplado a un sistema tipo

buffer (SPECTRUM MASTER, modelo 919) y *software* MAESTRO versión 5.1, en el Laboratorio de Química Inorgánica Marinha del IO-USP. El análisis radioanalítico descrito por Neves *et al.* (2014) detalla los mismos pasos seguidos que el presente estudio.

Los modelos de datación aplicados fueron el *Constant Rate of Supply* (CRS) (Krishnaswamy *et al.*, 1971; Appleby y Oldfield, 1978) y el *Constant Initial Concentration* (CIC) (Robbins y Edgington, 1975; Robbins, 1978), ampliamente empleados a nivel mundial. En las revisiones de Appleby (2008) y Le Roux y Marshall (2011), se pueden ver distintos ejemplos de aplicación de dichos modelos matemáticos. El CIC y el CRS asumen las siguientes premisas: i) hay una entrada continua de ²¹⁰Pb_{xs} y que éste no presenta movilidad post-deposicional en los sedimentos y ii) se considera el sedimento como un sistema cerrado, por lo que no habría pérdida de ²¹⁰Pb_{xs} (Appleby, 2001; Bernal *et al.*, 2010).

El modelo CIC (Robbins y Edgington, 1975), asume además que: i) todas las partículas de sedimento tienen la misma actividad inicial de 210 Pb_{xs}, ii) la concentración de 210 Pb_{xs} debe disminuir de manera constante con la profundidad y iii) el ingreso de sedimentos es constante (Oldfield *et al.*, 1978), por lo que se obtiene una tasa de sedimentación integrada en el tiempo (*v*) que se calcula según la Ecuación 1.

$$v = \frac{\lambda D}{\ln\left[\frac{(210\text{Pbxs})b}{(210\text{Pbxs})t}\right]} \tag{1}$$

45

Donde: v = tasa de sedimentación media (cm año⁻¹); $\lambda =$ vida media del ²¹⁰Pb (T_{1/2} = 22,3 años); D = longitud del testigo de sedimento (cm); (²¹⁰Pb_{xs})_b = actividad del ²¹⁰Pb_{xs} en la base del testigo (Bq kg⁻¹); (²¹⁰Pb_{xs})_t = actividad del ²¹⁰Pb_{xs} en el tope del testigo (Bq kg⁻¹).

Por otro lado, el modelo CRS considera que la tasa de sedimentación es variable en el tiempo, y que el ²¹⁰Pb_{xs} tiene una tasa de suministro constante (Appleby y Oldfield, 1978; Sanchez-Cabeza y Ruiz-Fernández, 2012). El CRS por lo tanto, es más fiable en sitios donde se presumen variaciones considerables en la acumulación de sedimentos (Appleby, 2008; Le Roux y Marshall, 2011), siendo muy utilizado en sistemas altamente variables como los estuarios (Morelli *et al.*, 2012). El cálculo de la tasa de sedimentación a cada profundidad (v_(z)) se presenta en la Ecuación 2.

$$\nu(z) = \lambda \frac{1}{\rho} \left[\frac{I(210 \text{Pbxs})t - I(210 \text{Pbxs})z}{210 \text{Pbxs}(z)} \right]$$
(2)

Donde: $v_{(z)}$ = tasa de sedimentación a la profundidad *z* (cm año⁻¹); λ = constante de decaimiento del ²¹⁰Pb (= 3,12 * 10⁻² año⁻¹); ρ = densidad de la muestra de sedimento (kg cm⁻³), obtenido según Ferreira *et al.* (2013); $I(^{210}Pb_{xs})z$ = inventario de ²¹⁰Pb_{xs} desde el tope del testigo hasta la profundidad *z* (Bq cm⁻²); $I(^{210}Pb_{xs})t$ = inventario de ²¹⁰Pb_{xs} de la testigo (Bq cm⁻²); ²¹⁰Pb_{xs} (*z*) = actividad del ²¹⁰Pb_{xs} en la profundidad *z* (Bq kg⁻¹).

Debido a que pueden ocurrir situaciones de suministros variables de ²¹⁰Pb_{xs} o mezcla de capas superficiales (por actividad biológica, por ejemplo), el modelo de 46

edad debe ser validado con evidencias cronológicas o proxies múltiples e independientes (Appleby, 2001; Smith, 2001). Una de las técnicas más utilizadas es la medición del ¹³⁷Cs, radionucleído artificial producido durante la fisión del ²³⁵U, e indicador de la precipitación radioactiva (fallout) atmosférica producida luego de las pruebas y accidentes nucleares, ocurridas con intensidad durante el siglo XX (Le Roux y Marshall, 2011; Morelli et al., 2012; Neves et al., 2014). Para el hemisferio sur, se observó que el mayor pico de actividad del ¹³⁷Cs (1963-1964), es atribuible a las pruebas de armas nucleares realizadas durante el periodo 1953-1963 (Figueira y Cunha, 1998; Fig. 8). Luego del "Tratado de Prohibición de Pruebas Nucleares" de 1963, la precipitación atmosférica de ¹³⁷Cs ha disminuido constantemente, con excepción de los aumentos de menor importancia en la década de 1970 debido a las pruebas nucleares de países que no suscribieron dicho tratado (Appleby, 2001) y al accidente de Chernóbil, reflejado principalmente en los niveles de ¹³⁷Cs del hemisferio norte (WOMARS-IAEA, 2005). Ribeiro-Guevara y Arribére (2001) observaron la señal de ¹³⁷Cs en sedimentos de lagos y datos ambientales registrados en Argentina desde 1959, hallando un pico vinculado al máximo de 1963, que corrobora la tendencia antes mencionada.



Figura 8. Precipitación atmosférica (*fallout*) del ¹³⁷Cs por año, para los Hemisferios Norte y Sur hasta 1987. Modificado de Le Roux y Marshall (2011).

A partir de las medidas de actividad del ¹³⁷Cs se aplicó el Modelo de Migración Vertical (MMV) utilizado como complemento del fechado por ²¹⁰Pb_{xs} (Ajayi y Raji, 2010). Las variables y cálculos del MMV fueron descritas en detalle por Ligero *et al.* (2005) y Ferreira *et al.* (2013), y validadas para ambientes costeros de Brasil por Ferreira (2014).

5.2.3. Caracterización geoquímica

Se determinó la granulometría del sedimento cada 1 cm hasta los 24 cm y posteriormente cada 10 cm hasta los 114 cm (próximo a la base). Previamente, las muestras fueron tratadas con H₂O₂ al 30% para la eliminar el contenido orgánico y con HCl 1M para eliminar carbonatos (eliminación del carbonato biodetrítico con ataque ácido). La composición granulométrica se obtuvo mediante Analizador de difracción láser (Malvern Mastersizer 2000), en el *Laboratório de Sedimentação em*

Margens Continentais (LAMA) del IO-USP. Se resumió la información de tamaño de grano, tomando el porcentaje de las tres fracciones principales: arena, limo y arcilla.

Para la cuantificación de materia orgánica total y carbonatos se utilizó el método descrito por Dean (1974) de pérdida por ignición (*Loss on ignition*, LOI), en el laboratorio de Oceanografía y Ecología Marina (Facultad de Ciencias). El mismo consiste en dos etapas de ignición, primero a 550 °C y luego a 950 °C, midiendo en cada paso el peso de la muestra (Heiri *et al.*, 2001).

5.2.4. Análisis de metales

La cuantificación de elementos metálicos del testigo BAR1 fueron realizados en el LaQIMar del IO-USP durante el mes de mayo del 2014. Primeramente se pesó 1 g de sedimento seco (descartando la fracción grava de ser necesario) de los diferentes estratos en una balanza analítica, y luego se homogeneizó en mortero de porcelana. Se realizó una extracción parcial ácida, según el método SW-846 US EPA 3050B (USEPA, 1996), para obtener una muestra en solución y cuantificar los elementos: As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, Sc, Al, Fe. También se procesó el Material de Referencia Certificado (MRC) SS-2 (*EnviroMAT*[™]) y el blanco de reactivos de igual forma que las muestras para control de calidad, precisión y exactitud del método.

Para determinar el nivel de base para la región de estudio (*background*) se tomó el último segmento del testigo BAR1, y determinó el contenido total de los elementos, mediante la técnica de digestión total asistido por microondas US-EPA 3052, modificado (USEPA, 1996). Se pesó una muestra de 0,25 g en tubo de digestión de Teflón, al cual se le adicionó 10 mL de HNO₃ concentrado. La primera

etapa de digestión fue hecha en horno microondas (sistema cerrado) durante 40 minutos. Luego se adicionó a cada tubo de 2 a 5 mL de HF 40% para ataque a los silicatos. Se repitió el proceso de microondas, y posteriormente se adicionó 1 mL de H_2O_2 30% para atacar a la materia orgánica. Se realizó una tercera etapa de disolución ácida en microondas. A continuación se filtró la solución obtenida en papel filtro Whatman nº 40, para retener partículas en suspensión. La solución filtrada fue llevada a placa de calentamiento hasta evaporarse completamente y retomada con 20 mL de solución diluida de HNO₃ a 5% (v/v), tres veces. El residuo remanente fue transferido para un matraz de 50 mL con agua destilada.

En todos los casos, los elementos metálicos fueron cuantificados a través de Espectrometría de Emisión Óptica con Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-OES: *Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry*), según el método analítico SW-846 US EPA 6010C (USEPA, 2007). Esta técnica es ampliamente utilizada en diversas áreas del conocimiento (por ejemplo en biología, geología, industria agrícola y de alimentos, evaluación ambiental y medicina clínica), debido a la precisión, exactitud y capacidad de detección de elementos traza en muestras de diferentes matrices (Hou y Jones, 2000). En este sentido, el trabajo de Salaroli (2013) que utilizó el mismo equipo ICP-OES (marca Varian, modelo 710-ES) en muestras de sedimentos superficiales de la costa de Brasil, concluyó que la técnica analítica presenta una buena sensibilidad, precisión y exactitud. Otra ventaja es que el ICP-OES realiza medidas multielementales en una misma lectura o corrida, y detecta la mayoría de los elementos de la tabla periódica (excepto C, O, H, N, y gases nobles). Las muestras son introducidas en forma líquida, transformadas en aerosol mediante un nebulizador y excitadas mediante plasma de argón (Ar). El núcleo del ICP mantiene una temperatura de aproximadamente 10.000 K, de modo que el aerosol se vaporiza rápidamente. De esta manera, los elementos de los analitos se liberan como átomos libres en estado gaseoso. Además, las colisiones dentro del plasma imparten energía adicional a los átomos, alcanzando estados de mayor excitación (Hou y Jones, 2000).

El límite de detección (LD) es la menor concentración en la que un analito puede ser detectado, medido y reportado con un 99 % de confianza de que su concentración es mayor que cero (Wade y Cantillo, 1994). Para establecer el límite de detección del método (LDM) de los elementos estudiados, se realizó un análisis de siete réplicas con concentraciones conocidas, preparadas a partir de soluciones padrón. La concentración conocida fue la menor que el equipamiento alcanzó detectar para cada elemento, el desvío estándar de las siete medidas fue multiplicado por el valor *t-Student* (3,143) para un nivel de confianza de 99%.

El límite de cuantificación del método (LQM) fue determinado considerando cinco veces el LDM, el factor de dilución y la masa de sedimento utilizada en el método de extracción. Las longitudes de onda utilizadas para la determinación de cada elemento, los LDM y LQM se presentan en la Tabla 1.

Para el control de calidad analítico se tomaron medidas del MRC con el mismo método de extracción y se midieron blancos luego de las mediciones en el ICP-OES. Con el fin de evaluar contaminación de la muestra por reactivos, se hizo un blanco de reactivos sometido al mismo método de extracción USEPA 3050B. El

51

resultado del blanco analítico indicó que no hubo contaminación por reactivos utilizados durante la digestión parcial ácida.

Elemento	Longitud de onda (nm)	Límite de detección del método (mg kg ⁻¹)	Límite de cuantificación del método (mg kg ⁻¹)
As	188,980	0,1	0,4
Cd	214,439 226,502	0,1	0,6
Cr	267,716	0,1	0,5
Cu	327,395	0,07	0,3
Ni	231,604	0,05	0,3
Pb	220,353	0,1	0,7
Zn	213,857	0,4	2,0
AI	396,152	0,3	1,6
Fe	238,204	0,2	1,2

Tabla 1. Longitud de onda (en nm), Límite de detección del método (LDM) y Límite de cuantificación del método (LQM) para cada elemento analizado (en mg kg⁻¹).

Para verificar la eficiencia de extracción del método, fue utilizado el MRC de suelo contaminado SS-2 (n=6). Todas las medidas del MRC estuvieron dentro del intervalo de tolerancia (Tabla 2) excepto el Sc debido a que el MRC SS-2 carece de valor de referencia.

La USEPA (1996) recomienda para este análisis un porcentaje de recuperación de 75 a 100 %. Casi todos los elementos del MRC cumplieron este requisito, excepto el Cu, Ni y Pb.

Elemento	Valor de referencia (mg kg ⁻¹)	Intervalo de confianza (mg kg ⁻¹)	Intervalo de tolerancia (mg kg ⁻¹)	Media SS-2 (n=6) (mg kg ⁻¹)	% de recuperación
As	75	65 – 85	25 - 125	66,3	88,4
Cd	2	(*)	(*)	2,2	110,0
Cr	191	182 – 200	139 - 243	148,2	77,6
Cu	34	30 – 38	14 - 54	22,7	66,8
Ni	54	50 – 58	33 - 75	34,8	64,4
Pb	126	116 – 136	68 - 184	81,4	64,6
Zn	467	444 – 490	337 - 597	358,2	76,7
AI	13265	12114 – 14416	6743 - 19787	12720,9	95,9
Fe	21046	19597 – 22495	12831 - 29261	22057,3	104,8

Tabla 2. Valores de referencia, intervalos de confianza y de tolerancia, media del Material de Referencia Certificado (MRC) SS-2 (n=6) para cada elemento (en mg kg⁻¹) y respectivo % de recuperación. (*) sin datos.

Por otra parte se realizaron curvas analíticas de calibración con estándares multielementales donde, para cada elemento, fue construida una curva con seis puntos con concentraciones crecientes a partir de soluciones estándar. Las curvas obtenidas presentaron siempre r \geq 0,999.

5.2.5. Índices de impacto antrópico

Para estimar el impacto humano se utilizaron el Índice de Geoacumulación (Igeo) (Müller, 1981; Ruiz, 2001) y el Factor de Enriquecimiento (FE) (Kalloul *et al.*, 2012; Gonçalvez *et al.*, 2013) para cada metal. Este tipo de cálculos presenta la limitante de no representar el potencial impacto acumulativo de los diferentes elementos. Para evaluar este efecto se utilizó el *Pollution Loading Index* (PLI), índice introducido por Tomlinson *et al.* (1980).

El FE se calcula tomando en cuenta valores de referencia de otro elemento químico normalizador. Tanto el aluminio (Brady *et al.*, 2014), el hierro (Zhang *et al.*, 2007), como el escandio (Ribeiro *et al.*, 2011), han sido utilizados como normalizadores ya que son elementos conservativos (Xu *et al.*, 2014). En el presente estudio se utilizó como elemento normalizador el escandio (Sc), ya que es un elemento válido como indicador de la contribución de materiales derivados de la corteza terrestre (López-González *et al.*, 2005; Mahiques *et al.*, 2009; Ribeiro *et al.*, 2011). El FE fue calculado mediante la ecuación 3.

$$FE = (Xi/Sci)/(Xb/Scb)$$
(3)

Donde: X_i es el valor de la concentración del metal en la muestra; X_b es el valor de base del metal (*background*); Sc_i es la concentración del Sc en la muestra; Sc_b es el valor de base del Sc.

La química del sedimento de la base del testigo se ha utilizado con éxito para estimar las concentraciones pre-antropogénicas de metales pesados, tanto a nivel local como global (Olmos y Birch, 2008; Mahiques *et al.*, 2009). Los valores de base de cada elemento, fueron los obtenidos a partir de la digestión total del sedimento del estrato más profundo del testigo. Los sedimentos fueron clasificados en cinco categorías de acuerdo con Sutherland (2000): FE < 2 sedimentos con contaminación mínima, $2 \le FE < 5$ sedimentos ligeramente contaminados, $5 \le FE < 20$ sedimentos de moderadamente a fuertemente contaminados; $20 \le FE < 40$ sedimentos de fuertemente a extremadamente contaminados y $FE \ge 40$ sedimentos extremamente contaminados.

El Igeo propuesto por Müller (1969) fue calculado según la Ecuación 4. El Igeo ha sido ampliamente aplicado para el estudio de sedimentos costeros y estuarinos (Ruiz, 2001; Qingjie *et al.*, 2008; Ra *et al.*, 2013; Gupta *et al.*, 2014).

$$Igeo = \log_2 \left[\frac{Cn}{1.5 \times Bn} \right] \tag{4}$$

Donde: C_n es la concentración del metal (n) en el estrato y B_n es la concentración de base del elemento n. El factor 1,5 es usado por la posible variación de los datos de base por efecto litogénico (Ruiz, 2001). Este índice permite discriminar las muestras en seis categorías (Müller, 1981; Tabla 3).

Tabla 3. Niveles de contaminación del sedimento para el Igeo, donde se presentan las seis categorías y los respectivos valores del I_{geo}, junto a la descripción de cada clase.

Clase Igeo	Valor Igeo	Clasificación del sedimento
0	< 0	Prácticamente no contaminado
1	0-1	No contaminado a medianamente contaminado
2	1-2	Moderadamente contaminado
3	2-3	Moderadamente contaminado a muy contaminado
4	3-4	Muy contaminado
5	4-5	Muy contaminado a extremadamente contaminado
6	> 5	Extremadamente contaminado

Para entender el comportamiento de los metales a lo largo del testigo se aplicó el índice PLI desarrollado por Tomlinson *et al.* (1980), según las ecuaciones 5

y 6. Siendo C_{metal} la concentración del metal a cierta profundidad del testigo (medida), y C_{base} la concentración base del metal (se tomó el mismo valor base utilizado para calcular el FE e Igeo).

$$PLI = \sqrt[n]{\text{CF1} \cdot \text{CF2} \cdot \text{CF3} \cdot \dots \cdot \text{CFn}}$$
(5)

$$CF = \frac{\text{Cmetal}}{\text{Cbase}} \tag{6}$$

De este cálculo se desprende que el PLI representa el número de veces que la concentración base es superada, tomando en cuenta todos los elementos, para cada estrato de sedimento (Praveena *et al.*, 2007; Gonçalves *et al.*, 2013). Según Preveena *et al.* (2007) el PLI varía en una escala de 0 a 10, donde 0 representa que el sedimento no está contaminado y 10 representa que está extremadamente contaminado. Cuando PLI es mayor que 1, significa que existe contaminación; sin embargo, si PLI es menor que 1, no hay contaminación por metales (Ra *et al.*, 2013). La literatura específica sobre contaminación en sedimentos estuarinos presenta varios ejemplos de uso del PLI para evaluar la toxicidad de los metales (*e.g.* Caeiro *et al.*, 2005; Praveena *et al.*, 2007; Sousa *et al.*, 2014).

5.3. Resultados y Discusión

5.3.1. Geocronología radioisotópica

Se estimó la tasa de sedimentación a partir de modelos basados en radiometría del testigo BAR1. A partir de las medidas de actividad del ²¹⁰Pb_{xs} y del ¹³⁷Cs para el perfil sedimentario (Tabla 4), se determinó la edad de cada estrato aplicando los tres modelos matemáticos propuestos (CIC, CRS y MMV) y sus respectivos errores (Tabla 5).

Tabla 4. Actividad	l del ²¹⁰ Pb _{xs} y 1	¹³⁷ Cs (en Bq k	kg ⁻¹) en el tes	stigo "BAR1".	En rojo: v	alor máximo	de
actividad del ¹³⁷ Cs	, correspondien	te al <i>fallout</i> má	ximo, año 19	63. (-) no medi	ido.		

Profundidad	²¹⁰ Pb _{xs}	(Bq kg ⁻¹)	¹³⁷ Cs (Bq kg⁻¹)
(cm)	Valor	Valor Error		Error
0	-	-	2,45	0,18
2	-	-	3,79	0,28
3	52,25	6,76	4,10	0,31
4	40,92	5,40	-	-
5	41,50	5,46	-	-
6	30,87	4,04	-	-
8	-	-	5,18	0,39
9	-	-	7,85	0,59
10	25,47	3,34	-	-
11	19,69	2,65	-	-
12	17,48	2,31	-	-
13	-	-	8,49	0,64
14	11,26	1,54	5,60	0,42
15	-	-	5,48	0,41
16	10,70	1,39	2,94	0,22
17	-	-	2,78	0,21
22	3,45	0,45	-	-

La validez de los modelos de 210 Pb_{xs} (CIC y CRS), se sustenta en el decaimiento exponencial observado a través del perfil (Fig. 7), que indica ausencia

de procesos de mezcla significativos, ni grandes perturbaciones entre los estratos del perfil. Por otra parte se validó la datación con el geocronómetro alternativo anteriormente propuesto, el radionucleído ¹³⁷Cs. La tasa de sedimentación media calculada a partir de estos modelos fue de $0,27 \pm 0,03$ cm a⁻¹. Esto coincide con la tasa de $0,26 \pm 0,02$ cm a⁻¹ inferida a partir de la determinación del máximo *fallout* de ¹³⁷Cs, que corresponde al año 1963 para el hemisferio Sur.

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

Tabla 5. Edades AD (± error) para los diferentes intervalos del testigo BAR1, para cada modelo numérico empleado (CIC, CRS y MMV). s/d= sin dato.

Bonachea *et al.* (2010) estimaron una tasa de sedimentación de 0,3 cm a⁻¹ para el período 1900–87, a partir de un testigo extraído en la costa de la Bahía de Samborombón. Esta tasa de sedimentación reflejaría la tendencia para la zona

exterior del estuario, ya que se extrajo en un sitio de mar abierto (Bonachea *et al.*, 2010) similar al BAR1.

Dado que el CIC asume tasa constante de sedimentación (0,23 ± 0,02 cm a⁻¹), no permite representar gráficamente la variación temporal de la misma. El modelo CRS es más realista ya que asume un flujo constante de ²¹⁰Pb_{xs} a la capa superficial del sedimento (Sanchez-Cabeza y Ruiz-Fernández, 2012). Además es el modelo geocronológico más utilizado y validado en diversos estudios (*e.g.* Appleby, 2001; Cundy *et al.*, 2003; de Carvalho Gomes *et al.*, 2009; Bonotto y García-Tenorio, 2014). Por lo tanto, para fechar los sedimentos del BAR1 se optó por el modelo CRS, el cual presume variación en la tasa de sedimentación, condición coherente con la dinámica hidro-sedimentológica de la zona de estudio. La variación en la acumulación de los sedimentos (Fig. 9) muestra la tasa de sedimentación en función de la profundidad del testigo (en cm).



Figura 9. Modelado a partir de la actividad del ²¹⁰Pb_{xs} en el testigo BAR1, a) Ln de la actividad de ²¹⁰Pb_{xs} en función de la profundidad del testigo; b) tasa de sedimentación (v) en cm a⁻¹ y el correspondiente fechado según el modelo CRS (v_{media} = 0,30 cm a⁻¹).

La media de la tasa de sedimentación aumentó a partir de la década de 1970 (v_{media} = 0,35 cm a⁻¹), con respecto al periodo anterior (1908-1966, v_{media} = 0,25 cm a⁻¹). Un estudio en la costa argentina encontró la misma tendencia de aumento de la tasa de sedimentación a partir de la década de 1970 (Bonachea *et al.*, 2010). Este aumento en la tasa de sedimentación puede explicarse por una mayor precipitación en la Cuenca del Plata desde mediados de la década de 1960, registrado en el estudio de Boulanger *et al.* (2005) a través del índice PTPI (*Paraná-Plata basin total precipitation index*).

El modelo de edad del perfil sedimentario en base al ²¹⁰Pb_{xs} fue validado a partir de las medidas de actividad del ¹³⁷Cs en el perfil sedimentario, mediante la identificación del pico de ¹³⁷Cs correspondiente al año 1963 (Fig. 10a) y el MMV (Fig. 10b). La edad corroborada por la actividad del ¹³⁷Cs, presentó desviaciones con las calculadas por ²¹⁰Pb_{xs}, sin embargo estos valores se encontraron dentro del margen de error propuesto por el modelo.



Figura 10. Modelado a partir de la actividad del ¹³⁷Cs en el testigo BAR1: a) por unidad de masa (kg) y b) por unidad de volumen (cm³), en función de la profundidad (modelo de migración vertical o MMV).

5.3.2. Caracterización geoquímica y granulométrica

El contenido de materia orgánica total (MOT) en el perfil presentó un promedio de 10,3 % (8 y 12 %, mínimo y máximo, respectivamente). El máximo corresponde al estrato fechado como año 2003 (Fig. 11). Estos contenidos de MOT concuerdan con lo previamente registrado en la literatura. García-Rodríguez *et al.* (2010) registró en un testigo en la Bahía de Montevideo un rango de MOT de 0-8 %, mientras que en el estudio de Muniz *et al.* (2010) la MOT presentó un rango de 4-9 % en sedimentos de fondo de la costa de Montevideo. Tudurí (2012) también determinó el contenido de materia orgánica en un testigo de la Bahía de Montevideo,

obteniendo una media de 5,9 % de MOT en la zona basal (31-100 cm) y un promedio de 8,4 % de MOT en el tope (de 0-30 cm). Esto concuerda con lo presumido, ya que los valores hallados en BAR1 indican un enriquecimiento orgánico en esta área de la Barra del Indio, semejante al de zonas netamente costeras de Montevideo.

Por otra parte, el contenido de carbonatos de calcio (CaCO₃) en el sedimento presentó poca variabilidad con un promedio de 1,2 \pm 0,4 %, no aportando significativamente al contenido total del sedimento (Fig. 11).



Figura 11. Distribución del contenido de Materia Orgánica Total (%) y de CaCO₃ (%) en el tramo superior del testigo BAR1 (21 cm desde el tope).

La fracción granulométrica en mayor proporción fue el limo (limos > arenas > arcillas), que varió en un rango de 53 - 83 % a lo largo del perfil. Se observó baja

variación de la arcilla a lo largo del perfil, mientras que la arena y el limo mostraron variaciones contrarias entre sí (Fig. 12). Los fangos, suma de las fracciones limo y arcilla, fueron mayoritarios en todas las muestras y presentaron un máximo de 91% que corresponde al año 2000 (AP) (Fig. 12).



Figura 12. Perfil granulométrico de BAR1 según % del tamaño de grano agrupado en las fracciones arena, limo y arcilla.

Se obtuvo un diagrama ternario de porcentajes de arenas, limos y arcillas, para todos los estratos (Fig. 13), donde se determinó que el sedimento de BAR1 se cataloga en su mayoría como limo y algunos estratos como limo-arenoso según clasificación de Shepard (1954). El sedimento es entonces, mayoritariamente fino (limoso) y rico en materia orgánica, condición característica de un sistema estuarial (Bianchi, 2007) constituyendo una matriz propicia para la adsorción de metales (Chapman y Wang, 2001; Du Laing *et al.*, 2009).



Figura 13. Diagrama ternario con la ubicación de los estratos de BAR1 según el tamaño de grano (% de arena, limo y arcilla). La mayoría de los estratos se clasifican como limo, según Shepard (1954).

Bastami *et al.* (2015), hallaron un rango de MOT de 1,9 - 7 % (media = 3,2 \pm 1,5), en muestras de alto porcentaje de arena (77,68 \pm 25,85). La MOT se correlaciona negativamente con el contenido de arena (Bastami *et al.*, 2015), mientras que se lo hace positivamente con el contenido de fangos (Salomons y Förstner, 1984). Esto se debe a que existe una mayor área de superficie en las partículas finas, y por lo tanto una mayor cantidad de material orgánico puede ser

adsorbido sobre dicha superficie. En esta zona, el frente de turbidez actuaría como trampa de sedimentos finos, inhibiendo la salida hacia el medio marino (Duck y Wewetzer, 2001).

5.3.3. Metales e impacto antrópico

Se midió la concentración de los siguientes metales: As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, Sc, Al, Fe, como unidad de masa (mg) del metal por unidad de masa (kg) de sedimento seco, para cada estrato. Las concentraciones medias, máximas y mínimas, así como el desvío estándar, se presentan en la Tabla 6.

Tabla 6. Cuadro de estadística básica de la concentración de metales (mg kg⁻¹ de peso seco). DS: desvío estándar. Todos los valores del Cd fueron menores al LQM (<0,38 mg kg⁻¹).

	As	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	Sc	AI	Fe
Media	7,05	<0,38	21,77	24,99	15,21	14,85	62,90	6,30	24662	33312
Máximo	8,91	-	26,53	31,42	17,25	17,01	72,55	8,03	47483	63391
Mínimo	4,79	-	15,62	17,72	10,79	11,64	47,15	4,33	14483	22125
DS	1,06	-	2,59	3,37	1,45	1,12	5,66	0,98	6582	6687

Las concentraciones de Al y Fe observadas fueron tres órdenes de magnitud mayores que el resto de los metales cuantificados. Esto era esperable ya que estos elementos son muy abundantes en la matriz de sedimento (Salomon y Förstner, 1984). Sobre el Cd cabe destacar que se comprobó fuerte interferencia espectral con el Fe, a las longitudes de onda 214,439 y 226,502 nm (Fig. 14). El Fe presenta un espectro de emisión bastante extenso y es considerado un elemento mayor en sedimentos, por lo que es un interferente frecuente en muestras de sedimento

(McLaren *et al.*, 1981; Salaroli, 2013). Una vez aplicada la corrección de la interferencia, todas las concentraciones de Cd presentaron valores por debajo del LQM, por lo tanto este elemento no fue tenido en cuenta para el resto del trabajo.



Figura 14. Gráfico de correlación lineal ($R^2 = 0,8232$) entre la concentración de Cd y Fe (en mg kg⁻¹ de sedimento seco), que evidencia la interferencia espectral en las medidas de estos elementos en el ICP-OES.

El escandio (Sc) fue cuantificado para utilizarlo como elemento normalizador, ya que este metal no es de origen antrópico (Ribeiro *et al.*, 2011). Por lo tanto, no se discutirá su variación en el perfil de sedimento de BAR1.

Los perfiles de concentración de metales traza: As, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, y los elementos mayores AI y Fe en el perfil de BAR1 (Fig. 15 y 16) no exhibieron variaciones temporales con tendencias marcadas. Sin embargo, se observó que la concentración de los metales analizados decreció en los estratos superiores,

correspondientes a los últimos 40 años AP. Si bien los rangos hallados en BAR1 coincidieron con rangos observados en testigos de regiones costeras del sistema RdIP (García-Rodríguez *et al.*, 2010), los máximos de todos los metales están por debajo de valores máximos de áreas clasificadas como contaminadas, como la Bahía de Montevideo (Hutton *et al.*, 2015).

En las figuras 15 y 16 se utilizó el valor TEL (MacDonald *et al.*, 1996) como nivel de referencia ecotoxicológico de elementos traza en sedimentos estuariales y marinos. Únicamente el As y el Cu presentaron valores por encima de dicho umbral, lo que indica que los organismos bentónicos podrían sufrir algún tipo de efecto nocivo al exponerse a estos sedimentos (MacDonald *et al.*, 1996; CCME, 2001). El Cr, Ni, Pb y Zn, estuvieron por debajo del TEL, por lo que la concentración de estos elementos en sedimento no implicaría un efecto sobre la biota. Por otro lado, los elementos mayores (Al y Fe) no presentan rangos de efecto sobre la biota acuática ya que su concentración es naturalmente muy elevada en suelos y sedimentos (Salomon y Förstner, 1984; Bianchi, 2007).



Figura 15. Perfiles de las concentraciones de As, Cr, Cu y Ni (en mg por kg de sedimento seco) en BAR1. A la izquierda, escala de profundidad y a la derecha escala temporal (a partir de la datación por modelo CRS). La línea roja indica el nivel TEL (Nivel de efecto posible o umbral) según MacDonald *et al.* (1996).



Figura 16. Perfiles de las concentraciones de Pb, Zn, Al y Fe (en mg por kg de sedimento seco) en BAR1. A la izquierda, escala de profundidad, y a la derecha escala temporal (a partir de la datación por modelo CRS). La línea roja indica el nivel TEL (Nivel de efecto posible o umbral) según MacDonald *et al.* (1996). Los elementos mayores Al y Fe no presentan niveles TEL.

El análisis de correlación lineal de Pearson de los sedimentos se realizó para los metales As, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, Al, Fe y las fracciones granulométricas limo, arcilla y arena, tomando todos los estratos (n=35; Tabla 7). Los resultados del análisis de correlación muestran coeficientes de correlación (r) significativos (p < 0,01) entre diferentes metales, pero no entre metales y fracciones granulométricas. Dentro de la granulometría, la fracción arena presentó una fuerte correlación negativa con la fracción limo, esperable según se observa en la Figura 10. Los metales que se correlacionan linealmente (Tabla 7) son el Al y el Fe con signo positivo, y a su vez tanto el Al como el Fe se correlacionaron positivamente con todos los metales, menos el As. Esto está vinculado al hecho que los metales son fijados en los sedimentos en gran parte por los óxidos hidratados de Fe y Al (Alloway, 2013). Por otro lado, el Cr, Cu, Ni, Pb y Zn se correlacionan positivamente entre sí, lo que podría estar asociado a la fuente u origen en común de estos metales. El único metal con correlación lineal significativa y positiva con el As fue el Ni, aunque con un r = 0,514. Cabe destacar que en la región se conoce una elevada contribución geogénica de As proveniente de aguas subterráneas ricas en este semimetal (Bundschuh et al., 2012), aunque también se registra el aporte antropogénico, debido a compuestos de As inorgánico como pesticidas y herbicidas en la agricultura, y formas derivadas de actividades mineras (Wenzel, 2013). El comportamiento histórico del As, diferente al resto de los metales, podría ser explicado por el elevado aporte geogénico desde los acuíferos, tanto argentinos como uruguayos (Bundschuh et al., 2012) al sistema estuarial.

70

Cr Ni Pb Zn AI Fe Arcilla As Cu Limo As Cr 0,420 Cu 0,417 0,941* Ni 0,514* 0,842* 0,789* Pb 0,363 0,820* 0,804* 0,777* 0,422 Zn 0.880* 0,799* 0,866* 0,811* _ AI 0,364 0,809* 0,726* 0,681* 0,726* 0,748* Fe 0,335 0.676* 0.640* 0,657* 0,747* 0,668* 0,933* Arcilla 0,027 -0,080 -0,086 0,068 0,020 -0,012 0,214 0,297 -0,207 0,058 Limo 0,024 -0,164 -0,119 -0,107 -0,203 -0,140 0,227 Arena -0,028 0,209 0,171 -0,069 0,107 0,102 0,143 0,067 -0,423 0,978*

Tabla 7. Coeficientes de correlación lineal de Pearson (r) entre metales y las tres fracciones granulométricas (arcilla, limo y arena) de los sedimentos de BAR1 (n=35). *Coeficientes de correlación significativos (p < 0,01).

En la Tabla 8 se observan rangos de los diferentes metales cuantificados en el presente trabajo y resultados obtenidos en estudios de sistemas estuariales de Antártida, Brasil, China y Uruguay. También se incluyeron valores de referencia de contaminación TEL (MacDonald *et al.*, 1996), y los promedios mundiales calculados en el estudio de Salomons y Förstner (1984). Los rangos de concentración de metales entre diferentes estudios no siempre son comparables, dado que las características geoquímicas de los sedimentos son variables entre regiones, y a veces se utilizan diferentes métodos de digestión de los sedimentos. Es conveniente entonces comparar los rangos obtenidos mediante el mismo método, en este caso el método de digestión parcial ácido (USEPA 3050B), que con aquellos datos obtenidos a partir de digestión total. En términos generales, el rango de concentraciones metálicas de BAR1 fue menor que los estudios que utilizaron el método analítico de digestión total de sedimentos (García-Rodríguez *et al.*, 2010; Liu 71 et al., 2011) excepto en un estudio realizado en la Antártida, donde el impacto antropogénico es muy bajo (Ribeiro et al., 2011).

Las concentraciones de As, Cr, Ni, Pb y Zn de BAR1 (Barra del Indio – RdIP) coinciden con los rangos reportados para el canal de Bertioga (San Pablo, Brasil) por Sartoretto (2014), donde se utilizó el mismo método analítico, en varios testigos sedimentarios. También el Cu presentó rango similar, aunque el máximo de BAR1 fue mayor que en el canal de Bertioga (Tabla 8).

Región	As (mg kg ⁻¹)	Cr (mg kg ⁻¹)	Cu (mg kg ⁻¹)	Ni (mg kg ⁻¹)	Pb (mg kg⁻¹)	Zn (mg kg ⁻¹)	Método analítico
RdIP, Barra del Indio (Uruguay) [1]	4,8 - 8,9	15,6 - 26,5	17,7 - 31,4	10,8 - 17,2	11,6 - 17,0	47,2 - 72,6	USEPA 3050B
Promedio mundial [2]	s/d	90	45	68	20	95	n/d
Admiralty Bay (Antártida) [3]	2 - 12	7 – 12	47 - 84	3 - 10	3 - 11	44 - 89	USEPA 3050A
Canal Bertioga (Brasil) [4]	4,3 - 23,6	5,7 - 55,9	1,4 - 26,7	2,4 - 24,4	2,7 - 27,8	13,1 - 74,3	USEPA 3050B
Estuario Caravelas (Brasil) [5]	21,9 - 30,9	50,9 - 62,9	4,7 - 7,4	11,0 - 15,2	11,5 - 16,2	38,7 - 49,1	USEPA 3050B
Zona costera Montevideo (Uruguay) [6]	s/d	6,2- 581,3	5 - 59,4	s/d	0 - 53,8	3,7 - 100	Digestión total
Pearl River Estuary (China) [7]	s/d	84,1 - 138	52,7 - 105	39,2 - 76,6	31,9 - 88,5	99,9 - 274	Digestión total
TEL [8] [9]	7,2	52,3	18,7	15,9	30,2	124	Digestión total

Tabla 8. Rangos de variación de metales pesados en testigos sedimentarios de diferentes ambientes, valor TEL (*threshold effect level*), y promedio mundial. n/d: sin descripción del método analítico.

Referencias: [1] Presente estudio, [2] Turekian *et al.* (1961), Salomons y Förstner (1984), [3] Ribeiro *et al.* (2011), [4] Sartoretto (2014), [5] Sousa *et al.* (2014), [6] García-Rodríguez *et al.* (2010), [7] Liu *et al.* (2011), [8] MacDonald *et al.* (1996) y [9] CCME (2001).
Las concentraciones de As, Cr, Ni y Pb determinadas para BAR1 cubrieron un rango menor o igual al descrito por Sousa *et al.* (2014), mientras que los máximos de Cu y Zn de BAR1 fueron mayores que en dicho estudio, en el estuario de Caravelas (Bahía, Brasil), mediante el mismo método analítico.

Para determinar el estatus ecotoxicológico de los sedimentos de BAR1, se tomaron como referencia los valores TEL (MacDonald *et al.*, 1996), ya que son habitualmente utilizados para evaluar potenciales efectos adversos de metales sobre la biota (CCME, 2001). Las concentraciones de metales menores al valor TEL implican un efecto biológico adverso poco ocasional (Tatone *et al.*, 2015). Este fue el caso del Cr, Ni, Pb y Zn, mientras que la concentración de As y Cu fue mayor que el TEL, esto implica que estos dos metales podrían causar efectos adversos sobre la biota de manera ocasional (ver capítulos del CCME, 1999: Arsenic, Copper; CCME, 2001).

Las concentraciones de Cu presentaron valores por encima del TEL (CCME, 2001) pero por debajo del PEL. Ensayos de toxicidad donde se aplicaron concentraciones de Cu entre los valores TEL y PEL, resultaron en alteraciones en el comportamiento de organismos bentónicos, mientras que por encima del valor PEL, el efecto resultó en inactividad (Briggs *et al.*, 2003; Bouvier, 2013).

En el estudio de Hutton *et al.* (2015) para la costa de Montevideo, también se registran valores de Cu en sedimento superiores al TEL en la mayoría de las estaciones. En este sentido, el rango de concentraciones del Cu del presente estudio concuerda con lo observado en estudios previos para la zona (García-Rodríguez *et al.*, 2010).

Los índices referidos a los aportes antropogénicos: Factor de Enriquecimiento (FE), Índice de geoacumulación (Igeo) y el Índice de carga contaminante (pollution load index, PLI), se evaluaron desde comienzo del siglo XX hasta la actualidad. El FE mostró tendencias similares a las observadas en las concentraciones totales para cada elemento, con poca variación a lo largo del perfil (Fig. 17). En casi todos los elementos el FE fue menor que 2, lo que muestra un bajo aporte antropogénico (Sutherland, 2000; Liu et al., 2010). La excepción se observó para el Al, que tuvo un máximo de 2,3 en estrato correspondiente a 1973. Estos valores de FE mayores a 2 representan un nivel de contaminación moderada por Al según la clasificación de Sutherland (2000), sin embargo el Al es un elemento muy abundante en la corteza terrestre (Luoma y Rainbow, 2008), debido a que el grupo de los aluminosilicatos es el principal dentro de las fracciones finas de sedimento. En este sentido, los cambios entre el nivel base y la muestra analizada podrían deberse a cambios en el aporte de origen natural. El metal que presentó el rango de variación de FE más amplio fue el As (0,89 - 1,72). Se observó una tendencia de aumento del FE del As, Ni, Pb y Zn en las capas superiores del Testigo BAR1 (Fig. 17) pero dichos valores continúan indicando deficiencia o bajo enriquecimiento por dichos metales (Ra et al., 2013).

El rango de variación del Factor de Enriquecimiento determinado para BAR1, coincide con los rangos de FE calculados a partir de testigos extraídos en la Antártida (Ribeiro *et al.*, 2011), lo que confirmaría que la zona de extracción de BAR1 no presenta signos de acumulación significativa de metales antropogénicos.

Gonçalves *et al.* (2013) analizó testigos del Canal de Bertioga (SE de Brasil), los cuales presentaron valores de FE menores a 2 (contaminación mínima), y el único elemento que mostró niveles de contaminación moderado fue el As. Este sistema costero está influenciado fuertemente por la actividad industrial y portuaria, y ha sido considerado como moderadamente impactado por metales en otros estudios sobre sedimentos superficiales (Salaroli, 2013).



Figura 17. Perfiles de variación temporal (últimos 100 años AP) según la profundidad (en cm), del Factor de Enriquecimiento (FE) para el As, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, Al, Fe.

Por otro lado, el Igeo del testigo BAR1 presentó valores moderados de contaminación para los elementos estudiados, ya que la mayoría se ubicaron dentro de la clase 2 de polución Igeo (ver Tabla 3; Fig. 18). Dentro de esta clase (valores de Igeo entre 1 y 2) se incluyó al As, Cu, Ni, Pb y Zn, siendo clasificados como sedimentos moderadamente contaminados (Müller, 1981; Ruiz, 2001). El único elemento con valores de Igeo entre 2 y 3 (categoría Igeo 3) fue el Cr (Fig. 18), por lo que los sedimentos del testigo BAR1 se califican como moderadamente a fuertemente contaminados por este elemento. Posiblemente, este grado de contaminación para el Cr pueda provenir de los aportes de la cuenca de drenaje y

puntualmente de la Bahía de Montevideo, zona enriquecida por Cr antropogénico (Muniz *et al.*, 2004a y b; Hutton *et al.*, 2015) debido a actividades que se desarrollaron en la zona durante el siglo XX.

Los valores de Igeo de Fe y Al, fueron menores a 1 (sedimentos no contaminados a moderadamente contaminados), excepto en los estratos superiores del testigo, donde alcanzaron la categoría 2. Como se mencionó anteriormente tanto el Fe como el Al son elementos mayores, debido a su concentración en la corteza terrestre (Salomons y Förstner, 1984), por lo que sus aportes no son considerados de origen antrópico (Luoma y Rainbow, 2008).

Testigos analizados en el estudio de Kumar y Edward (2009) registraron valores de Igeo categoría 1, por lo que los sedimentos se catalogaron como no contaminados a moderadamente contaminados. Dicha investigación fue realizada en un estuario de Manakudy (India) con bajo impacto antrópico (Kumar y Edward, 2009).

Para la zona costera uruguaya del RdIP, se puede citar el trabajo de Muniz *et al.* (2004a), donde se analizaron sedimentos superficiales de la Bahía de Montevideo y zona costera adyacente, también perteneciente a la zona intermedia del RdIP. En este estudio, los valores de Igeo calculados para el Cr fueron entre 4,0 y 5,0 (sedimentos fuertemente contaminados), mientras que para el Pb el rango del Igeo fue de 2,5 - 6,6, variando de nivel bajo de contaminación a sedimentos extremadamente contaminados, según la zona y época del año muestreada.

Por otro lado, Lacerda *et al.* (1998) describen un fuerte impacto por Cr en el Arroyo Carrasco (límite E del Departamento de Montevideo), que finalmente

desemboca en la zona límite entre la región intermedia y la externa del RdIP. Testigos extraídos en dicho estudio muestran también un impacto menor por Pb y Zn, que disminuyen hacia el tope de los testigos al igual que el Cr, lo que indicaría una disminución de la contaminación por metales en las últimas décadas.

García-Rodríguez *et al.* (2010) determinaron que existieron incrementos de la concentración de metales pesados (Cr, Cu, Pb y Zn) partir de 1917 en la Bahía de Montevideo, debido a actividades de curtido de cuero y operación de la refinería de ANCAP. Sin embargo, la entrada de Cu al sistema no se reflejó en los índices de enriquecimiento antrópico utilizados para el testigo (FE e Igeo). El Cu que llega a la zona de BAR1 podría provenir del aporte de los tributarios y al transporte atmosférico, que presenta largo alcance (Bashkin, 2002). El cobre está presente de manera natural en la biota y en los minerales de la corteza terrestre, y es un micronutriente esencial para la vida de todos los organismos conocidos (Flemming y Trevors, 1989).

Los resultados muestran que el impacto de la contaminación vertida principalmente en la Bahía y zona costera de Montevideo por diversas fuentes puntuales y difusas desde mediados del siglo XX (García-Rodríguez *et al.*, 2010), se han visto "diluidos" apenas unos kilómetros aguas adentro del estuario, manifestado por el bajo FE de metales en los sedimentos muestreados aguas adentro del estuario del estuario (BAR1).



Figura 18. Perfiles de variación temporal (años AP) según la profundidad (cm), del Igeo para el As, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, Al y Fe. Se indica en anaranjado el valor Igeo=2. Por debajo de dicho valor es la categoría "no contaminado a medianamente contaminado" y por encima "moderadamente a fuertemente contaminados". Se indica en rojo Igeo=3 únicamente superado por el Cr.

Los valores del PLI (Fig.19) del testigo BAR1 estuvieron dentro del rango 0,78 - 0,45. Por lo tanto, todos los estratos presentaron valores del PLI < 1, indicando baja o nula polución de los sedimentos (Ra *et al.*, 2013; Veerasingam *et al.*, 2014).

Análisis semejantes realizados en Brasil por Souza *et al.* (2014), obtuvieron valores del PLI dentro del rango 0,97 - 1,22, por lo que representaría un mayor grado de contaminación. Esto es coherente ya que el área de estudio comprende el estuario de Caravelas (NE de Brasil), zona con crecientes modificaciones hidrológicas e impacto industrial y portuario.

Asimismo, Gonçalves *et al.* (2013) determinó rangos de variación del PLI en cinco testigos extraídos del canal de Bertioga. El rango observado fue entre 0,5 y 1,5, por lo que los autores indican que el área presenta un grado de contaminación no significativo.

Ra *et al.* (2013) reportaron valores aún mayores del PLI en la costa de Korea (rango: 0,8 - 4,3) en sedimentos superficiales. La mayor parte de los sedimentos analizados fueron clasificados como moderadamente contaminados (PLI > 1) a fuertemente contaminados (PLI > 3) (Ra *et al.*, 2013). También se calculó el PLI a partir de sedimentos de la costa SE del Mar Caspio, los cuales presentaron valores <1 (rango 0,21 - 0,47), por lo que se consideraron sin contaminación por metales (Bastami *et al.*, 2014) al igual que los sedimentos de BAR1.



Figura 19. Variación temporal del PLI (*Pollution loading index*) a lo largo del perfil sedimentario BAR1. La línea roja representa el valor PLI=1, valores < indican que no hay contaminación por metales, mientras que valores > indican que existe contaminación por metales.

En síntesis, el presente capítulo analizó las concentraciones de metales a partir de la digestión parcial ácida de los sedimentos. Esta determinación puede ser útil para evaluar posibles impactos sobre la biota, siendo el valor TEL una medida de comparación ecotoxicológica internacional. En este sentido, el As y el Cu deben ser estudiados con mayor atención.

Sin embargo, es de gran relevancia conocer los valores naturales de los elementos (mediante perforaciones) para determinar la fracción antropogénica de los metales. A partir del Igeo se pudo determinar un riesgo potencial por acumulación de Cr en los sedimentos. No obstante, el FE no indicó enriquecimiento metálico, y el índice que pondera todos los metales en conjunto (PLI) evidenció bajos niveles de acumulación de metales en el registro sedimentario (todos los valores PLI < 1). Esto reflejaría que el ingreso constante de metales a un sistema abierto, como la zona de extracción de BAR1, no llegaría a ser acumulado, como sucede en zonas con menor dinámica, como la Bahía de Montevideo. Además, en el testigo BAR1 se observó una tendencia decreciente del PLI en los estratos próximos al tope del perfil, lo que indicaría una disminución de los aportes antropogénicos de metales a la zona de extracción del testigo y menor posibilidad de degradación del área.

6. CAPÍTULO 2: "Distribución espacial de metales pesados en sedimentos de fondo del Río de la Plata"

6.1. Introducción

El sedimento constituye el principal reservorio de metales en los ecosistemas estuariales (Salomons y Förstner, 1984; Kennish, 1994; Li *et al.*, 2015), y puede ser a su vez fuente de metales debido a procesos de removilización y desorción (Chapman y Wang, 2001) que reintegran metales a la columna de agua. Los sistemas estuariales, caracterizados por fuertes gradientes físicos, químicos y biológicos, también presentan un comportamiento particular con la geoquímica de los metales (Chapman *et al.*, 2013). La salinidad, el incremento de material de grano fino en los sedimentos, y la acumulación de sólidos suspendidos, son factores predominantes sobre el estado geoquímico de los metales dentro del ambiente estuarial (Elliot y MacLuscky, 2002; Du Laing *et al.*, 2009; de Souza Machado *et al.*, 2016).

Como se mencionó en la descripción del Área de estudio (sección 2.2) el "Estudio para la Evaluación de la Contaminación en el Río de la Plata" (CARP, 1989) y los informes técnicos de Carsen *et al.* (2003) y Janiot *et al.* (2003), realizados en el marco de la campaña de prospección ambiental del RdIP y su Frente Marítimo (FREPLATA, 2004), son los únicos antecedentes que abarcan la totalidad del RdIP. En estos trabajos se determinaron concentraciones de Cd, Cu, Cr y Pb. Los niveles de Cr (mediana 55,4 µg g⁻¹) y Cu (mediana 48,3 µg g⁻¹) reportados fueron superiores al TEL (Carsen *et al.*, 2003). Por su parte, el trabajo de Janiot *et al.* (2003) muestra

una mayor acumulación de Cr, Cu y Pb en la ZMGS, en la Barra del Indio, que en sedimentos de la zona interna fluvial. Otros estudios sobre distribución de metales en sedimentos de fondo de zonas costeras, son los de Moyano *et al.* (1993), Muniz *et al.* (2002; 2004a y b; 2011; 2015) y Hutton *et al.* (2015) en Uruguay, específicamente en la zona costera de Montevideo. A su vez, para las zonas costeras de Argentina, se destacan los trabajos de Bilos *et al.* (1998), Villar *et al.* (1998; 1999), Ronco *et al.* (2001; 2007; 2008), Camilion *et al.* (2003) y Tatone *et al.* (2009; 2015) en la zonas costeras de Buenos Aires, incluyendo algunos ríos y arroyos tributarios, y en la zona de Bahía de Samborombón. En todos estos estudios se destaca siempre la mayor concentración de elementos metálicos en las proximidades de los grandes centros urbanos, como Montevideo y Buenos Aires.

El presente capítulo tiene como objetivo analizar el impacto antrópico por metales a través de su cuantificación en sedimentos de fondo del estuario, utilizando diversos índices de enriquecimiento metálico y niveles guía, y zonificar el impacto (objetivo específico 2).

6.2. Materiales y Métodos

6.2.1. Muestreo

Se analizaron muestras de sedimentos superficiales de fondo del estuario del RdIP (Fig. 20), desde la línea imaginaria entre las ciudades de Buenos Aires y Colonia del Sacramento, hasta la Barra del Indio, siendo los sitios más externos coincidentes con la zona de máximo gradiente salino (ZMGS) y frente de turbidez del

estuario (Framiñan y Brown, 1996). Los sitios de muestreo cubren un amplio gradiente salino, diferentes proporciones granulométricas y batimetrías, siendo esta información ampliamente descrita en la bibliografía (Framiñan y Brown, 1996; Guerrero *et al.*, 1997; FREPLATA, 2004; Cavallotto y Violante, 2005; Fosatti *et al.*, 2014 a y b).

Las muestras de sedimentos provienen de campañas de muestreo del Proyecto FREPLATA (PNUD/GEF/RLA/99/G31), con la colaboración del Instituto Francés para la Explotación del Mar (IFREMER) y financiamiento del Fondo Francés para el Medioambiente Global. Para el presente trabajo se utilizó sedimento colectado en las campañas oceanográficas FREPLATA-IFREMER/2 (marzo-2010) y FREPLATA-IFREMER/6 (diciembre-2010).



Figura 20. Mapa del Río de la Plata con las estaciones de muestreo, numeradas del 1 al 26. Modificado de SHN (2010).

Las muestras fueron colectadas mediante el empleo de draga tipo *van Veen*. Luego de la extracción, las muestras fueron preservadas en bolsas plásticas herméticas para su posterior análisis. El material fue cedido por los Dres. J.L. Cavallotto y R. Violante del SHN (República Argentina) para el análisis de metales. Durante la campaña FREPLATA-IFREMER/2 se obtuvieron muestras de los 26 sitios del proyecto (Tabla 9), mientras que en la campaña /6 no se colectó sedimento en los sitios 1 y 19.

Estación	Latitud S	Latitud W	Profundidad (m)
1	34°37.04	58°14.60	6,0
2	34°32.07	58°04.50	6,0
3	34°37.59	57°55.29	7,0
5	34°43.44	57°28.57	7,0
6	34°50.67	57°35.29	8,0
7	34°59.30	57°20.68	7,0
8	34°53.28	57°14.80	7,0
9	34°47.74	57°08.45	7,0
10	34°41.00	57°03.05	6,5
11	34°48.95	56°37.00	7,0
12	34°54.93	56°44.33	7,0
13	35°00.55	56°52.92	7,0
14	35°06.56	57°01.47	7,0
15	35°13.01	57°06.79	7,0
15bis	35°06.13	57°07.76	7,0
16	35°13.35	56°49.76	6,5
17	35°19.37	56°38.59	8,0
18	35°25.76	56°24.71	12,0
19	35°33.94	56°10.76	12,0
20	35°39.08	57°03.09	5,5
21	35°28.02	56°50.88	7,0
22	35°11.88	56°23.84	7,5
23	34°58.40	56°27.81	7,0
24	35°00.60	56°16.20	8,0
25	35°02.30	56°04.90	11,0
26	35°04.00	55°53.10	13,0

Tabla 9. Ubicación geográfica (latitud S y longitud W) y profundidad (en m) de las 26 estaciones de muestreo de sedimentos de fondo del Proyecto FREPLATA. Tomado de SHN (2010).

Es importante resaltar que si bien todas las muestras son de sedimentos de fondo superficiales, no todas representan sedimentos actuales. La excepción es la muestra 19, correspondiente a las arenas transgresivas de plataforma, depositadas durante el ascenso del nivel del mar (Cavallotto y Violante, 2005; Violante *et al.*, 2014).

6.2.2. Granulometría y contenido de materia orgánica

Los datos de granulometría, discriminado por los tamaños grava, arena, limo y arcilla, así como el contenido de materia orgánica, fueron obtenidos de los informes técnicos de las campañas FREPLATA-IFREMER/2 y /6 (SHN, 2010 y 2011). Los análisis granulométricos y de contenido orgánico fueron realizados en el laboratorio de Sedimentología de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de la Universidad de Buenos Aires. La fracción de sedimento destinada a la granulometría fue tratada con una solución diluida de peróxido de oxígeno (H2O2) al 20 % durante 2-3 semanas, hasta la total eliminación de la materia orgánica. Posteriormente, el sedimento fue lavado con agua destilada y centrifugado a 20 mil r.p.m. durante 20 minutos para obtener la completa separación entre fracción sólida y líquida. La fracción líquida fue desechada y la fracción sólida fue trasferida a frascos de vidrio (capacidad 30 cm³) y diluida con agua destilada. Se utilizó el equipo CILAS 1180, un analizador de partículas que utiliza un sistema óptico de difracción láser integrado con una cámara CCD, que le permite medir partículas de entre 0,04 y 2500 µm en una sola medición. Por otro lado, el contenido de materia orgánica (MOT) fue determinado por el método de ignición según Dean (1974), detallado en el capítulo

1.

6.2.3. Análisis de metales

Los análisis para cuantificación de metales fueron realizados en el LaQIMar -Departamento de Oceanografía Física, Química y Geológica del Instituto Oceanográfico IO-USP (Universidad de São Paulo) durante una pasantía realizada en el año 2013.

Se aplicó el método de digestión ácida SW 846 US EPA 3050B (USEPA, 1996) como pre-tratamiento de los sedimentos y se determinó la concentración de AI, As, Cd, Cr, Cu, Fe, Ni, Sc y Zn mediante el método SW-846 US EPA 6010c (USEPA, 2007), utilizando el equipo ICP-OES (marca Varian, modelo 710ES). La calibración fue mediante curvas analíticas con estándares multielementales, siendo construida una curva con seis puntos con concentraciones crecientes a partir de soluciones estándar, para cada elemento. Los coeficientes de correlación de las curvas fueron siempre iguales o mayores a 0,999.

Para el control de calidad analítica se utilizó el Material de Referencia Certificado (MRC) SS-2 de suelos contaminados (*EnviroMAT Contaminated Soil*). El MRC fue sometido al mismo tratamiento para control de calidad, verificando la eficiencia de extracción. La longitud de onda, el LDM y el LQM para cada elemento se presenta en la Tabla 1 (capítulo 1). Los valores del MRC estuvieron dentro del intervalo de confianza (o tolerancia en algunos casos) y presentaron porcentajes de recuperación adecuados (según Tabla 2).

Por otra parte, se empleó el método de generación de vapor frío SW 846 US EPA 7471B (USEPA, 2007) para la digestión de sedimentos y la técnica analítica

ICP-OES asociado a un VGA (Vapor Generated Acessory) para cuantificar el mercurio (Hg) en sedimento, ya que esta técnica aumenta los límites de detección para dicho elemento. Debido a que la técnica requiere un gran número de disoluciones y tiempo para lectura en el ICP-OES-VGA (entre el MRC, blanco de reactivos y soluciones estándar) se seleccionaron muestras de 20 sitios de la campaña de marzo. En laboratorio se pesó aproximadamente 0,6 g de muestra seca, a lo que se le adicionó 1,7 ml de agua Milli-Q y 1,7 ml de agua regia (1HNO₃:3HCl). Esta solución fue calentada en baño maría a 95 °C por 2 minutos. Luego se enfrió y enseguida se adicionó 4,9 ml de permanganato de potasio (KMnO₄ 5%) y 16,4 ml de agua Milli-Q. Se volvió a calentar a baño maría a 95 °C por 30 minutos y luego de enfriada se añadió 2,0 ml de clorhidrato de hidroxilamina (NH₂OH.HCl 12%) con el objetivo de reducir el exceso de permanganato de potasio. Posteriormente la solución fue filtrada en papel filtro y luego fue diluida hasta un volumen de 40 ml. El material de referencia certificado utilizado para el control de calidad del método de cuantificación de Hg fue el ERM[®] - CC580 (Total and methylmercury in estuarine sediment, European Reference Materials). En todas las mediciones se intercalaron soluciones blanco para descartar contaminación.

6.2.4. Distribución espacial y análisis de datos

La concentración de metales en el sedimento fue mapeada, para cada campaña a fin de representar su distribución espacial en el lecho del RdIP. Se aplicó del método de *kriging* geoestadístico de interpolación espacial de carácter global, exacto y estocástico, que se basa en la teoría de las variables regionalizadas. A partir de una variable regionalizada que presenta autocorrelación espacial sobre un 87

determinado soporte (puntos en el territorio) se puede deducir una nueva regionalización continua en el territorio (Journel y Huijdbregts, 1991). La idea básica de este método corresponde a la noción de dependencia espacial, según la cual las muestras cercanas tienen mayor similitud entre sí que las más apartadas. La variación espacial resultante es función de la correlación espacial representada por la variación de la variable regionalizada y la direccionalidad de las tendencias espaciales. Esto es dependiente del número de vecinos considerados y el tamaño del píxel de la salida del modelo de distribución espacial de la variable (Albrecht, 2007; Chang, 2006). Para la interpolación se utilizó la ponderación de distancias inversas (IDW), donde el grado de influencia o peso de los puntos cercanos se expresa por el inverso de la distancia elevado a un exponente, en un modelo de continuidad espacial (Villatoro et al., 2008). Para realizar la interpolación, se utilizaron los 12 puntos más cercanos, con el software ArcGis 10.1[®]. El tamaño de grilla utilizado fue de 50 m de píxel que permitió optimizar las diferencias en el modelo de los 12 vecinos más cercanos, logrando así una cobertura continua del área de estudio.

El análisis estadístico consistió en un análisis descriptivo, y aplicación de métodos univariados y multivariados. Por un lado, se generó una matriz de correlación de Pearson entre todas las variables de estudio: MOT, granulometría y metales, para evaluar la relación lineal entre pares de variables (Zar, 1999). También se construyeron diagramas de caja (*box plot*), para visualizar la variabilidad de la concentración de metales y posibles *outliers* (valores extremos). Esta herramienta permite observar además, la proporción de datos que superan los valores guía de calidad del sedimento (*e.g.* TEL).

Además, se realizó un Análisis de Componentes Principales (ACP) tomando las variables ambientales y contaminantes del sedimento. El ACP es utilizado para sintetizar información ambiental, en un número menor de componentes o factores, construidos como combinaciones lineales de las variables originales. Los análisis uni y multivariados se corrieron en el *software* PAST (Hammer *et al.*, 2001).

6.2.5. Niveles ecotoxicológicos e índices de impacto antrópico

Debido a que no existen valores de referencia ecotoxicológicos nacionales en la normativa ambiental de Uruguay, en el presente trabajo se tomaron los criterios de la legislación canadiense, descritos en el *Canadian Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life* (CEQG, 2001) y los de la NOAA (*National Oceanic and Atmospheric Administration*) de EE.UU. (Buchman, 2008), generalmente utilizados como guía por los órganos ambientales uruguayos. Los valores guía son los niveles TEL y PEL (MacDonald *et al.*, 1996), y el ERL y ERM (Long *et al.*, 1995; 1998). El TEL representa el límite entre el rango de efecto mínimo y el de efecto probable, mientras que el PEL es el límite entre el rango de efecto posible y el efecto probable sobre la biota acuática. Estos rangos se describen en función de la concentración del contaminante en el sedimento, y se sustentan en la revisión bibliográfica de múltiples ensayos toxicológicos (MacDonald *et al.*, 1996). La Figura 21 representa la relación entre la incidencia de efectos biológicos adversos y la concentración química del contaminante.



Figura 21. Representación conceptual de los rangos de concentración de contaminantes en sedimentos y su potencial incidencia en efectos adversos para la biota, dentro de los intervalos delimitados por TEL y PEL. Modificado de MacDonald *et al.* (1996).

Por otra parte, los valores de ERL "Rango de efectos bajo" y ERM "Rango de efectos medio" corresponden al percentil 10 y el percentil 50, respectivamente, de un grupo de sedimentos asociados a efectos adversos sobre organismos biológicos, sustentado en un extenso set de datos de ensayos de toxicidad (Long *et al.*, 1995). En base a este criterio, es posible distinguir tres rangos de concentración: efecto adversos raramente observados (concentración < ERL), ocasionalmente observados (concentración entre ERL y ERM) y frecuentemente observados (concentración > ERM). Es importante resaltar que el ERL no es un umbral por debajo del cual la toxicidad de los sedimentos no es posible y por encima es probable, ya que el ERL se basa en un continuo de concentraciones de contaminantes en los sedimentos y refleja una menor o mayor probabilidad de toxicidad (O'Connor, 2004).

Los valores TEL, PEL, ERL y ERM para sedimentos estuariales y marinos se detallan en la Tabla 10.

Metal	TEL	ERL	PEL	ERM
As	7,24	8,2	41,6	70
Cr	52,3	81	160	370
Cu	18,7	34	108	270
Ni	15,9	20,9	42,8	51,6
Pb	30,2	46,7	112	218
Zn	124	150	271	410

Tabla 10. Valores de concentración TEL, ERL, PEL y ERM (en mg kg⁻¹ de sedimento seco) para el As, Cr, Cu, Ni, Pb y Zn (MacDonald *et al.*, 1996; Long *et al.*, 1995).

Debido a que en el ambiente coexisten varios metales tóxicos a la vez, se calculó la media del ERM (mERM) según la ecuación 7. Mediante este valor se puede establecer en qué grado de potencial ocurren efectos biológicos adversos (*Adverse Biological Effect* o ABE) a partir de la coexistencia de varios metales en el sedimento (Long *et al.*, 1998; Zhou *et al.*, 2014).

$$mERM = \sum (Ci/ERMi)/n \tag{7}$$

Donde: Ci es la concentración del metal i; ERMi es el ERM del metal i, y n es el número de metales.

En la Tabla 11 se presentan los rangos de variación del mERM y el correspondiente ABE, en la escala desde efecto biológico adverso nulo a potencial.

mERM	Efecto biológico adverso (ABE)		
≤ 0,10	ABE nulo		
0,10 – 0,50	ABE potencial		
0,50 – 1,5	ABE moderado		
> 1,5	ABE significativo		

Tabla 11. Rango de valores del mERM (promedio del *Effect Range-Median*) y el correspondiente ABE (efecto biológico adverso) según Long *et al.* (2000).

Para evaluar el enriquecimiento de cada metal sobre el nivel de base, se utilizaron los índices FE (Sutherland, 2000) e Igeo (Müller, 1969; Ruiz, 2001), según las ecuaciones 3 y 4 respectivamente. También se aplicó el índice PLI para evaluar el impacto generado por la carga acumulada de todos los metales (Tomlinson *et al.*, 1980; Ra *et al.*, 2013) según la ecuación 5 y 6. Los rangos de variación del FE, Igeo y PLI, se detallan en la sección materiales y métodos del capítulo 1.

Además de la determinación del enriquecimiento o aporte antrópico de los metales, es importante establecer el efecto ecotoxicológico de los sedimentos sobre la biota. Para ello se empleo el Índice de Riesgo Ecológico Potencial (*Potential Ecological Risk index* o PER). El PER es un índice propuesto originalmente por Håkanson (1980) y utilizado extensamente en estudios de metales en sedimentos (*eg.* Guo *et al.*, 2010; Bastami *et al.*, 2014, 2015; Brady *et al.*, 2015; Soliman *et al.*, 2015). Es útil para representar la sensibilidad potencial de la comunidad biológica a sustancias tóxicas como los metales. El cálculo del índice, expresado en la ecuación 8, permite estimar la contaminación integral de los metales, que en conjunto podrían afectar negativamente al ecosistema (Li *et al.*, 2015).

$$PER = \sum_{i=1}^{n} E = \sum_{i=1}^{n} T \times C$$
(8)

Donde: C es el coeficiente de contaminación del elemento (C_{medida}/C_{base}); Tm es el factor de respuesta tóxica de cada metal; E es el factor de riesgo potencial de cada metal. Se asume que los valores de $T_{Zn} = 1$, $T_{Cr} = 2$, $T_{Cu} = T_{Ni} = T_{Pb} = 5$, $T_{As} = 10$ y $T_{Hg} = 40$ (Håkanson, 1980; Li *et al.*, 2015).

Los valores del índice PER \leq 150 corresponden a sedimentos con bajo riesgo ecológico, 150 < PER < 300 riesgo moderado, 300 \leq PER < 600 riesgo considerable, y con valores de PER \geq 600 representa un riesgo ecológico muy alto (Håkanson, 1980; Bastami *et al.*, 2015; Li *et al.*, 2015).

6.3. Resultados y Discusión

6.3.1. Granulometría y contenido de materia orgánica

Los resultados granulométricos obtenidos para ambos muestreos indican (Fig. 22 a y b) una dominancia de limos arcillosos con escasa cantidad de arena. Las excepciones observadas para marzo fueron la estación 19 donde predomina la arena con un 96% y la estación 6, donde el sedimento contiene casi un 20% de arena. La estación 19 es la única ubicada en la zona exterior del estuario, donde predomina el tamaño "arena" en los sedimentos (FREPLATA, 2004). Esto se debe a que este punto corresponde a sedimentos más antiguos, que no responden a la dinámica sedimentar actual, y afloran en zonas sujetas a erosión (Cavallotto y Violante, 2005).

Por otra parte, para diciembre las excepciones fueron las estaciones 2, 6 y 7 donde los porcentajes de arena fueron 13,3%, 12,6% y 24,7%, respectivamente. En las estaciones con presencia de la fracción grava se observaron restos de bivalvos y gasterópodos, siendo especialmente abundantes en las estaciones 24 y 25 en la colecta de marzo. Sin embargo, los porcentajes de grava en la colecta de diciembre son inferiores a la campaña anterior, alcanzando un valor máximo de 6,6% en la estación 25.



Figura 22. Granulometría de los sedimentos de fondo del Río de la Plata, clasificados por tamaños grava, arena, limo y arcilla (en %), a) marzo, b) diciembre.

Según FREPLATA (2004), existe un claro gradiente en la distribución de los sedimentos superficiales de fondo a lo largo del eje principal del RdIP. En la zona más occidental se depositan sedimentos más gruesos (arenas, arenas limosas, limos arenosos y limos), mientras que desde la línea Bs. As. – Colonia hasta la Barra del Indio se depositan sedimentos más finos (limos, limos arcillosos y arcillas limosas). A partir de esta zona (línea Montevideo – Punta Piedras) y hacia el límite exterior, se depositan sedimentos muy finos (limos, limos arcillosos, arcillas limosas y facies de mezcla). Esta tendencia puede reflejarse también en los sedimentos colectados en 2010, donde el porcentaje de arcilla aumenta hacia las estaciones más externas (Fig. 22 a y b). Esta dinámica diferencial de acumulación de sedimentos a lo largo del eje longitudinal del RdIP, responde al gradiente de energía (Bianchi, 2007) y al fenómeno físico-químico de floculación de las arcillas como consecuencia del encuentro del agua dulce con el agua salada (FREPLATA, 2004). La muestra 19 representa una excepción de este proceso, ya que no responde a la dinámica actual debido a encontrarse aguas abajo del tapón fangoso (Cavallotto y Violante, 2005).

En cuanto al MOT de los sedimentos, los resultados obtenidos (Fig. 23) revelan un promedio de 3,4 % y valores extremos que oscilan entre un mínimo de 0,3 % (estación 19) y un máximo de 6,7 % (estación 17) en marzo. Por otra parte, para diciembre el contenido promedio fue 7,4 % y valores extremos que oscilan entre un mínimo de 2,7 % (estación 7) y un máximo de 12,4 % (estación 11). Todos los valores de MOT de diciembre fueron mayores a los obtenidos para el mes de marzo.

En general, las estaciones de la zona interna del estuario presentan los valores más bajos de MOT, mientras que las de la zona externa coincidente con la ZMT, los valores son más elevados, exceptuando la estación 19 en marzo, lo que se debió a un elevado porcentaje de arena (96%). Dicha estación fue excluida para los

análisis de metales debido al bajo contenido de sedimentos finos y contenido de materia orgánica. El rango de variación del contenido de materia orgánica del presente estudio, coincide con estudios en sedimentos costeros en el estuario (Muniz *et al.*, 2004, 2011). Los resultados muestran que el frente de turbidez actuaría como una barrera de retención, dando lugar a posteriores procesos de depósito de sedimento fino y metales asociados en la Barra del Indio. Por esta razón la Barra del Indio representa el sumidero del aporte terrígeno continental proveniente de los Ríos Uruguay y Paraná.



Figura 23. Contenido de Materia Orgánica Total (% MOT) en las estaciones de muestreo en los sedimentos de fondo del RdIP para marzo y diciembre (en esta campaña no se tomaron muestras para las estaciones 1 y 19).

En todos los sitios de muestro, el contenido de materia orgánica fue mayor en diciembre que en marzo. Esto podría explicarse por un cambio en el aporte continental de MO, debido al aumento de lluvias en la cuenca y consecuente ascenso del caudal. Durante el período 2009-2011 se registró un evento El Niño

(fase cálida del ENOS) que determinó un aumento de las lluvias en la cuenca del Plata y, por lo tanto, del caudal del Río de la Plata principalmente entre diciembre del 2009 hasta julio del 2010 (García-Rodríguez *et al.*, 2014). Así el aumento del caudal, junto a una mayor escorrentía, pudo traer aparejado un aporte mayor de materia orgánica al RdIP.

En ambos muestreos se observó que las estaciones más externas presentan mayor contenido de materia orgánica y sedimentos finos, con un aumento de la fracción arcilla. Los sitios con un 100 % de fangos, mostraron los valores más altos de materia orgánica. La acumulación de sedimentos con dichas características ocurre además, en la zona donde la resuspensión del material es muy alta, y se ve intensificada con las tormentas (Fossati *et al.*, 2014). En estos sitios con sedimentos de menor tamaño de grano y mayor carga orgánica, se esperaría encontrar una mayor acumulación de metales (Tribovillard *et al.*, 2006). De esta forma, la distribución del tamaño de grano del sedimento parece ser el factor de control más importante de las concentraciones de metales de sedimentos superficiles del RdIP (como es descrito por Förstner y Salomons, 1980; Horowitz, 1991; Chapman y Wang, 2001, entre otros).

6.3.2. Metales en sedimentos de fondo

Tanto el Cd como el Hg presentaron valores por debajo del límite de cuantificación del método y por lo tanto no fueron tenidos en cuenta durante el análisis de datos. El orden de abundancia de los metales estudiados, sin normalizar, fue: Fe>Al>Zn>Cr>Cu>Ni>Pb>As>Sc. El escandio (Sc) fue cuantificado para ser

utilizado como elemento normalizador en el Factor de Enriquecimiento (FE) y no como elemento contaminante. En la Tabla 12 se presenta la síntesis de la estadística descriptiva de la concentración de metales (As, Cr, Cu, Ni, Pb y Zn) y elementos mayores (Al y Fe), incluyendo la media y el desvío estándar (DS).

	AI	As	Cr	Cu	Fe	Ni	Pb	Zn
Marzo								
Mínimo	5662	3,2	9,3	8,4	12244	7,5	6,1	32,6
Máximo	48397	9,1	32,7	29,4	44829	19,4	17,8	84,7
Media	22212	6,1	20,2	18,8	27884	12,4	11,1	55,0
DS	14029	1,9	7,5	6,6	10390	3,4	3,2	15,6
Diciembre								
Mínimo	7784	3,0	13,1	8,9	10418	11,3	6,8	33,8
Máximo	37928	7,9	31,5	29,9	36256	22,1	19,4	82,6
Media	23204	5,5	22,9	20,3	25168	16,7	12,3	57,3
DS	7533	1,5	5,4	6,4	6296	3,0	3,6	12,9

Tabla 12. Estadística descriptiva de la concentración total de metales (mg kg⁻¹ peso seco) en sedimentos de fondo del RdIP, en marzo y diciembre de 2010. DS: desvío estándar.

La media de Al, Cr, Cu, Ni, Pb y Zn fue mayor en diciembre que en marzo, aunque estas diferencias no significativas (están incluidas dentro del rango de 1 o 2 DS). Las medias del As y Fe de marzo fueron mayores que las de diciembre pero dentro del DS, por lo que tampoco se consideran significativas. No obstante, la variación de la concentración de la mayor parte de los metales, entre los muestreos de marzo y diciembre, coincide con lo observado para el %MOT y la proporción de fangos, ya que también fueron mayores en diciembre. La distribución espacial de los metales pesados en sedimento presentó una tendencia creciente desde la zona interna hacia la externa del estuario para todos los elementos cuantificados (Fig. 24). Los sitios 20, 23 y 25 presentaron valores máximos de metales en marzo, mientras que en diciembre esto ocurrió en los sitios 20, 25 y 26, según el metal. La estación 20 está ubicada cercana a la Bahía de Samborombón, mientras que los sitios 23, 25 y 26 están próximos a la costa de Montevideo. Tatone *et al.* (2015) registraron niveles de metales en sedimentos de la Bahía de Samborombón (valores medios: Zn=80,8 mg kg⁻¹, Cu=23,3 mg kg⁻¹, Cr=21,2 mg kg⁻¹, Pb=15,4 mg kg⁻¹, Ni=15,1 mg kg⁻¹), similares a los determinados para la estación 20. Esta zona, muestra una dinámica particular de acumulación de contaminantes, en un sentido paralelo a la línea de costa, debido a la distribución espacial de los sedimentos finos (Tatone *et al.*, 2015).

Las menores concentraciones de metales se hallaron en las estaciones internas de la zona fluvial, en las estaciones 2 (mínimo de As, Cr, Ni y Zn) y 3 (mínimo de Cu y Pb) en marzo, en tanto que en diciembre los mínimos de todos los metales se ubicaron en la estación 2. Aunque estas estaciones están situadas adyacentes a la ciudad de Buenos Aires, región metropolitana que representa una fuente muy importante de metales pesados (Bilos *et al.*, 1998; Ronco *et al.*, 2001, 2007), se constató que apenas a 4 km de la costa, la acumulación de metales en sedimentos baja considerablemente, en comparación con lo que ocurre a 1 km de la costa de Buenos Aires (Tatone *et al.*, 2009). Se puede entonces inferir que los metales generados por esta ciudad, junto con lo acarreado por las aguas de los ríos Paraná y Uruguay son rápidamente transportados aguas abajo del estuario.



Figura 24. Variación de la concentración de metales (As, Cr, Cu, Ni, Pb y Zn) en mg kg⁻¹, entre las estaciones de muestreo del RdIP: a) marzo y b) diciembre.

Los mapas de distribución de los metales en los sedimentos de fondo (Fig. 25 y 26) confirman estos patrones de acumulación, y muestran el aumento de la concentración de estos elementos en los sedimentos de la Barra del Indio. En la ZMGS, los metales disueltos o adsorbidos en el material particulado precipitan y sedimentan rápidamente, y forman un depósito de metales en el lecho del estuario (Chapman y Wang, 2001). Los gradientes de salinidad y pH que son responsables de la estratificación de la columna de agua también afectan la sedimentación, la precipitación y la floculación de partículas y coloides (de Souza Machado *et al.*, 2016). Estas zonas de alta turbidez contribuyen a aumentar los depósitos y condicionan el tiempo de residencia y la movilización de metal, por lo que en ambientes estuariales la ZMT influencia fuertemente la dinámica de los metales (Bianchi, 2007).

En el RdIP la mayor acumulación de metales coincide en general con los mayores porcentajes de fangos en los sedimentos de fondo, al sur en forma paralela a la Bahía de Samborombón, y hacia el norte a través de la Barra del Indio y en paralelo a la costa de Montevideo, a partir de donde se extiende la pluma de fango del RdIP formando un arco de acumulación. Sin embargo, no todas las estaciones de esta zona (Fig. 25 y 26), presentan niveles elevados de metales, lo que puede estar relacionado al efecto del tamaño de grano (estaciones con grava o arena) y al contenido de materia orgánica (Du Laing *et al.*, 2009).



Figura 25. Mapas del RdIP con la distribución de metales pesados (As y Cr) en sedimento de fondo (mg kg⁻¹ de peso seco) correspondientes a marzo de 2010.



Figura 25 (cont.). Mapas del RdIP con la distribución de metales pesados (Cu y Ni) en sedimento de fondo (mg kg⁻¹ de peso seco) correspondientes a marzo de 2010.



Figura 25 (cont.). Mapas del RdIP con la distribución de metales pesados (Pb y Zn) en sedimento de fondo (mg kg⁻¹ de peso seco) correspondientes a marzo de 2010.



Figura 25 (cont.). Mapas del RdIP con la distribución de metales pesados (Al y Fe) en sedimento de fondo (mg kg⁻¹ de peso seco) correspondientes a marzo de 2010.



Figura 26. Mapas del RdIP con la distribución de metales pesados (As y Cr) en sedimento de fondo (mg kg⁻¹ de peso seco) correspondientes a diciembre de 2010.



Figura 26 (cont.). Mapas del RdIP con la distribución de metales pesados (Cu y Ni) en sedimento de fondo (mg kg⁻¹ de peso seco) correspondientes a diciembre de 2010.


Figura 26 (cont.). Mapas del RdIP con la distribución de metales pesados (Pb y Zn) en sedimento de fondo (mg kg⁻¹ de peso seco) correspondientes a diciembre de 2010.



Figura 26 (cont.). Mapas del RdIP con la distribución de metales pesados (Al y Fe) en sedimento de fondo (mg kg⁻¹ de peso seco) correspondientes a diciembre de 2010.

Para determinar el impacto de los metales pesados en el Frente Marítimo del RdIP, se debería extender el área de estudio hacia la región oceánica adyacente. No obstante, es posible suponer que no ocurriría acumulación de metales en dicha zona debido a la predominancia de los sedimentos arenosos (que afloran) y la baja carga de sedimentos finos que llegan a la zona.

Se calculó una matriz de correlación para cada campaña de muestreo, con el objetivo de corroborar la tendencia de acumulación espacial de contaminantes y sedimentos finos. La Tabla 13 muestra los coeficientes de correlación lineal entre pares de variables. Todos los metales (As, Cr, Cu, Ni, Pb y Zn) exhibieron una fuerte correlación positiva entre sí, lo que indicaría una misma fuente de entrada (Ra *et al.*, 2013).

Sobre la relación de los metales con la granulometría, se observa que la arena se correlaciona negativamente con todos los metales (Tabla 13), lo que se explica por la muy baja capacidad de la arena de adsorber y transportar metates (Bianchi, 2007). También la MOT y la fracción arena se correlacionaron negativamente. Por otro lado, los metales presentan una correlación positiva con la MOT de los sedimentos para ambos muestreos, y con los sedimentos finos en diciembre. Esto confirma la preferencia de los metales por los sedimentos finos, y principalmente la afinidad de los metales con sedimentos con elevado contenido de materia orgánica (Bastami *et al.*, 2015).

MARZO		As	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	Arena	Fango	MOT
	As	1								
	Cr	0,88*	1							
	Cu	0,89*	0,95*	1						
	Ni	0,88*	0,98*	0,95*	1					
	Pb	0,88*	0,90*	0,95*	0,90*	1				
	Zn	0,86*	0,98*	0,94*	0,99*	0,91*	1			
	Arena	-0,55*	-0,52*	-0,60*	-0,56*	-0,55*	-0,54*	1		
	Fango	0,06	0,08	0,08	0,10	0,18	0,08	-0,40	1	
	MOT	0,59*	0,65*	0,73*	0,64*	0,71*	0,65*	-0,55*	0,23	1
DICIEMBRE										
	As	1								
	Cr	0,92*	1							
	Cu	0,92*	0,97*	1						
	Ni	0,92*	0,98*	0,97*	1					
	Pb	0,89*	0,96*	0,95*	0,95*	1				
	Zn	0,90*	0,98*	0,96*	0,97*	0,97*	1			
	Arena	-0,63*	-0,63*	-0,70*	-0,71*	-0,55*	-0,60*	1		
	Fango	0,50**	0,51**	0,59*	0,62*	0,47**	0,51**	-0,96*	1	
	мот	0,70*	0,70*	0,79*	0,73*	0,68*	0,72*	-0,63*	0,52*	1

Tabla 13. Coeficientes de correlación lineal de Pearson (r) entre metales, arena, fango y MOT de los sedimentos del RdIP (n=26 para marzo y n=25 para diciembre), * p<0,01 y ** p<0,05.

Dada la alta correlación significativa entre las variables, se realizó un ACP, para sintetizar información redundante, en pocos componentes o factores. Los nuevos componentes principales son una combinación lineal de las variables originales, y además independientes entre sí. Se realizó un ACP para cada muestreo (marzo y diciembre), obteniendo en ambos casos respuestas similares (Fig. 27). Ambos ACP generaron el componente principal 1 (CP1) correlacionado positivamente con la concentración de As, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, y el contenido de MOT, mientras que el componente principal 2 (CP2) se correlacionó positivamente con la arena y negativamente por el fango (Fig. 27).



Figura 27. Análisis de Componentes Principales (ACP) de las variables: arena, fango, MOT y metales (As, Cr, Cu, Ni, Pb y Zn). Arriba: marzo, CP1 (72,7 %) y CP2 (13,4 %). Abajo: diciembre, CP1 (80,3 %) y CP2 (12,3 %). Las estaciones de muestreo se representan con números.

En el ACP de marzo el CP1 mostró un valor propio de 6,5 y explicó el 72,2 % de la varianza de los datos. El valor propio del CP2 fue de 1,2 con un 13,4 % de explicación de la varianza. El acumulado de la varianza explicada del CP1 y CP2 es de 86,1 %. Para diciembre el CP1 y el CP2 tuvieron un valor propio de 7,2 y 1,1 respectivamente, mientras que el acumulado de varianza fue de 92,7 % (80,3 % CP1 y 12,3 % CP2).

La ordenación de las estaciones estaría entonces determinada por la concentración de metales y la MOT como factor predominante, seguido por la granulometría. Las estaciones ubicadas a la derecha del gráfico presentan niveles de metales y MOT elevados, mientras que aquellas situadas a la izquierda se caracterizan por un menor contenido orgánico y de metales. De esta forma se genera un gradiente en sentido oeste-este de estaciones menos contaminadas a más contaminadas por metales, coincidente con el gradiente observado en los mapas previos. Las estaciones con CP1 negativo son la 1, 2, 3, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 12 y 13, son todas de la zona interna del estuario, menos la 12 y 13 que están en la ZMT pero alejadas de la costa. El resto de las estaciones se encuentran determinadas por el CP1 positivo (Fig. 27) y espacialmente se ubican en la zona intermedia y externa del estuario, dentro del área de fluctuación del frente de turbidez.

Teniendo en cuenta el CP2, se puede generalizar el patrón de ubicación de las estaciones en el gráfico de manera similar a lo planteado para el CP1. En este sentido, las estaciones situadas en la mitad superior del gráfico tienen sedimentos con mayor proporción de arena, mientras que las aquellas de la mitad inferior presentan predomino de los sedimentos finos (Fig. 27). Se observa que en diciembre hay menos estaciones ubicadas en la mitad superior del gráfico, esto se debe a la

menor proporción de arena en los sedimentos con respecto a marzo. En marzo las estaciones 2 y 6 tienen entre un 15 % y 20 % de arena, y las 24 y 25 entre un 25 % y 35 % de grava (Fig. 22), siendo las estaciones con CP2 positivo mayor. Por otro lado, en diciembre las estaciones ubicadas según el CP2 positivo fueron las estaciones 25, 26 y 15, con aproximadamente un 5 % de grava, y las estaciones 2, 6 y 7 con aproximadamente 20% de arena (Fig. 22).

6.3.3. Niveles ecotoxicológicos e índices de impacto antrópico

El Cr, el Pb y el Zn presentaron valores por debajo del TEL en todas las muestras analizadas (ver Tabla 10 y 12). Sin embargo, el As, Cu y Ni presentaron valores por encima del TEL en al menos una muestra en ambas campañas de muestreo (Fig. 28). En algunas muestras se superó el ERL pero en ningún caso las concentraciones fueron mayores al PEL.

El As mostró en varias estaciones valores superiores al TEL (Fig. 28). Las estaciones que excedieron el TEL (7,24 mg kg⁻¹) fueron 15b, 16, 20, 21, 22, 23 y 25 en marzo, mientras que en diciembre fueron las estaciones 15 y 25. Además, las estaciones 15b, 16, 20, 23 y 25 de marzo sobrepasaron el valor ERL (8,2 mg kg⁻¹). El arsénico es un elemento semi-metálico (o metaloide) ampliamente distribuido en la litosfera y conocido desde tiempos remotos por su toxicidad para la biota (Wenzel, 2013). De hecho, el As es el primer químico para el que fueron conocidas sus propiedades carcinogénicas (Reimann *et al.*, 2009). Es estable en cuatro estados de oxidación (+5, 3, 0, y -3) por lo que puede existir simultáneamente en los sistemas acuáticos en múltiples formas inorgánicas y orgánicas (CCME, 2001). Se han

reportado niveles elevados de As en el agua potable de diversos países de Latinoamérica (Bundschuh *et al.*, 2012) por lo que es considerado como un elemento muy relevante para la salud pública. El As entra al medio acuático proveniente de fuentes naturales y antropogénicas a través de la deposición aérea o escorrentía (Reimann *et al.*, 2009). La fuerte afinidad del As con el material particulado, en especial los óxidos de hierro y manganeso, resulta en su deposición en los sedimentos de fondo, en asociación con estos materiales. Los sedimentos, por lo tanto, actúan como una ruta importante de exposición para los organismos acuáticos al As (CCME, 2001). Debido a las características geológicas de la zona de estudio, es presumible que el origen litogénico del As determine las concentraciones observadas en los sedimentos de cuerpos de agua de Uruguay y Argentina (Bundschuh *et al.*, 2012), al igual que en algunas zonas de la costa brasilera (Gonçalves *et al.*, 2013; Kim *et al.*, 2016). No obstante, no existen estudios previos de la concentración de este semi-metal en sedimentos del estuario del RdIP.

El Ni mostró valores por encima del TEL (15,9 mg kg⁻¹) en marzo y diciembre (Fig. 28), aunque superó el ERL (20,9 mg kg⁻¹) solamente en diciembre, cuando la concentración máxima fue de 22,1 mg kg⁻¹ en la estación 20 (Bahía de Samborombón). El níquel y sus compuestos tienen muchos usos industriales y comerciales, por lo que la industrialización ha provocado un aumento de las emisiones de este contaminante en los ecosistemas. Es ampliamente utilizado solo o en aleaciones (como el acero inoxidable), para fabricar automóviles, monedas, joyas, y como catalizador en muchas reacciones industriales (Gonnelli y Renella, 2013) por lo que presenta un elevado valor comercial. Aunque el Ni es ubicuo y es vital para el funcionamiento de muchos organismos, las concentraciones en algunas

áreas, tanto por aportes antropogénicos como geogénicos, pueden ser tóxicas para los organismos (Cempel y Nikel, 2006). Este elemento tiende a acumularse fácilmente en la biota acuática, particularmente en el fitoplancton y plantas acuáticas (Cempel y Nikel, 2006).

La media del cobre (18,8 y 20,3 mg kg⁻¹, para marzo y diciembre, respectivamente) fue mayor al nivel TEL (18,7 mg kg⁻¹), pero menor al ERL (34 mg kg⁻¹). El Cu presentó pocas diferencias entre muestreos y una gran proporción de muestras fueron mayores al TEL (Fig. 28). Las estaciones que presentaron concentraciones de Cu mayores al TEL fueron la 11 y de la 14 a la 26 en ambos muestreos. El Cu se encuentra en el ambiente principalmente en su estado divalente (Cu²⁺) y tiene una alta afinidad para unirse a la materia orgánica (Oorts, 2013). Es además un oligoelemento esencial para la vida de todos los organismos, pero concentraciones elevadas pueden ser tóxicas para la biota en íntimo contacto con los sedimentos (CCME, 2001). El uso generalizado de Cu se ha traducido en aportes antropogénicos significativos a través de la erosión del suelo y otras prácticas agrícolas (fertilizantes, pesticidas), desechos cloacales y mineros (Oorts, 2013). Como principal antecedente para la zona del estuario del RdIP, se encuentran los datos aportados por FREPLATA (2004) donde se observó un aumento de los niveles de metales pesados (Cu, Pb y Cd) en los sedimentos correspondientes a la ZMT "que en un futuro podría llegar a generar problemas serios de contaminación" (FREPLATA, 2004).



Figura 28. Concentración de los metales (As, Cr, Cu, Ni, Pb y Zn) representados por un diagrama de caja (*box-plot*). Se indica: mediana (línea negra), 25 % - 75 % (caja), mínimo y máximo (barras). El valor TEL (línea roja) es representado para el As, Cu y Ni, pero no para el Cr, Pb y Zn ya que ninguna muestra superó dicho valor de referencia. Arriba: marzo. Abajo: diciembre.

El mapa de la Figura 29 realizado para el Cu muestra los sitios donde se superaron los niveles TEL (en amarillo) y PEL (en rojo). Se debe tener en consideración que este estudio normalizó las concentraciones de metales por el contenido de material fino (< 63 μ m) y no se presentan aquí estaciones con altos porcentajes de arena (Carsen *et al.*, 2003).



Figura 29. Mapa del Río de la Plata y su Frente Marítimo. Concentraciones de Cu (μ g g⁻¹) en muestras de sedimentos superficiales normalizadas por contenido de material particulado fino (< 63 μ). Verde: concentraciones menores al TEL (NG: Nivel Guía). Amarillo: concentraciones mayores al TEL y menores al PEL (NEP: Nivel de Efecto Probable). Rojo: concentraciones mayores al PEL. Se indica con una elipse la ZMT (Zona de Máxima Turbidez). Gráficos de barras: los valores ubicados a la izquierda y la derecha de la línea celeste corresponden a las estaciones del Río de la Plata fluvial y fluviomarino, respectivamente. Fuente SHN. Modificado de Carsen *et al.* (2003).

El patrón de acumulación del Cu observado en 2003 coincide aproximadamente con los datos del presente estudio, aunque la ubicación de las estaciones no sea idéntica (ver mapas de distribución del Cu en Figuras 25 y 26).

El TEL o "nivel de efecto umbral", debe interpretarse como la concentración por debajo de la cual rara vez se producen efectos biológicos adversos (MacDonand *et al.*, 1996). La calidad óptima para cada contaminante corresponde a concentraciones por debajo del TEL (ver modelo conceptual de Fig. 21). Por lo tanto, se debería tener especial consideración con el As, Cu y Ni, para brindar un alto nivel de protección de los organismos acuáticos del estuario del RdIP, más allá del origen de estos elementos (geogénico o antropogénico).

Muniz *et al.* (2015) determinaron valores superiores al TEL para el Cr, Cu, Ni, Pb y Zn e incluso por encima del PEL en el caso del Cu, en la Bahía de Montevideo y sus principales tributarios (Aº Pantanoso y Aº Miguelete). Asimismo, en la zona costera de Buenos Aires el Cr, Cu, Pb y Zn superaron el TEL en algunos sitios, pero nunca superaron el PEL (Tatone *et al.*, 2013). Estos estudios recientes muestran que el ingreso de metales pesados al estuario a través de tributarios (arroyos y ríos altamente contaminados) y zonas portuarias no afectan los niveles en sedimentos "aguas adentro" del sistema, ocurriendo un efecto de dilución de la contaminación. Sin embargo, no se observa en el RdIP una acumulación de todos los metales de manera similar, ya que solo las concentraciones del As, Cu y Ni estuvieron por encima del TEL, y no de otros metales reportados como elevados en zonas costeras (Cr, Pb, Zn).

En cuanto a los límites de rangos de efecto adverso (ERL y ERM), las concentraciones de Cr, Cu, Pb y Zn se encuentran en el rango de efectos adversos observados en raras ocasiones en ensayos toxicológicos (Long *et al.*, 2000) ya que son menores al ERL. No obstante, el As y Ni, presentaron concentraciones dentro del rango intermedio, entre el ERL y el ERM, en algunos sitios de muestreo. Esto implica que los organismos acuáticos podrían sufrir efectos nocivos con una frecuencia ocasional a causa de los metales presentes en el sedimento (Long *et al.*, 1995; 1998). Aunque no se supere el nivel de ERM en ningún caso, no se debe descartar la posibilidad de ocurrencia de efectos adversos sobre los organismos

bentónicos debido a la interacción de los metales pesados u otros contaminantes (Long *et al.*, 2000; O'Connor, 2004).

La acción acumulada de todos los metales pesados podría generar un impacto nocivo sobre la biota (Zhou *et al.*, 2014). Para evaluar este efecto de coexistencia de metales se utilizó el criterio ERM medio (mERM) propuesto por Long *et al.* (1998). Los datos ecotoxicológicos recabados por Long *et al.* (1998) sugieren una relación dosis-respuesta relativamente consistente: cuando los cocientes mERM aumentaron, la incidencia de respuestas a los tóxicos aumentó.

Los sedimentos del RdIP mostraron generalmente un mERM bajo, siendo 0,06 y 0,17 el mínimo y el máximo respectivamente (Fig. 30). Menos del 40 % de las estaciones presentaron un mERM \leq 0,10, perteneciendo estas estaciones a la zona interna del RdIP (estaciones 1 a 10). Este rango muestra que los sedimentos de esta zona tendrían un "efecto biológico adverso" (ABE) nulo (Long *et al.*, 2000). Las estaciones ubicadas en la zona intermedia y externa del estuario (11 - 26) presentaron un ABE potencial (0,10 < mERM < 0,50) para ambos muestreos, excepto las estaciones 12 y 13 cuyo ABE fue nulo en marzo (Fig. 30). Esto implica que estas estaciones presentan un 30% de probabilidad de que los sedimentos presenten toxicidad en bioensayos de supervivencia de antípodos (Long *et al.*, 1995). Dado que el mERM puede ser utilizado para identificar, delimitar y priorizar áreas de potencial preocupación con respecto a la calidad de los sedimentos (Chapman y Mann, 1999), se puede definir el área de máxima turbidez como prioritaria.

Soliman *et al.* (2015), obtuvieron un rango similar de mERM (0,01-0,34, mínimo y máximo respectivamente), en las costas egipcias del Mar Mediterráneo,

para lo cual también concluyen que la acción en conjunto de los metales genera un 30% de probabilidad de ser tóxicos según el mERM.



Figura 30. Valores de mERM por estaciones de muestreo. Se indica en rojo el valor mERM = 1, por encima del cual existe un "Efecto biológico adverso" (ABE) potencial.

Es importante también estandarizar los valores de concentración debido a que los métodos de cuantificación (e.g. digestión total vs parcial) y características del sedimento (e.g. carga orgánica) de diferentes estudios pueden hacer que los rangos de metales no sean comparables (Sutherland, 2000; Caeiro et al., 2005). En este sentido, el FE es una técnica de normalización utilizada con frecuencia para separar la fracción natural de la asociada a actividades antrópicas (Brady et al., 2014; Kim et al., 2016). Los sedimentos del RdIP analizados presentaron un FE < 2 para todos los metales en ambas campañas de muestreo (Fig. 31), equivalente a un enriquecimiento o aporte antrópico mínimo (Sutherland, 2000). En comparación con

otros estudios, el estuario del RdIP puede clasificarse como poco contaminado. Kim *et al.* (2016) hallaron valores de FE que corresponden a enriquecimiento significativo para el As y Pb (valores de FE > 5) y enriquecimiento del Cu y Zn, en la región de Baixada Santista (SE de Brasil), donde se encuentran el puerto de la ciudad de Santos y un importante complejo industrial.

También Brady *et al.* (2014) muestran niveles de medio a elevado, para varios metales, donde sobresalen el As (promedio de FE= 2,3), Pb (promedio de FE= 13) y Zn (promedio de FE= 2,7). Debido a estos valores, el sistema *Deception Bay* en Australia es considerado fuertemente contaminado en concordancia con la escala del FE. En general, los FE > 2 se han reportado en áreas con fuerte impacto antrópico (Brady *et al.*, 2014; Kim *et al.*, 2016), ya sea por fuentes puntuales o acumulación histórica de metales (Burone *et al.*, 2011).

Los sedimentos analizados del RdIP mostraron la misma tendencia de bajo enriquecimiento en los valores del Igeo, ya que todos los valores de dicho índice fueron < 0 (Fig. 32). Según Müller (1981), valores de Igeo \leq 0 pertenecen a la clase 0 e indican sedimentos no contaminados (Tabla 3, capítulo 1).



Figura 31. Media y desvío estándar (barras) de los valores del FE para los metales (As, Cr, Cu, Ni, Pb y Zn) correspondientes a marzo y diciembre de 2010. La línea punteada indica el límite entre contaminación nula (FE < 2) y contaminación moderada (2 < FE < 5).

Existen diversos ejemplos de sedimentos costeros con baja carga de contaminación, como el Golfo de Trieste (Mar Adriático) donde el Cr, Cu, Ni, Pb y Zn presentaron Igeo < 1 (Cibic *et al.*, 2008). También Praveena *et al.* (2007) infieren que sedimentos del manglar de Mengkabong en Malasia son sedimentos no contaminados al incluir todos los metales analizados en las clases 0 y 1 del índice. Por otro lado, sistemas estuariales de la costa española presentan valores de Igeo para el Cr, Cu, Pb y Zn, que clasifican los sedimentos desde no contaminados a extremadamente contaminados (Ruiz, 2001) dependiendo de la proximidad con zonas portuarias, industriales y mineras. En el RdIP, el estudio de Igeo para el Cr y Pb de Muniz *et al.* (2004a) en la Bahía de Montevideo y zona costera adyacente, clasifica los sedimentos de moderadamente contaminados (zona costera) a

fuertemente contaminados (Bahía y puerto de Montevideo). No se encontraron antecedentes de estimación del Igeo para el arsénico.



Figura 32. Media y desvío estándar (barras) de los valores del Igeo para los metales (As, Cr, Cu, Ni, Pb y Zn) correspondientes a marzo y diciembre de 2010.

En concordancia con el FE y el Igeo, el PLI también presentó valores muy bajos, ya que en ningún caso sobrepasa el límite de PLI=1 (Fig. 33), lo que indica baja carga de contaminación por metales (Ra *et al.*, 2013; lordache *et al.*, 2014). El rango de variación del PLI fue similar entre los muestreos, siendo para marzo de 0,24 a 0,72 y para diciembre 0,28 a 0,71. Se confirma la variación espacial de la carga de contaminantes, observándose valores mayores de PLI en las estaciones de la ZMT y costeras (Fig. 33).

A modo de comparación con otros ambientes en la Tabla 14 se recopilan rangos de variación de PLI, en estudios recientes de contaminación en sedimentos.

Por ejemplo, existen antecedentes de zonas con baja a nula contaminación por metales, como Praveena *et al.* (2007) con un rango de PLI 0,08 a 0,17, y Bastami *et al.* (2014) con PLI 0,21 y 0,47, mínimo y máximo respectivamente. Estos trabajos se realizaron en zonas costera con bajo impacto antropogénico.



Figura 33. Índice PLI (*Pollution load index*) en el Río de la Plata, para cada muestreo (marzo y diciembre).

Son escasos los antecedentes con valores de PLI > 1 (Tabla 14), siendo realizados estos estudios en ambientes fuertemente impactados por fuentes puntuales y constantes de algún metal específico (Selvam *et al.*, 2012). El caso más relevante es el trabajo de El Zrelli *et al.* (2015), debido principalmente al impacto del Cd, Cu y Zn en la carga total del PLI. Esto se debe al impacto de un puerto pesquero y otro comercial, además de albergar la zona de descarga de fosfoyeso de una 126

industria química. En base a estos valores de PLI y otros índices, la zona del Golfo de Gabes en Túnez, es considerado una de las zonas más contaminadas del Mar Mediterráneo (El Zrelli *et al.*, 2015).

Tabla 14. Rangos de PLI (*Pollution Load Index*) calculados a partir de concentración de metales en sedimentos de diferentes ambientes.

PLI mínimo - máximo	Ubicación	Referencia
0,97 – 1,22	Estuario Caravelas Bahía, Brasil	Sousa et al. 2014
1,27 – 26,25	Golfo de Gabes, Mar Mediterráneo, Túnez	El Zrelli et al. 2015
0,31 – 0,47	Zona costera Mar Caspio, Irán	Bastami et al. 2014
0,08 - 0,17	Bosque de manglar, Malasia	Praveena et al. 2007
0,8 - 4,3	Zona costera de Korea	Ra et al. 2013
0,24 - 0,72	Estuario del Río de la Plata	Presente estudio

El índice de Riesgo Ecológico Potencial (PER) que integra la concentración de metales pesados con efectos ecológicos, ambientales y toxicológicos, se utiliza para evaluar la contaminación de los sedimentos (Håkanson, 1980; Guo *et al.*, 2010; Bastami *et al.*, 2015). En el presente estudio el índice PER exhibió una tendencia similar al PLI, con un aumento en las estaciones más externas del estuario y diferencias mínimas entre los muestreos de marzo y diciembre (Fig. 34). El promedio del PER para marzo fue de 14,15 y en diciembre fue de 15,0. Los mínimos y máximos fueron 7,54 - 21,43 en marzo y 8,38 – 20,80 en diciembre. Los máximos correspondieron a la estación 23 en marzo, ubicada frente a Montevideo, y en diciembre la estación 20, ubicada en Bahía de Samborombón, que también tuvo un PER alto en marzo (20,66). Los mínimos correspondieron a las estaciones 2 y 3 (Fig.

34) ubicadas en la zona fluvial del RdIP, próximo a las costas de Buenos Aires.
Como propone Håkanson (1980) estos valores de PER ≤ 150 indican bajo riesgo ecológico.

Igualmente, es importante evaluar el efecto individual de cada contaminante sobre el cálculo del PER. En el presente estudio, el elemento con mayor peso en la ecuación de dicho índice fue el As, debido al elevado factor de toxicidad (T_{As}= 10). El resto de los metales presentaron valores de factor de riesgo potencial (E_m) un orden de magnitud menos que el As.



Figura 34. Variación del índice PER (Riesgo Ecológico Potencial) en el Río de la Plata, para cada muestreo (marzo y diciembre).

Aunque el PER es un índice ampliamente utilizado en estuarios (*e.g.* Bastami *et al.*, 2015; Li *et al.*, 2015), no se hallaron antecedentes de su uso en el RdIP. Los estudios que utilizan este índice para estimar el riesgo ecológico derivado de las concentraciones metálicas en sedimentos, muestran rangos de variación que

reflejan distintos niveles de riesgo. La Tabla 15 resume los principales antecedentes del índice PER en diferentes ambientes acuáticos. Se observa que los estudios realizados en China (Guo *et al.*, 2010; Li *et al.*, 2012; Hou *et al.*, 2013) presentan un PER muy elevado, determinado principalmente por el aporte antrópico de Cd. En los sedimentos estudiados del RdIP la concentración de Cd estuvo por debajo del límite de detección del método, por lo que se presume no hay fuentes antrópicas de este metal que afecten al sistema. El cálculo de PER también depende de las concentraciones de metales de base (o pre-antropogénicas), por lo que es razonable que tenga tendencias similares al resto de los índices analizados. Estudios en zonas con baja carga de contaminantes en sus sedimentos (Tabla 15), presentan rangos de variación del PER similares al presente trabajo, con valores \leq 150 (Bastami *et al.*, 2014; Soliman *et al.*, 2015).

PER media PER rango Ubicación Referencia 29,85 8,58 - 56,5 Mar Mediterráneo, Egipto Soliman et al. 2015 10,57 8,63 - 13,10 Mar Caspio, Irán Bastami et al. 2014 26,23 - 254,41 92,54 Puerto Dongjiang, China Guo et al. 2010 41,18 - 155,64 101,47 Lago Dalinouer, China Hou et al. 2013 1658 s/d Bahía Jinzhou, China Li et al. 2012 14,57 7,96 - 21,12 Estuario del Río de la Plata Presente estudio

Tabla 15. Media, rango (mínimo y máximo) del índice PER (Riesgo Ecológico Potencial) en sedimentos de ambientes con diferente grado de impacto antrópico.

En resumen, la evaluación del enriquecimiento antrópico de los sedimentos superficiales, combinado con el uso de las guías de calidad de sedimentos, proporciona un método sencillo, rápido y eficaz para determinar el riesgo que 129

plantean los metales pesados a las poblaciones bentónicas estuarinas (Olmos y Birch, 2008; Soliman *et al.*, 2015; Kim *et al.*, 2016). El análisis de la variación espacial de los metales y las características sedimentológicas permiten determinar áreas de acumulación donde el riesgo ecológico es mayor (Caeiro *et al.*, 2005; Selvam *et al.*, 2012; Bastami *et al.*, 2015).

Para el sistema estuarial del RdIP, los elementos más relevantes para monitorear son el As, el Cu y el Ni, debido a las concentraciones encontradas que superaron los valores guía de calidad de los sedimentos (valores TEL, ERL y mERM). Se encontraron antecedentes sobre este fenómeno de acumulación para el Cu, pero no para el As ni el Ni, por lo que sería importante generar más datos sobre estos elementos en el RdIP. Por otro lado, los aportes antrópicos costeros más elevados del Cr y Pb, reportados en los antecedentes, no estarían siendo acumulados en los sedimentos de fondo del estuario, indicando un posible efecto de dilución en el RdIP.

En cuanto a la escala espacial, los resultados muestran la fuerte afinidad de los metales por los sedimentos finos y con mayor contenido orgánico, característico de los depósitos que conforman el tapón fangoso del RdIP (Barra del Indio), generando un arco de acumulación entre la Bahía de Samborombón al sur y la zona costera de Montevideo al norte.

7. Conclusiones y Perspectivas

El estuario del Río de la Plata presenta en general, bajas concentraciones de metales pesados en sus sedimentos de fondo. Esto se evaluó desde una perspectiva temporal, mediante el estudio de un testigo sedimentario (capítulo 1) y a escala espacial, a través del análisis de sedimentos de fondo distribuidos a lo largo del gradiente fluvio-marino (capítulo 2).

Las principales conclusiones del Capítulo 1 son la observación de un efecto de baja acumulación de metales en la zona de extracción del testigo BAR1. Estos sedimentos mostraron concentraciones superiores al TEL (nivel de efecto umbral) pero menores al PEL (nivel de efecto probable) únicamente para As y Cu. El resto de los metales presentaron valores menores a su respectivo TEL. Por otra parte, de los índices utilizados para cada metal (Igeo y FE), presentó únicamente valores de Igeo elevados para el Cr, pero en todos los casos el FE demostró bajo enriquecimiento metálico. Esto fue corroborado también por la baja carga total de contaminantes (PLI) a lo largo del testigo (100 años AP), donde además se observó la disminución del PLI en los estratos superiores indicando la disminución reciente en la acumulación de metales.

Por su parte en el capítulo 2 se corroboró que la mayor acumulación de los metales pesados en sedimentos de fondo del RdIP, está influenciada por la ZMT formando depósitos de sedimentos finos y elevada concentración metálica en la Barra del Indio y Bahía de Samborombón. En este arco de acumulación se retienen

los metales aportados desde la cuenca, presentando estos sedimentos un potencial efecto biológico adverso (ABE).

Se determinó que no hay contaminación por ningún metal según los índices FE e Igeo, mientras que el PLI y PER, indicaron baja carga de contaminantes y bajo riesgo ecológico, respectivamente. Ambos índices exhibieron un aumento en las estaciones coincidentes con la Barra del Indio, donde el sedimento es mayormente fino (arcilla + limo > 95 %). En términos generales, la Barra del Indio actuaría como una barrera de retención de metales, dando lugar a posteriores procesos de depósito, representando un sumidero de aporte terrígeno proveniente de los Ríos Uruguay y Paraná, y zonas costeras del estuario.

La concentración total de los metales pesados así como los índices utilizados en sedimentos, no son un indicador preciso de la biodisponibilidad o labilidad química de estos contaminantes. Por lo tanto, sería importante monitorear la concentración de estos contaminantes en tejidos de organismos bentónicos (*e.g.* mejillones, almejas), y en fauna de niveles tróficos superiores (*e.g.* peces, mamíferos y aves) para evaluar la transferencia y acumulación en la trama trófica del RdIP. Se propone complementar este tipo de estudios con análisis ecotoxicológicos de laboratorio e *in situ* para evaluar integralmente la afectación de la biodiversidad del estuario, y por ende, de la salud humana.

8. Bibliografía

- Acha E., Mianzan H., Guerrero R., Carreto J., Giberto D., Montoya N., Carignan M. 2008. An overview of physical and ecological processes in the Rio de la Plata Estuary. *Continental Shelf Research*, 28: 1579-1588.
- Ajayi I.R. & Raji A.T. 2010. Evaluation of the ¹³⁷Cs activity-depth profiles by the diffusionconvection model. *International Journal of Physical Sciences*, 5(2): 154-157.
- Akimoto K., Nakahara K., Kondo H., Ishiga H., Dozen K. 2004. Environmental reconstruction based on heavy metals, diatoms and benthic foraminifers in the Isahaya reclamation area, Nagasaki, Japan. *Environmental Micropaleontology, Microbiology and Meiobenthology*, 1: 83-104.
- Albrecht J. 2007. Key concepts & techniques in GIS. London: SAGE Publications Ltd.
- Alloway B.J. 2013. Sources of Heavy Metals and Metalloids in Soils. In: Alloway B.J. (Ed.) Heavy Metals in Soils. Trace Metals and Metalloids in Soils and their Bioavailability. 3rd Ed. Springer Dordrecht Heidelberg, New York, London.
- Al-Najjar T., Rasheed M., Ababneh Z., Ababneh A., Al-Omarey H. 2011. Heavy metals pollution in sediment cores from the Gulf of Aqaba, Red Sea. *Natural Science*, 3: 775-782.
- Appleby P.G. 2001. Chronostratigraphic techniques in recent sediments. En: Last W.M. & Smol J.P. (Eds.). Tracking Environmental Change Using Lake Sediments. Vol. 1: Basin Analysis, Coring and Chronological Techniques. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, 171-201 pp.
- Appleby P.G. 2008. Three decades of dating recent sediments by follout radionucleids: a review. *The Holocene*, 18(1):83-93.
- 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.
- Appleby P.G. & Oldfield F. 1983. The assessment of ²¹⁰Pb data from sites with varying sediment accumulation rates. *Hydrobiologia*, 103: 29–35.
- Baptista-Neto J.A., Peixoto T.C.S., Smith B.J., Mcalister J.J., Patchineelam S.M., Patchineelam S.R., Fonseca E.M. 2013. Geochronology and heavy metal flux to Guanabara Bay, Rio de Janeiro state: a preliminary study. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, 85(4): 1317-1327.
- Barreiro M. 2010. Influence of ENSO and the South Atlantic Ocean on climate predictability over Southeastern South America. *Climate Dynamics*, 35: 1493-1508. Doi:10.1007/S00382-009-0666-9
- Bashkin V.N. 2002. Biogeochemical cycling of trace elements. En: Modern biogeochemistry. Kluwer Academic Publ., The Netherlands, pp 161-197.
- Bastami K.D., Neyestani M.R., Shemirani F., Soltani F, Haghparast S., Akbari A. 2015. Heavy metal pollution assessment in relation to sediment properties in the coastal sediments of the southern Caspian Sea. *Marine Pollution Bulletin*, 92: 237–243.
- Bastami K.D., Bagheri H., Kheirabadi V., Ghorbanzadeh Zaferani G., Teymori M.B., Hamzehpoor A., Soltani F., Haghparast H., Moussavi Harami S.R., Farzaneh Ghorghani N., Ganji S. 2014. Distribution and ecological risk assessment of heavy metals in surface sediments along southeast coast of the Caspian Sea. *Marine Pollution Bulletin*, 81, 262–267.

- Bergamin L., E. Romano, M. Celia Magno, A. Ausili, M. Gabellini. 2005. Pollution monitoring of Bagnoli Bay (Tyrrhenian Sea, Naples, Italy), a sedimentological, chemical and ecological approach. *Aquatic Ecosystem Health & Management*, 8(3):293–302.
- Bernal J.P., Beramendi L., Lugo-Ibarra K., Daessle L.W. 2010. Revisión a algunos geocronómetros aplicables al Cuaternario. Boletín *de la Sociedad Geológica Mexicana*, 62(3):305-323.
- Besada V., Andrade J.M., Schultze F., Fumega J., Cambeiro B., González J.J. 2008. Statistical comparison of trace metal concentrations in wild mussels (*Mytilus galloprovincialis*) in selected sites of Galicia and Gulf of Biscay (Spain). *Journal of Marine Systems*, 72:320–31.
- Bianchi T.S. (Ed.) 2007. Biogeochemistry of estuaries. Oxford University Press, Texas, 700 pp.
- Bidegain M., Caffera R.M., Pshennikov V., Lagomarsino J.J., Nagy G., Forbes E.A. 2005. Tendencias climáticas, hidrológicas y oceanográficas en el Río de la Plata y Costa Uruguaya. En: Cambio Climático en el Río de la Plata: Barros V., Méndez A., Nagy G. (Eds.) N°14: 137-143, CIMA-UBA, Buenos Aires.
- Bilos C., Colombo J.C., Rodriguez Presa M.J. 1998. Trace metals in suspended particles, sediments and asiatic clams (*Corbicula fluminea*) of the Río de la Plata Estuary, Argentina. *Environmental Pollution*, 99: 1–11.
- Birch G.F. & Taylor S.E. 2002. Assessment of possible toxicity of contaminated sediments in Port Jackson estuary, Sydney, Australia. *Hydrobiologia*, 472: 19-27.
- Bonachea J., Bruschi V. M., Hurtado M. A., Forte L. M., da Silva R., Etcheverry M., Cavallotto J. L., Dantas M. F., Pejon O. J., Zuquette L. Z., Bezerra M. A. O., Remondo J., Rivas V., Gómez-Arozamena J., Fernández G., Cendrero A. 2010. Natural and human forcing in recent geomorphic change; case studies in the Rio de la Plata basin. The Science of the Total Environment, 408: 2674–2695.
- Bonotto D.M. & García-Tenorio R. 2014. A comparative evaluation of the CF:CS and CRS models in 210Pb chronological studies applied to hydrographic basins in Brazil. Applied Radiation and Isotopes, 92: 58–72.
- Boulanger J-P., Leloup J., Penalba O., Rusticucci M., Lafon F., Vargas W. 2005. Observed precipitation in the Paraná-Plata hydrological basin: long-term trends, extreme conditions and ENSO teleconnections. *Climate Dynamics*, 24: 393–413.
- Bouvier M.E. 2013. Respuestas comportamentales de *Hyalella curvispina* Shoemaker, 1942 (Crustacea, Amphipoda) como herramientas para la detección de toxicidad de sedimentos. Tesis de Maestría, PEDECIBA Área Biología-Ecología, UDELAR. (inédito).
- Brady J.P., Ayoko G.A., Martens W.N., Goonetilleke A. 2014. Enrichment, distribution and sources of heavy metals in the sediments of Deception Bay, Queensland, Australia. *Marine Pollution Bulletin*, 81(1): 248–255.
- Brazeiro A., Acha E., Mianzán H. W., Gómez M., Fernández V. 2003. Aquatic priority areas for the conservation and management of the ecological integrity of the Río de la Plata and its Maritime Front. Technical Report PNUD Project/GEF RLA/99/ G31, 81pp., http://www.freplata.org
- Briggs A.D., Greenwood N., Grant A. 2003. Can turbidity caused by *Corophium volutator* (Pallas) activity be used to assess sediment toxicity rapidly? *Marine Environmental Research*, 55: 181–192.

- Buchman M.F. 2008. NOAA Screening Quick Reference Tables, NOAA OR&R Report 08-1. Office of Response and Restoration Division, National Oceanic and Atmospheric Administration, Seattle, 34 pp.
- Burger J., Gaines K.F. Boring C.S., Stephens W.L., Snodgrass J., Dixon C., McMahon M., Shukla S., Shukla T., Gochfeld M. 2002. Metal Levels in Fish from the Savannah River: Potential Hazards to Fish and Other Receptors. *Environmental Research*, A89: 85-97.
- Burone L., Mahiques M.M., Figueira R.C.L., García-Rodríguez F., Sprechmann P., Alvarez Y., Muniz P., Brugnoli E., Venturini N., Sousa S.H., Centurión V.. 2011. Evolución paleoambiental de la Bahía de Montevideo. En: F. García-Rodríguez (Ed.) El Holoceno en la zona costera de Uruguay. Universidad de la República (UdelaR), pp: 197-227.
- Burton G.A. Jr. 2002. Sediment quality criteria in use around the world. *Limnology*, 3:65–75.
- Caeiro S., Costa M.H., Ramos T.B., Fernandes F., Silveira N., Coimbra A., Medeiros G., Painho M. 2005. Assessing heavy metal contamination in Sado Estuary sediment: An index analysis approach. *Ecological Indicators*, 5: 151–169.
- Caeiro S.S., Del Valls T.A., Chapman P.M. 2012. Considerations for integrative environmental assessments of contaminated estuarine sediments. *Management of Environmental Quality: An International Journal*, 23(4):400-413.
- Camilion M.C., Manassero M.J., Hurtado M.A., Ronco A.C. 2003. Copper, Lead and Zinc Distribution in Soils and Sediments of the South-Western Coast of the Río de la Plata Estuary. *Journal of Soils and Sediments*, 3(3): 213-220.
- Canadian Council of Ministers of the Environment (CCME). 2001. Canadian sediment quality guidelines for the protection of aquatic life. Disponible en: <u>http://ceqg-rcqe.ccme.ca/en/index.html. Última consulta 04/06/2015</u>.
- CARP (Comisión Administradora del Río de la Plata). 1989. Estudios para la Evaluación de la Contaminación del Río de la Plata. CARP-Servicio de Hidrografía Naval (Argentina)-Servicio Oceanográfico, Hidrográfico y Meteorológico de la Armada (Uruguay). Informe de Avance. Buenos Aires-Montevideo.
- Carroll M.L, Johnson B.J., Henkes G.A., McMahon K.W., Voronkov A., Ambrose Jr. W.G., Denisenko S.G. 2009. Bivalves as indicators of environmental variation and potential anthropogenic impacts in the southern Barents Sea. *Marine Pollution Bulletin*, 59: 193–206.
- Carsen A., Perdomo A., Arriola M. 2003. Contaminación de Sedimentos del Río de la Plata y su Frente Marítimo. FREPLATA-Proyecto Protección Ambiental del Río de la Plata y su Frente Marítimo: Prevención y Control de la Contaminación y Restauración de Hábitats. Montevideo. Informe Técnico. 4pp.
- Cavallotto J.L. 2002. Evolución Holocena de la Llanura costera del margen sur del Río de la Plata. *Revista de la Asociación Geológica Argentina*, 57 (4):376-388.
- Cavallotto J.L. & Violante R. 2005. Geología y Geomorfología del Río de la Plata. En: de Barrio, R., Etcheverry, R. O., Caballé, M. F. y Llambías, E. (Eds.) Geología y recursos minerales de la Provincia de Buenos Aires. Relatorio XVI Congreso Geológico Argentino, La Plata, Cap. XIV: 237-253.
- Cempel M. & Nikel G. 2006. Nickel: A Review of Its Sources and Environmental Toxicology. *Polish Journal of Environmental Studies*, 15: 375-382.

- Chang K. 2006. Introduction to Geographic Information Systems. 4.^a ed. New York: McGraw-Hill.
- Chapman P.M. & Mann G.S. 1999. Sediment quality values (SQVs) and ecological risk assessment. *Marine Pollution Bulletin*, 38:339–44.
- Chapman P.M. & Wang F. 2001. Assessing sediment contamination in estuaries. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 20(1): 3–22.
- Cibic T., Acquavita A., Aleffi F., Bettoso N., N. Blasutto N., De Vittor C., Falconi C., Falomo J., Faresi L., Predonzani S., Tamberlich F., Fonda Umani S. 2008. Integrated approach to sediment pollution: A case study in the Gulf of Trieste. *Marine Pollution Bulletin*, 56:1650–1667.
- Clarke A., Juggins S., Conley D. 2003. A 150-year reconstruction of the history of coastal eutrophication in Roskilde Fjord, Denmark. *Marine Pollution Bulletin*, 46: 1615–1629.
- Clarke K.R. & Gorley R.N. 2006. PRIMER v6: User Manual/Tutorial. PRIMER-E, Plymouth, 192pp.
- Combi T., Taniguchi S., Figueira R.C.L., Mahiques M.M., Martins C.C. 2013. Spatial distribution and historical input of polychlorinated biphenyls (PCBs) and organochlorine pesticides (OCPs) in sediments from a subtropical estuary (Guaratuba Bay, SW Atlantic). *Marine Pollution Bulletin*, 70: 247–252
- Corrales D. 2013. Estudio del contenido de metales pesados en dos especies de peces de la zona costera de Montevideo, Uruguay. Tesina de Licenciatura en Ciencias Biológicas. Facultad de Ciencias, UDELAR. (inédito)
- Cranston R.R. & Kurucz A.P. 2002. Estimating sediment accumulation rates in Montevideo Bay, Uruguay. Ecoplata II Scientific Papers, Montevideo pp. 1-4.
- Cundy A.B., Croudace I.W., Cearreta A., Irabien M.J. 2003. Reconstructing historical trends in metal input in heavily-disturbed, contaminated estuaries: studies from Bilbao, Southampton Water and Sicily. *Applied Geochemistry*, 18: 311–325.
- Dafforn K.A., Simpson S.L., Kelaher B.P., Clark G.F., Komyakova V., Wong C.K.C., Johnston E.L. 2012. The challenge of choosing environmental indicators of anthropogenic impacts in estuaries. *Environmental Pollution*, 163: 207-217.
- 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.
- Day J. W., Hall A. S., Kemp M. W., Yañez-Aranciva A. 1989. Estuarine Ecology. John Wiley and sons, New York. 558 pp.
- Dean W.E. Jr. 1974. Determination of carbonate and organic matter in calcareous sediments and sedimentary rocks by loss on ignition: comparison with other methods. *Journal of Sedimentary Petrology*, 44 (1): 242-248.
- Depetris P.J., Kempe S., Latif M., Mook W.G. 1996. ENSO-controlled flooding in the Parana River (1904-1991). *Naturwiss*, 83: 127-129
- Depetris P.J. & Pasquini A.I. 2007. The geochemistry of the Paraná river: an overview. En: M.J. Parma (Ed.), Limnology of a subtropical wetland. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, pp.144-174.
- de Souza Machado A.A., Spencer K., Kloas W., Toffolon M., Zarfl C. 2016. Metal fate and effects in estuaries: A review and conceptual model for better understanding of toxicity. *Science of the Total Environment*, 541: 268–281.

- Del Águila Juárez P., Lugo de la Fuente J., Vaca Paulín R. 2005. Determinación de factores de enriquecimiento y geoacumulación de Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, y Zn en suelos de la cuenca alta del río Lerma. *Ciencia Ergo Sum*, 12(2): 155-161.
- Du Laing G., J. Rinklebe, B. Vandecasteele, E. Meers, F.M.G. Tack. 2009. Trace metal behaviour in estuarine and riverine floodplain soils and sediments: A review. *Science* of the Total Environment, 407: 3972 – 3985.
- Duce R.A., Galloway J.N., Liss P.S. 2009. Los impactos de la deposición atmosférica sobre el océano en los ecosistemas marinos y en el clima. *Boletín de la OMM*, 58 (1): 61-66.
- Duck R.W. & Wewetzer S.F.K. 2001. Impact of frontal systems on estuarine sediment and pollutant dynamics. *The Science of the Total Environment*, 266: 23-31.
- Duffus J.H. 2002. "Heavy Metals" A meaningless term? IUPAC Technical Report. *Pure and Applied Chemistry*, 74(5): 793–807.
- Elliott M. & Whitfield A.K. 2011. Challenging paradigms in estuarine ecology and management. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 94: 306-314.
- Environment Canada and Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec. 2007. Criteria for the Assessment of Sediment Quality in Quebec and Application Frameworks: Prevention, Dredging and Remediation. 39 pp.
- Ferreira P.A.L., Ribeiro A.P., Nascimento M.G., Martins C.C., Mahiques M.M., Montone R.C., Figueira R.C.L. 2013. ¹³⁷Cs in marine sediments of Admiralty Bay, King George Island, Antarctica. *Science of the Total Environment*, 443: 505-510.
- Ferreira P.A.L. 2014. Aplicação do modelo de migração vertical de ¹³⁷Cs para o cálculo de taxas de sedimentação recentes em ambientes costeiros. Tesis de Maestría (inédito).
- Figueira R.C.L. & I.I.L. Cunha. A contaminação dos oceanos por radionuclídeos antropogênicos. *Química Nova*, 21(1): 73-77.
- Flemming C.A. & Trevors J.T. 1989. Copper toxicity and chemistry in the environment: a review. *Water, Air, and Soil Pollution*, 44: 143-158.
- Foglia M. 2013. Evaluación de *Pontoporia blainvillei* como potencial especie bioindicadora de metales en el estuario del Río de la Plata y su frente marítimo. Tesis de Maestría, PEDECIBA Área Biología-Ecología, UDELAR. (inédito)
- Fossati M., F. Cayocca, I. Piedra-Cueva. 2014a. Fine sediment dynamics in the Río de la Plata. *Advances in Geosciences*, 39: 75–80.
- Fossati M., P. Santoro, R. Mosquera, C. Martínez, F. Ghiardo, P. Ezzatti, F. Pedocchi e I. Piedra-Cueval. 2014b. Dinámica de flujo, del campo salino y de los sedimentos finos en el Río de la Plata. *Revista Iberoamericana del Agua*, 1: 48–63.
- Framiñan M.B. & Brown O.B. 1996. Study of the Río de la Plata turbidity front, Part 1: spatial and temporal distribution, *Continental Shelf Research*, 16: 1259–1282
- FREPLATA. 2004. Análisis Diagnóstico Transfronterizo del Río de la Plata y su Frente Marítimo. Documento Técnico. Proyecto Protección Ambiental del Río de la Plata y su Frente Marítimo. Proyecto PNUD/GEF/RLA/99/G31
- García-Orellana J. & Sanchez-Cabeza J-A. 2012. El ²¹⁰Pb como trazador de procesos ambientales. Cap. 2 (pag. 4-9) En: Radiocronología de sedimentos costeros utilizando ²¹⁰Pb: modelos, validación y aplicaciones. J-A Sanchez-Cabeza, M. Díaz-Asencio, A.C. Ruiz-Fernández. Organismo Internacional de Energía Atómica (OIEA), Viena. 105pp.

- García-Rodríguez F., Hutton M., Brugnoli E., Venturini N., Del Puerto L., Inda H., Bracco R., Burone L., Muniz P. 2010. Assessing the effect of natural variability and human impacts on the environmental quality of a coastal metropolitan area (Montevideo Bay, Uruguay). *Pan-American Journal of Aquatic Sciences*, 5(1): 91-100.
- García-Rodríguez F., E. Brugnoli, P. Muniz, N. Venturini, L. Burone, M. Hutton, M. Rodríguez, A. Pita, N. Kandratavicius, L. Pérez, J. Verocai. 2014. Warm-phase ENSO events modulate the continental freshwater input and the trophic state of sediments in a large South American estuary. *Marine and Freshwater Research*, 65: 1–11
- GESAMP (IMO/FAO/UNESCO-IOC/WMO/WHO/IAEA/UN/UNEP Joint Group of Experts on the Scientific Aspects of Marine Environmental Protection) and Advisory Committee on Protection of the Sea. 2001. Protecting the oceans from land-based activities -Land-based sources and activities affecting the quality and uses of the marine, coastal and associated freshwater environment. Rep. Stud. GESAMP No. 71, 162 pp.
- Gobeil C., Tessier A., Couture R-M. 2013. Upper Mississippi Pb as a mid-1800s chronostratigraphic marker in sediments from seasonally anoxic lakes in Eastern Canada. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 113:125–135.
- Gonçalves C., Figueira R.C.L., Sartoretto J.R., Salaroli A.B., Ribeiro A.P., Ferreira P.A.L., Mahiques M.M. 2013. Reconstruction of Historical Trends in Potentially Toxic Elements from Sediment Cores Collected in Bertioga Channel, Southeastern Brazil. *Brazilian Journal of Oceanography*, 61(2): 149-160.
- Gonnelli C. & Renella G. 2013. Chromium and Nickel. In: Alloway B.J. (Ed.) Heavy Metals in Soils. Trace Metals and Metalloids in Soils and their Bioavailability. 3rd Ed. Springer Dordrecht Heidelberg, New York, London.
- González-Fernández D., Garrido-Pérez M.C., Nebot-Sanz E., Sales-Márquez D. 2011. Source and Fate of Heavy Metals in Marine Sediments from a Semi-Enclosed Deep Embayment Subjected to Severe Anthropogenic Activities. *Water, Air, & Soil Pollution,* 221:191–202.
- Gray J.S. & Elliott M. 2009. Ecology of marine sediments: From Science to management, 2nd Ed. Oxford University Press, Oxford.
- Grecco L.E., Gómez E.A., Botté S.E., Marcos A.O., Marcovecchio J.E., Cuadrado D.G. 2011. Natural and anthropogenic heavy metals in estuarine cohesive sediments: geochemistry and bioavailability. *Ocean Dynamics*, 61:285–293.
- Guerrero R., E. Acha, M. Framiñan, C. Lasta. 1997. Physical oceanography of the Rio de la Plata Estuary, Argentina. *Continental Shelf Research*, 17(7): 727-742.
- Guo W., Liu W., Liu Z., Li G. 2010. Pollution and Potential Ecological Risk Evaluation of Heavy Metals in the Sediments around Dongjiang Harbor, Tianjin. *Procedia Environmental Sciences*, 2: 729–736.
- Hammer Ø., Harper D.A.T., Ryan P.D. 2001. PAST: Paleontological statistics software package for education and data analysis. *Palaeontologia Electronica*, 4(1): 9pp.
- Heiri O., Lotter A.F., Lemcke G. 2001. Loss on ignition as a method for estimating organic and carbonate content: reproducibility and comparability of the results. *Journal of Paleolimnology*, 25: 101-110.
- Horowitz A.J. 1991. A primer on Sediment-Trace Element Chemistry. U.S. Geological Survey. Open-File Report 91-76. 2nd. Ed. 136pp.

- Hou X. & Jones B.T. 2000. Inductively Coupled Plasma/Optical Emission Spectrometry. In Encyclopedia of Analytical Chemistry, R.A. Meyers (Ed.) pp. 9468–9485, John Wiley & Sons Ltd, Chichester.
- Hutton M., N. Venturini, F. García-Rodríguez, E. Brugnoli, P. Muniz, 2015. Assessing the ecological quality status of a temperate urban estuary by means of benthic biotic indices. *Marine Pollution Bulletin*, 91: 441–453.
- INA FREPLATA. 2012. Antecedentes sobre calidad del agua del Río de la Plata. Componente B: Modelación de Calidad del Agua, Análisis de Antecedentes. Proyecto PNUD ARG/09/G46 – FREPLATA II. Instituto Nacional del Agua – Laboratorio de Hidráulica (Argentina). Informe producido por: M. Re y Á.N. Menéndez. 50pp.
- lordache M., Popescu L.R., lordache I. 2014. The application of pollution indexes in the assessment of heavy metal pollution in sediments. *Progress of Cryogenics and Isotopes Separation*, 17(2): 129-140.
- Jakimska A., Konieczka P., Skóra K., Namieśnik J. 2011 Bioaccumulation of Metals in Tissues of Marine Animals, Part I: the Role and Impact of Heavy Metals on Organisms. *Polish Journal of Environmental Studies*, 20(5): 1117-1125.
- Janiot L., Sik E., Marcucci O., Gesino A., Molina D.A., Martínez L.L., Marcucci P. 2003. Contaminantes orgánicos persistentes (COPs) y metales pesados en agua y sedimentos del Río de la Plata y su Frente Marítimo. Documento Técnico, FREPLATA.
- Järup L. 2003. Hazards of heavy metal contamination. British Medical Bulletin, 68: 167–182.
- Journel A.G. & Huijbrets, CH. J. 1991. Mining Geostatistics. Academic Press. London.
- Kalloul S., Hamid W., Maanan M., Robin M., Sayouty E.H., Zourarah B. 2012. Source contributions to heavy metal fluxes into the Loukous estuary (Moroccan Atlantic Coast). *Journal of Coastal Research*, 28(1): 174–183.
- Kennish M.J. 1994. Pollution in Estuaries and Coastal Marine Waters. *Journal of Coastal Research*, Special Issue No. 12. Coastal Hazards: Perception, Susceptibility and Mitigation, pp. 27-49.
- Kennish M.J. 2002. Environmental threats and environmental future of estuaries. *Environmental Conservation*, 29(1):78-107.
- Kim B.S.M., Salaroli A.B., Ferreira P.A.L., Sartoretto J.R., Mahiques M.M., R.C.L. 2016. Spatial distribution and enrichment assessment of heavy metals in surface sediments from Baixada Santista, Southeastern Brazil. *Marine Pollution Bulletin*, 103:333-338.
- Krishnaswamy S., Lal D., Martin J., Meybeck M. 1971. Geochronology of lake sediments. *Earth and Planetary Science Letters*, 11: 407–414.
- Kumar S.P. & Patterson Edward J.K. 2009. Assessment of metal concentration in the sediment cores of Manakundy estuary, south west coast of India. *Indian Journal of Marine Science*, 38(2): 235-248.
- Le Roux G. & Marshall W.A. 2011. Constructing recent peat accumulation chronologies using atmospheric fall-out radionuclides. *Mires and Peat*, 7: 1–14.
- Li X., Liu L., Wang Y., Luo G., Chen X., *et al.* 2012. Integrated Assessment of Heavy Metal Contamination in Sediments from a Coastal Industrial Basin, NE China. *PLOS ONE*, 7(6): e39690. doi:10.1371.

- Li C., Song C., Yin Y., Sun M., Tao P., Shao M. 2015. Spatial distribution and risk assessment of heavy metals in sediments of Shuangtaizi estuary, China. *Marine Pollution Bulletin*, 98:358–364.
- Ligero R.A., Barrera M., Casas-Ruiz M. 2005. Levels of ¹³⁷Cs in muddy sediments on the seabed in the Bay of Cádiz (Spain). Part II. Model of vertical migration of ¹³⁷Cs. *Journal of Environmental Radioactivity*, 80: 87-103.
- Lin J.G. & Chen S.Y. 1998. The relationship between adsorption of heavy metal and organic matter in river sediments. *Environment International*, 24: 345-352.
- Long E.R., MacDonald D.D., Smith S.L., Calder F.D. 1995. Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentrations in marine and estuarine sediments. *Environmental Management*, 19: 81-97.
- Long E.R., Field L.J., MacDonald D.D. 1998. Predicting toxicity in marine sediments with numerical sediment quality guidelines. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 17(4): 715-727.
- Long E.R. 2000. Degraded Sediment Quality in U.S. Estuaries: A Review of Magnitude and Ecological Implications. *Ecological Applications*, 10(2): 338-349.
- López-González N., J. Borrego, B. Carro, O. Lozano-Soria. 2005. Factores de enriquecimiento metálico en sedimentos holocenos del estuario del río Tinto (SO de España). *Geogaceta*, 37: 223-226.
- Lotze H.K., H.S. Lenihan, B.J. Bourque, R.H. Bradbury, R.G. Cooke, M.C. Kay, S.M. Kidwell, M.X. Kirby, C.H. Peterson, J.B.C. Jackson. 2006. Depletion, Degradation, and Recovery Potential of Estuaries and Coastal Seas. *Science*, 312: 1806-1809.
- Luoma S.N. & Rainbow P.S. 2008. Metal contamination in aquatic environments: science and lateral management. Cambridge University Press, Cambridge, 573pp.
- MacDonald D.D., Carr R.S., Calder F.D., Long E.R., Ingersoll C.G. 1996. Development and evaluation of sediment quality guidelines for Florida coastal waters. *Ecotoxicology*, 5: 253–278.
- Mahiques M.M., Burone L., Figueira R.C.L., Lavenére-Wanderley A.A.O., Capellari B., Rogacheski C.E., Barroso C.P., Santos L.A.S., Cordero L.M., Cussioli M.C. 2009. Anthropogenic influences in a lagoonal environment: a multiproxy approach at the Valo Grande mouth, Cananéia–Iguape system (SE Brazil). *Brazilian Journal of Oceanography*, 57:325–337.
- Mahiques M.M., Figueira R.C.L., Salaroli A.B., Alves D.P.V., Gonçalves C. 2013. 150 years of anthropogenic metal input in a Biosphere Reserve: the case study of the Cananéia-Iguape coastal system, Southearstern Brazil. *Environmental Earth Sciences*, 68 (4): 1073-1087.
- McLaren J.W., Bermann S.S., Boyko V.J., Russel D.S. 1981. Simultaneous Determination of Major, Minor, and Trace Elements in Marine Sediments by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry. *Analytical Chemistry*, 53(12): 1802-1806.
- McLusky D.S. & Elliott M. 2004. The Estuarine Ecosystem; ecology, threats and management, 3rd Ed. Oxford University Press, Oxford. 224pp.
- Meybeck M., Lestel L., Bonté P., Moilleron R., Colin J.L., Rousselot O., Hervé D., de Pontevès C., Grosbois C., Thévenot D.R. 2007. Historical perspective of heavy metals contamination (Cd, Cr, Cu, Hg, Pb, Zn) in the Seine River basin (France) following a DPSIR approach (1950–2005). *Science of the Total Environment*, 375: 204–231.

- Morelli G., Gasparon M., Fierro D, Hu W-P., Zawadzki A. 2012. Historical trends in trace metal and sediment accumulation in intertidal sediments of Moreton Bay, southeast Queensland, Australia. *Chemical Geology*, 300-301: 152–164.
- Moresco H. & Dol I. 1996. Metales en sedimentos de la Bahía de Montevideo. *Revista de la Asociación de Ciencias Naturales del Litoral*, 27: 1-5.
- Moyano M., Moresco H., Blanco J., Rosadilla M., Caballero A. 1993. Baseline studies of coastal pollution by heavy metals, oil and PAHs in Montevideo. *Marine Pollution Bulletin*, 26: 461–464.
- Müller G. 1969. Index of geoaccumulation in the sediments of the Rhine River. *Geo Journal*, 24(2):108–118.
- Müller G. 1981. Die Schwermetallbelastung der sedimente des Neckars und seiner Nebenflusse: Eine Bestandsaufnahme. *Chemical Zeitung*, 105:157–164.
- Muniz P., Venturini N., Martínez A. 2002. Physico-chemical and pollutans of the benthic environment of the Montevideo Coastal Zone, Uruguay. *Marine Pollution Bulletin*, 44: 962-968.
- Muniz P., Venturini N. Gómez-Erache M. 2004a. Spatial distribution of chromium and lead in sediments from coastal areas of the Río de la Plata estuary (Montevideo, Uruguay). *Brazilian Journal of Biology*, 64: 103-116.
- Muniz P., Danulat E., Yannicelli B., García-Alonso J., Medina G., Bícego M., 2004b. Assessment of contamination by hydrocarbons and heavy metals in sediments of Montevideo Harbour (Uruguay). *Environment Internacional*, 29: 1019-1028.
- 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., Munshi A.B., García-Rodríguez F., Brugnoli E., Dauner A.L.L., Bícego M.C., 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(3):311-330.
- Nagy G.J., Gómez-Erache M., Lopez C.H., Perdomo A.C. 2002. Distribution patterns of nutrients and symptoms of eutrophication in the Rio de la Plata River Estuary System. *Hydrobiologia*, 475/476: 125-139.
- Nagy G.J., Martínez C.M., Caffera R.M., Pedraloza G., Forbes E.A., Perdomo A.C., Laborde J.L. 1997. The hydrological and climatic setting of the Río de la Plata. In: The Río de la Plata, An Environmental Review, An EcoPlata Project Background Report, Dalhausie University, Halifax, Nova Scotia, pp.17–68.
- Nava-Ruíz C. & Méndez-Armenta M. 2011. Efectos neurotóxicos de metales pesados (cadmio, plomo, arsénico y talio). *Archivos de Neurociencias*, 16 (3): 140-147.
- Neves P.A., P.A.L. Ferreira, M.C. Bícego, R.C.L. Figueira, 2014. Radioanalytical assessment of sedimentation rates in Guajara Bay (Amazon Estuary, N Brazil): a study with unsupported ²¹⁰Pb and ¹³⁷Cs modeling. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 299:407–414.
- Nriagu J.O. 1979. Global inventory of natural and anthropogenic emissions of trace metals to the atmosphere. *Nature*, 279:409–411.

- Nriagu J.O. 1988. A Silent Epidemic of Environmental Metal Poisoning? *Environmental Pollution*, 50: 139-161.
- Nriagu J.O. & Pacyna J.M. 1988. Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals. *Nature*, 333: 134-139.
- O'Connor T.P. 2004. The sediment quality guideline, ERL, is not a chemical concentration at the threshold of sediment toxicity. *Marine Pollution Bulletin*, 49:383–385.
- Oldfield F., Appleby P.G., Battarbee R.W. 1978. Alternative ²¹⁰Pb dating: results from the New Guinea Highlands and Lough Erne. *Nature*, 271: 339–342.
- Olmos M.A. & Birch G.F. 2008. Application of sediment-bound heavy metals in studies of estuarine health: a case study of Brisbane Water estuary, New South Wales. *Australian Journal of Earth Sciences*, 55: 641-654.
- Oorts K. 2013. Copper. In: Alloway B.J. (Ed.) Heavy Metals in Soils. Trace Metals and Metalloids in Soils and their Bioavailability. 3rd Ed. Springer Dordrecht Heidelberg, New York, London.
- Pacyna J.M. & E.G. Pacyna, 2001. An assessment of global and regional emissions of trace metals to the atmosphere from anthropogenic sources worldwide. *Environmental Reviews*, 9: 269-298.
- Páez-Osuna F. 2005. Efectos de los metales. En: A. Vázquez Botello, J. Rendón von Osten, G. Gold-Bouchot, & C. Agraz-Hernández; Golfo de México, contaminación e impacto ambiental: Diagnóstico y tendencias. Campeche, Campeche: Universidad Autónoma de Campeche, Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto Nacional de Ecología. 696pp.
- Papucci C., 1997. Sampling marine sediments for radionuclide monitoring. In: Strategies and methodologies for applied marine radioactivity studies. IAEA Training Course Series No. 7, Vienna.
- Piola A.R., Matano R.P., Palma E.D., Moller Jr O.O., Campos E.J.D. 2005. The influence of the Plata River discharge on the western South Atlantic shelf. *Geophysical Research Letters*, 32 L01603. Doi:10.1029/2004GL021638
- Pittauerová D., B. Hettwig, H.G. Fischer. 2011. Pb-210 sediment chronology: Focused on supported lead. *Radioprotection*, 46(6): 277-282.

Perez L., F. García-Rodríguez, T. J. J. Hanebuth. 2015. Variability in terrigenous sediment supply offshore of the Rio de la Plata (Uruguay) recording the continental climatic history over the past 1200 years. *Climate of the Past Discuss.*, 11, 1343–1369.

- Qingjie G., Jun D., Yunchuan X., Qingfei W., Liqiang Y., 2008. Calculating pollution indices by heavy metals in ecological geochemistry assessment and a case study in parks of Beijing. *Journal of China University of Geosciences*, 19, 230–241.
- Ra K., Kim, E.-S., Kim, K.-T., Kim, J.-K., Lee, J.-M., and Choi, J.-Y., 2013. Assessment of heavy metal contamination and its ecological risk in the surface sediments along the coast of Korea. In: Conley, D.C., Masselink, G., Russell, P.E. and O'Hare, T.J. (Eds.), Proceedings 12th International Coastal Symposium (Plymouth, England), *Journal of Coastal Research*, 65: 105-110.
- Rand G.M. 1995. Fundamentals of aquatic toxicology. Effects, environmental fate and risk assessment. 2^a edition. Taylor & Francis (Eds.). Introduction to aquatic ecology (Ch. 1). 1125 pp.

- Reimann C., Matschullat J., Birke M., Salminen R. 2009. Arsenic distribution in the environment: The effects of scale. *Applied Geochemistry*, 24: 1147–1167.
- Ribeiro A.P., Figueira R.C.L., Martins C.C., Silva C.R.A., França E.J., Bícego M.C., Mahiques M.M., Montone R.C. 2011. Arsenic and trace metals contents in sediment profiles from the Admiralty Bay, King George Island, Antarctica. *Marine Pollution Bulletin*, 62: 192–6.
- Ribeiro Guevara S. & M. Arribére. 2001. Fechado con ¹³⁷Cs de testigos sedimentarios tomados de lagos del Parque Nacional Nahuel Huapi: registros históricos y medición de perfiles de actividad. *Revista de la CNEA* (Comisión Nacional de Energía Atómica Argentina), 4: 9-15.
- Robbins J.A. 1978. Geochemical and geophysical applications of radioactive lead. In: J.O. Nriagu (Ed.), Biogeochemistry of Lead in the Environment. Elsevier Scientific, Amsterdam, 285-393.
- Robbins J.A. & Edgington D.N., 1975: Determination of recent sedimentation rates in Lake Michigan using Pb-210 and Cs-137. *Geochemica et Cosmochimica Acta*, 39: 285-304.
- Robertson, A.W. y C.R. Mechoso, 2000. Interannual and interdecadal variability of the South Atlantic Convergence Zone. *Monthly Weather Review*, 128:2947-2957.
- Ronco A., Camilión C., Manassero M. 2001. Geochemistry of heavy metals in bottom sediments from streams of the Western Coast of the Rio de la Plata Estuary, Argentina. *Environmental Geochemistry and Health*, 23: 89–103.
- Ronco A., Camilión C., Manassero M. 2007. Metal occurrence and textural-compositional properties in bottom sediments from right margin tributaries of the lower Del Plata basin. *Latin American Journal of Sedimentology and Basin Analysis*, 14(1): 43-51.
- Ronco A., Peluso L., Jurado M., Bulus Rossini G., Salibian A.. 2008 Screening of Sediment Pollution in Tributaries from the Southwestern Coast of the Río de la Plata Estuary. *Latin American Journal of Sedimentology and Basin Analysis*, 15(1): 67-75.
- Roy Chowdhury A. 2009. Recent Advances in Heavy Metals Induced Effect on Male Reproductive Function - A Retrospective. Al Ameen Journal of Medical Sciences, 2(2):37-42.
- Roy S. & Kalita J.C. 2011. Identification of Estrogenic Heavy metals in Water Bodies Around Guwahati City, Assam, India. *International Journal of ChemTech Research*, 3(2): 699-702.
- Ruiz F. 2001. Trace metals in estuarine sediments from the southwestern Spanish coast. *Marine Pollution Bulletin*, 42: 482–490.
- Saito R.T. 2001. ²¹⁰Pb and ¹³⁷Cs geochronologies in the Cananeia-Iguape Estuary (Sao Paulo, Brazil). *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 249: 257-261.
- Salaroli A.B. 2013. Distribuição de elementos metálicos e As em sedimentos superficiais ao longo do Canal de Bertioga (SP). Dissertação de Mestrado. Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo, São Paulo. (Inédito). 104pp.
- Salomons W. y Förstner U. 1984. Metals in the hydrocycle. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo, ISBN 3540127550.
- Sanchez-Cabeza J.A. y A.C. Ruiz-Fernández, 2012. ²¹⁰Pb sediment radiochronology: An integrated formulation and classification of dating models. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 82: 183–200.

- Sartoretto J.R. 2014. Histórico de Atividade Antrópica no Sistema Estuarino Santos e São Vicente. Dissertação de Mestrado, Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo, São Paulo. (inédito).
- Selvam A.P., Priya S.L., Banerjee K., Hariharan G., Purvaja R., Ramesh R. 2012. Heavy metal assessment using geochemical and statistical tools in the surface sediments of Vembanad Lake, Southwest Coast of India. *Environmental Monitoring and Assessment*, 184:5899–5915.
- Sepúlveda H.H., Valle-Levinson A., Framiñan M.B. 2004. Observations of subtidal and tidal flow in the Río de la Plata Estuary. *Continental Shelf Research*, 24: 509–525.
- SHN. 2010. Proyecto FREPLATA-IFREMER Resultados de la Campaña 2. Balestrini C.F. & Bozzano G. Servicio de Hidrografía Naval – Departamento de Oceanografía. Buenos Aires.
- SHN. 2010. Proyecto FREPLATA-IFREMER Resultados de la Campaña 6. Balestrini C.F. & Bozzano G. Servicio de Hidrografía Naval – Departamento de Oceanografía. Buenos Aires.
- Smith J.N. 2001. Why should we believe ²¹⁰Pb sediment geochronologies? *Journal of Environmental Radioactivity*, 55: 121–123.
- Soliman N.F., Nasr S.M., Okbah M.A. 2015. Potential ecological risk of heavy metals in sediments from the Mediterranean coast, Egypt. *Journal of Environmental Health Science & Engineering*, 13:70. DOI 10.1186/s40201-015-0223-x
- Sousa S.H.M., P.G.C. Amaral, V. Martins, R.C.L. Figueira, E. Siegle, P.A.L. Ferreira, I.S. Silva, E. Shinagawa, A. Salaroli, C.A.F. Schettini, J. Santa-Cruz, M.M. Mahiques. 2014. Environmental Evolution of the Caravelas Estuary (Northeastern Brazilian Coast, 17° S, 39° W) Based on Multiple Proxies in a Sedimentary Record of the Last Century. *Journal of Coastal Research*, 30(3): 474-486.
- Sutherland R.A. 2000. Bed sediment-associated trace metals in an urban stream, Oahu, Hawaii. *Environmental Geology*, 39(6): 611–627.
- Tatone L.M., Bilos C., Skorupka C.N., Colombo J.C. 2009. Vertical fluxes and accumulation of trace metals in superficial sediments of the Río de la Plata Estuary, Argentina. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 83:913–919.
- Tatone L.M., Bilos C., Skorupka C.N., Colombo J.C. 2013. Trace Metals in Settling Particles from the Sewage Impacted Buenos Aires Coastal Area in the Río de la Plata Estuary, Argentina. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 90:318–322.
- Tatone L.M., Bilos C., Skorupka C.N., Colombo J.C. 2015. Trace metal behavior along fluviomarine gradients in the Samborombón Bay, outer Río de la Plata estuary, Argentina. *Continental Shelf Research*, 96:27–33.
- Tchounwou P.B., Yedjou C.G., Patlolla A.K., Sutton D.J. 2012. Heavy Metals Toxicity and the Environment. In: Luch, A. (Ed.), Volume 3: Environmental Toxicology. Molecular, Clinical and Environmental Toxicology, Volume 101 of the series Experientia Supplementum, pp. 133-164. Springer Basel.
- Tomlinson D.L., J.G. Wilson, C.R. Harris, D.W. Jeffrey. 1980. Problems in the assessment of heavy-metal levels in estuaries and the formation of a pollution index. *Helgoländer Meeresuntersuchungen*, 33: 566-575.
- Tribovillard N., Algeo T., Lyons T., Riboulleau A. 2006. Trace metals as paleoredox and paleopro-ductivity proxies: an update. *Chemical Geology*, 232: 12-32.
- Tudurí A. 2012. Evaluación de la eutrofización en la Bahía de Montevideo: situación actual y aproximación histórica. Tesina de Licenciatura en Ciencias Biológicas. Facultad de Ciencias, UDELAR. (inédito)
- USEPA (United States Environmental Protection Agency). 1994. Method 7471A. Mercury in solid or semisolid waste (manual cold-vapor technique). Revision 1.
- USEPA (United States Environmental Protection Agency). 1996. Method 3050B. Acid digestion of sediments, sludges and soil. Revision 2.
- USEPA (United States Environmental Protection Agency). 1996. Method 3052. Microwave assisted acid digestion of siliceous and organically based matrices. Revision 0.
- USEPA (United States Environmental Protection Agency). 2007. Method 6010C. Inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry. Revision 3.
- Van Eaton A.R., Zimmerman A.R., Jaeger J.M., Brenner M., Kenney W.F., Schmid J.R. 2010. A novel application of radionuclides for dating sediment cores from sandy, anthropogenically disturbed estuaries. *Marine and Freshwater Research*, 61: 1268– 1277.
- Venturini N., Pita A.L., Brugnoli E., García-Rodríguez F., Burone L., Kandratavicius N., Hutton M., Muniz P. 2012. Benthic trophic status of sediments in a metropolitan area (Rio de la Plata estuary): Linkages with natural and human pressures. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 112: 139-152.
- Venturini N., M.C. Bícego, S. Taniguchi, S.T. Sasaki, F. García-Rodríguez, E. Brugnoli, P. Muniz. 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.
- Viana F., Huertas R., Danulat E. 2005. Heavy metal levels in fish from coastal waters of Uruguay. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 48(4): 530-7.
- Villar C., J. Stripeikis, M. Tudino, L. d'Huicque, O. Trocoli, C. Bonetto. 1999. Trace metal concentration in coastal marshes of the Lower Paraná River and the Río de la Plata Estuary. *Hydrobiologia*. 397: 187-195.
- Villar C., M. Tudino, C. Bonetto, L. De Cabo, J. Stripeikis, L. D'Huicque, O. Trocoli. 1998. Heavy metals concentration in the Lower Paraná River and right margin of the Río de la Plata. Verhandlungen des Internationalen Verein Limnologie, 26: 963-966.
- Villatoro M, Henríquez C, Sancho F. 2008. Comparación entre los interpoladores IDW y Kriging en la variación espacial de pH, Ca, CICE, y P del suelo. Agronomía Costarricense, 32:95-105.
- Violante R.A., Costa I.P., Cavallotto J.L., Paterlini C.M., Marcolini S., Bozzano G. 2014. Rasgos morfosedimentarios, procesos y evolución de la plataforma continental argentina desde el último máximo glacial. *Revista de la Asociación Geológica Argentina*, 71 (2): 292-310.
- Wade T.L. y Cantillo Y.A. 1994. Use of standards and reference material in the measurement of chlorinated hydrocarbon residues. Chemestry Workbook. NOAA. Technical Memorandus NOS ORCA 77, Silver Spring, Marylan, 59 pp.
- Wenzel W.W. 2013. Arsenic. In: Alloway B.J. (Ed.) Heavy Metals in Soils. Trace Metals and Metalloids in Soils and their Bioavailability. 3rd Ed. Springer Dordrecht Heidelberg, New York, London.

- WOMARS (Worldwide Marine Radioactivity Studies). 2005. Radionuclide levels in oceans and seas. IAEA-TECDOC-1429, 187pp.
- Zar J.H. 1999. Biostatistical Analysis, Prentice-Hall, New Jersey.
- Zhang L.P., Ye X., Feng H., Jing Y., Ouyang T., Yu X., Liang R., Gao C., Chen W. 2007. Heavy Metal Contamination in Western Xiamen Bay Sediments and Its Vicinity, China. *Marine Pollution Bulletin*, 54: 974–982.
- Zhou R., Qin X., Peng S., Deng S. 2014. Total petroleum hydrocarbons and heavy metals in the surface sediments of Bohai Bay, China: Long-term variations in pollution status and adverse biological risk. *Marine Pollution Bulletin*, 83 (1): 290–297.

9. Anexo: Material publicado

"Cambios históricos en el aporte terrígeno de la cuenca del Río de la Plata sobre la plataforma interna uruguaya" Marrero A. et al. LATIN AMERICAN JOURNAL OF SEDIMENTOLOGY AND BASIN ANALYSIS | VOL. 21 (2) 2014, 165-179.

CAMBIOS HISTÓRICOS EN EL APORTE TERRÍGENO DE LA CUENCA DEL RÍO DE LA PLATA SOBRE LA PLATAFORMA INTERNA URUGUAYA

Analía MARRERO^{1*}, Adriana TUDURÍ¹, Laura PÉREZ^{1,2}, Carolina CUÑA³, Pablo MUNIZ¹, Rubens C. LOPES FIGUEIRA⁴, Michel MICHAELOVITCH de MAHIQUES⁴, Paulo ALVES de LIMA FERREIRA⁴, Daniela PITTAUEROVÁ^{5,6}, Till HANEBUTH^{5,7}, Felipe GARCÍA-RODRÍGUEZ^{1,2}

¹ Oceanografía y Ecología Marina, Facultad de Ciencias, Universidad de la República. Iguá 4225 (11400), Montevideo, Uruguay. amarrero@fcien.edu.uy

² Centro Universitario Regional Este (CURE), Sede Rocha. Ruta 9 y Ruta 15, Rocha, Uruguay.
 ³ CICTERRA, Universidad Nacional de Córdoba. Av. Vélez Sarsfield 1611 (X5016GCA), Córdoba, Argentina.
 ⁴ Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo. Praça do Oceanográfico 191 (05508-120) São Paulo, SP, Brasil.
 ⁵ MARUM, Center for Marine Environmental Sciences, University of Bremen. Leobener Strasse (28359), Bremen, Germany.
 ⁶ Institute of Environmental Physics, University of Bremen. Otto-Hahn-Alle 1 (28359), Bremen, Germany.

⁷ School of Coastal and Marine Systems Sciences, Coastal Carolina University. South Carolina, USA.

Resumen: El Río de la Plata (RdlP) presenta significativas variaciones naturales (hidrodinámicas y oceanográficas) asociadas a diferentes condiciones climáticas. El propósito de este trabajo es inferir los cambios de aportes continentales de sedimentos y su relación con las variaciones hidrológicas del Río de la Plata, a través del análisis de proxies sedimentológicos y geoquímicos en testigos de sedimentos de la plataforma interna uruguaya que registran los últimos 100 años, aproximadamente. A partir de la datación por ²¹⁰Pb de dos testigos de sedimentos (GeoB 13813-4 y BAR1) se reconstruyó la geocronología del ambiente, y se relacionó con datos de las forzantes climáticas Pacific Decadal Oscillation, El Niño/La Niña Southern Oscillation, Atlantic Multidecadal Oscillation, y las anomalías hidrológicas de los ríos Paraná y Uruguay. Los valores más positivos y estables del Southern Oscillation Index, los cuales corresponden a fases La Niña, se observan en el periodo correspondiente entre 1910-1970, respecto al resto de la serie, donde se aprecia una mayor variabilidad y una tendencia hacia valores más negativos (eventos El Niño). Se hicieron dendrogramas (*clustering*) jerárquicos para ambos testigos. Para el testigo GeoB 13813-4, se utilizó la relación Ca/Ti y la granulometría, mientras que para BAR1 se recurrió a variables granulométricas y la tasa de sedimentación. El mayor aporte continental hacia la región de la plataforma advacente al Río de la Plata registrado a partir del año 1970, podría ser el factor principal de los agrupamientos observados en los clusters para ambos testigos. Las agrupaciones mostraron una diferenciación en la década de 1970, lo que estaría asociado al aumento de los caudales de los ríos Paraná y Uruguay, durante las últimas tres décadas del siglo XX. Por otra parte se observa que la granulometría del testigo BAR1 presentó un mayor tamaño de grano y más variabilidad que en el caso del testigo GeoB 13813-4. También se determinó una mayor acumulación de sedimentos a través del tiempo en el cinturón de barro del Río de la Plata (plataforma continental advacente), comparado con aquel registrado en la Barra del Indio (límite entre zona intermedia y externa del estuario). Estas diferencias podrían estar relacionadas con la influencia del Río de la Plata, el cual genera un ambiente altamente dinámico sobre la Barra del Indio y un ambiente más estable sobre el cinturón de barro en la plataforma continental.

Palabras clave: Geocronología, Anomalías de caudal, Sedimentación, Índices Climáticos, Estuario del Río de la Plata.

EXTENDED ABSTRACT

Historical changes in terrigenous river supply from the Rio de la Plata basin to the inner shelf of Uruguay

The Río de la Plata Estuary (RdlP) is a fluviomarine system that drains into the Southwestern Atlantic Ocean with the Paraná and Uruguay rivers as main tributaries. The estuary is fed by a 3,100,000 km² catchment area which extends over the territories of Argentina, Paraguay, Brazil, Bolivia and Uruguay (Acha et al., 2008). The RdlP exhibits significant natural decadal- and annual-scale, hydrodynamic and oceanographic variability associated with the Pacific Decadal Oscillation (PDO), the Atlantic Multidecadal Oscillation (AMO) and the El Niño/ La Niña Southern Oscillation (ENSO) (Depetris and Pasquini, 2007b; Chiessi et al., 2009; Garreaud et al., 2009). Such variability affects the moisture budget over the surrounding continental areas and leads, thus, to changes in the river discharge. PDO is associated with ENSO as both appear to display similar hydrological responses, though their inherent mechanisms are not yet fully understood (Garreaud et al., 2009). In this sense, warm and cold PDO phases strongly resemble El Niño and La Niña events, respectively (Garreaud et al., 2009). During El Niño episodes, an increase in precipitation over the RdlP drainage basin is commonly observed (Boulanger et al., 2005; Camilloni, 2005; Garreaud et al., 2009; García-Rodríguez et al., 2014), and consequently increased Paraná and Uruguay river discharges are displayed (Depetris and Pasquini, 2007a). Campos et al. (1999) have recorded a freshwater plume of low salinity and temperature (32, 18 °C respectively) associated with an increase in RdlP discharge during the El Niño event of 1997, expanding northwards up to 23°S. Furthermore, during negative AMO phases it was recorded an increasing trend on the precipitations over the SE South America (SESA) and, as a consequence, a concomitant increase in the Rivers Paraná and Uruguay discharge was recorded, while the opposite pattern was observed during positive phases (Chiessi et al., 2009).

The aim of this paper is to infer the link between changes in the delivery of terrigenous sediment to the adjacent Atlantic Ocean with recorded hydrological variability of the RdlP. To achieve this, we used sedimentological and geochemical proxies from two sediment cores, which were retrieved from the inner continental shelf off Uruguay and encompass the past 100 AD.

Sediment Core GeoB 13813-4 was taken from the inner-shelf "RdlP paleo-valley mudbelt" (Fig. 1;34°44'13"S, 53°33'16"W) during research cruise M76/3a (Krastel et al., 2012; Lantzsch et al., 2014). Sediment Core BAR1 was retrieved in the innershelf "Barra del Indio" zone (Fig. 1; 35°03'00"S, 56°09'00"W), performed by the Faculty of Sciences, Universidad de la República (Uruguay). For Core GeoB 13813-4, we analyzed the relative abundance of major elements (Ca and Ti) obtained by an X-ray fluorescent sediment core scanner AVAATECH and the Ca/Ti ratio was used to infer continental versus marine influence. This chemical elemental ratio was chosen according to previous successful applications within the Atlantic Ocean (Chiessi et al., 2009; Mahiques et al., 2009; Govin et al., 2012; Bender et al., 2013; Burone et al., 2013). Furthermore, the arithmetic mean grain size distribution was studied from both sediment cores, using the GRADISTAT program (Grain Size Distribution and Statistics Package for the Analysis of Unconsolidated Sediments) version 8 (Blott and Pye, 2001) (Fig. 4). For Core GeoB 13813-4 grain size were obtained by Laser Particle Sizer LS200 and for Core BAR1 were obtained by Malvern Mastersizer 2000 Laser analyser.

The chronology from both cores was assessed by $^{210}\text{Pb}_{xs}$ dating (Table 1 and Fig. 2; Appleby, 2001; 2008). For core BAR1 we selected the CRS (Constant Rate Supply) model (which is highly used for estuarine systems), while for GeoB 13813-4 the CF-CS (Constant Fluxe: Constant Sedimentation Rate) model was applied (Appleby, 2008; Bernal *et al.*, 2010). In the last case, the decision of using the CF-CS model was due to the lack of a complete 210 Pb dataset, which would bring very high sedimentation rates uncertainties (Sanchez-Cabeza and Ruiz-Fernández,

2012). To assess the climatic variability over the past century as inferred from the sediment proxies, we evaluated the climatic indices PDO and Southern Oscillation Index (SOI), of the Joint Institute for the Study of the Atmosphere and Ocean, University of Washington (http://jisao.washington.edu), as well as the AMO from the NOAA (http://www.aoml. noaa.gov/phod/amo faq.php). We further compared these data with temporal series (encompassing the last century) of the Paraná and Uruguay flu-(http://www.hidricosargentina. vial discharges gov.ar/acceso bd.php), river-flow anomalies were calculated following the approach of Piovano et al. (2004). The generated proxy data were analyzed by running cluster analyses using the stratigraphically constrained Moristia similarity index, in PAST program version 3 (http://folk.uio.no/ohammer/ past/). The generated groups are represented with red lines in figure 3. The sedimentation rate of core GeoB 13813-4 was assumed to be constant with a mean value of 1.3 cm yr⁻¹ (Table 1; Perez Becoña, 2014), while for the sedimentation rate of core BAR1 three groups were observed: 1911-1973; 1976-1984 and 1986-2010. The mean sedimentation rate for the above groups showed an increasing trend from 0.24 \pm 0.13 cm yr⁻¹ to 0.31 \pm 0.14 cm yr⁻¹ and 0.37 \pm 0.10 cm vr⁻¹, respectively.

The most positive and stable values of SOI (La Niña events) were recorded during 1910-1970. After 1970, a higher variability and a trend towards more negative values was observed (El Niño events). After the year 2005, very negative SOI values occurred (Fig. 4). PDO showed either negative or close to zero values during the early period 1910-1970 (cold phase). During the subsequent interval, i.e., 1970-2005, positive values (warm phase) were observed. Regarding with AMO, a positive phase was observed from 1925-1960, followed by a negative phase (1960-2000), but then a shift to a positive phase until the present was observed. The Paraná river discharge anomalies for the years 1910-1970 were mostly associated with negative values (Fig. 4), while between 1970 and 2010 positive anomalies were documented. Between the years 2000 and 2010, we mostly registered values close to zero. Furthermore, the trends in AMO and SOI indices were negatively associated with the anomalies of both Paraná and Uruguay rivers flows, while PDO index were positive associated with such anomalies.

A change in mode polarity observed for PDO and

AMO took place by the middle 1970s, in addition to more frequent and intense El Niño events that led to the increased rainfall over SESA (Garreaud *et al.*, 2009). Thus, the increase in rainfall over SESA was concomitant with positive anomalies in the Paraná and Uruguay river discharge rates after 1970 (Camilloni, 2005). In this sense, the Paraná river discharge was 20% higher during the past 30 years than the historical average of the 20th century (Mauas *et al.*, 2008).

The results of the cluster analyses groups (Fig. 3) showed a differentiation in both sediment cores that correspons to the beginning of the 1970s, which could be associated with the increasing discharge trend recorded for the Parana and Uruguay rivers over the last three decades. The increase in RdlP discharge led to a higher accumulation rate of terrigenous sediments, as inferred from the high sedimentation rate and mean grain size (BAR1), and the lowest Ca/ Ti ratio (GeoB 13813-4), and explains both the spatial and temporal sedimentological and geochemical variability. Ca/Ti ratio in the RdlP was successfully used to infer marine vs. continental influence, as Ti is associated with a continental RdlP discharge, while Ca is associated with autochthonous marine productivity (e.g. foraminifera, Burone et al., 2013). Thus, the highest continental sediment supply to the inner continental shelf is observed in GeoB 13813-4 after 1970, associated with a decrease in the Ca/Ti ratio (Fig. 4). Regarding with Core BAR1 the grainsize distribution and the sedimentation rate were both associated with the estuarine hydrodynamic changes. After 1970, the highest and most variable sedimentation rate and mean grain size was found, probably associated to an increase in both the Paraná and Uruguay river discharges during the past three decades, while the lowest and more stable sedimentation rates and mean sediment grain size recorded before 1970, is indicating a reduced RdlP freshwater supply to the study area.

This study shows that both sediment cores contain a distinct continental runoff record as the result of climatic changes (PDO, AMO and ENOS), which have influenced the precipitation patterns over SESA. Both sites reflect similar responses to these environmental changes for the last 100 yr in continental terrigenous sediment supply from the RdlP watershed towards the inner continental shelf. We conclude that it is possible to assess the temporal? RdlP discharge patterns variability within the estuarine and adjacent oceanic area through the study of terrigenous proxies from sediment cores retrieved within the continental shelf.

Keywords: Geochronology, River Flow Anomalies, Sedimentation, Climate Indices, Río de la Plata Estuary.

INTRODUCCIÓN

La evolución ambiental de los sistemas acuáticos de largo plazo puede estudiarse a partir de perfiles en testigos sedimentarios (Henderson, 2002). Los perfiles de sedimentos contienen proxies biológicos (i.e. diatomeas, foraminíferos, moluscos), físicos (i.e. limos, arcillas, arenas) y geoquímicos (i.e. compuestos químicos, indicadores de estado trófico, metales y materia orgánica), los cuales permiten reconstruir las condiciones ambientales existentes al tiempo de depósito (Wefer et al., 1999; Walker, 2005). Es así que el análisis estratigráfico de los perfiles permite inferir las condiciones ambientales pasadas (Appleby, 2001; Burone et al., 2011). El estudio de las concentraciones de los elementos en los sedimentos es importante para determinar las fuentes de los mismos (Goldberg y Arrhenius, 1958) y las condiciones ambientales al momento del depósito (Tribovillard et al., 2006). En este sentido, se utiliza la variación en la relación Ca/Ti en testigos costeros y oceánicos para inferir variaciones en la influencia marina vs. continental, ya que el Ti es un elemento de origen continental aportado por descarga fluvial, mientras que el Ca está asociado a la productividad marina (Govin *et al.*, 2012).

El Río de la Plata (RdlP) y la región costera contigua se encuentran asociados a dos ciudades capitales (Montevideo y Buenos Aires), las cuales sustentan más de 15 millones de habitantes (Acha *et al.*, 2003; Licursi *et al.*, 2006). Este sistema presenta gran importancia socio-económica para la región (Kurucz *et al.*, 1998), ya que sus aguas se utilizan para comercio, turismo y recreación (Bisbal, 1995; López-Laborde *et al.*, 2000). A su vez, el Río de la Plata es el principal contribuyente de agua con bajos tenores de salinidad y sedimentos hacia la región de plataforma continental adyacente (Piola *et al.*, 2005; Krastel *et al.*, 2012; Lantzsch *et al.*, 2014; Nagai *et al.*, 2014).

El Río de la Plata presenta significativas variaciones naturales (hidrodinámicas y oceanográficas) asocia-

das a cambios de las condiciones climáticas. En este sentido existe variabilidad climática a nivel intranual, asociada con la migración latitudinal de la Zona de Confluencia Intertropical (Zhou y Lau, 1998). La migración latitudinal hacia el sur de esta zona durante el verano, genera un aumento de las precipitaciones sobre la cuenca de drenaje del Río de la Plata y, en consecuencia, un aumento del caudal, mientras que en invierno se observa un patrón opuesto (Zhou y Lau, 1998; Carvalho et al., 2010). La migración latitudinal y estacional de la Zona de Confluencia Intertropical ha sido caracterizada como de tipo monzónica (South American Monsoon System; Zhou y Lau, 1998; Garreaud et al., 2009). La Zona de Convergencia del Atlántico Sur, rasgo típico de este sistema monzónico, es una banda de actividad convectiva que se registra en el verano austral, la cual se extiende desde el Amazonas hasta el Atlántico Sudoccidental (Kodama, 1992). Robertson v Mechoso (2000) registraron una variabilidad interanual e interdecadal de la misma y se plantea que su intensificación está asociada a anomalías negativas de la temperatura superficial del Océano Atlántico Sudoccidental. Asimismo, estos autores registraron un aumento del caudal de los ríos Paraná y Paraguay y una disminución en los ríos Negro y Uruguay durante eventos de intensificación de la Zona de Convergencia del Atlántico Sur.

Asimismo, como se muestra a continuación, existen modos climáticos que operan en la variabilidad temporal registrada para el Río de la Plata. Así, existe una variabilidad interanual (2-7 años) relacionada a *El Niño/La Niña Southern Oscillation* (ENSO) (Piola, 2002; Depetris y Pasquini, 2007b; Garreaud *et al.*, 2009) y a nivel interdecadal se destacan las forzantes AAO (*Antarctic Oscillation*), PDO (*Pacific Decadal Oscillation*) y AMO (*Atlantic Multidecadal Oscillation*) (Chiessi *et al.*, 2009; Garreaud *et al.*, 2009), que también juegan un rol significativo dentro de la variabilidad climática registrada para Sudamérica.

Se ha documentado que las variaciones climáticas producen cambios en el caudal del Río de la Plata, donde el aumento en la descarga puede provocar una lengua de agua con salinidad y temperatura bajas (\sim 32 y 18°C respectivamente) hasta los 23° S (Campos *et al.*, 1999). Por otra parte, un aumento del caudal también se produce en respuesta a un incremento en las precipitaciones sobre la cuenca de drenaje durante los eventos El Niño, mientras que la tendencia opuesta se registra para los eventos La Niña (Ciotti *et al.*, 1995; Piola, 2002; Depetris y Pasquini, 2007b; Garreaud *et al.*, 2009; García-Rodríguez *et al.*, 2014). El sistema también experimenta variaciones decadales y multidecadales en su caudal, hallándose, por ejemplo, una tendencia positiva en los valores de descarga a partir de la segunda mitad de siglo XX, principalmente durante el invierno (Depetris y Pasquini, 2007a).

El propósito de este trabajo es inferir los cambios de aportes continentales terrígenos de sedimentos desde la cuenca del Plata a la plataforma interna y su relación con las variaciones hidrológicas del Río de la Plata a través del análisis de *proxies* sedimentológicos y geoquímicos en testigos de sedimentos de la plataforma interna uruguaya que registran los últimos 100 años. Para ello se utilizó información preexistente obtenida a partir del estudio de dos testigos de sedimento ubicados en zonas con diferente influencia del estuario del Río de la Plata (transición entre zona media y externa del mismo, y zona adyacente de la plataforma continental).

MATERIALES Y MÉTODOS

Área de estudio

El estuario del Río de la Plata está contenido en la "Cuenca del Plata", la segunda más grande de Sudamérica en extensión, con una superficie aproximada de 3,1 millones de km² (Acha *et al.*, 2008) y cubre parte de los territorios de Argentina, Paraguay, Bolivia, Brasil y Uruguay. Es un sistema fluvio-estuárico que desemboca en el Océano Atlántico Sudoccidental, y sus principales tributarios son los ríos Paraná y Uruguay, con un promedio de descarga anual de 16.000 y 6.000 m³ s⁻¹, respectivamente (CARP, 1989). El rango del caudal de descarga del Río de la Plata es de 20.000-25.000 m³ s⁻¹ (Guerrero et al., 2007). El estuario es un cuerpo de agua con forma de embudo con orientación NW-SE, de 320 km de longitud y un ancho que varía entre 2 km en su naciente y 230 km en su boca, en la línea que une Punta del Este (Uruguay) con Punta Rasa (Argentina), con una superficie de 38.800 km² y profundidad media de 5 m.

El Río de la Plata es considerado desde el punto de vista geológico una unidad que contiene sedimentos no consolidados, en equilibrio con la masa líquida contenida en la cuenca, así como al conjunto de sistemas fluvio-estuáricos que evolucionaron desde el Plioceno al presente (Cavallotto y Violante, 2005). Desde el punto de vista geomorfológico es parte de un conjunto de formas vinculadas genéticamente con la transgresión holocena, integradas por el Delta del Paraná (subaéreo y subácueo) y por las llanuras costeras del sur de la Provincia de Entre Ríos y el noreste bonaerense (República Argentina), y de reducidos sectores costeros de Uruguay que conforman la llamada "Unidad Geomorfológica Río de la Plata" (Cavallotto, 2002).

Los sedimentos del estuario han sido condicionados por la influencia fluvial, a través de la descarga de los principales tributarios, así como por los aportes de materiales marinos. Además han sido redistribuidos y redepositados por el efecto de mareas y olas (Cavallotto y Violante, 2005). Por lo tanto, la distribución actual de las facies sedimentarias del Río de la Plata y la plataforma continental advacente (Fig.1) es reflejo de una sedimentación selectiva y gradual, producida por la interacción de varios procesos dinámicos (CARP, 1989). Los sedimentos se encuentran en equilibro con las actuales condiciones hidrológicas del río y constituyen la extensión subácuea del delta del Paraná (Parker y Marcolini, 1992), donde sus depósitos terminan en un frente de progradación en la plataforma continental interior (prodelta) (Parker y Marcolini, 1992; Cavallotto y Violante, 2005). Los sólidos en suspensión acarreados por el Río de la Plata son depositados formando facies limo-arcillosas dentro del estuario (dando lugar al delta Paraná), en la plataforma continental interna uruguaya y hacia la plataforma continental brasilera, próximo a Río Grande do Sul (Urien y Ewing, 1974; Correa et al., 2008; Mahiques et al., 2009).

Este patrón de sedimentación se hace evidente bajo la presencia de un área fangosa paralela a la costa con dirección norte (ver Fig. 1, Masello y Menafra, 1998; Martins *et al.*, 2003). Dicho depocentro se construyó sobre el paleocanal del Río de la Plata, donde el río Paraná transportaba y descargaba su aporte de sedimentos en Rio Grande do Sul (formando el cono de Rio Grande do Sul) durante niveles de mar más bajos, consecuencia del último máximo glacial (Urien y Ottman, 1971; Martins *et al.*, 2003; Lantzch *et al.*, 2013).

Dentro del estuario, los sedimentos finos se depositan en la zona de máxima turbidez, la cual generalmente coincide con la zona de máximo gradiente salino, donde las aguas presentan condiciones diferenciales entre la superficie y el fondo de la columna de agua (CARP, 1989). En esta zona es donde se produce la mayor floculación de los sólidos en suspensión, formando un tapón fangoso que representa la barra exterior del río, denominada "Barra del Indio". La misma separa un ámbito con características netamente fluviales de otro con características marinas (FREPLATA, 2004).

Colecta y procesamiento de muestras

El testigo GeoB 13813-4 fue obtenido durante la campaña oceanográfica M76/3a (MARUM, Universidad de Bremen), llevada a cabo en el buque de investigación alemán Meteor en julio del 2009 (Krastel et al., 2012). El mismo fue tomado con un gravity corer a 57 m de profundidad y se obtuvo un testigo de sedimento de 1.028 cm de longitud (34°44'13"S, 53°33'16"O). El área de muestreo del testigo se localiza en el cinturón de barro del Río de la Plata de la plataforma continental interna uruguaya (Fig. 1). Se estudió la concentración relativa (expresada en conteos por segundo, cps) de los elementos mavoritarios Ca y Ti, con un scanner de fluorescencia de rayos X AVAATECH, del MARUM Center of Marine Environmental Sciences. Previo al escaneo, la superficie del sedimento fue cuidadosamente nivelada. Cada área (de aproximadamente 1 cm²) se midió durante 30 segundos a 10 kV y 350 μ A. Antes y después del escaneo, se midió un estándar (que consiste en cinco muestras de composición previamente definidas) para asegurar la calidad de los datos. De esta manera, el testigo fue escaneado en su totalidad y se obtuvo la abundancia relativa de los elementos cada 1 cm y se utilizó la relación de los mismos como lo indica Francus et al. (2009). Se recurrió a la relación Ca/Ti para determinar cambios en la relación de influencia marina versus continental (Govin et al., 2012). Asimismo, se realizaron análisis granulométricos cada 10 cm en los primeros 100 cm del testigo. Para este análisis se empleó un Coulter Laser Particle Sizer LS200, en un rango de 0.4 – 2000 μm, en el MARUM Center of Marine Environmental Sciences.

El testigo BAR1 se extrajo en octubre del 2013 durante una campaña de colecta (Intendencia de Montevideo) con el Grupo de Buceo y Salvamento de la Armada de Uruguay (GRUBU). La extracción se realizó de forma manual a 10 m de profundidad y se recuperó un testigo de sedimento de 115 cm de largo y 8 cm de diámetro (35°03'S, 56°09'O). El sitio de muestreo se localizó sobre la Barra del Indio a 11 km de la costa de Montevideo (Fig. 1), donde se ubica la zona de máxima turbidez del estuario y los sedimentos en suspensión floculan mayormente. Posteriormente, el testigo fue seccionado longitudinalmente en intervalos de 1 cm de espesor. Las submuestras fueron refrigeradas para su posterior análisis. Se realizaron análisis granulométricos al testigo BAR1 cada 1 cm en los primeros 24 cm. Las muestras fueron tratadas con H_2O_2 al 30% para eliminar el contenido orgánico y con HCl 1M para eliminar los carbonatos. La granulometría se obtuvo con un Analizador Láser Malvern Mastersizer 2000, del Instituto Oceanográfico de la Universidad de São Paulo (IO-USP), para estudiar variaciones en la selección y tipo de acumulación según el tamaño de grano.

Para ambos testigos se calculó la media aritmética del tamaño de grano por el método de momentos. Para ello se utilizó el programa GRADISTAT (*Grain Size Distribution and Statistics Package for the Analysis of Unconsolidated Sediments*) versión 8 (Blott y Pye, 2001). Luego se describió el sedimento en base a los resultados de la media y utilizando la escala propuesta por Blott y Pye (2001).

Geocronología radioisotópica

El marco geocronológico de los testigos sedimentarios fue desarrollado mediante el análisis radioisotópico del ²¹⁰Pb (radionucleido natural, vida media 22,3 años), técnica ampliamente utilizada para obtener edades correspondientes a los últimos 100-150 años (Appleby, 2001, 2008; Pittauerová *et al.*, 2011). Además, se corroboraron los modelos de edad a través de la medición de la actividad del ¹³⁷Cs (radionucleido artificial, vida media 30 años), marcador cronoestatigráfico complementario, donde el pico de la actividad del ¹³⁷Cs corresponde al año 1963 (máximo *fallout* debido a pruebas nucleares) para el hemisferio Sur (Bernal *et al.*, 2010).

Las submuestras fueron secadas en horno a 40°C por 48 hs luego fueron pulverizadas, pesadas y transferidas a recipientes cilíndricos de polietileno para conteo mediante espectrometría gamma (γ) de alta resolución. Esta técnica es actualmente la más utilizada para la medición de decaimiento radioactivo



Figura 1. Área de estudio y sitios de perforación de los testigos GeoB 13813-4 (dentro del Cinturón de barro del Río de la Plata) y BAR1 (en la Barra del Indio). Mapa modificado de FREPLATA (2004). RdlP: Río de la Plata; OASO: Océano Atlántico SudOccidental.

Figure 1. Study area and the GeoB 13813-4 (in the Cinturón de barro in the Río de la Plata) and BAR1 (in the Barra del Indio) coring sites, adapted from FREPLATA, 2004. RdlP: Río de la Plata; OASO: Southwestern Atlantic Ocean.

(Saito et al., 2001; Neves et al., 2014). Debido a las ventajas que presenta su uso no es necesario tratamiento previo ni concentración de las muestras de sedimento (Appleby, 2001). Para el testigo GeoB 13813-4 se midió la actividad del radionucleido ²¹⁰Pb en siete muestras de sedimento, seleccionadas aproximadamente cada 15 cm a lo largo de los 100 cm superiores del testigo. De estas siete muestras fueron utilizadas seis para realizar el modelo de edad ya que la última presentó actividad negativa. Dichos análisis fueron llevados a cabo en el laboratorio Bremen State Radioactivity Meassurements Laboratory, usando el programa Canberra Genie 2000 y la herramienta para calibración Monte Carlo LabSOCS (Pittauerová et al., 2011). Por otro lado, para el BAR1 se utilizaron 10 muestras obtenidas de los primeros 25 cm del testigo, las cuales fueron medidas con un equipo de conteo γ EG&G ORTEC® (Ge hiperpuro, modelo GMX25190P) del IO-USP, según describe Neves et al. (2014).

Para la datación geocronológica del BAR1 se utilizó el modelo matemático CRS (*Constant Rate of Supply*), donde se puede relacionar el ²¹⁰Pb_{xs} (no soportado, alóctono) con tasas de sedimentación recientes para el sistema (Appleby, 2008). El modelo plantea que la tasa de sedimentación es variable en el tiempo, y que el ²¹⁰Pb_{xs} tiene una tasa de suministro constante (Appleby y Oldfield, 1978; Bernal *et al.*, 2010). Por otro lado, para la datación del testigo GeoB 13813-

4 se utilizó el modelo matemático CF:CS (Constant Flux, Constant Sedimentation), el cual plantea flujo constante de ²¹⁰Pb y tasas de sedimentación constantes a lo largo del testigo (Krishnaswamy et al., 1971; Sanchez-Cabeza y Ruiz-Fernández, 2012). En este caso se aplicó este modelo dado que solo se midió la actividad de ²¹⁰Pb_{ys} de forma no continua, generando vacíos a lo largo del perfil del testigo. Por lo tanto, se siguió la recomendación de Sanchez-Cabeza y Ruiz-Fernández (2012) sobre la utilización de este modelo con el fin de obtener la tasa de sedimentación media. También se obtuvieron datos de actividad del ¹³⁷Cs para respaldar la cronología basada el ²¹⁰Pb (Appleby, 2008), lo cual representa mayor dificultad para el hemisferio Sur por la baja intensidad de la señal (Sanchez-Cabeza y Ruiz-Fernández, 2012).

Forzantes climáticas e hidrológicas

Los índices climáticos a evaluar fueron el Atlantic Multidecadal Oscillation, el Pacific Decadal Oscillation y el Southern Oscillation Index, referidos en este trabajo con sus formas abreviadas AMO, PDO y SOI, respectivamente. Los datos del PDO y el SOI fueron obtenidos del Joint Institute for the Study of the Atmosphere and Ocean, University of Washington (http://jisao.washington.edu). Asimismo, los datos para calcular el índice AMO fueron obtenidos de la

Profundidad (cm)	$^{210}Pb_{xs} (Bq \ kg^{-1})$	Edad (año)
1	30,4 ± 3,1	2008
16	18,6 ± 3,4	1997
33	15,1 ± 3,1	1984
51	9,8 ± 1,9	1970
66	9,2 ± 2,6	1958
86	2,9 ± 1,5	1943

Testigo GeoB 13813-4

Testigo	RAR1
resugu	DAN

Profundidad (cm)	²¹⁰ Pb _{xs} (Bq kg ⁻¹)	Edad (año)
3	52,3 ± 3,3	2004
4	40,9 ± 5,4	2001
5	41,5 ± 5,5	1997
6	30,9 ± 4,0	1995
10	25,5 ± 3,3	1984
11	19,7 ± 2,7	1980
12	17,5 ± 2,3	1976
14	11,3 ± 1,5	1970
16	$10,7 \pm 1,4$	1964
22	3,5 ± 0,5	1919

Tabla 1. Actividad del ²¹⁰Pb no soportado (en Bq kg⁻¹) y edad estimada (en años) de los estratos de GeoB 13813-4 y BAR1.
Table 1. Unsupported ²¹⁰Pb activity (in Bq kg⁻¹) and the estimated age (in years) of the cores GeoB 13813-4 and BAR1.

National Oceanic and Atmospheric Administration (http://www.esrl.noaa.gov/psd/data/timeseries/ AMO/). La serie temporal de los últimos 100 años para los ríos Paraná y Uruguay (estaciones "Túnel subfluvial" y "Paso de los Libres", respectivamente) se obtuvieron de la Base de Datos Hidrológica Integrada de la Subsecretaria de Recursos Hídricos de la Argentina (http://www.hidricosargentina.gov. ar/acceso_bd.php). Las anomalías de caudal (Q) de los ríos Paraná y Uruguay fueron calculadas como recomienda Piovano *et al.* (2004), según la ec. (1).

$$\mathbf{Q} = (\mathbf{Q}a - \mathbf{Q}m) \div \mathbf{Q}m \ (1)$$

Donde Q_a es la descarga anual y Q_m es el promedio de la serie temporal (i.e., 1909 AD-presente). De esta manera, este índice ayuda a visualizar cuanto se desvían los caudales anuales respecto al promedio de la serie temporal, siendo los valores positivos correspondientes con anomalías positivas en el caudal y lo opuesto para los valores negativos.

Los datos de los proxies provenientes de cada testigo fueron posteriormente tratados estadísticamente mediante análisis de dendrograma (clustering), utilizando el índice de similitud Morisita y el measure stratigraphically constrained, a partir del software libre PAST versión 3 (http://folk.uio. no/ohammer/past/). Se utilizó el índice de Morisita porque es un índice de asociación inter-específica y de similitud entre datos ambientales, biológicos o sedimentológicos, el cual no solo dimensiona la fuerza de relación entre valores sino que incorpora a la profundidad en la ecuación de relación (Morisita, 1959). Por un lado, se utilizaron como variables la relación de Ca/Ti y la media aritmética del tamaño de grano en el testigo GeoB 13813-4. Por su parte, para el BAR1 las variables utilizadas fueron los contenidos de las diferentes fracciones granulométricas (arena, limo y arcilla) y la tasa de sedimentación. Los dendrogramas permitieron identificar grandes grupos asociados a las variaciones de los proxies en el registro sedimentario de cada testigo.

RESULTADOS

Actividad del ²¹⁰Pb

En la Tabla 1 se presentan los resultados de la actividad del ²¹⁰Pb determinada para establecer el modelo cronológico más adecuado para cada testigo. La actividad del ²¹⁰Pb_{xs} (*unsupported*) en ambos testigos presentó una tendencia exponencial negativa en el perfil de profundidad (Fig. 2a), por lo que es posible utilizar dicho marcador para la estimación de edades. Según el modelo aplicado para GeoB 13813-4 la tasa de sedimentación se consideró constante



Figura 2. A) Variación de la actividad del ²¹⁰Pb_{xs} a lo largo de los testigos GeoB 13813-4 y BAR1. Se observa en ambos testigos el decaimiento exponencial negativo de la actividad del ²¹⁰Pb_{xs}.
B) Perfil de actividad de ¹³⁷Cs (en Bq kg⁻¹) de ambos para la validación cronoestratigráfica.

Figure 2. A) Variation in ${}^{210}\text{Pb}_{xs}$ activity throughout the corers GeoB 13813-4 and BAR1. The negative exponential decay of ${}^{210}\text{Pb}_{xs}$ activity of both corers is observed. B) ${}^{137}\text{Cs}$ activity (in Bq kg⁻¹) throughout the corers validating the age model.

con un valor de 1,3 cm a⁻¹ (Perez Becoña, 2014). Para BAR1 se estableció una tasa de sedimentación variable, hasta los 25 cm de profundidad (0,48 - 0,08cm a⁻¹), y una tasa de sedimentación media de 0,30 cm a⁻¹. El decaimiento de la actividad del ¹³⁷Cs (Fig. 2b) es una evidencia cronoestratigráfica que apoya la datación realizada por ²¹⁰Pb. En el caso de BAR1 se registra un pico máximo de actividad a los 17 cm de profundidad (Fig. 2b), mientras que para GeoB 13813-4 no se observó un máximo asociado al pico de precipitación del radionucleido correspondiente a 1963. Según Leslie y Hancock (2008), el ¹³⁷Cs proveniente de la precipitación atmosférica aparece en los registros sedimentarios a partir del 1955. En las muestras del testigo GeoB 13813-4 el ¹³⁷Cs es encontrado a los 86,5 cm, que corresponde a los



Figura 3. Cluster jerárquico según algoritmo UPGMA (*paired group*) e índice de similitud Morisita. A) Para el testigo GeoB 13813-4 se utilizaron las variables: relación Ca/Ti y la media aritmética del tamaño de grano. Se obtuvieron dos grupos, GI y GII; B) En el testigo BAR1 las variables utilizadas fueron: fracciones granulométricas (arena, limo y arcilla) y la tasa de sedimentación. Se obtuvieron tres agrupaciones, BI, BII y BIII. Los grupos se indican con líneas rojas.

Figure 3. Hierarchical clustering using the UPGMA (paired group) algorithm and Morisita similarity index. A) For core GeoB 13813-4 the ratio Ca/Ti and the arithmetic mean of grain size were used and two groups were distinguished (GI and GII); B) for core BAR1, the percentages of sand, silt, clay and sedimentation rate were used, and three groups were identified (BI, BII and BIII). The red lines indicate those groups.

años 1943 \pm 10. Asumiendo que el ¹³⁷Cs puede difundir algunos centímetros hacia los sedimentos más antiguos, se puede considerar que los valores de Cs validan el modelo de edad.

Análisis de agrupamiento

Los resultados del análisis de *cluster* se presentan en la figura 3. Para el testigo GeoB 13813-4 se obtuvo dos agrupaciones, una entre los años 1917-1963 y la segunda entre 1971- 2001. El promedio de Ca/Ti para los grupos asociados en el *cluster* son 2,54 ± 0,2 y 2,11 ± 0,25 respectivamente. Las relaciones Ca/Ti calculadas para GeoB 13813-4 mostraron una tendencia decreciente desde la base al tope del testigo (Fig. 4). Por otra parte, la media aritmética del tamaño de grano para el tramo superior es 5,02 ± 0,44 μ m, mientras que para el tramo inferior es 5,41 ± 0,36 μ m. Por otro lado, el testigo BAR1 presentó tres agrupaciones entre los años 1911-1973, 19761984 y 1986-2010 (Fig. 3). El promedio de la tasa de sedimentación para dichas agrupaciones mostró un aumento temporal, con valores de 0,24 ± 0,13 cm a⁻¹, 0,31 ± 0,14 cm a⁻¹ y 0,37 ± 0,10 cm a⁻¹, respectivamente. Además la media aritmética del tamaño de grano de cada grupo fue 51, 82 ± 14,20 μ m, 81,86 ± 25,40 μ m y 51,62 ± 16,95 μ m, respectivamente.

Variaciones hidrológicas

Las anomalías de caudal (Q[`]) del río Paraná entre 1910-1970 fueron menores a 0,2, siendo en la mayoría de los casos negativas (Fig. 4). Por otro lado, entre los años 1970 a 2000 se registran valores positivos para el Paraná, con excepción del año 1977 (Q[`] = -0,1). La máxima se registra para el año 1982 (Q[`] = 0,8), con otros dos picos de anomalías positivas para los años 1997 y 1992 (Q[`] = 0,5). En el periodo 2000-2010 se registran valores cercanos



Figura 4. Variaciones experimentadas por los distintos proxies en los últimos 100 años en la región de estudio. Anomalías Q° de los ríos Paraná y Uruguay (http://www.hidricosargentina.gov.ar/acceso_bd.php), índices climáticos SOI, PDO (http://jisao. washington.edu) y AMO (http://www.esrl.noaa.gov/psd/data/timeseries/AMO/), relación Ca/Ti y media del tamaño de grano (en μ m) del testigo GeoB 13813-4, tasa de sedimentación V (en cm a⁻¹) y media del tamaño de grano (en μ m) de BAR1 (presentados de izquierda a derecha). Con líneas rojas se muestran los grupos formados a partir de los *Clusters* de la figure 3. **Figure 4.** Variations over the last 100 years: the anomalies Q^{\circ} of the Paraná and Uruguay rivers (http://www.hidricosargentina.gov.ar/acceso_bd.php), the climate indexes SOI, PDO (http://jisao.washington.edu) and AMO (http://www.esrl.noaa.gov/psd/data/timeseries/AMO/), Ca/Ti ratio and mean grain size (in μ m) from GeoB 13813-4 corer, sedimentation rate V (in cm yr⁻¹) and mean grain size (in μ m) from BAR1 corer (from left to right). Cluster analysis groups from figure 3 are displayed in red.

a 0 (oscilando entre -0,1 y 0,1). Se observa que las anomalías del caudal del río Uruguay siguen un patrón similar a aquel registrado para el río Paraná, donde los menores valores son registrados entre 1910-1970, principalmente asociados al periodo que abarca desde 1935 a 1970. Asimismo, los valores máximos de Q` del Río Uruguay se observan a partir del 1970, con dos picos positivos ocurridos en los años 1982 y 1997 (Q` = 1,25).

Índices climáticos

Los valores más positivos y menos variables del SOI (correspondientes a fases La Niña) se observan en el periodo 1910-1970, respecto al resto de la serie (Fig. 4), donde se aprecia una mayor variabilidad y una tendencia hacia valores más negativos (eventos El Niño). A partir del 2005 se registran valores negativos del SOI. Respecto al PDO, presenta valores principalmente negativos o cercanos a 0 entre 1910-1970, excepto en el periodo entre 1920 y 1940, donde presenta valores positivos (alcanzando 2,0 en 1940). Asimismo, en el lapso 1970-2005 se registran valores positivos, con picos negativos de -0,5 y -1,0 alcanzados en 1990 y 1999 respectivamente. Por su parte, el AMO presentó dos fases negativas entre 1910-1927 y 1964-1995 (oscilando entre -0,251 y -0,004) y dos fases positivas entre 1928-1963 y 1996-2009 (variando entre 0,001 y 0,203) (Fig. 4).

Características sedimentológicas

La media del tamaño de grano de GeoB 13813-4 es homogénea, registrándose una variación entre 4,37 y 5,92 μ m determinando un depósito de limo fino (Fig. 4). La media presenta una disminución en su valor hacia la parte superior (granodecreciente), mientras que todas las muestras se clasifican como limo muy fino. En los últimos 20 cm (correspondientes al periodo 1994-2009) el tamaño de grano presenta un diámetro medio próximo al límite de limo-arcilla. En cuanto al testigo BAR1 la media aritmética del tamaño de grano osciló entre 28,7 y 108,8 μ m lo que corresponde a limo grueso y limo medio. Se observó una relativa constancia en los valores medios de diámetro dentro de la fracción limo grueso. Sólo una muestra (22-23 cm, año 1919) presentó un diámetro medio equivalente a los valores de limo medio, y otra (12-13 cm, año 1976), presentó un diámetro medio que corresponde aproximadamente a limo muy grueso, sin que se aprecie ninguna tendencia más evidente (Fig. 4).

DISCUSIÓN

A partir de este estudio se determinó que el cinturón de barro del Río de la Plata, el cual se ubica en la zona de plataforma continental advacente al estuario, se caracteriza por una mayor acumulación de sedimentos a través del tiempo que la Barra del Indio, situada en el propio estuario. Este patrón de mayor sedimentación está probablemente asociado a la hidrodinámica del sistema, donde la pluma de descarga del Río de la Plata (con dirección NE), la existencia de la depresión del paleocanal del río Paraná y la mayor estabilidad ambiental, se combinarían para provocar la elevada tasa de sedimentación registrada (Lantzsch et al., 2014; Hanebuth et al., en prensa; Perez et al., en prensa). Asimismo, las menores tasas de sedimentación registradas en BAR1, están probablemente asociadas a una mayor dinámica de esta región, relacionada a la variabilidad de la zona de Barra del Indio y condiciones hidrodinámicas de alta energía (Fossati et al., 2014). El fenómeno de cambio de polaridad registrado para el PDO (de frío a cálido) y para el AMO (de cálido a frío), tuvo lugar a mediados de la década de 1970, donde además los eventos El Niño fueron más frecuentes e intensos (Garreaud et al., 2009). Así, el aumento en las precipitaciones sobre el Sudeste de Sudamérica a partir de 1970 concuerda con la tendencia positiva registrada para el caudal del Río de la Plata (Barros et al., 2000; Camilloni, 2005; Mauas et al., 2008). En este sentido, se ha observado que en los últimos 30 años del siglo XX, el caudal del Río de la Plata fue un 20% mayor a su valor histórico promedio (Mauas et al., 2008). El SOI, es uno de los índices más usados para caracterizar la variabilidad de las diferentes fases del ENOS (El Niño y La Niña)(Ropelewski y Jones, 1987; Córdoba, 2012). Por lo tanto, el SOI se asoció negativamente con las anomalías de los caudales de los ríos Paraná y Uruguay (las cuales están positivamente relacionadas entre sí) y con el índice PDO y positivamente con el AMO. De esta manera, durante los episodios El Niño (equivalentes a SOI negativos), se produce un incremento de la precipitación en el SESA (Camilloni, 2005; Garreaud et al., 2009; Córdoba, 2012; García-Rodríguez et al., 2014), y consecuentemente ocurren anomalías positivas en los caudales del Paraná y Uruguay (Depetris y Pasquini, 2007a). Las mayores anomalías positivas de los ríos, principalmente del río Paraná en el periodo entre 1982 y 1997, fue bajo fases positivas del PDO y del ENOS, y negativas del AMO, caracterizados por presentar los eventos El Niño más severos registrados para el siglo XX. El aumento en las precipitaciones sobre el Sudeste de Sudamérica provocó a un aumento en la descarga del Río de la Plata (Piola et al., 2005).

Las edades correspondientes a las muestras que integran los grupos identificados por el análisis cluster (Fig. 3) coinciden con los cambios climáticos e hidrológicos identificados para la década de 1970 (Barros et al., 2000; Camilloni, 2005; Depetris y Pasquini 2007a; Mauas et al., 2008), reflejados en las características de ambos testigos. En el testigo BAR1 se obtuvo una agrupación para los años anteriores a 1973 manifestando un comportamiento diferencial respecto a los años posteriores, donde se formaron dos agrupaciones. Los grupos más recientes (1976-1984 y 1986-2010) estuvieron determinados por un cambio en los patrones de sedimentación (aumento en la tasa de sedimentación), que está probablemente asociado a la tendencia de aumento registrada para los caudales de los ríos Paraná y Uruguay durante las últimas décadas (Mauas et al., 2008). Si bien en el testigo GeoB 13813-4 no se observa un quiebre en la variación de Ca/Ti, la disminución continua acompaña la dinámica reciente de mayor aporte continental en la zona con respecto al de origen marino. Aún así, el agrupamiento correspondiente a este testigo, basado en los datos de Ca/Ti y la variación del tamaño de grano promedio, mostró diferencias entre el periodo previo a la década de 1970 y el periodo más reciente (Fig. 4). El aumento del caudal del Río de la Plata, como resultado de mayores precipitaciones sobre la cuenca, aceleraría los procesos de acumulación de sedimentos finos de origen terrígeno, dando lugar a un mayor depósito y disminución de la relación Ca/Ti, observado en GeoB 13813-4. Por otra parte, la granulometría del testigo BAR1 presentó un mayor tamaño de grano y más variabilidad que en el caso del testigo

GeoB 13813-4. Esto podría estar relacionado con la influencia diferencial que posee el Río de la Plata sobre la Barra del Indio y el cinturón de barro en la plataforma continental, que produce un ambiente de depositación más estable sobre el cinturón de barro en la costa norte de la plataforma respecto a la zona intermedia del estuario.

Los *proxies* analizados en este estudio (tasa de sedimentación, granulometría y relación Ca/Ti) han sido utilizados en el estudio paleoceanográfico de Mahiques *et al.* (2009) en la plataforma continental adyacente brasilera. Mediante los mismos fue posible determinar un mayor aporte continental proveniente del Río de la Plata en los últimos 3.000 años antes del presente. Por lo tanto, los resultados obtenidos mediante las variables analizadas en este trabajo serían adecuados para determinar cambios en los aportes continentales experimentados por el sistema del Río de la Plata.

CONCLUSIONES

Si bien los proxies utilizados en cada testigo no fueron exactamente los mismos, se observaron respuestas coherentes frente a los fenómenos estudiados que permiten inferir variaciones en el aporte terrígeno de la cuenca del Río de la Plata sobre la plataforma continental uruguaya. La menor tasa de sedimentación y mayor variabilidad observada en el testigo de sedimento extraído en el estuario del Río de la Plata (BAR1) estaría asociada a la influencia directa de la variabilidad hidroclimática del siglo XX en el Sudeste de Sudamérica, en conjunto con la hidrodinámica y fuerte energía del sistema, las cuales disminuyen el potencial sumidero de sedimentos dentro del estuario. Por otro lado, en el testigo de sedimento extraído en la plataforma continental adyacente al estuario del Río de la Plata (GeoB 13813-4) se observa una mayor tasa de sedimentación, siendo probablemente resultado de la mayor estabilidad ambiental en el cinturón de barro del Río de la Plata.

Este estudio indica que la composición del registro sedimentario del Río de la Plata y plataforma continental adyacente estaría influenciada por la variabilidad hidroclimática contemporánea (asociada a los oscilaciones climáticas: PDO, AMO y ENOS), la cual tiene repercusión en las precipitaciones sobre el Sudeste de Sudamérica, y por lo tanto sobre la descarga del Río de la Plata. De esta manera, dicha variabilidad climática deja su impronta terrígena diferencial en los sedimentos depositados sobre la plataforma continental.

Agradecimientos

Los autores agradecen a la ANII (Agencia Nacional de Investigación e Innovación - Uruguay) por el apoyo mediante el Sistema Nacional de Investigadores (F. García-Rodríguez y P. Muniz) y el Programa de Becas de Posgrados (L. Pérez, A. Tudurí y A. Marrero). Al PEDECIBA Área Geociencias e Intendencia de Montevideo por la financiación. Al GRUBU -Armada Nacional (Uruguay) por la asistencia en el muestreo. D. Pittauerová agradece a la German Research Foundation (DFG). También a H. W. Fischer (Institute of Environmental Physics, University of Bremen, Germany) por realizar el análisis de Pb-210 y Cs-137 en el testigo GeoB 13814-2. A los colegas del laboratorio de Oceanografía y Ecología Marina de la Facultad de Ciencias (Universidad de la República-Uruguay) que colaboraron durante el desarrollo del presente trabajo.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Acha, E., H. Mianzan, O. Iribarne, D. Gagliardini, C. Lasta y P. Daleo, 2003. The role of the Río de la Plata bottom salinity front in accumulating debris. *Marine Pollution Bulletin* 46:197-202.
- Acha, E., H. Mianzan, R. Guerrero, J. Carreto, D. Giberto, N. Montoya y M. Carignan, 2008. An overview of physical and ecological processes in the Rio de la Plata Estuary. *Continental Shelf Research* 28:1579-1588.
- Appleby, P.G., 2001. Chronostratigraphic techniques in recent sediments. En W.M. Last and J.P. Smol (Eds.), *Tracking Environmental Change Using Lake Sediments*. Vol. 1: Basin Analysis, Coring and Chronological Techniques. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht:171-201.
- Appleby, P.G., 2008. Three decades of dating recent sediments by follout radionucleids: a review. *The Holocene* 18:83-93.
- Appleby, P.G. y F. Oldfield, 1978. The calculation of lead-210 dates assuming a constant rate of supply of unsupported ²¹⁰Pb to the sediment. *Catena* 5:1-8.
- Barros, V., M. González, B. Liebmann y I. Camilloni, 2000. Influence of the South Atlantic convergence zone and South Atlantic sea surface temperature on interannual summer rainfall variability in Southeastern South America. *Theoretical and Applied Climatology* 67:123-133.
- Bender, V.B., T.J.J. Hanebuth y C.M. Chiesi, 2013. Holocene shifts of the subtropical shelf front off Southeastern South America controlled by high and low latitude atmospheric forcings. *Paleoceanography* 28:1-10.
- Bernal, J.P., L. Beramendi, K. Lugo-Ibarra y L.W. Daessle, 2010. Revisión a algunos geocronómetros aplicables al Cuaternario. *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana* 62:305-323.

- **Blott, S.J.** y **K. Pye**, 2001. GRADISTAT: a grain size distribution and statistics package for the analysis of unconsolidated sediments. *Earth Surface Processes and Landforms* 26:1237-1248.
- Boulanger, J-P., J. Leloup, O. Penalba, M. Rusticucci, F. Lafon y
 W. Vargas, 2005. Observed precipitation in the Paraná-Plata hydrological basin: long-term trends, extreme conditions and ENSO teleconnections. *Climate Dynamics* 24:393-413.
- Burone, L., M.M. Mahiques, R.C.L. Figueira, F. García-Rodríguez, P. Sprechmann, Y. Alvarez, P. Muniz, E. Brugnoli, N. Venturini, S.H. Sousa y V. Centurion, 2011. Evolución paleoambiental de la Bahía de Montevideo. En F. García-Rodríguez (Ed.), *El Holoceno en la zona costera de Uruguay*. Universidad de la República:197-227.
- Burone, L., L. Ortega, P. Franco-Fraguas, M. Mahiques, F. García-Rodríguez, N. Venturini, Y. Marin, E. Brugnoli, R. Nagai, P. Muniz, M. Bícego, R. Figueira y A. Salaroli, 2013. A multiproxy study between the Río de la Plata and the adjacent South-western Atlantic inner shelf to assess the sediment footprint of river vs. marine influence. *Continental Shelf Research* 55:141-154.
- **Camilloni, I.**, 2005. Variabilidad y tendencias hidrológicas en la cuenca del Plata. En V. Barros, A. Menéndez y G. Nagy (Eds.), *El cambio climático en el Río de la Plata*. CIMA, Buenos Aires:21-31.
- Campos, E., C.D. Lentini, J.L. Miller y A.R. Piola, 1999. Interanual variability of the sea surface temperature in the South Brazil Bight. *Geophysical Research Letters* 26:2061-2064.
- C.A.R.P., 1989. Estudio para la Evaluación de la Contaminación en el Río de la Plata. Comisión Administradora del Río de la Plata, Informe de Avance 1:1-72.
- Carvalho, L.M.V., C. Jones, A.E. Silva, B. Liebmann y P.L. Silva Dias, 2010. The South American Monsoon System and the 1970s climate transition. *International Journal of Climatology* 31:1248-1256.
- **Cavallotto, J.L.**, 2002. Evolución Holocena de la Llanura costera del margen sur del Río de la Plata. *Revista de la Asociación Geológica Argentina* 57:376-388.
- Cavallotto, J.L. y R. Violante, 2005. Geología y Geomorfología del Río de la Plata. En R. de Barrio, R.O. Etcheverry, M.F. Caballé y E. Llambías (Eds.), *Geología y recursos minerales de la Provincia de Buenos Aires*. Relatorio XVI Congreso Geológico Argentino:237-253.
- Chiessi, C.M., S. Mulitza, J. Patzold, G. Wefer, y J.A. Marengo, 2009. Possible impact of the Atlantic Multidecadal Oscillation on the South American summer monsoon. *Geophysical Research Letters* 36. L21707, doi:10.1029/2009GL039914.
- Ciotti, A.M., C. Odebrecht, G. Fillmann y O.O. Moller, 1995. Freshwater outflow and Subtropical Convergence influence on phytoplankton biomass on the southern Brazilian continental shelf. *Continental Shelf Research* 15:1737-1756.
- Córdoba, F., 2012. El registro climático del Holoceno tardío en latitudes medias del SE de Sudamérica: limnogeología de las Lagunas Encadenadas del Oeste de Buenos Aires, Argentina. Tesis Doctoral, Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales, Universidad Nacional de Córdoba, 263 pp. (inédito).
- Correa, I.C.S., R.N. Ayup-Zouain, J. Weschenfelder y L.J. Tomazelli, 2008. Areas fontes dos minerais pesados e sua distribuição sobre a plataforma continental sul-brasileira, uruguaia e norte-argentina. *Revista Pesquisas em Geosciencias* 35:137-150.
- Depetris, P.J. y A.I. Pasquini, 2007a. The geochemistry of the Paraná river: an overview. En M.J. Parma (Ed.), *Limnolo*-

gy of a subtropical wetland. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg:144-174.

- **Depetris, P.J.** y **A.I. Pasquini**, 2007b. Discharge trends and flow dynamics of southern southamerican rivers draining the southern Atlantic seabord: an overview. *Journal of Hydrology* 333:385-399.
- Fossati, M., F. Cayocca y I. Piedra-Cueva, 2014. Fine sediment dynamics in the Río de la Plata. Advances in Geosciences 39:75-80.
- Francus, P., H. Lamb, T. Nakawaga, M. Marshall y E. Brown, 2009. The potential of high resolution X-ray fluorescense core scanning: Aplications in paleolimnology. *PAGES news* 17:93-95.
- FREPLATA, 2004. Análisis Diagnóstico Transfronterizo del Río de la Plata y su Frente Marítimo. Documento Técnico. Proyecto "Protección Ambiental del Río de la Plata y su Frente Marítimo: Prevención y Control de la Contaminación y Restauración de Hábitats". Proyecto PNUD/GEF/RLA/99/G31, 311 pp.
- García-Rodríguez, F., E. Brugnoli, P. Muniz, N. Venturini, L. Burone, M. Hutton, M. Rodríguez, A. Pita, N. Kandratavicius, L. Perez y J. Verocai, 2014. Warm-phase ENSO events modulate the continental freshwater input and the trophic state of sediments in a large South American estuary. Marine Freshwater Research 65:1-11.
- Garreaud, R.D., M. Vuille, R. Compagnucci y J. Marengo, 2009. Present-day South American climate. *Palaeogeography*, *Palaeoclimatology*, *Palaeoecology* 281:180-195.
- **Goldberg, E.D.** y **G.O.S. Arrhenius**, 1958. Geochemistry of pacific pelagic sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 13:153-212.
- Govin, A., U. Holzwarth, D. Heslop, L. Ford Keeling, M. Zabel,
 S. Mulitza, J. A. Collins y C.M. Chiessi, 2012. Distribution of major elements in Atlantic surface sediments (36°N-49°S): Imprint of terrigenous input and continental weathering. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 13:1525-2027.
- Guerrero, R., E. Acha, M. Framiñan y C. Lasta, 1997. Physical oceanography of the Rio de la Plata Estuary, Argentina. *Continental Shelf Research* 17:727-742.
- Hanebuth, T.J.J., H. Lantzsch, F. García-Rodríguez y L. Perez Becoña, en prensa. Currents controlling sedimentation: paleohydrodynamic variability inferred from the continental-shelf system off SE South America (Uruguay). En P. Muniz, D. Conde, N. Venturini y E. Brugnoli (Eds.), Ciencias Marino Costeras en el Umbral del Siglo XXI: Desafíos en Latinoamérica y el Caribe (XV COLACMAR).
- Henderson, G.H., 2002. New oceanic proxies for paleoclimate. Earth and Planetary Science Letters 203:1-13.
- Krastel, S., G. Wefer and cruise participants, 2012. Report and preliminary results of RV METEOR Cruise M78/3. Sediment transport off Uruguay and Argentina: From the shelf to the deep sea. 19.05.2009 - 06.07.2009, Montevideo (Uruguay). Berichte, Fachbereich Geowissenschaften, Universität Bremen, 79 pp.
- Kodama, Y.M., 1992. Large-scale common features of subtropical precipitation zones (the Baiu frontal zone, the SPCZ, and the SACZ) Part I: Characteristics of subtropical frontal zones. *Journal of the Meteorological Society of Japan* 70:813-836.
- Krishnaswamy, S., D. Lal, J. Martin y M. Meybeck, 1971. Geochronology of lake sediments. *Earth and Planetary Science Letters* 11:407-414.
- Kurucz, A., A. Massello, S. Méndez, R. Cranston y P. Wells, 1998. Calidad ambiental del Río de la Plata. En P.G. Wells y

G.R. Daborn (Eds.), *Río de la Plata: Una revisión ambiental.* University of Dalhousie, 248 pp.

- Lantzsch, H., T.J.J. Hanebuth, C.M. Chiessi, T. Schwenk y R. Violante, 2014. The high-supply, current-dominated continental margin of southeastern South America during the late Quaternary. *Quaternary Research* 81:339-354.
- Leslie, C. y G.J. Hancock, 2007. Estimating the date corresponding to the horizon of the first detection of ¹³⁷Cs and ²³⁹⁺²⁴⁰Pu in sediments cores. *Journal of Environmental Radioactivity* 99:483-490.
- Licursi, M., M.V. Sierra y N. Gómez, 2006. Diatom assemblages from a turbid coastal plain estuary: Río de la Plata (South America). *Journal of Marine Systems* 62:33-45.
- Martins, L.R., I.R. Martins y C. M. Urien, 2003. Aspectos sedimentares da plataforma continental na área de influencia de Rio de La Plata. *Gravel* 1:68-80.
- Masello, A. y R. Menafra, 1998. Macrobenthic comunities of the Uruguayan coastal zona and adjacent áreas. En P.G. Wells y G.R. Daborn (Eds.), *Río de la Plata: Una revisión ambiental*. University of Dalhousie, 248 pp.
- Mahiques, M.M., I.K.C. Wainer, L. Burone, R. Nagai, S.H.M. Sousa, R.C. Lopes Figueira, I.C.A. da Silveira, M.C. Bicego, D.P.V. Alves y O. Hammer, 2009. A high-resolution Holocene record on the Southern Brazilian shelf: Paleoenvironmental implications. *Quaternary International* 206:52-61.
- Mauas, P.J.D., E. Flamenco y A.P. Buccino, 2008. Solar forcing of the stream flow of a continental scale South American river. *Physical Review Letters* 101:168501.
- Morisita, M., 1959. Measuring of interspecific association and similarity between communities. *Memoirs of the Faculty of Science Kyushu University Series E* 3:65-80.
- Nagai, R.H., P.A.L. Ferreira, S. Mulkherjee, M.V. Martins, R.C.L. Figueira, S.H.M. Sousa y M.M. Mahiques, 2014. Hydrodynamic controls on the distribution of surface sediments from the southeast South American continental shelf between 23°S and 38°S. *Continental Shelf Research* 89:51-60.
- Neves, P.A., P.A.L. Ferreira, M.C. Bícego y R.C.L. Figueira, 2014. Radioanalytical assessment of sedimentation rates in Guajara Bay (Amazon Estuary, N Brazil): a study with unsupported ²¹⁰Pb and ¹³⁷Cs modeling. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 299:407-414.
- Parker, G. y S. Marcolini, 1992. Geomorfología del Delta del Paraná y su extensión hacia el Río de la Plata. Revista de la Asociación Geológica Argentina 47:243-249.
- Perez Becoña, L., 2014. Estudio paleoceanográfico de la plataforma continental interna uruguaya. Tesis de Maestría, PEDECIBA, Universidad de la República, Montevideo, 127 pp. (inédito).
- Perez, L., F. García-Rodríguez y T.J.J. Hanebuth, en prensa. Paleosalinity changes in the Río de la Plata estuary and on the adjacent Uruguayan continental shelf over the past 1200 cal ka BP: an approach using diatoms as proxy. En K.

Weckström, P. Saunders y G. Skilbeck (Eds.), Applications of paleoenvironmental techniques in estuarine studies, Developments in Paleoenvironmental Research (DPER), Springer Verlag, Berlín.

- Piola, A., 2002. El impacto del Plata sobre la plataforma continental. En E.J. Schnack, F. De Francesco y J.L. Pousa (Eds.), *Taller sobre El Niño: sus impactos en el Plata y en la Región Pampeana*. Com. Inv. Cient. de la Prov. de Buenos Aires, Asoc. Bonaerense de Científicos, Facultad de Ciencias Naturales y Museo de La Plata. Contribuciones:19-22, La Plata.
- Piola, A.R., R.P. Matano, E.D. Palma, O.O. Möller Jr. y E.J.D. Campos, 2005. The influence of the Plata River discharge on the western South Atlantic shelf. *Geophysical Research Letters* 32: L01603, doi:10.1029/2004GL021638.
- Piovano, E.L., D. Ariztegui, S.M. Bernasconi y J.A. Mckenzie, 2004. Stable isotopic record of hydrological changes in subtropical laguna Mar Chiquita (Argentina) over the last 230 years. *The Holocene* 14:525-535.
- Pittauerová, D., B. Hettwig y H.W. Fischer, 2011. Pb-210 sediment chronology: Focused on supported lead. *Radioprotection* 46:277-282.
- Robertson, A.W. y C.R. Mechoso, 2000: Interannual and interdecadal variability of the South Atlantic Convergence Zone. *Monthly Weather Review* 128:2947-2957.
- Ropelewski, C.F. y P.D. Jones, 1987. An extension of the Tahiti-Darwin Southern Oscillation index. *Monthly Weather Review* 115:2161-2165.
- Saito, R.T., R.C.L. Figueira, M.G. Tessler y I.I.L. Cunha, 2001. ²¹⁰Pb and ¹³⁷Cs geochronologies in the Cananeia–Iguape estuary (Sao Paulo, Brazil). *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 249:257-261.
- Sanchez-Cabeza, J.A. y A.C. Ruiz-Fernández, 2012. ²¹⁰Pb sediment radiochronology: An integrated formulation and classification of dating models. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 82:183-200.
- Tribovillard, N., T.O. Argeo, T. Lyons y A. Riboulleau, 2006. Trace metals as paleoredox and paleoproductivity proxies: an update. *Chemical Geology* 232:12-13.
- Urien, C.M. y F. Ottman, 1971. Histoire du Río de la Plata au Quaternaire. *Quaternaria* 14:51-59.
- Urien, C.M. y M. Ewing, 1974. Recent sediments and environment of southern Brazil, Uruguay, Buenos Aires, and Rio Negro continental shelf. En C.A. Burk y C.L. Drake (Eds.), *The Geology of Continental Margins*. Springer, New York:157-177.
- Walker, M., 2005. *Quaternary dating methods*. Wiley & Sons, Chichester, 286 pp.
- Wefer, G., W.H. Berger, J. Bijma y G. Fischer, 1999. Clues to ocean history: a brief overview of proxies. En G. Fischer y G. Wefer (Eds.), Use of proxies in paleoceanography: Examples from the South Atlantic. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg:1-68.
- Zhou, J. y K.M. Lau, 1998. Does a Monsoon Climate Exist over South America? *Journal of Climate* 11:1020-1040.