



UNIVERSIDAD DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS Y MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE GEOLOGÍA

**CONTROL HIDROLÓGICO Y GEOQUÍMICO EN LAS
VARIACIONES ESPACIALES Y TEMPORALES DEL
DRENAJE ÁCIDO DE ROCA EN CUENCAS ANDINAS DE
ALTA MONTAÑA (YERBA LOCA, CHILE).**

**TESIS PARA OPTAR AL GRADO DE MAGÍSTER EN CIENCIAS,
MENCIÓN GEOLOGÍA**

ÁLVARO ANTONIO NAVARRETE CALVO

PROFESOR GUÍA:
DR. MANUEL ANTONIO CARABALLO MONGE

MIEMBROS DE LA COMISIÓN:
DRA. LINDA DANIELE
DR. JAMES MCPHEE TORRES

SANTIAGO DE CHILE
2020

RESUMEN DE TESIS PARA OPTAR AL GRADO DE:
Magíster en Ciencias, mención Geología
POR: Álvaro Antonio Navarrete Calvo
FECHA: 30/07/2020
PROFESOR GUÍA: Manuel Antonio Caraballo Monge

CONTROL HIDROLÓGICO Y GEOQUÍMICO EN LAS VARIACIONES ESPACIALES Y TEMPORALES DEL DRENAJE ÁCIDO DE ROCA EN CUENCAS ANDINAS DE ALTA MONTAÑA (YERBA LOCA, CHILE).

El control hidroquímico por la precipitación de hidróxisulfatos de Al y Fe ha sido ampliamente investigado en distintos ambientes de drenaje ácido (de minas -DAM, natural-DAR, en ríos en cuencas de montaña, subterráneo, etc). Sin embargo, pocos casos estudian la relación entre este drenaje ácido y los procesos hidrológicos más allá de condiciones o momentos específicos, más aún, casos de drenaje ácido natural en alta montaña dominados por un régimen nival o nivo-glaciar. En este sentido, la cuenca del Yerba Loca (en los Andes del Sur en Chile Central) presenta condiciones ideales para su estudio, DAR y un régimen hidrológico nivo-glaciar. Este estudio cuenta con datos entre 2013 y 2019, con muestreo regular de hidroquímica, mediciones continuas de pH y caudales, y muestreo de precipitados neoformados en el fondo del río. En el estero Yerba Loca, la generación de DAR está acotada a su zona alta, con aguas sulfatadas ácidas, de alta conductividad eléctrica (CE) y altas concentraciones de metales disueltos. Este DAR es progresivamente diluido y neutralizado por afluentes laterales prístinos y sin DAR, tal neutralización induce la precipitación secuencial de hidróxisulfatos de Al y Fe, primero de schwertmannita en un rango de pH ácido (~3,5-4,5) y luego de hidrobasaluminita en un rango de pH moderadamente ácido (~5-5,5), los cuales controlan el pH, las concentraciones de Al y Fe, y en menor medida las concentraciones de Cu y otros metales/metaloides retenidos por estos precipitados. El progresivo ingreso de alcalinidad a lo largo del estero, en conjunto con el consumo de Fe y Al disueltos en los precipitados, logra superar el control de pH en ciertos periodos, llegando a condiciones de aguas con pH neutro, moderada a baja CE y bajas concentraciones de metales disueltos.

Estos procesos hidroquímicos y geoquímicos están fuertemente controlados por la magnitud de los caudales y dependiendo de eso se van dando secuencialmente, pero en distintos lugares de la cuenca en diferentes momentos del año. Por lo que este complejo dinamismo hidroquímico, temporal y espacial, se puede entender como una migración de condiciones de DAR variable a lo largo del estero Yerba Loca. Es así que, en la temporada de derretimiento de nieve, el DAR de la zona alta de la cuenca se ve potenciado (en carga o en masa), tal que los afluentes laterales diluyen parcialmente y no logran neutralizar significativamente por el control de schwertmannita, lo que da como resultado que las condiciones de DAR lleguen a la desembocadura del estero ($\text{pH} < 4$) e incluso impacten con DAR al río Mapocho. Mientras que, en la temporada de derretimiento glaciar con menores caudales, el DAR de la zona alta es menos intenso y la cuenca lo logra neutralizar hasta condiciones de moderada acidez ($\text{pH} \sim 5$). Por último, durante la temporada de acumulación de nieve, el DAR de la zona alta queda muy disminuido por bajos caudales y logra ser totalmente neutralizado por la cuenca.

Dado el contexto geológico-metalogénico, geográfico e hidrológico de la Cordillera de Los Andes, existen indicios de que este tipo de control hidrológico y geoquímico-mineralógico se da local o esporádicamente en cuencas de alta montaña. También hay evidencia de este tipo de control en otras cuencas de alta montaña en las Montañas Rocosas y en Los Alpes, solo que no necesariamente han sido estudiadas bajo esta perspectiva.

*Dedicado a mi padre y madre, en honor y agradecimiento de todo
lo que me entregaron.*

AGRADECIMIENTOS

Agradezco en especial a Camila, no hay palabras para expresar todo su apoyo, compañía y amor, en este y todos los demás desafíos. A mí hijo por enseñarme otras tantas cosas de la vida y empujarme a ser mejor persona.

A Manuel, porque además de agradecer todo el apoyo como profesor guía, siempre agradeceré su calidad como ser humano. A los profesores de la comisión por colaborar en este trabajo.

A mis ex-compañeros y amigos del AMTC por todo lo que me enseñaron y apoyaron, al Leo, al “Fepo”, al “Gerald”, al “Miki”, al “Salva”, al “Chago”, al Alex, al Pablo, a Andreina, al James y a muchos otros que se me quedan en el tintero.

A los tesistas de Manuel, Martín, JP y Alfonso, a quienes agradezco profundamente su colaboración, buena disposición y buenas conversaciones.

A mis padres por todo el amor, paciencia, empuje entregado, por todo lo agradable y desagradable, los llevo conmigo siempre. A mi hermana por sus sabias y cariñosas palabras.

A Vivi del laboratorio de calidad de agua por ser tan amorosa y buena persona, y a Maritza por ayudarme tantas veces, con tanto cariño y paciencia.

A tod@s los yoguis, swamis, monjes, meditantes, filósofos, budistas, sufís, astrólogos, psiquiatras, doctores, maestros y compañeros de camino que me acompañaron para sortear este desafío, en especial a Paty May, a Sergio Sagüez, a Juan Prado, a Isabel Gilles, a la Ale, a la Lore, a la Susana, a la Leonor, a la Marisol y a la Pao.

Y por último, a tod@s quienes han acompañado mi camino de aprendizaje, directa o indirectamente, en lo geológico y en lo humano, solo doy gracias.

TABLA DE CONTENIDO

CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES GENERALES	1
1.1. Estructura de la tesis.....	1
1.2. Introducción	1
1.3. Objetivos e hipótesis de trabajo	2
1.3.1. Hipótesis de trabajo.....	3
1.3.2. Objetivo general.....	3
1.3.3. Objetivos específicos.....	3
CAPÍTULO 2. DESCRIPCIÓN DEL ÁREA DE ESTUDIO	4
CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA	6
3.1. Hidrometeorología	6
3.2. Base de datos hidroquímica y muestreo de aguas	6
3.3. Muestreo y análisis de precipitados neoformados en el estero Yerba Loca.....	7
CAPÍTULO 4. ARTÍCULO CIENTÍFICO	8
Abstract	8
4.1. INTRODUCTION.....	9
4.2. FIELD SITE BACKGROUND INFORMATION	10
4.3. METHODS	11
4.3.1. Hydrometeorological data	11
4.3.2. Hydrochemical database and water sampling	12
4.3.3. Sampling and analyses of neoformed precipitates in the river	12
4.4. RESULTS	13
4.4.1. Hydrochemical characterization of the water basin	13
4.4.2. Precipitates mineralogical and geochemical characterization	14
4.5. DISCUSSIONS	15
4.5.1. Seasonal hydrogeochemical variations	15
4.5.2. Spatial hydrogeochemical variations.....	18
4.5.3. Hydrogeochemical conceptual model of an Andean high mountainous basin developed at geological context characterized by sulfide mineralization and hydrothermal alteration	21
4.6. IMPLICATIONS, FUTURE CONSIDERATIONS AND CONCLUDING REMARKS	23
CAPÍTULO 5. DISCUSIONES	25
5.1. Modelo conceptual hidrogeoquímico del estero Yerba Loca.....	25
5.2. Efecto de cambio climático y mega sequía en la hidroquímica del estero Yerba Loca	26
5.3. Aplicación del modelo conceptual a otras cuencas andinas	26
5.4. Estrategias de tratamiento de drenaje ácido en otras cuencas andinas	27

CAPÍTULO 6. CONCLUSIONES	28
CAPÍTULO 7. REFERENCIAS	30
ANEXOS	36
A.1. Field site background information	36
A.2. Methods.....	37
A.2.1. Analytical Methods and detection limits.....	37
A.2.2. Data QAQC Analysis	38
A.3. Hydrochemistry.....	39
A.3.1. QA/QC by CBE.....	39
A.3.2. Hydrochemical characterization.....	39
A.3.3. Seasonal hydrogeochemical variations	42
A.3.4. Potential cases of Andean high mountainous basins affected by AMD/ARD and hydrological control	45
A.4. Mineralogy	47
A.4.1. XRD	47

Índice de Tablas

Table 1. Precipitates major (wt%) and minor (ppm) constituents obtained by aqua regia digestion followed by ICP-MS	15
Table 2 Commercial analytical methods used by each laboratory	37
Table 3 Detection Limits by laboratory	38
Table 4. Statistics of discrete and continuous in situ pH measurements, in the upper (YL-4 at 3,000 m a.s.l) and lower (YL-7 at 1,350 m a.s.l) basin	42

Índice de Figuras

Figure 1. Geologic map of Yerba Loca basin (modified from Toro et al., 2012) including location of debris covered and clean glaciers, principal drainage, La Paloma and Los Sulfatos sector and hydrochemical sampling points.	11
Figure 2. Piper diagram showing the main cations and anions characterizing the two water types appearing at the Yerba Loca basin.	14
Figure 3. a) Time series of daily accumulated rainfall, daily mean air temperature and daily mean streamflow in the lower basin (1,350 m.a.s.l., YL-7); b) Continuous (lines) and discrete (filled dots and squares connected by dotted lines) pH measurements at the upper (3,000 m.a.s.l., YL-4) and lower (1,350 m.a.s.l., YL-7) basin; c) y d) SO ₄ and dissolved metals concentrations at the upper (YL-4) and lower (YL-7) Yerba Loca basin, respectively.	16
Figure 4. Boxplot and violin plots for pH, EC, alkalinity, Al, Cu, Fe, SO ₄ ²⁻ classified by high and low streamflows. Shadow zones represent upper, middle and lower basin. Blue dashed lines represent the inputs of the most significant tributaries and labels show the show the number of validated samples. Red diamonds correspond to mean values.	20
Figure 5. Schematic conceptual model to represent the evolution of hydrochemistry of the Yerba Loca river, including hydrological, hydrochemical and mineralogical variations at basin scale. a) During high streamflow conditions. b) During low streamflow conditions. The relative size of the arrows represent the relative streamflow of each inflow. Empty symbols for schwertmannite and hydrobasaluminite correspond to field observations whereas filled symbols mark that the mineral was also confirmed by laboratory analyses.	22
Figure 6. Data from the hydro-meteorological station at outlet of the YL basin: monthly mean streamflow in the period 1986-2018 and monthly mean rainfall in the period 2009-2018 (no available data before)...	36
Figure 7. CBE calculated by PHREEQC speciation.	39
Figure 8. Boxplot of pH in all sampling points along the river.....	39
Figure 9. Boxplot of EC and SO ₄ in all sampling points along the river.	40
Figure 10. Boxplot of dissolved metal concentrations in all sampling points along the river	40
Figure 11. Boxplot and violin plot of pH, EC and alkalinity in all tributary sampling points along the basin. Red diamonds represent mean values. Labels represent the number of water samples.	41
Figure 12. Boxplot and violin plot of dissolved metals and sulfate in all tributary sampling points along the basin. Red diamonds represent mean values. Labels represent the number of water samples.....	41
Figure 13. Histogram and density plot of continuous pH in YL-7.....	42
Figure 14. Time series of pH, EC and streamflow of last 30 years in YL-7 with lower and irregular frequency of data (from DGA). Shadow rectangle represent high streamflow (HS) season	43
Figure 15. Boxplot of pH, EC and streamflow of last 30 years in YL-7, with lower and irregular frequency of data (DGA).	44
Figure 16. Time series of pH, EC and streamflow of last 30 years in Río Toro, ~30°S of latitude, North of Chile. Data from DGA.	45
Figure 17. Boxplot and violin plots of pH, EC and streamflow of last 30 years in in Río Toro, ~30°S of latitude, North of Chile. Data from DGA.....	46
Figure 18. Diffractograms of precipitates. In the upper part in reddish colors the results of orange-reddish precipitates and in the lower part with blue and black colors, the results of white precipitates.....	47

CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES GENERALES

1.1. Estructura de la tesis

Esta tesis se presenta asociada a un artículo científico preparado para ser enviado a la revista *Science of the Total Environment* (STOTEN), en español “Ciencias de todo el medio ambiente”. Por lo que éste artículo se incluye como material fundamental en esta tesis, aun cuando las secciones de información introductoria y de conclusiones de éste artículo serán sintetizadas en español para mejor comprensión de la tesis.

La estructura de la tesis se separa en 7 capítulos: el primero presenta los antecedentes generales, dando a conocer la introducción al tema de tesis, la hipótesis de trabajo y sus principales objetivos; el capítulo 2 corresponde a la descripción del área de estudio; el capítulo 3 trata las metodologías de trabajo utilizadas; el capítulo 4 incorpora el artículo científico que se encuentra actualmente en proceso de revisión entre sus coautores; el capítulo 5 resume las discusiones de los resultados; el capítulo 6 sintetiza las conclusiones de esta investigación; y finalmente el capítulo 7 contiene las referencias. Posterior a eso se presentan los Anexos.

1.2. Introducción

El drenaje ácido es uno de los problemas ambientales más desafiantes en la actualidad. En particular, se refiere a la liberación de acidez, sulfato, metales y metaloides disueltos en aguas durante la meteorización de sulfuros (principalmente pirita) (Nordstrom, 1982; Nordstrom & Alpers, 1999). Estos componentes pueden contaminar cauces, acuíferos, sedimentos y suelos, persistiendo por largos periodos o extensiones espaciales, generando efectos dañinos en flora y fauna, en ecosistemas acuáticos y en la salud humana (Simate & Ndlovu, 2014). Si bien el drenaje ácido es especialmente complejo para la industria minera, también lo es para las organizaciones gubernamentales ligadas al medio ambiente, para las comunidades en torno a los lugares donde se produce y para las industrias que dependen del agua, como la agricultura o la industria sanitaria, que suministra agua potable. Por lo tanto, el estudio del drenaje ácido en sus distintos ambientes (de minas, de rocas, superficial, subterráneo, volcánico, etc), desde el ámbito científico (en conjunto con su difusión) puede ser de suma relevancia para todos los actores relacionados tanto al medio ambiente como al manejo de recursos hídricos, más aún en el contexto de cambio climático y de crisis hídrica.

El drenaje ácido se puede abordar desde distintas disciplinas como la hidrología, la geología, en particular desde la geoquímica y mineralogía, así como también desde perspectivas más bien ambientales, ecosistémicas o sociales. El foco de esta investigación se centra en las dos primeras: hidrología, enfocada en la dinámica del agua a nivel de cuenca; y geología, para explicar los procesos de origen y evolución química del drenaje ácido.

En cuanto a la perspectiva geológica, en las últimas décadas se han realizado muchas investigaciones enfocadas en el estudio del control del hierro y del aluminio sobre la química de las aguas de drenaje ácido, específicamente acerca del control que ejerce la formación de minerales hidróxisulfatos de estos elementos, en términos de pH, de solubilidad de hierro y aluminio, así como también la atenuación de metales disueltos (Bigham & Nordstrom, 2000). El control del hierro es más frecuente y ha sido mucho más reportado en términos de la hidroquímica (Gammons, et al., 2015; Sarmiento et al., 2009), mineralogía (Bigham & Nordstrom, 2000; Caraballo, 2013) y los elementos retenidos por estos minerales (Webster et al., 1998).

Por otro lado, en el caso del aluminio ha ido en aumento en los últimos años debido al descubrimiento de sistemas donde el control del aluminio es muy significativo, como por ejemplo en sistemas de drenaje ácido de minas (DAM)(Bigam & Nordstrom, 2000; Caraballo et al., 2019; Kim, 2015), en sistemas de drenaje ácido de roca (DAR) en cuencas montañosas (Doolittle, 2017; Munk et al., 2002; Wanner et al., 2018, Williams et al., 2015) o incluso en sistemas de drenaje de ambientes volcánicos activos (Llano et al., 2020). Además, estos hidróxisulfatos han sido destacados por otros investigadores por su capacidad de retener metales y metaloides en el desarrollo de muchos sistemas pasivos de tratamiento de DAM (Ayora et al., 2013, 2016; Caraballo et al., 2010; Macías et al., 2012), cuyo objetivo es mejorar la calidad del agua por medio de lograr reducir la acidez, la conductividad eléctrica (CE), las concentraciones de metales disueltos y en algunos casos inclusive el sulfato. Aún con todo esto, estos minerales siguen siendo muy poco conocidos por la comunidad geológica chilena, en especial aquella relacionada a la geoquímica o hidroquímica ambiental.

La mayoría de los estudios científicos se han enfocado en el control hidroquímico de estos minerales en momentos o condiciones particulares, pero muy pocos se han dedicado a estudiar la relación entre la hidroquímica y el efecto de procesos hidrológicos y procesos de precipitación mineral. Por ejemplo, estudiando las variaciones hidroquímicas por cambios de caudales, asociados a: ciclos diarios, ciclos estacionales, o bien a eventos extremos de lluvia en el contexto de cambio climático. En este sentido, las investigaciones demuestran que el rol predominante de la hidrología en el drenaje ácido es el efecto dilución en la contaminación metálica en los momentos de altos caudales, por temporada de lluvias o derretimiento nival, tanto para ciclos diarios (Guerra et al., 2016) como estacionales (Nordstrom, 2009a; Sarmiento et al., 2009). Sin embargo, el efecto puede ser opuesto ante eventos extremos de tormentas, debido a que fuertes lluvias pueden generar alta escorrentía superficial y una rápida lixiviación de material detrítico superficial (con presencia de sulfuros), resultando en una situación severa de drenaje ácido con alta contaminación metálica y altos caudales (Nordstrom, 2009a).

Considerando todo lo anterior, esta investigación se centra en las variaciones temporales y espaciales de drenaje ácido en cuencas de alta montaña, utilizando como caso de estudio la cuenca de Yerba Loca, con registro de datos hidroquímicos de al menos 5 años. Ésta cuenca cumple con el criterio de altitud y además permite este estudio desde una perspectiva hidrológica y geoquímica, puesto que cuenta con varias características, como lo son: un marcado régimen hidrológico nivo-glaciar, presencia de pórfidos de cobre y un registro hidroquímico de mayor severidad de drenaje ácido durante el periodo de mayores caudales. Convirtiendo a la cuenca en un caso de estudio singular por su carácter contraintuitivo, puesto que no demuestra dilución aparente durante temporada de derretimiento de nieve. Por último, el estero Yerba Loca cobra especial importancia porque contribuye con drenaje ácido, como uno de los principales afluentes al río Mapocho, el que a su vez es uno de los ríos más importantes para la ciudad de Santiago, capital de Chile con más de 7 millones de habitantes. Por lo tanto, su estudio es de interés en varios ámbitos: científico, ambiental, industrial y social en torno a una ciudad altamente poblada.

En síntesis, el principal aporte de esta tesis es el estudio sistemático y por varios años, de la relación entre la evolución temporal y espacial del drenaje ácido en una cuenca de alta montaña, y los procesos hidrológicos y geoquímicos que en ella ocurren. Esperando que pueda servir como información de base ante la actual crisis ambiental producto del cambio climático y las sequías. En especial considerando que para los tomadores de decisiones en esta temática, se ha vuelto de mucho mayor interés y preocupación el poder saber cómo afectará la escasez hídrica a la química de las aguas en ríos afectados por DAR.

1.3. Objetivos e hipótesis de trabajo

A continuación se describe la hipótesis de trabajo y los objetivos de este estudio.

1.3.1. Hipótesis de trabajo

Los procesos hidrológicos y geoquímicos controlan las variaciones temporales y espaciales de drenaje ácido de roca en cuencas de alta montaña. Como caso de estudio se utilizó la cuenca de Yerba Loca, por sus condiciones de interés a nivel hidrológico, geológico e hidroquímico antes descritas.

1.3.2. Objetivo general

Comprender las variaciones temporales y espaciales del drenaje ácido de roca en la cuenca de Yerba Loca, y su relación con procesos hidrológicos y geoquímicos.

1.3.3. Objetivos específicos

- Caracterizar el régimen hidrológico de la cuenca Yerba Loca;
- Caracterizar la hidroquímica del estero Yerba Loca y de sus afluentes;
- Caracterizar mineralógica y geoquímicamente los precipitados formados en el lecho del estero Yerba Loca;
- Identificar procesos hidrológicos, hidroquímicos o geoquímicos determinantes en la composición química del agua del estero Yerba Loca a lo largo del tiempo, con especial énfasis en metales contaminantes y sulfato;
- Construir un modelo conceptual que permita explicar el impacto de los procesos hidrológicos y geoquímicos sobre las variaciones temporales y espaciales en la química del agua a lo largo del estero Yerba Loca; y
- Evaluar si el modelo conceptual es aplicable a otras cuencas de alta montaña con condiciones similares.

CAPÍTULO 2. DESCRIPCIÓN DEL ÁREA DE ESTUDIO

La cuenca de Yerba Loca (YL) está constituida como un santuario de la Naturaleza por la normativa chilena, por lo que no cuenta con intervención antropogénica, más que por el pastoreo ganadero esporádico. Esta cuenca está ubicada en los Andes centrales, aproximadamente a 50 km de la ciudad de Santiago, Chile. La cuenca cuenta con una altitud promedio de 3.416 m s.n.m. y un área de 108 km². El clima en la cuenca varía desde templado mediterráneo en la zona baja (con altitud mínima de 1.330 m s.n.m) hacia un clima frío de ambiente periglaciario en la zona alta, generando condiciones tales que permiten se mantenga aun la presencia de glaciares en esa zona (8% del área de la cuenca está cubierto por glaciares).

El estero Yerba Loca es un afluente indirecto del río Mapocho, el cual es uno de los principales ríos de la ciudad de Santiago. En la cuenca, los procesos hidrológicos están dominados por derretimiento de nieve y glaciares, lo cual implica que se desarrollan dos marcadas temporadas. Una es húmeda y fría, donde las precipitaciones se dan predominantemente en forma sólida, acumulándose en forma de nieve y entregando bajos caudales. La otra temporada es seca y cálida, con bajas precipitaciones y predominio del derretimiento de nieve y glaciares, generando altos caudales en comparación con la temporada antes mencionada.

Geológicamente hablando, el área de estudio se enmarca en la parte más oriental del llamado bloque Río Blanco-Los Bronces-Los Sulfatos (Irrázaval et al., 2010; Toro et al., 2012), el cual abarca sistemas magmáticos e hidrotermales que contienen la mayor parte de la dotación de cobre reconocida en el distrito pórfido de cobre-molibdeno Río Blanco-Los Bronces, rankeado como el distrito de cobre más grande conocido hasta ahora (Deckart et al., 2014; Toro et al., 2012). Este distrito, a su vez, es parte de una gran franja metalogénica Neógena que se extiende alrededor de 6.000 km a lo largo de los Andes, desde el sector centro-occidental de Colombia hasta Chile central y el sector centro-occidental de Argentina. Como resultado de esto, es esperable la ocurrencia de muchas otras cuencas con contextos geológicos, hidrológicos e hidroquímicos muy similares a lo largo de los Andes. Así también, es esperable que existan condiciones similares en otros cordones montañosos (Montañas Rocosas en Estados Unidos y Canadá, Los Alpes en Europa central, Los Himalayas) que hospedan cuencas de alta montaña con presencia de sulfuros, ya sea por yacimientos metalogénicos, alteración hidrotermal, rocas metamórficas u otros.

Las principales unidades geológicas expuestas en la cuenca de Yerba Loca corresponden a unidades volcánicas o volcanoclásticas de la Formación Abanico y Formación Farellones (Thiele, 1980), y la unidad intrusiva Batolito San Francisco, un complejo principalmente granodiorítico (Toro et al., 2012), que intruye a las unidades volcánicas anteriormente nombradas. Además, se cuenta con depósitos cuaternarios superficiales de tipo morrenas, depósitos aluviales y coluviales.

En la zona alta de la cuenca Yerba Loca se encuentra un complejo de brechas ígneo/hidrotermales, el cual contiene al menos 2 centros de mineralización de pórfidos de cobre, Los Sulfatos y la Paloma, los cuales cuentan con mineralización de piritita y calcopiritita en sus niveles más someros (Toro et al., 2012). La interacción de las aguas provenientes de derretimiento de nieve y glaciares sobre estas rocas, así como también sobre rocas con alteración hidrotermal, con minerales como jarosita y alunita (Gutiérrez, 2015), resultan en la generación de drenaje ácido de roca (DAR), con aguas ácidas (pH ~3) enriquecidas en calcio y sulfato en la zona alta de la cuenca (Gutiérrez, 2015; Jorquera et al., 2015, Valenzuela-Díaz et al., 2020).

La evolución de estas aguas de tipo DAR en la cuenca se da mediante mezclas con varios afluentes sin drenaje ácido que van llevando a la neutralización del pH y a la disminución de la CE, sulfato y metales/metaloideos disueltos (Valenzuela-Díaz et al., 2020, Jorquera et al., 2015). Con respecto a las variaciones temporales del río, Valenzuela-Díaz et al. (2020) reportó que a la salida del río

se presentan condiciones neutras durante la temporada húmeda y condiciones ácidas durante la temporada seca (pH~4). Sin embargo, estas fluctuaciones y su relación con las variaciones espaciales a lo largo de la cuenca aun no son comprendidas a cabalidad, puesto que esto no formaba parte del alcance de ese estudio, el cual simplificó la cuenca como un punto en la zona alta y otro en la zona baja.

CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA

En esta sección se describen los diferentes datos utilizados para el análisis de las variaciones hidroquímicas en la cuenca, dentro de los cuales se cuentan: datos hidrometeorológicos, datos y análisis hidroquímicos, y análisis de minerales precipitados en el fondo del estero. Con todos estos datos se buscó una adecuada caracterización del funcionamiento de la química del estero Yerba Loca, además de la identificación de procesos hidrológicos y geoquímicos que la afectaran.

3.1. Hidrometeorología

Se utilizó un conjunto de datos hidrometeorológicos a la salida de la cuenca Yerba Loca (1.350 m s.n.m), que incluyó: temperatura del aire y precipitaciones diarias desde la página web del CR2 (Centro de Ciencia del Clima y la Resiliencia, <http://explorador.cr2.cl/>, Alvarez-Garreton et al., 2018); y mediciones horarias de caudal desde las bases de datos de la DGA (Dirección General de Aguas).

Con estos datos se caracterizó el régimen hidrológico de la cuenca y se buscó analizar si es que existe correlación entre temperatura del aire, precipitaciones, caudales e hidroquímica en la cuenca Yerba Loca.

3.2. Base de datos hidroquímica y muestreo de aguas

La base de datos de hidroquímica constituye la información fundamental para caracterizar la química de las aguas en la cuenca Yerba Loca, estudiar las variaciones hidroquímicas a nivel temporal y espacial en la cuenca y los procesos físicos y/o químicos involucrados. La base de datos hidroquímica de la cuenca comprende siete puntos de monitoreo regular en el estero Yerba Loca, cinco puntos de monitoreo eventual en afluentes relevantes al estero y solo algunas muestras de humedales que aportan al estero. La base de datos fue compilada entre datos presentados en este trabajo y datos presentados previamente por Valenzuela-Díaz et al. (2020). Este trabajo incluye muestras de agua colectadas a lo largo del río entre 2017 y 2019, y mediciones continuas de pH *in situ* en el estero entre 2016 y 2019 mediante el uso de la sonda “Aqua Troll 600”, la cual permitió registrar datos cada 15 minutos promediando medidas cada 3 minutos. Este instrumento fue calibrado en cada campaña de muestreo de agua usando 3 soluciones estándar con pH: 4,01, 7,0 y 10,01. Los datos desde el artículo de Valenzuela-Díaz et al. (2020) incluyeron: un punto de medición de parámetros hidroquímicos DGA a la salida de la cuenca entre 1986 y 2017, desde donde solo se extrajeron datos físico químicos puesto que las mediciones químicas no contaban con elementos disueltos; y un conjunto de muestras de diferentes compañías consultoras y AMTC trabajando para estudios de Anglo American (División Los Bronces) entre 2013 y 2017.

Para la toma de las muestras de agua se utilizaron botellas de polietileno siguiendo protocolos de ambientación, en los distintos puntos de muestreo de la cuenca, considerando que se iban a realizar varios análisis de laboratorio: pH, CE, alcalinidad; aniones; metales totales y metales disueltos. Las muestras para metales totales fueron preservadas en ácido nítrico con pH < 2, las de metales disueltos además fueron filtradas en terreno mediante filtros “pirinola” adosables a jeringas con tamaño de poro 0,45 µm. Todas las muestras fueron almacenadas en *coolers* con paquetes refrigerantes para mantener la temperatura cerca de los 4° C hasta el arribo al laboratorio. Además, se realizaron medidas *in situ* correspondientes a: CE, pH y temperatura con un medidor

portátil, el cual fue regularmente calibrado con 3 soluciones estándar de pH (4,01, 7,0 y 10,01) y con 2 soluciones estándar para CE (1,413 $\mu\text{S}/\text{cm}$ and 12.9 mS/cm); y adicionalmente, alcalinidad como mg/L de CaCO_3 mediante un test kit (HACH, Modelo AL-AP, mg/L) que utiliza el método de titulación por conteo de gotas.

Como medida de control de calidad se utilizó el cálculo de balance iónico mediante el código PHREEQC, versión 3.4 (Parkhurst & Appelo, 2013) con la base de datos termodinámica WATEQ4f, para así poder incluir dos importantes condiciones en aguas ácidas (Nordstrom et al., 2009b): el efecto de alta actividad de H^+ y las diferencias de carga eléctrica de diferentes especies químicas. Las muestras con balance iónico superior a $\pm 10\%$ fueron descartadas pues se consideran poco confiables para interpretaciones posteriores, esto según criterio de Nordstrom et al. (2009b) para aguas de drenaje ácido y según criterio de CE, ya que para aguas con CE mayor a $200\mu\text{S}/\text{cm}$ el error aceptable es hasta $\pm 10\%$ (Custodio & Llamas, 1976)

3.3. Muestreo y análisis de precipitados neoformados en el estero Yerba Loca

A lo largo del estero Yerba Loca fueron encontrados *in situ* precipitados minerales neoformados, es decir, formados en el medio acuoso posterior a la generación del drenaje ácido. Estos precipitados fueron predominantemente blancos o naranjos-rojizos. El muestreo de los precipitados en el estero estuvo condicionado a su aparición eventual en algunos tramos específicos en las cercanías de los puntos de muestreo de aguas. Los precipitados minerales se desarrollaron en la superficie del lecho del río como una capa muy delgada que fue muy difícil de extraer de forma separada de los clastos. Por lo tanto, se decidió obtener estas muestras incluyendo el sedimento clástico de mayor tamaño que contuviera en su superficie a los precipitados y así transportarlos al laboratorio en bolsas de polietileno de baja densidad. Una vez en el laboratorio, los precipitados fueron separados usando cepillo de dientes con cerdas de nylon. Desde este material mineral pastoso separado, las muestras fueron secadas a $20\text{-}25^\circ\text{C}$ (temperatura ambiente en salón) y finalmente fueron homogeneizadas usando un mortero de ágata y pistilo. Finalmente, desde ese volumen de muestras obtenidas se realizaron análisis de difracción de rayos X (DRX) y digestión ácida, seguido de análisis de ICP-MS.

El análisis mineralógico de los precipitados fue realizado usando DRX sobre las muestras de polvo aleatoriamente orientado en el difractómetro Bruker D5005, con una radiación $\text{CuK}\alpha$. La configuración utilizada fue: 40 kV, 30 mA, rango de escaneo de $10\text{-}63^\circ 2\theta$, con un tamaño de paso de $0.02^\circ 2\theta$ y 5s de tiempo de conteo por paso. Los difractogramas obtenidos fueron analizados usando el software X PowderX® y la base de datos PDF2.

La digestión fue desarrollada mediante la mezcla de alrededor de 150 mg de precipitado con 7,5 ml de una solución de agua regia (1:3 $\text{HNO}_3\text{:HCl}$) durante 30 minutos (con agitación ocasional), después de lo cual la solución resultante fue calentada (a cerca de 100°C) hasta que se evaporara casi completamente. Una vez que quedaba solo una pequeña gota de solución, esta fue enfriada y rescatada mediante adición de 5 mL de HNO_3 para dejar en reposo durante una noche. Al día siguiente, la solución fue diluida usando 30 ml de agua Milli-Q y almacenada a 4°C en botellas estériles de polipropileno de 60 mL, hasta que fueron analizadas en el laboratorio Bureau Veritas Canadá, mediante ICP-MS.

El análisis de DRX y de digestión química permitió una caracterización mineralógica de los precipitados, la cual es fundamental para estudiar relación con la hidroquímica del estero.

CAPÍTULO 4. ARTÍCULO CIENTÍFICO

Temporal and spatial hydrochemical variations at high-mountainous basins affected by acid rock drainage, controlled by hydrological processes and Al-Fe hydroxysulfates pH buffer minerals (Yerba Loca basin, Chile)

Álvaro Navarrete-Calvo^{1,2}, Leonardo Navarro-Valdivia^{1,2}, José P. Correa-Burrows¹, Martín J. Valenzuela-Díaz⁴, Andreina García², James McPhee^{2,3}, Manuel A. Caraballo^{2,4*}

1. Geology Department, University of Chile, Plaza Ercilla 803, Santiago, Chile

2. Advanced Mining Technology Center, University of Chile, Avda. Tupper 2007, 8370451 Santiago, Chile

3. Civil Engineering Department, University of Chile, Av. Blanco Encalada 2002, Santiago, Chile

4. Mining Engineering Department, University of Chile, Avda. Tupper 2069, Santiago, Chile.

Abstract

The hydrochemical control by hydroxysulfate of Al-Fe has been widely investigated in different acid drainage environments (mining-AMD, natural-ARD, in alpine streams, in groundwater,...). However, few cases studies the relation between this acid drainage and hydrological processes at high mountainous basins driven by nival or nival-proglacial regime, even more during a few years. In this respect, Yerba Loca basin (Southern Andes in Central Chile) presents idoneous conditions, ARD and nival-proglacial hydrologic regime. In this case, the DAR generation is restricted to the upper basin with acid sulfate waters, with high electrical conductivity (EC) and high dissolved metals concentrations. This ARD waters are sequentially diluted and neutralized by inflow of pristine and no-ARD waters by tributaries and wetlands, inducing precipitation of schwertmannite in an acidic range of pH (~3.5-4.5) and then hydrobasaluminite in an mildly acidic range of pH (~5-5.5). These precipitates buffers pH waters and control chemical concentrations of Fe and Al respectively, and in minor manner of other elements retain by these precipitates (e.g. As, Cu). The progressive inflow of alkalinity along the river, conjugated with consumption of dissolved Fe and Al by the precipitates, may overpass the pH buffer effect during some period, reaching circumneutral pH, moderate EC and low dissolved metals concentrations.

These hydrochemical and geochemical processes are strongly controlled by the magnitude of streamflow of ARD and no-ARD waters, generating a hydrochemistry with temporal and spatial variations dynamic and complex, that can be reduced as a front of ARD in the upper basin that can migrate until different sections along the basin or further downstream. During snowmelt period DAR can migrate to the outlet and further of the basin mainly controlled by schwertmannite, during ice glacier melt can is more intense neutralized and reach the exit of the basin with mildly acidic conditions predominantly controlled by hydrobasaluminite, during snow accumulation is almost totally neutralized at the outlet of the basin.

According the geological-metallogenic, geographical and hydrological context of the Andes, Alps and Rocky Mountains, it exist evidence that this type of hydrological and mineralogical control can occur, local or sporadically, at its high mountainous basins, although it just has not been investigated under this perspective.

Keywords: Acid rock drainage; Schwertmannite; Hydrobasaluminite; Nival-proglacial hydrologic regime; High-mountainous basins

4.1. INTRODUCTION

The presence of acid drainage is a worldwide alarming environmental problem, it is mainly related to interaction between oxidation of sulfides (predominantly pyrite) and water (Nordstrom, 1982a). The common result is a water with low pH and enriched concentrations of sulfate and dissolved metals (Nordstrom, 1982b; Nordstrom & Alpers, 1999). In the last decades many investigations has been focused in the study of the control of iron and aluminum over the hydrochemistry of acid drainage by the formation of hydroxysulfates of these metals in the water (Bigham & Nordstrom, 2000) as it become progressively neutralized. The iron control is more frequent and has been much more documented in terms of effect on hydrochemistry (Gammons, et al., 2015; Sarmiento et al., 2009), mineralogy (Bigham & Nordstrom, 2000; Caraballo et al., 2011b) and elements retained by coprecipitation or sorption (Webster et al., 1998). Nevertheless, the knowledge about hydroxysulfates of aluminum has been growing substantially in the last years due to new reports on Al-controlled water systems in a wide variety of environments, for instance in acid mine drainage (AMD, Bigham & Nordstrom, 2000; Caraballo et al., 2019; Kim, 2015), in pit lakes (Sánchez-España et al., 2016, 2018), in acid rock drainage (ARD, Williams et al., 2015), in alpine streams (Doolittle, 2017; Munk et al., 2002; Wanner et al., 2018), in aquifers affected by acid drainage (Nordstrom, 2011) and in drainage of active volcanic environments (Llano et al., 2020). Additionally, other relevant role described by researchers of this hydroxysulfate is the ability to retain metal(oids) in the development of many passive treatment systems dealing with AMD (Ayora et al., 2013, 2016; Caraballo et al., 2010; Larraguibel, 2020; Macías et al., 2012).

In this respect, it is important to notice that probably the most frequent Al-SO₄²⁻ precipitate found in sulfate-rich acidic waters is hydrobasaluminite (Al₄(SO₄)(OH)₁₀·12-36H₂O) (Bigham & Nordstrom, 2000), a metastable and almost amorphous phase that under a few days under atmospheric conditions dehydrates and irreversibly re-crystallizes to poorly crystalline basaluminite (Al₄(SO₄)(OH)₁₀·5H₂O) (Bigham & Nordstrom, 2000). There is some literature that has demonstrated the high scavenging capacity of hydrobasaluminite for several metal(oids), such as As, Co, Cu, Ni, Se, Si, etc. in laboratory experiments (Carrero et al., 2017, 2015; Sánchez-España et al., 2006), while in field studies, metal(oids) such as As, B, Cr, Cd, Ni, P, Pb, Ti, Th, V, W and Zn (Caraballo et al., 2019; Wanner et al., 2018) and rare elements (Gimeno et al., 2000; Verplanck et al., 2004). This suggests that hydrobasaluminite may reduce the mobility of these elements and play an important role in attenuation of dissolved metal(oids) concentrations for water quality purposes.

Until now, the previous stated findings has been focused on hydrochemical control by these hydroxysulfates at some singular moments with particular conditions, but just a few studies have addressed the question of the relation between hydrochemical – mineralogical processes and hydrological processes, for instance studying the hydrochemistry variation by changes in streamflow, due to diel cycles (Gammons et al., 2015), seasonal cycles (Cánovas et al., 2007; Sarmiento et al., 2009) or extreme rainfall events in the context of climate change, leading to flush effect (Nordstrom, 2009a). Despite this interest, no one to the best of our knowledge has studied the previous mentioned relation for a span of time of the order of years over at high-mountainous basins, with high temporal and spatial flow rates variations. In the light of the recent declared climate change and consequent droughts, there is now much concern about how the decrease in flow rates can influence the present and future hydrochemistry of ARD affected rivers.

In this context, the aim of this research was to broaden the current knowledge by studying temporal and spatial variations of hydrochemistry related to hydrological processes and hydroxysulfates pH buffer minerals. Yerba Loca basin (Santiago, Chile) was used as a study case

because it is a high-mountainous basin affected by ARD (Valenzuela-Díaz et al., 2020, Jorquera et al., 2015) with high spatial related temporal variations of flow rates.

4.2. FIELD SITE BACKGROUND INFORMATION

Yerba Loca (YL) basin constitute a natural protected area (called “Nature Sanctuary” in Chile), located in the central Andes Cordillera, near 50 km NE of Santiago, the capital of Chile. The basin counts with a mean elevation of 3,416 (m.a.s.l.) and an area of 108 (km²). The climate in the basin variates from temperate Mediterranean in the lower zone (min. 1,330 m.a.s.l.) to a periglacial environment with cold temperatures in the upper zone (max. 5,350 m.a.s.l.), sustaining the conditions for the presence of glaciers in this zone, that reach a covered area near 8% in the basin (Valenzuela-Díaz et al., 2020).

The Yerba Loca river is an indirect tributary of the Mapocho river, which is one of the principals tributaries to the city of Santiago. The hydrological processes in the basin are dominated by snow and glacier melt which implies the development of a wet season with low streamflow in the river, because during this period occur snow accumulation, followed by a dry season with high streamflow, during a snow and glacier melting period (Figure 6, Supplementary Information).

Geologically, the study area is the easternmost part of called *Río Blanco-Los Bronces-Los Sulfatos* block (Irrarrazaval et al., 2010; Toro et al., 2012), which contains magmatic-hydrothermal systems that host almost all the copper endowment recognized in the *Río Blanco-Los Bronces* copper-molybdenum porphyry district, rank as the world’s largest known district (Deckart et al., 2014; Toro et al., 2012). This district in turn is part of a major Neogene metallogenic belt that extends ~ 6,000 km along the Andes from west-central Colombia to central Chile and west-central Argentina (Toro et al., 2012). As a result, many other basins with very similar geological, hydrological and hydrochemical settings are found along South America and other alike high-mountainous hydrothermal-altered geological regions around the world (e.g., Rocky Mountains in USA and Canada, Alpes in Europe).

The main rock types exposed in the basin are illustrated in Figure 1 and consist of a subhorizontal to gently folded volcanic and volcanoclastic rocks (Abanico and Farellones Formations) intruded by a granodiorite-dominated complex (San Francisco batholith) (Thiele, 1980; Toro et al., 2012). Additionally, quaternary weathering products of these rocks such as moraines, alluvial and colluvial deposits cover part of the study area (Wall et al., 1999).

In the upper zone of the YL basin is located an igneous/hydrothermal cemented breccia complex, which comprises at least two separate centers of porphyry copper-style mineralization, one at Los Sulfatos and the other at La Paloma (Figure 1). At shallow depths, this hydrothermal breccia generally comprises quartz-sericite-tourmaline and contains pyrite and chalcopyrite (Toro et al., 2012).

The interaction between water melted from snow and glaciers with the surficial oxidized hydrothermal breccias with pyrite and minerals from hydrothermal alteration, such as jarosite and alunite (Gutiérrez, 2015; Jorquera et al., 2015), resulted in an ARD environment, characterized by acid calcium-sulfate waters in the upper basin (Gutiérrez, 2015; Jorquera et al., 2015, Valenzuela-Díaz et al., 2020).

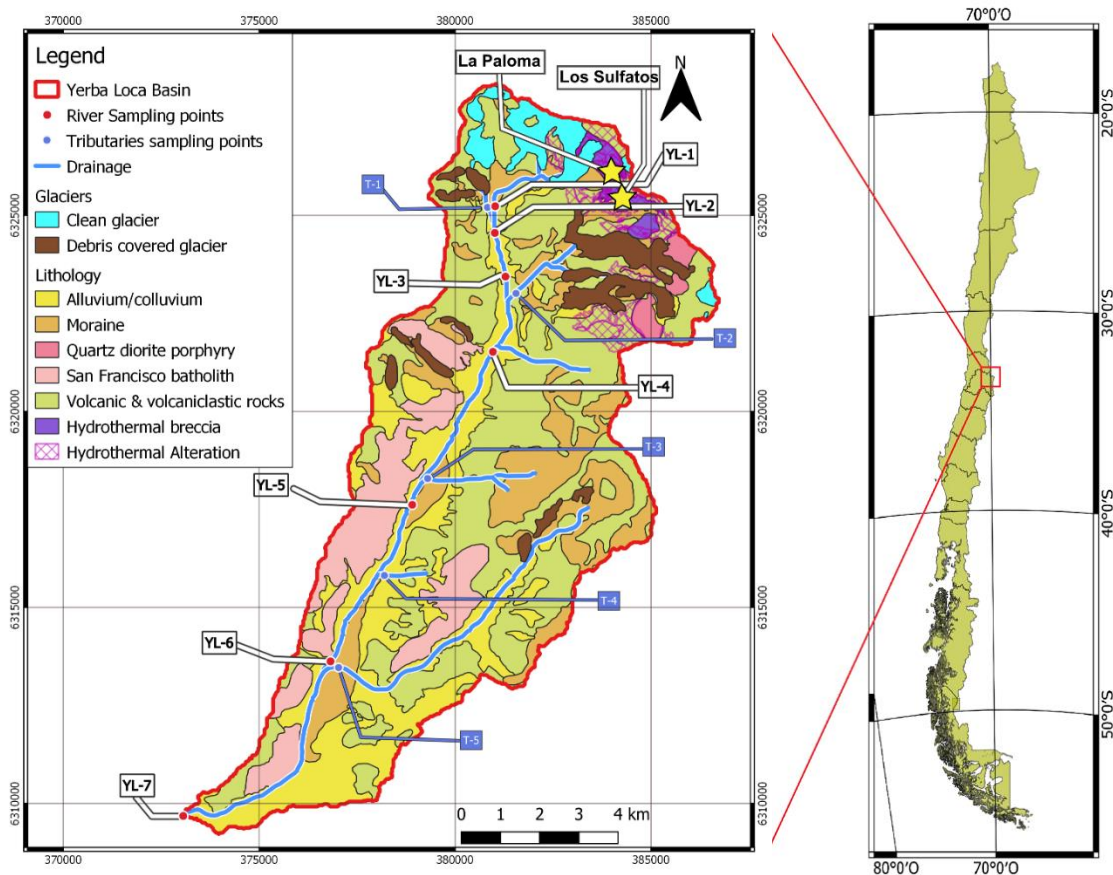


Figure 1. Geologic map of Yerba Loca basin (modified from Toro et al., 2012) including location of debris covered and clean glaciers, principal drainage, La Paloma and Los Sulfatos sector and hydrochemical sampling points.

The waters affected by ARD (pH ~3) at the upper zone of the basin mixes with several small tributaries not affected by ARD leading to the pH neutralization and to the concomitant decrease of the water electrical conductivity (EC), sulfate and dissolved metal concentrations (Valenzuela-Díaz et al., 2020, Jorquera et al., 2015). Regarding the hydrochemical temporal variations of the river, Valenzuela-Díaz et al., (2020) reported that the lower basin presents hydrochemical neutral conditions during the wet season and acid conditions during the dry season (pH~4). However, these temporal fluctuations, and how they may be linked to spatial variations along the Yerba Loca basin, are not fully understood because that study simplified this basin for schematic purposes as one sampling point at the upper basin and one sampling point at the basin output.

4.3. METHODS

4.3.1. Hydrometeorological data

Hydrometeorological data set at the outlet of the basin (1,350 m.a.s.l.) include: daily air temperature (from 2015 to may 2018) and precipitation (from 2015 to april 2019) from web page of CR2 (Center for Climate and Resilience Research <http://explorador.cr2.cl/>, Alvarez-Garretón et al., 2018); and hourly measures of streamflow from Chilean water agency (*Dirección General de Aguas-DGA*), since 1986 to 2019.

4.3.2. Hydrochemical database and water sampling

Hydrochemical database of YL river comprise seven regular monitoring sampling points (YL-points in), five eventual sampling points of tributaries (T-points in Figure 1) to the river and a few sampling points of wetlands seepage. The database was compiled from data presented in this article and from previous data presented by Valenzuela-Díaz et al. (2020). This article presents water samples collected by AMTC center of research along the river between 2017 and 2019, and continuous measurements of pH *in situ* in the river, in points YL-4 and YL-7, since 2016 to 2019 by using the sonde “Aqua Troll 600”, which allowed to record data each fifteen minutes by getting the average of data logged each three minutes. This instrument was calibrated during every water sampling campaign (AMTC) using three standard solutions with pH: 4.01, 7 and 10.01. The data from Valenzuela-Díaz (2020) includes: one operated sampling point by the DGA at the exit of the basin (YL-7 in Figure 1) between 1986-2017 where only physicochemical parameters were considered due to the lack of dissolved metals content; and set of water samples from different consulting companies and AMTC center of research working on behalf of Anglo American (Los Bronces-mine Division) between 2013 and 2017.

Water samples were collected at each sampling point, corresponding to unfiltered waters (raw waters) and filtered waters through 0.45 μm pore-size syringe filter holders, collected in polyethylene bottles, preserved with HNO_3 to $\text{pH} < 2$ and stored in coolers with ice packs to keep temperature close to 4°C until arrival to the laboratory. Measurements *in situ* correspond to: physicochemical parameters (EC, pH, temperature) with a handheld multiparameter meter “YSY Professional Plus”, which was regularly calibrated for pH using three standard solutions (pH: 4.01, 7 and 10.01) and calibrated for specific conductance using two standards (1,413 $\mu\text{S}/\text{cm}$ and 12.9 mS/cm); and additionally, alkalinity as mg/L of CaCO_3 , by a test kit (HACH) that utilizes drop count titration method.

Considering that the database is comprised by multiple sampling campaigns performed by different teams along the years, is logical that the water samples were analyzed by different analytical techniques and instruments. In this case, the samples were analyzed by ALS laboratory in Chile or AcmeLab laboratory in Canada (now Bureau Veritas). Details of all the analytical procedures and detection limits used at the different sampling campaigns are described in the Supplementary Information (Table 2 and Table 3).

It is important to notice that sampling campaigns at the upper basin had lower frequency because of the very hard access and high mountain weather related logistic issues. Therefore, there are lesser water samples at the upper basin than at the middle or lower basin.

As a data quality control, a charge balance error (CBE) calculation was performed using speciation calculations computed using PHREEQC code, version 3.4 (Parkhurst & Appelo, 2013) with WATEQ4f database, in order to include two important conditions in acid waters (Nordstrom et al., 2009b): the effect of H^+ concentrations and the effect of different charge by different chemical species. CBE greater than $\pm 10\%$ was considered too unreliable for further interpretation (more detailed information in section A.3.1, Supplementary information).

4.3.3. Sampling and analyses of neoformed precipitates in the river

Along the Yerba Loca river were found *in situ* precipitated minerals, predominantly white or orange-reddish. Sampling of these neoformed precipitates in the river were conditioned to their eventual appearance in some very specific and limited sectors in the vicinities of water sampling

points. The precipitated minerals were developed on the surface of the riverbed as a very thin film that was very difficult to sample on the field. Because of that, it was decided to obtain samples including the gravels with precipitates to transport them to the laboratory (using low-density polyethylene bags). Then, in the laboratory the precipitates were collected by means of brushes with nylon bristles. Once the precipitates were recovered, they were dried at 20-25°C (room temperature), and finally homogenized using a manual agate mortar and pestle. After that, this volume of sample was used to: XRD (X-ray diffraction) and *aqua regia* digestion followed by ICP- MS analysis of the digestion solutions.

The semi-quantitative mineralogical analysis of the precipitates samples were obtained using powder XRD of randomly oriented samples on Bruker D5005 X-ray diffractometer with CuK α radiation. Diffractometer settings were: 40 kV, 30 mA, scan range of 10–63° 2 θ , 0.02° 2 θ step size, and 5s counting time per step. The obtained diffractograms were analyzed using the software X PowderX® and PDF2 database.

The digestion was developed by mixing around 150 mg of precipitate with 7.5 ml of aqua regia solution (1:3 HNO₃:HCl) during 30 minutes (stirring occasionally) followed by immediate heating (at approximately 100°C) until complete evaporation of the solution. Once a dry pellet was obtained and cooled, 5 ml of HNO₃ were added and left overnight. The next day, the nitric solution was recovered using 30 ml of Milli-Q water and stored at 4 °C in 60 mL sterile polypropylene containers until analyzed. The chemical analyses were performed by Bureau Veritas Canada laboratory, with ICP- MS. The detection limits for this analytical method are reported in Table 3 (Supplementary Information).

4.4. RESULTS

4.4.1. Hydrochemical characterization of the water basin

The water samples were plotted in a Piper diagram to visualize and group the different types of waters appearing at the Yerba Loca basin (Figure 2). As can be observed, two different groups of waters can be clearly identified. The first group is comprised by calcium-sulfate waters that, as it was mentioned in section 4.2, are affected by ARD. The waters of this group are distributed along the whole Yerba Loca stream and evolve from acid sulfate waters with high EC and enriched in dissolved metals such as Al, Cu and Fe (upper basin, YL-1 to YL-4 and T-2, Figure 1, Figure 2, and in Supplementary Information Figure 8, Figure 9, Figure 10), to mildly acidic waters with high EC, but low dissolved metals concentrations and alkalinities ranging from 0 to 30 mg/L as CaCO₃ equivalents (mid and lower zones, YL-5 to YL-7, Figure 1, Figure 2, and in Supplementary Information Figure 8, Figure 9, Figure 10). The second group correspond to calcium-sulfate to calcium-bicarbonate type waters, comprised by Andean pristine tributaries and seepages from perched wetlands across the middle and lower basin (T-3, T-4, T-5 and WL-1 Figure 1 and Figure 2). These waters are characterized by circumneutral pH, very low EC (mainly <200 uS/cm) and dissolved metals concentrations, and moderate alkalinity concentrations (30-60 mg/L as CaCO₃ equivalents) (Figure 11 and Figure 12, Supplementary Information).

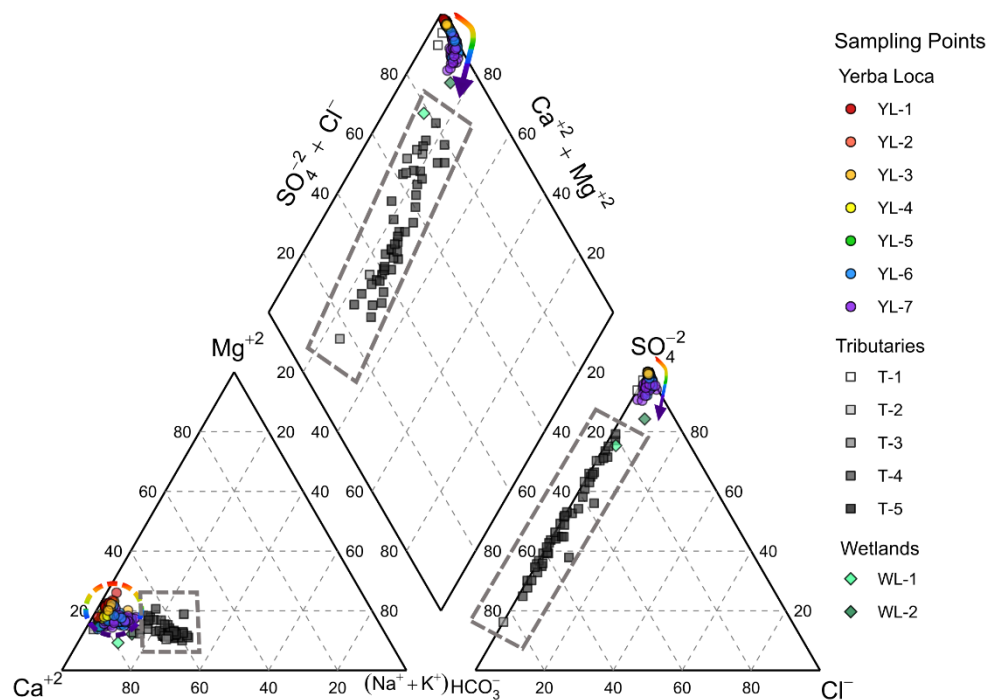


Figure 2. Piper diagram showing the main cations and anions characterizing the two water types appearing at the Yerba Loca basin.

4.4.2. Precipitates mineralogical and geochemical characterization

An XRD study was performed as a first approximation to the mineralogy of the precipitates. As shown by the absence of any significant discernible diffraction peak on diffractograms (Figure 18 Supplementary Information), all the precipitates collected at both Fe- or Al-precipitation zones are predominantly comprised by amorphous or very poorly crystalline mineral phases. These observations allow to rule out many crystalline Fe- or Al-rich minerals typically found in acid sulfate water with high metallic contents (like goethite, jarosite, alunite, gibbsite, and most metal-bearing efflorescent salts) and reduce the possible candidates to a few metastable poorly crystalline minerals typically found on these type of environments (i.e., schwertmannite and ferrihydrite for Fe-precipitates and hydrobasaluminite or amorphous $\text{Al}(\text{OH})_3$ for Al-precipitates, Bigham and Nordstrom, 2000).

To discern between the plausible poorly crystalline mineral comprising the Fe- and Al-rich minerals, it was decided to submit the samples to *aqua regia* digestion followed by and ICP-MS analyses of the resulting solutions (Table 1). The results highlight that both Al/S and Fe/S molar ratios in all the samples are close to the mode values of the reported ranges for hydrobasaluminite ($\text{Al}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_{10} \cdot 12\text{-}36\text{H}_2\text{O}$, Sánchez-España et al., 2016) and schwertmannite ($\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_{8-2x}(\text{SO}_4)_x$, with $0.75 > x > 2.58$, Caraballo et al., 2013), respectively. Therefore, as a result of these two complementary analyses, hydrobasaluminite and schwertmannite are proposed as the most plausible phases forming the Al- and Fe-rich precipitates.

Regarding the spatial distribution of the precipitates along the river basin, hydrobasaluminite were found on a tributary of the upper basin (T1 at Figure 1 and Table 1) but more frequently on the Yerba Loca mid and lower basin (YL-5 and YL-7, Figure 1 and Table 1). On the other hand, the appearance of schwertmannite was restricted to the Yerba Loca's upper basin (YL-2 and YL-

4, Figure 1 and Table 1). During the field trips of the dry season these orange-reddish precipitates were found in the middle and lower part of the basin. However, when one of these times one sample was analyzed (YL-6, Figure 1 and Table 1), the obtained Fe/S molar ratio was too low to assign it to schwertmannite and the mix of Fe-minerals phases (like ferrihydrite) has to be considered.

Table 1. Precipitates major (wt%) and minor (ppm) constituents obtained by aqua regia digestion followed by ICP-MS

	Samples	Dates	(wt%)				Al/S _{molar}	(ppm)								
			Al	S	Cu	P		Mn	Zn	As	Cr	Mo	Pb	Ti	V	
White precipitates	T-1	Mar-2017	30.32	5.63	0.89	0.03	6.4	952.1	395.8	72.4	13.9	8.3	78.8	56.3	15.4	
	T-1	Apr-2017	20.92	4.22	0.51	0.03	5.9	803.3	296.2	66.8	10.9	3.5	66.8	59.8	12.3	
	YL-5	Sep-2016	25.10	6.76	0.24	0.08	4.4	37.1	65.9	240.4	9.1	21.3	3.7	-	17.2	
	YL-5	Sep-2016	23.94	6.62	0.24	0.10	4.3	130.6	137.0	234.3	17.8	33.1	16.4	122.0	36.3	
	YL-7	Jun-2018	21.86	5.56	0.28	0.11	4.7	136.5	64.8	131.5	15.4	19.8	17.3	126.5	26.9	
	Hydrobasaluminite*						2 to 8.7									
Orange-reddish precipitates	YL-2	Mar-2017	66.53	8.71	0.77	0.50	4.4	960.7	1354.1	261.3	99.8	182.1	152.0	174.2	101.4	
	YL-2	Apr-2017	78.63	8.09	0.39	0.44	5.6	1087.3	570.6	229.2	89.5	115.9	122.4	178.0	64.7	
	YL-2	Dec-2017	45.17	4.06	1.35	0.20	6.4	142.6	189.8	79.5	154.7	52.2	49.9	69.7	17.1	
	YL-4	Apr-2017	39.6	4.11	0.17	0.33	5.5	835.9	308.6	166.4	44.5	111.6	67.5	349.3	48.3	
	YL-6	Dec-2017	42.54	9.79	1.37	0.19	2.5	1224.8	1105.7	136.5	78.3	61.2	24.8	226.4	27.2	
	Schwertmannite [†]						3.1 to 10.6									

*Sánchez-España et al., 2016; †Caraballo et al., 2013

Regarding the scavenging capacity of the precipitates, it was found that this precipitates retained relevant concentrations of some metal(oids) such as Cu, Mn, As, Pb and Ti. In the case of schwertmannite, another metal(oids) were recognized, such as P, Zn, Cr, Mo and V (Table 1). This retention of metal(oids) is in good agreement with data recorded in literature (Bigam & Nordstrom, 2000; Caraballo et al., 2019; Carrero et al., 2015; Webster et al., 1998).

4.5. DISCUSSIONS

4.5.1. Seasonal hydrogeochemical variations

To avoid redundancy and clarify the discussion of the seasonal hydrochemical variations at the Yerba Loca Basin, the argumentation will be based on the discrete and continuous results obtained at the two sampling points with the higher available record (Figure 3). One of the selected sampling points is located at the outlet of the upper basin (YL-4, 3,000 m.a.s.l.) and synthesizes the section of the river with a more severe and frequent presence of ARD; whereas the second sampling point is at the exit of the lower basin (YL-7, 1,350 m.a.s.l.) where a higher seasonal effect on the water quality is expected due to the confluence of various ARD affected and non-affected streams along the whole basin.

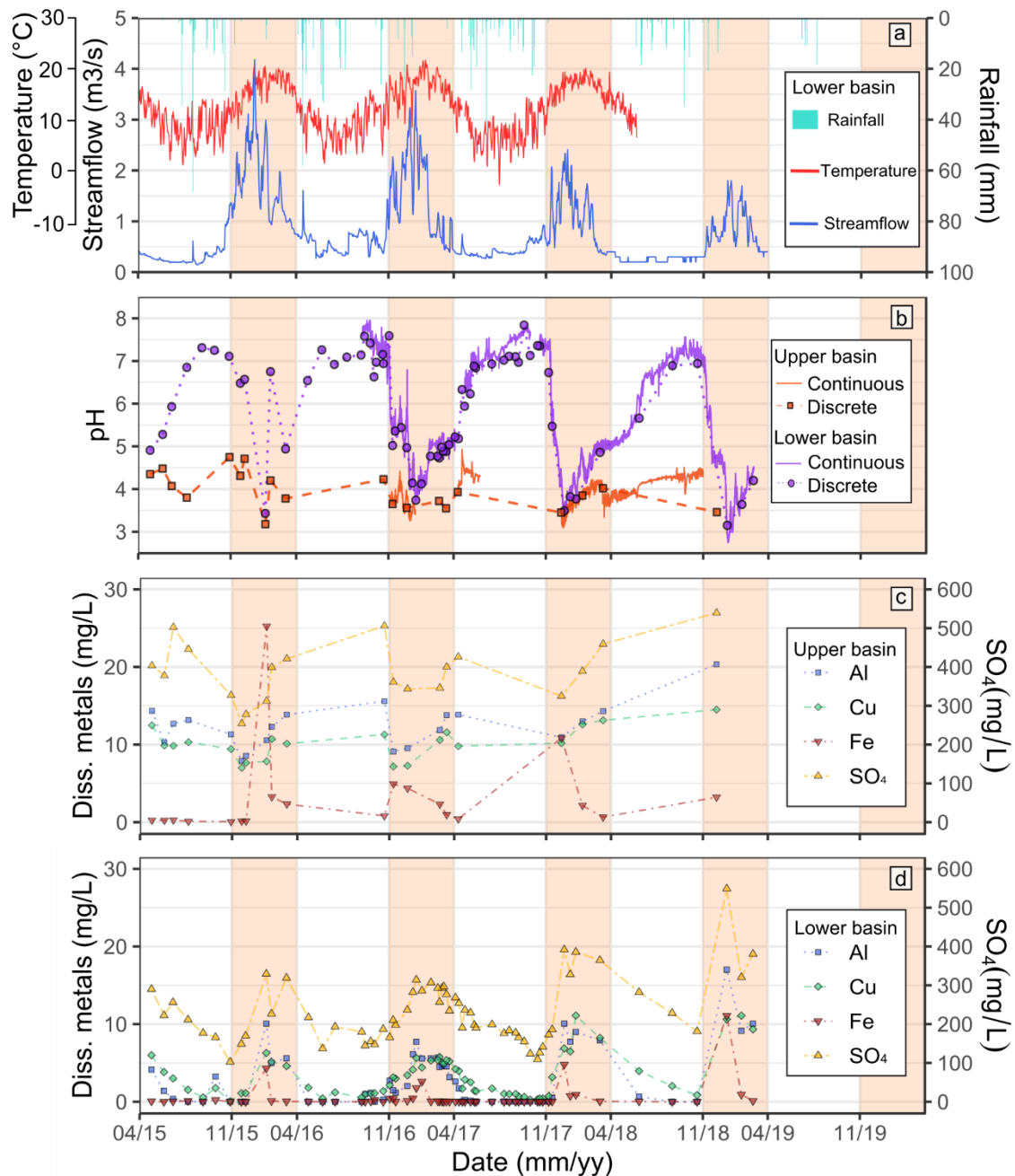


Figure 3. a) Time series of daily accumulated rainfall, daily mean air temperature and daily mean streamflow in the lower basin (1,350 m.a.s.l., YL-7); b) Continuous (lines) and discrete (filled dots and squares connected by dotted lines) pH measurements at the upper (3,000 m.a.s.l., YL-4) and lower (1,350 m.a.s.l., YL-7) basin; c) y) SO_4 and dissolved metals concentrations at the upper (YL-4) and lower (YL-7) Yerba Loca basin, respectively.

As shown in Figure 3a, the Yerba Loca basin clearly displays a marked seasonal variation of its main streamflow (at the output of the basin, 1,350 m.a.s.l.) where the higher flow rates do not correspond to the wet season (i.e., higher rain or snow falls, depending on the altitude). The streamflow variations are clearly coupled to the higher temperatures recorded during the summer time and the induced snow and ice melt on the glacier fields at the higher altitudes of the basin.

Considering pH, Figure 3b reveals a very different behavior between upper part and lower part of the basin. Despite the very high difficulties to obtain reliable information from the upper basin during winter time, a continuous pH record during a whole year was obtained in 2018. As can be observed, the temporal variability of the upper zone is significantly low and displays fairly

constant acid pH values (ranging between 3 to 5 and with an approximately mean value of 4 and standard deviation of 0.3, Table 4 in Supplementary Information) during all discrete and continuous measurements. On the contrary, the temporal pH variability at the lower basin is much higher. It presents a range of pH between 3 and 8, revealing two systematically repeated *plateaus* of pH, inferred by the discrete measurements but confirmed by the continuous record, one of them around 7 during wet season and the other around 5 during dry season. Additionally, during dry season systematically highlights its minimum values ranging between 3 and 4, apparently at the same time that the minimum pH value of the upper basin and with a just little higher value, implying during that span of time there is barely neutralization along the river. These temporal trends of pH were statistically analyzed showing a trimodal distribution, approximately around pH 4, 5 and 7 respectively (Figure 13, Supplementary Information). These particular pH distributions are very characteristic of ARD and AMD affected rivers due to the precipitation of schwertmannite at the more acidic range of pH (between 1.93 and 4.71, Caraballo et al., 2013), hydrobasaluminite at the mildly acidic range of pH (between 4.5 and 5.5, Bigham & Nordstrom, 2000; Sánchez-España, 2007) and the normal situation of a neutral river with pH ~7.

Regarding sulfate and dissolved metals concentrations along the time, a comparison between the upper and lower part of the basin presents different trends (Figure 3c and Figure 3d). First of all is relevant to state that as a result of the highly adverse weather conditions, there are just a few samples of the upper basin during the wet season, predominantly during 2015-2016, but they are enough to display a complete record of at least one year of chemical results. The sulfate and dissolved metals behavior in the upper and lower part of the basin seems to reveal a cyclic pattern of increase metal concentrations during dry season, followed by decreasing concentrations in the wet season. Although the main distinctions are that the magnitude of sulfate and metals concentrations are higher in the upper basin and that cyclic behavior is out of phase comparing the two sectors of the basin. In the upper part, the concentrations of sulfate, Al and Cu tend to increment towards the end of the dry season when streamflow is decreasing and is principally maintained by ice melting. On the other hand, the lower part of the basin reaches the higher concentrations near the middle of the dry season, which coincides with the moment of lower pH and higher streamflow. Comparing the tendencies of Al and Cu, it can be observed that in the upper basin Al concentrations are higher than Cu concentrations and this relation is generally inverted in the lower basin, demonstrating the attenuation of Al by dilution is reinforced by the consume of Al during the hydrobasaluminite formation. In respect to the Fe, even when its general trend display very low concentrations at upper and lower basin, probably consumed by the precipitation of schwertmannite, during dry season highlight isolated peaks or short periods of higher concentrations that seems to be simultaneous in both segments of the basin. In the lower basin, these higher concentrations of Fe are coupled with higher concentrations of the other metals but in the upper basin it is detach to the trend of the other metals. Hence, it can be inferred the existence of period with high release of ARD type waters with high streamflow, with strong acidic conditions such as it just can be barely neutralized along the basin (December-January Figure 3b), allowing Fe, the other metals and sulfate behave as conservative (Nordstrom, 2011) and remain principally dissolved until the outlet of the basin. However, this peak period of ARD releasing along the whole basin is not necessarily the period of higher metal concentrations in the upper basin, suggesting a strong dilution effect by high discharge from snowmelt during that period, this dilution decrease in the period of glaciers ice melt.

The different factors involved in the generation of both hydrological and hydrogeochemical cycles at the output of the Yerba Loca basin induce the existence of high streamflow (HS) coupled to more severe ARD conditions (from November to March), when the higher temperatures (>15°C), higher streamflow ($\geq 1\text{m}^3/\text{s}$), lower pH (<5.5), higher sulfate and dissolved metal concentrations are reached. These periods are followed by counter-period of low streamflow (LS) coupled to less severe ARD conditions (from April to October). Moreover, according to the results

it can be observed that in the last years, in the period of higher streamflow, the discharge has been reduced conjugated with lower minimum pH values and higher maximum metal concentrations values per year, indicating that the severity of ARD conditions has increased, probably as a product of drought.

The counter intuitive relation between streamflow and pH or metallic content was observed by 4 consecutive years at the mouth of the river. Besides, in Supplementary Information is presented a time series and boxplot of pH, EC for last 30 years (with lower and irregular frequency of data, Figure 14, Figure 15) showing the same pattern, during HS period pH is predominantly acidic to mildly acidic (mean ~ 5) and EC is higher. Therefore, the hydrochemical temporal variation in the lower zone could be inferred as an inherent cyclic pattern of the river mainly controlled by hydrological and mineralogical processes.

4.5.2. Spatial hydrogeochemical variations

As mentioned in section 2, a previous work (using a database that conceptualize the Yerba Loca basin just as an upper and lower basin) suggested that the Yerba Loca behaves as an ARD affected stream with higher acidity and metal content on its head waters compared with the waters at the basin output (Valenzuela-Díaz et al., 2020). To verify this proposition and obtain a deeper understanding of the spatial hydrogeochemical variations at the Yerba Loca basin, the extended database generated in the present study was plotted on Figure 4.

For the sake of clarity, and following the observations of the previous section, all available information was split into samples belonging to high or low streamflow conditions. The basin was divided as well into upper, mid and lower sections of approximately 4, 9 and 6 kilometers long, respectively (Figure 4).

The first sampling point (YL-1) corresponds to the ARD waters at the head of the basin, that drains the sector around porphyry center *La Paloma*. Generally speaking, it mixes with mildly acidic waters from T-1 and consecutives little sporadic tributaries and seepages of wetlands with predominantly no-ARD waters, promoting mainly two effects in YL-2 and YL-3: sequential dilution evidenced by decreasing of EC, SO_4^{2-} and metal concentrations (Figure 4); and minor neutralization of pH, which is buffered by schwertmannite between 3 and 4.5. Downstream, the confluence with an ARD affected stream (T2 draining the sector around porphyry center *Los Sulfatos*) results in dissimilar effects in YL-4 depending on the streamflow regime. During high streamflow, the Yerba Loca at YL-4 shows an increase of EC, SO_4^{2-} and metal concentrations along with a pH decrease. However, during low streamflow this sample point do not exhibit meaningful changes in its chemical parameters, probably because during this time of the year (winter time in the south hemisphere) the creek is predominantly frozen. Also it is important to notice that mean elemental concentrations during low streamflow conditions seem to be higher than during high streamflows. Nevertheless, this comparison can not be considered very robust because of the low number of samples available during the low streamflow regime (due to the very high difficulties to sample during winter time at 3,000 m.a.s.l.). Taking all these observations into consideration, the water at the exit of the upper basin could be classified as ARD type with its pH buffered by schwertmannite precipitation throughout almost all the year (Figure 4), except during the minimum pH values described in section 4.5.1, where Fe seems to behave as a conservative element, remaining dissolved.

Mid and lower sections of the basin are characterized by the presence of several tributaries creeks and seepages from wetlands not affected by ARD (i.e., T3, T4 and T5). These creeks have circumneutral pHs, low ECs (<200) and low SO_4^{2-} (<100 mg/L) and metal concentrations, and moderate alkanity concentrations (>30 mg/L as CaCO_3 equivalents). The results of this progressive

mixing with clean waters show some significant differences depending on the streamflow regime. During the high streamflow regime, the river is moderately diluted and it clearly keeps ARD conditions through the mid section (i.e., pH values around 4.5, no alkalinity and some dissolved Fe, Al, Cu and SO_4^{2-}) and even at the outlet of the basin (i.e., pH values around 5, no alkalinity, almost no Fe and some dissolved Al, Cu and SO_4^{2-}). During the low streamflow regime the river is more efficiently neutralized by the pristine tributaries, inducing the complete elimination of dissolved Fe (and overpassing the hydrochemical control due to schwermannite precipitation) at the beginning of the mid section (i.e., YL-5). As a result, the hydrochemistry of almost the whole mid basin and the lower basin (during some time) are controlled by hydrobasaluminite precipitation, buffering pH between 5 and 5.5, approximately. Once the dissolved Al is consumed the pH arises until circumneutral conditions and alkalinity values between 10 and 20 mg/L as CaCO_3 equivalents, which is regularly observed at the output of the Yerba Loca basin. Regarding EC, SO_4^{2-} and metals concentration during the low streamflow, the dilution effect is clearly more relevant than the one observed during the high stream flow conditions, and the precipitation of hydrobasaluminite consumes almost all Al and some Cu by adsorption or coprecipitation (Figure 4).

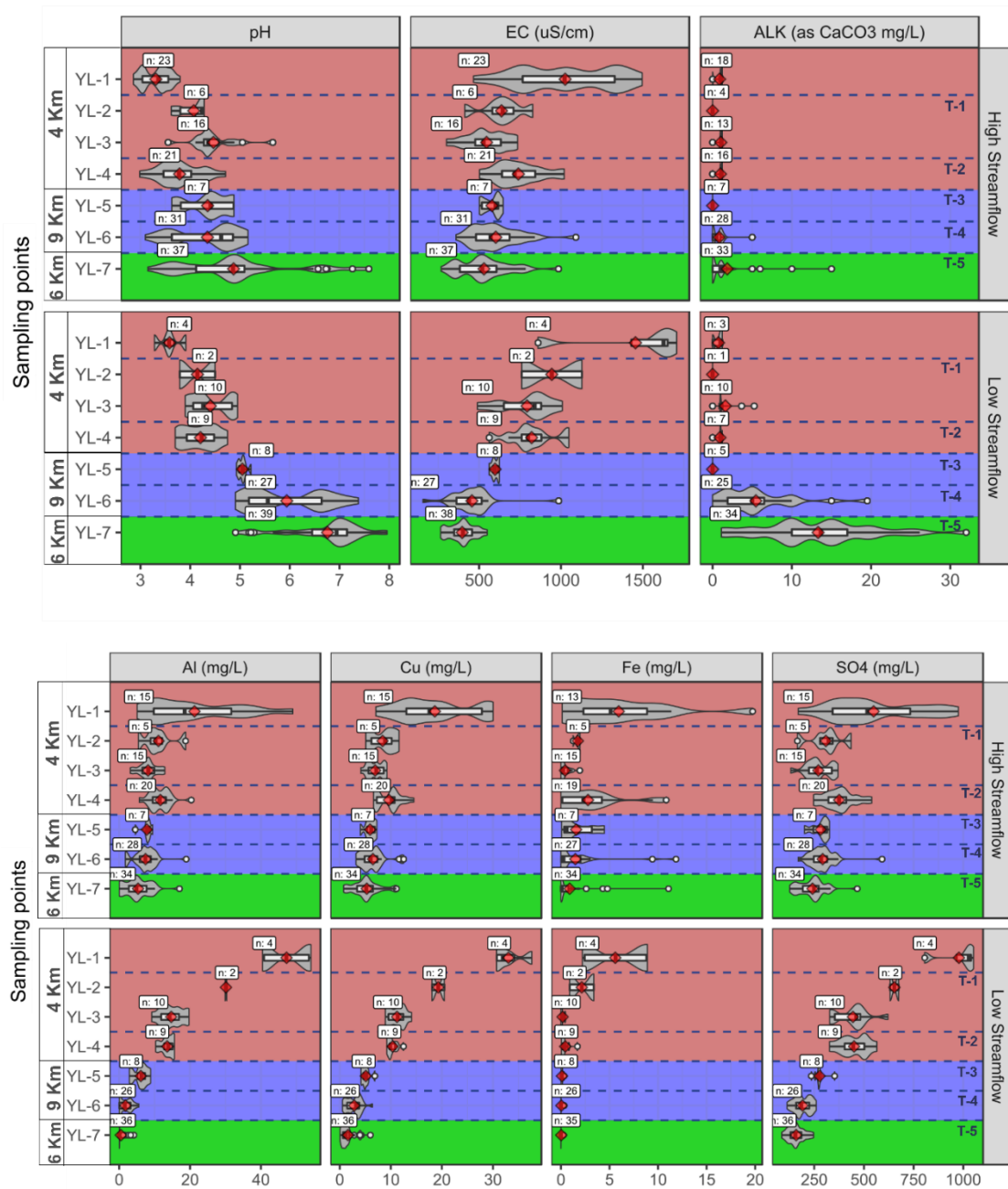


Figure 4. Boxplot and violin plots for pH, EC, alkalinity, Al, Cu, Fe, SO_4^{2-} classified by high and low streamflows. Shadow zones represent upper, middle and lower basin. Blue dashed lines represent the inputs of the most significant tributaries and labels show the show the number of validated samples. Red diamonds correspond to mean values.

4.5.3. Hydrogeochemical conceptual model of an Andean high mountainous basin developed at geological context characterized by sulfide mineralization and hydrothermal alteration

The proposed hydrogeochemical conceptual model (Figure 5) for explain hydrochemistry evolution of Yerba Loca basin consist in reduce the complexity of the system to the interaction or mixing of two components: a kind of “front” of ARD waters in the upper basin and a natural no-ARD drainage with diluting and neutralization capacity along the middle and lower basin. Both depends on chemical concentrations and flow rate. The result of the dilution, that mainly affects EC, major ions (Ca, Mg, SO₄) and some metals that behaves as conservative elements (Mn, Ni, Zn), rely on the total mass of solutes and the total volume to calculate the chemical concentrations in the river. Hence high streamflow with ARD conditions in the upper basin implies major mass of solutes and requires major volume of no-ARD waters to dilute. The neutralization capacity is controlled by the input of alkalinity associated with flow rate of no-ARD waters, but principally by the induced neofomed precipitates, schwertmannite and hydrobasaluminite, that act as pH buffer along the Yerba Loca river. These minerals also control the concentrations of Al, Fe and in minor manner the concentrations of other elements retain by these minerals, such as As, Cu, Cr, Mo, P, Pb, Ti and V.

As a result of the previous conceptualization, it can be state that the key factors for the evolution of the hydrochemistry of the river are concentrations and flow rates, in both ARD front and natural drainage of the middle and lower basin. The concentrations of the main chemical components of ARD front and natural drainage present low variability, for instance the most important concentrations of ARD parameters variate until 2 times comparing the minimum and maximum in YL-4, except by the iron (Figure 4). In the case of flow rate, the natural drainage of the middle and lower basin presents low variability (streamflow < 20 L/s), except by T-5 with a streamflow range between 16 and 200 L/s. Additionally, considering the significative difference in the hydrochemistry of the river in the lower basin between HS (with ARD conditions) and LS season (with neutral conditions), it is clear that even when the confident measurements of streamflow in the upper basin are just a few, the determining factor might be the amount of streamflow of the ARD sources of the system, which present a major variability as a result of the nival-proglacial hydrological regime. This would explain why during HS, when the flow rate from snowmelt is higher in the upper basin, the ARD front is strong enough to overpass the diluting/neutralizing capacity of the basin and can migrate with acid conditions and higher metal concentrations to the outlet of the basin (Figure 5a), with presence of schwertmannite all along the river. In addition, this conceptual model could explain why during LS, when the upper basin is predominantly frozen with low streamflow of ARD, the ARD front is constrained to the upper basin controlled by schwertmannite; downstream, mildly acid conditions are restricted to the middle or lower basin controlled by hydrobasaluminite; and no-ARD conditions are mainly found in the lower basin (Figure 5b), with total consume of acid drainage evidenced by the positive alkalinity, low sulfate and metals concentrations (Figure 4).

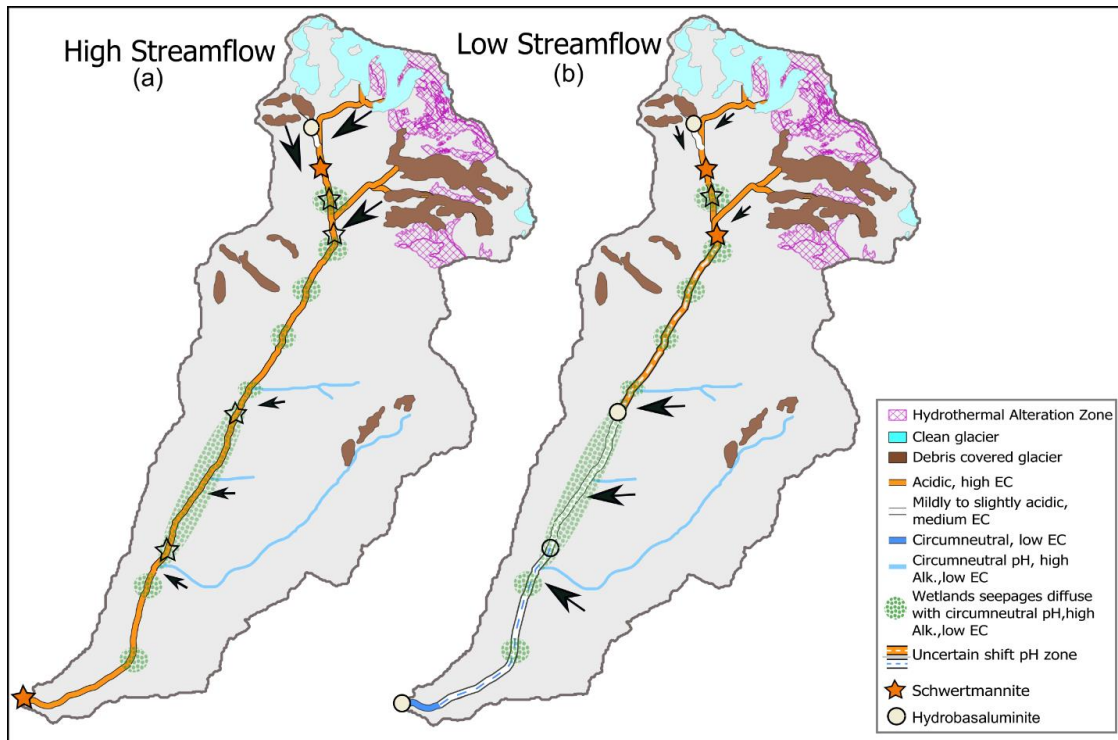


Figure 5. Schematic conceptual model to represent the evolution of hydrochemistry of the Yerba Loca river, including hydrological, hydrochemical and mineralogical variations at basin scale. a) During high streamflow conditions. b) During low streamflow conditions. The relative size of the arrows represent the relative streamflow of each inflow. Empty symbols for schwertmannite and hydrobasaluminite correspond to field observations whereas filled symbols mark that the mineral was also confirmed by laboratory analyses.

This conceptual model of mixing, including processes of dilution, neutralization and formation of pH buffer minerals, influenced by nival or nival- proglacial hydrologic regime can apply, with correct modifications for local context, for other basins in an Andean high mountainous and mineralized/hydrothermally altered context. For instance, the *Toro* river (~2000 m a.s.l.) in the Andes Cordillera of northern Chile (~30°S) receives acid drainage near *El Indio* deposit (Oyarzún et al., 2006), an Au-Cu-As epithermal deposit with pyrite. In the last 30 years this river display a mode, mean and median around a value of pH 5 (Figure 16 and Figure 17) with Al- SO₄-rich waters (mean of 30 mg/L), which is enough information to suspect for a buffered pH by hydrobasaluminite. Another few cases with probable hydrological and mineralogical control in Andes of Chile are *Azufre-Caracani-Lluta* creeks by draining active volcanic systems (Guerra et al., 2016), *Coya-Cachapoal* river receiving AMD from *El Teniente* mine (Ramirez, 2010), but it also can be suspected in *Nevado Pastoruri* glacier area in Peru (Santofimia et al., 2017) and in the *Amarillo* river, La Rioja, Argentina (Lecomte et al., 2017).

4.6. IMPLICATIONS, FUTURE CONSIDERATIONS AND CONCLUDING REMARKS

According Valenzuela-Díaz et al. (2020), the effects of climate change and mega drought (Garreaud et al., 2017) would impact in an increase in the severity of the ARD conditions in Yerba Loca. This has been estimated from a statistical and empirical perspective, comparing medians and ranges of hydrochemical parameters during the pre-drought (2001-2009) and drought periods (2010-2017). However, it was not the scope of this investigation to deeply understand the reasons behind the phenomenon. The present research can validate this tendency (in terms of pH, sulfate and metal concentrations) during dry season in lower basin in the period 2018-2019, indicating that during that season the ARD front become stronger or the diluting/neutralizing capacity become weaker. In this respect, the streamflow was pointed out as the most important factor so far. Regarding that there are not enough confident information about the distribution of streamflow along the basin, it was considered as the most plausible possibility that the reduction in water availability by drought along the basin, generate a major diminishing of streamflow of natural no-ARD drainage in the middle or lower basin compared to the streamflow of the upper basin, which concentrates the higher source of water in the basin by snow and glacier presence. This effect can explain that the diluting/ neutralizing capacity in the basin become weaker than the ARD front did. If this tendency to develop more intense and longer drought periods continue as it has been predicted (Trenberth et al., 2014), it would expect several more effects that can contribute to higher severity ARD condition at the outlet of the basin, such as: lesser diluting effect of ARD water types in the upper basin as discharge from glacier ice melt will decrease due to glacier loss (Dussailant et al., 2019), probably implying a longer period of the severous ARD conditions during the end of the dry season; lower discharge or lower input of alkalinity from wetlands, reducing the diluting/neutralizing capacity of the basin; and higher concentrations of sulfate and metals in the source points of ARD by the reduction in water availability, inducing to reinforce ARD front in the upper basin.

The increment in ARD conditions at the Yerba Loca basin by climate change and mega drought effects probably will increase the previous reported impact in the subsequent Mapocho basin, with more intense or longer events of ARD conditions during the dry season. The information of the water quality conditions in Mapocho river is very relevant to the sanitary industry (*Aguas Andinas*), that operates water treatment of these river for production of drinking water. Also is important for the agriculture industry that use these waters for irrigation purposes. Therefore, it is reasonable that the management of these ARD water will be more challenging for these industries in the future.

Since the previous challenging points concerning to the potential increment of severous ARD conditions, as a result of climate change, can impact from an environmental, governmental, industrial and social perspective it is imperative to work on coupled numerical models that can integrate hydrological, hydraulical, hydrochemical and mineralogical complexity of these systems. Specifically to get quatification of the effect of climate change in the hydrochemistry and water quality in this kind of basins in order to stakeholders can anticipate management measures.

Generally speaking, about the hydrological and mineralogical control (especially by the less known hydrobasaluminite) over the hydrochemistry of high-mountainous basins affected by ARD, there is a good probability that these processes take place in numerous rivers, sporadically or in particular sectors, but they have not been studied under this perspective yet or do not have a complete record throughout time. These processes could occur especially near the major Neogene metallogenic belt that extends along the Andes (~6000 km; Toro et al., 2012) and in other

mountain systems with acid drainage around the world, such as the found systems in Alps (Wanner et al., 2018) or Rocky Mountains (Doolittle, 2017). The expected conditions for this process would be the presence of a source of acid drainage, Al-Fe- SO₄-rich waters, tributaries with low streamflow of pristine and circumneutral waters, or sequential and progressive neutralizations.

The natural attenuation of the dissolved metallic contents in waters observed in this study, by the input of alkalinity and formation of pH buffer minerals is the same chemical principle of the passive remediation system for AMD waters, called DAS (Dispersed alkaline substrate, Rötting et al., 2006). This system has been successfully implemented in mines in Spain (Caraballo et al., 2011a, Martinez et al., 2019), treating AMD waters. In Chile a study of feasibility of DAS system application was carried out in laboratory scale (Larraguibel, 2020), with a synthetic acid drainage that simulated average metal concentrations of AMD in the country and that coincidentally was very similar to Yerba Loca metal concentrations. The results were successful in terms of neutralize waters, retain metals and unraveling the formation of a copper carbonate (malachite) given the high carbonate and copper available dissolved concentrations. Even when the DAS system cannot be applied to Yerba Loca river due to its condition of a natural protected area, it can be hypothesize that application of this system could be efficient in treatment of AMD waters in basins with mining activities. Especially in mining planning for closure or closed mines, contributing to enhance the resulting water quality affected by mining facilities and eventually adding value, by the production of malachite as a copper exploitable ore. One of the principal limitations of the method is that inflow should be lower than 50 L/s, depending on the water chemistry (Ayora et al., 2013; Skousen et al., 2005; Ziemkiewicz et al., 2003). Since streamflow in high-mountainous basins are usually driven by snowmelt, then the variation of magnitude of streamflow could be huge, generating a difficult engineering challenge. Although, it could be solved with a good design, that can satisfy at least two requirements: isolate little creeks or water channels that concentrate the AMD in the sections that register lower streamflow variations and be able to respond in a safety and smart way to potential floods by storms and by the thaw season.

Acknowledgements

This work was funded under the eaves of the *Modelo hidrológico integral de la cuenca alta del río Mapocho* project, carried out by the Advanced Mining Technology Center (AMTC) from the University of Chile, which also provided all the necessary assistance before, during and after the sampling campaigns. We also thank each of the technicians and professionals who in one way or another contributed in this study.

CAPÍTULO 5. DISCUSIONES

5.1. Modelo conceptual hidrogeoquímico del estero Yerba Loca

De acuerdo a la información presentada acerca de la cuenca Yerba Loca se puede destacar que:

- Las aguas de la cuenca alta son permanentemente de tipo DAR, con el pH controlado por precipitación de schwertmannita durante casi todo el año
- Las aguas a la salida de la cuenca presentan marcada variación temporal correlacionada con los caudales, mostrando mayor severidad de DAR a mayores caudales (entre noviembre y marzo) y menor severidad de DAR o incluso condiciones neutras y diluidas cuando se dan menores caudales (entre abril y octubre).

El modelo hidrogeoquímico propuesto para explicar la evolución de las aguas del estero Yerba Loca consiste en mezcla de aguas de dos tipos: las aguas de la zona alta, que constituyen una especie de frente de DAR, y el drenaje natural de la cuenca, sin efecto de DAR, en la zona media y baja, con capacidad de diluir y neutralizar. Como resultado de la mezcla se genera dilución, neutralización, y mediante esta última, se inducen condiciones favorables para la precipitación de minerales hidróxisulfatos, que actúan como controladores del pH del agua.

Como consecuencia de la conceptualización previa, se puede afirmar que los factores claves en la evolución de la hidroquímica del estero Yerba Loca son las concentraciones y los caudales, tanto del frente de DAR en la cuenca alta como del drenaje natural sin DAR en la zona media y baja de la cuenca. De acuerdo a la base de datos, las concentraciones químicas, tanto del frente de DAR como del drenaje natural sin DAR presenta baja variabilidad. Por ejemplo, las concentraciones de los parámetros más importantes del DAR varían hasta 2 veces, comparando el valor mínimo con respecto al máximo a la salida de la cuenca alta, excepto por el Fe que tiene mayor variabilidad. En el caso de los caudales, se observó que los caudales del drenaje natural sin DAR tienen baja variabilidad, excepto por el estero Leonera (T-5) pero que aporta solo a la parte baja de la cuenca. Adicionalmente, considerando la diferencia significativa en la hidroquímica a la salida de la cuenca Yerba Loca, entre el periodo de altos y bajos caudales, es claro que el factor determinante de esta condición debe ser la magnitud de los caudales de la zona alta con DAR, los cuales presentan mayor variabilidad como resultado del régimen nivo-glaciar. De esta manera, este modelo conceptual de mezcla indica que si se dan a altos caudales y altas concentraciones de metales o de sulfato, entonces se necesitarían altos caudales de aguas con bajas concentraciones de estos componentes para diluir la alta carga de componentes de DAR, así como altas concentraciones de alcalinidad para neutralizar el pH ácido del DAR. Si bien el drenaje natural de la cuenca en la zona media y baja cuenta con características químicas adecuadas para esto, sus caudales son limitados, por lo que su capacidad para diluir y neutralizar también lo es. Así es como se explica que durante la temporada de altos caudales, cuando el caudal de derretimiento de nieve es mayor desde la cuenca alta, el frente de DAR presenta suficiente masa o carga como para sobrepasar la capacidad de dilución y neutralización de la cuenca, y poder migrar con condiciones ácidas y concentraciones de metales significativas hasta la salida de la cuenca. Así también, este modelo conceptual puede explicar que durante la temporada de bajos caudales, cuando la zona alta de la cuenca se encuentra predominantemente congelada o con bajos caudales de DAR, el frente de DAR queda constreñido a la zona alta de la cuenca; más abajo en la zona media (y a veces en la zona baja) se encuentran condiciones moderadamente ácidas controladas por hidrobasaluminita; y finalmente, en la zona baja de la cuenca predominan condiciones sin DAR, evidenciadas por la presencia de alcalinidad en las aguas y bajas concentraciones de SO_4 y metales disueltos.

5.2. Efecto de cambio climático y mega sequía en la hidroquímica del estero Yerba Loca

Con respecto al efecto de la mega sequía (2010-2019), se observa que, ante la menor disponibilidad de agua en las últimas tres temporadas de altos caudales, la severidad de DAR en la cuenca se ha ido agravando, evidenciada por menores valores mínimos de pH y mayores concentraciones de SO_4 y metales disueltos. Estos resultados son consistentes con la tendencia mostrada por el estudio de Valenzuela-Díaz et al. (2020), que desde una perspectiva estadística y empírica, comparó medianas y rangos de parámetros hidroquímicos durante el periodo pre-sequía (2001-2009) con el periodo de sequía (2010-2017), demostrando que la severidad aumentó en el periodo de sequía en términos de pH, CE, SO_4 y metales como Cu, Mn, As y Ni. Desde el análisis y modelo conceptual de esta investigación, se infiere que este aumento en la severidad de DAR se debe principalmente a que la sequía ha afectado en mayor medida a los caudales del drenaje natural sin DAR de la zona media y baja de la cuenca, disminuyendo su capacidad de dilución y neutralización sobre el estero Yerba Loca. Si la tendencia a que se desarrollen sequías más largas o más intensas continúa, como ya ha sido predicho por Trenberth et al. (2014), entonces se esperaría que la capacidad de dilución y neutralización de la cuenca disminuyera todavía más, así como también ocurriera menor dilución de las aguas de tipo DAR en la zona alta de la cuenca por disminución de caudales, provenientes desde la nieve acumulada en invierno y desde los glaciares, en proceso de pérdida de hielo (Dussailant et al., 2019), lo cual podría agravar las condiciones DAR o bien extender su periodo de influencia en la zona baja de la cuenca. Sin embargo, se necesitan más estudios de detalle de los caudales y de las concentraciones químicas de la zona alta de la cuenca, para poder concluir acerca de la masa o carga de contaminantes de tipo DAR desde la zona alta y cómo se podría ver afectada frente a intensificación de sequías.

5.3. Aplicación del modelo conceptual a otras cuencas andinas

Acerca del control hidrológico y mineralógico en la hidroquímica de cuencas andinas de alta montaña afectadas por DAR, se considera que existen altas probabilidades de que estos procesos ocurran en varios ríos, esporádicamente o en algunos tramos puntuales o confluencias, solo que no han sido estudiados desde esta perspectiva o no han contado con un registro completo a lo largo del espacio o del tiempo. Después de todo, la Cordillera de Los Andes conjuga dos características muy favorables para estos controles, como la presencia de la gran franja metalogénica del Neógeno, que se extiende por alrededor de 6000 km desde de Colombia hasta Chile central y el sector centro-occidental de Argentina (Toro et al., 2012), y la presencia de cuencas de alta montaña, con tendencia a generar régimen hidrológico nival o nivo-glaciar. Una búsqueda bibliográfica arrojó casos potenciales de control hidrológico y mineralógico en ríos como:

- Río Toro en la IV región de Chile, que recibe DAM desde El Indio, depósito epitermal Au-Cu con pirita (Oyarzún et al., 2006), con altas concentraciones de Al y SO_4 , con registro de pH en torno a 5 durante los últimos 30 años (Datos DGA), por lo que se infiere un control de hidrobasaluminita;
- Ríos Azufre-Caracani-Lluta en la XV región de Chile, que drena residuos mineros y aguas de un sistema volcánico-geotermal (Guerra et al., 2006), donde se registra particulados de Al, Fe y SO_4 , con pH ácido, con influencia de los caudales de derretimiento de nieve sobre la hidroquímica;

- Río Coya en la VI región de Chile, que recibe DAM desde El Teniente (Ramirez, 2010), con altas concentraciones de Al, Fe y SO₄, con eventuales pH ácidos y con sedimentos enriquecidos en Al;
- Nevado Pastoruri, área glaciaria con DAR en Perú (Santofimia et al., 2017), donde se registra pH ácidos, altas concentraciones de Al, Fe y SO₄, además de presencia de schwertmanita; y
- Río Amarillo, en La Rioja Argentina, que recibe DAM y DAR (Lecompte et al., 2016), con altas concentraciones de Al, Fe y SO₄, con formación de schwertmanita y precipitados blanquecinos.

5.4. Estrategias de tratamiento de drenaje ácido en otras cuencas andinas

La atenuación natural del contenido metálico disuelto observado en las aguas de este estudio, mediante el aporte de alcalinidad y la formación de minerales controladores de pH, es el mismo principio del sistema de tratamiento pasivo de aguas de tipo DAM, llamado DAS (por su sigla en inglés, *Dispersed alkaline substrate*; en español, Substrato alcalino disperso, Rötting 2006). Este sistema fue exitosamente aplicado en minas de España (Caraballo 2011, Martínez 2019) en escala de terreno, y además exitosamente aplicado a escala de laboratorio para aguas sintetizadas con condiciones promedio de DAM chileno (Larraguibel, 2020), las cuales resultaron ser muy similares a las de Yerba Loca en su zona alta. Sus buenos resultados en términos de neutralizar el pH y retener metales/metaloideos fueron complementados por el descubrimiento de la formación de un carbonato de cobre (malaquita), dadas las altas concentraciones disueltas de cobre y carbonatos en el agua. Aun cuando el sistema DAS no pueda ser aplicado a la cuenca de Yerba Loca debido a su condición de área natural protegida, se puede hipotetizar que la aplicación de este sistema podría generar un tratamiento eficiente de aguas de tipo DAM en cuencas con actividades mineras. Especialmente en minas que estén generando planes de cierre o en minas cerradas o abandonadas, contribuyendo a mejorar la calidad de agua que resulta desde instalaciones mineras y eventualmente, añadiendo valor por la producción de malaquita como una mena explotable de cobre. Una de las principales limitaciones de este método es que los caudales a tratar deben ser menores a 50 L/s, dependiendo de la hidroquímica de entrada (Ayora et al., 2013; Skousen et al., 2005; Ziemkiewicz et al., 2003). Dado que los caudales en cuencas de alta montaña provienen usualmente del derretimiento de nieve, la variación en los caudales desde épocas húmedas a épocas secas puede ser muy grande, generando un gran desafío de ingeniería. Aunque a priori, se podrían resolver con un buen diseño, tal que puedan satisfacer dos requerimientos: aislar pequeños esteros o canales que concentren el DAM en las secciones con menor variación de caudales, y que el diseño de obras pueda responder en forma segura e inteligente ante potenciales eventos extremos de inundación por precipitación o por derretimiento de nieve.

CAPÍTULO 6. CONCLUSIONES

La hidroquímica del estero Yerba Loca está fuertemente controlada por:

- El contexto geológico, dado por las rocas volcánicas y plutónicas, sumado a la mineralización de pórfido de cobre con presencia de sulfuros (pirita) en la zona alta de la cuenca, que generan condiciones básicas para el DAR enriquecido en Al, Cu, Fe y SO₄;
- El régimen hidrológico nivo-glaciar, que genera bajos caudales durante el invierno (<0,5 m³/s) y altos caudales durante el verano (entre 1 y 5 m³/s); y
- Procesos de dilución, neutralización y precipitación de minerales buffer de pH.

La zona alta de la cuenca es clave porque concentra la fuente de DAR y a su vez la fuente de agua más importante para el estero, proveniente de nieve y glaciares. Esta conjugación es la que explica que en la parte alta del estero Yerba Loca permanentemente se generen condiciones de DAR. Además, permite explicar la relación contra intuitiva de que no haya aparente dilución en la hidroquímica cuando se dan los altos caudales por derretimiento nival, sino que, por el contrario, esos altos caudales con altas concentraciones de contaminantes generan una carga de drenaje ácido de roca que supera con creces la capacidad de dilución y neutralización de la cuenca. Por lo que el *peak* máximo de caudales durante el verano induce la mayor severidad de condiciones de DAR a la salida de la cuenca. En cambio, durante el invierno, los bajos caudales desde la zona alta generan una menor carga de DAR, la cual es diluida y neutralizada progresivamente a lo largo de la cuenca por su drenaje natural, de afluentes laterales y humedales.

Se puede concluir que tanto las variaciones espaciales como temporales a lo largo del estero Yerba Loca son principalmente controladas por el régimen hidrológico de la cuenca y siguen los procesos geoquímicos normales de evolución de drenaje ácido, dado por la formación de precipitados minerales de Fe y Al (schwertmanita e hidrobasaluminita respectivamente), que controlan el pH del agua y las concentraciones de algunos metales como Al, Cu y Fe. Por todo lo anterior, el modelo hidrogeoquímico propuesto que mejor se ajusta para explicar la evolución de las aguas del estero Yerba Loca consiste en un modelo de mezcla de dos tipos de aguas: las de la zona alta con condiciones de DAR, y las de la zona media y baja, con drenaje natural de la cuenca, sin efecto de DAR, con capacidad de diluir y neutralizar. Como resultado de la mezcla se genera dilución, neutralización, y mediante esta última, se inducen condiciones favorables para la precipitación de minerales hidróxisulfatos.

Todo el registro hidroquímico acumulado en los últimos años en el estero Yerba Loca permite concluir que la severidad del DAR ha ido en aumento durante el periodo de mega sequía. Además, el entendimiento base de cómo funciona el sistema Yerba Loca, lleva a pensar que ante las predicciones de cambio climático y escasez hídrica, lo más probable es que la severidad de este DAR siga agravándose en intensidad y en duración. Aun cuando se necesitan y se sugieren estudios de detalle para entender cabalmente cómo variaría la carga de contaminantes de DAR en la zona alta de la cuenca, es decir, la relación entre las variaciones químicas y las variaciones en los caudales provenientes de derretimiento nival o descongelamiento glaciar; así como también, estudios de modelación numérica hidrogeoquímica, que utilicen este modelo conceptual, para poder evaluar escenarios que podrían ocurrir a futuro ante la variación de caudales y/o concentraciones de contaminantes producto del cambio climático.

La severidad del DAR de Yerba Loca genera eventos de drenaje ácido en río Mapocho, el cual es una de las fuentes más importantes de agua para la región metropolitana, utilizado tanto por la industria sanitaria (Aguas Andinas) para tratamiento y producción de agua potable, como por la industria de la agricultora para agua de riego. Si bien el empeoramiento en su calidad de aguas puede perjudicar a ambas industrias, se estima que principalmente puede afectar a la industria de

la agricultura, con un consecuente impacto en la producción de alimentos, pudiendo afectar la economía de esos mercados y a la población que los consume. En este sentido, se vuelve crítico poder contar con modelos numéricos que permitan anticiparse a los cambios en disponibilidad y calidad de las aguas para poder colaborar técnicamente con el manejo y toma de decisiones políticas, económicas y sociales frente a este recurso hídrico de vital importancia para los ciudadanos de una metrópolis tan poblada como Santiago.

Ante esta comprensión, del posible empeoramiento de la calidad y cantidad de aguas frente al cambio climático, cobran relevancia los tratamientos de aguas de drenaje ácido. En este sentido, se sugiere potenciar estudios y aplicación de tratamientos pasivos, de bajo consumo de energía y recursos, a escala de piloto o de cuenca. En Chile, el método pasivo DAS ya cuenta con resultados exitosos en el tratamiento de aguas con condiciones similares a las de Yerba Loca a escala de laboratorio, por lo que se estima puede tener altas probabilidades de éxito en cuencas intervenidas con DAM, replicando el éxito que tienen en España.

Por último, se considera que existen buenas probabilidades de que el control hidrológico y/o geoquímico observado en este estudio ocurra en otros ríos en cuencas de alta montaña. En la Cordillera de los Andes, donde hay numerosos casos potenciales registrados en Chile, Perú y Argentina, así como también en otros cordones montañosos como en Los Alpes (Wanner et al., 2018) o en Las Montañas Rocosas (Doolittle, 2017). Las condiciones esperadas para que ocurran estos procesos serían: presencia de una fuente de drenaje ácido, aguas enriquecidas en Al-Fe-SO₄, afluentes con bajos caudales con aguas prístinas y neutras, o que se induzca neutralización secuencial y progresiva.

CAPÍTULO 7. REFERENCIAS

- Alvarez-Garretón, C., Mendoza, P. A., Pablo Boisier, J., Addor, N., Galleguillos, M., Zambrano-Bigiarini, M., ... Ayala, A. (2018). The CAMELS-CL dataset: Catchment attributes and meteorology for large sample studies-Chile dataset. *Hydrology and Earth System Sciences*, 22(11), 5817–5846. <https://doi.org/10.5194/hess-22-5817-2018>
- Ayora, C., Caraballo, M. A., Macías, F., Rötting, T. S., Carrera, J., & Nieto, J. M. (2013). Acid mine drainage in the Iberian Pyrite Belt: 2. Lessons learned from recent passive remediation experiences. *Environmental Science and Pollution Research*, 20(11), 7837–7853. <https://doi.org/10.1007/s11356-013-1479-2>
- Ayora, C., Macías, F., Torres, E., Lozano, A., Carrero, S., Nieto, J. M., ... Castillo-Michel, H. (2016). Recovery of Rare Earth Elements and Yttrium from Passive-Remediation Systems of Acid Mine Drainage. In *Environmental Science and Technology* (Vol. 50). <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b02084>
- Bigham, J. M., & Nordstrom, D. K. (2000). Iron and aluminum hydroxysulfates from acid sulfate waters. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 40(January 2000), 351–403. <https://doi.org/10.2138/rmg.2000.40.7>
- Cánovas, C. R., Olías, M., Nieto, J. M., Sarmiento, A. M., & Cerón, J. C. (2007). Hydrogeochemical characteristics of the Tinto and Odiel Rivers (SW Spain). Factors controlling metal contents. *Science of the Total Environment*, 373(1), 363–382. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2006.11.022>
- Caraballo, M. A., Macías, F., Nieto, J. M., Castillo, J., Quispe, D., & Ayora, C. (2011a). Hydrochemical performance and mineralogical evolution of a dispersed alkaline substrate (DAS) remediating the highly polluted acid mine drainage in the full-scale passive treatment of Mina Esperanza (SW Spain). *American Mineralogist*, 96(8–9), 1270–1277. <https://doi.org/10.2138/am.2011.3752>
- Caraballo, M. A., Macías, F., Rötting, T. S., Nieto, J. M., & Ayora, C. (2011b). Long term remediation of highly polluted acid mine drainage: A sustainable approach to restore the environmental quality of the Odiel river basin. *Environmental Pollution*, 159(12), 3613–3619. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2011.08.003>
- Caraballo, M. A. (2013). Metastability, nanocrystallinity and pseudo-solid solution effects on the understanding of schwertmannite solubility. *Chemical Geology*, 360–361, 22–31. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2013.09.023>

- Caraballo, M. A., Wanty, R. B., Verplanck, P. L., Navarro-valdivia, L., Ayora, C., & Hochella, M. F. (2019). Aluminum mobility in mildly acidic mine drainage : Interactions between hydrobasaluminite , silica and trace metals from the nano to the meso-scale. *Chemical Geology*, 519(January), 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2019.04.013>
- Carrero, S., Pérez-lópez, R., Fernandez-martinez, A., Cruz-hernández, P., Ayora, C., & Poulain, A. (2015). The potential role of aluminium hydroxysulphates in the removal of contaminants in acid mine drainage. *Chemical Geology*, 417, 414–423. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2015.10.020>
- Carrero, S., Fernandez-Martinez, A., Pérez-López, R., Poulain, A., Salas-Colera, E., & Nieto, J. M. (2017). Arsenate and Selenate Scavenging by Basaluminite: Insights into the Reactivity of Aluminum Phases in Acid Mine Drainage. *Environmental Science and Technology*, 51(1), 28–37. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b03315>
- Custodio, E., & Llamas, M. R. (1976). Hidrología subterránea (Vol. 2). Omega Barcelona.
- Deckart, K., Silva, W., Spröhnle, C., & Vela, I. (2014). Timing and duration of hydrothermal activity at the Los Bronces porphyry cluster: An update. *Mineralium Deposita*, 49(5), 535–546. <https://doi.org/10.1007/s00126-014-0512-9>
- Doolittle, M. (2017). Naturally Occurring Acid Rock Drainage in the Anaconda-Pintler Mountain Range , Montana : A Case Study of Geochemistry in Two Streams Flowing from Mount Evans (University of Montana). Retrieved from https://digitalcommons.mtech.edu/grad_rsch/117?utm_source=digitalcommons.mtech.edu%2Fgrad_rsch%2F117&utm_medium=PDF&utm_campaign=PDFCoverPages
- Dussailant, I., Berthier, E., Brun, F., Masiokas, M., Hugonnet, R., Favier, V., ... Ruiz, L. (2019). Two decades of glacier mass loss along the Andes. *Nature Geoscience*, 12(10), 802–808. <https://doi.org/10.1038/s41561-019-0432-5>
- Gammons, C. H., Nimick, D. A., & Parker, S. R. (2015). Diel cycling of trace elements in streams draining mineralized areas-A review. *Applied Geochemistry*, 57, 35–44. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2014.05.008>
- Garreaud, R. D., Alvarez-Garreton, C., Barichivich, J., Pablo Boisier, J., Christie, D., Galleguillos, M., ... Zambrano-Bigiarini, M. (2017). The 2010-2015 megadrought in central Chile: Impacts on regional hydroclimate and vegetation. *Hydrology and Earth System Sciences*, 21(12), 6307–6327. <https://doi.org/10.5194/hess-21-6307-2017>
- Gimeno Serrano, M. J., Auqué Sanz, L. F., & Nordstrom, D. K. (2000). REE speciation in low-temperature acidic waters and the competitive effects of aluminum. *Chemical Geology*, 165(3–4), 167–180. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(99\)00166-7](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(99)00166-7)

- Guerra, P., Simonson, K., González, C., Gironás, J., Escauriaza, C., Pizarro, G., ... Pasten, P. (2016). Daily freeze-thaw cycles affect the transport of metals in streams affected by acid drainage. *Water (Switzerland)*, 8(3), 1–27. <https://doi.org/10.3390/w8030074>
- Gutiérrez, F. (2015). *Composición Natural de Las Aguas en la Cuenca alta del Santuario de la Naturaleza Yerba Loca, Santiago*. 292–295.
- Irrarrazaval, V., Sillitoe, R. H., Wilson, A., Toro, J. C., Robles, W., Lyall, G., ... Monecke, T. (2010). Discovery history of a giant, high-grade, hypogene porphyry copper-molybdenum deposit at Los Sulfatos, Los Bronces-Río Blanco district, central Chile. *Society of Economic Geologists Special Publication*, 15, 253–269.
- Jorquera, C. O., Oates, C. J., Plant, J. a., Kyser, K., Ihlenfeld, C., & Voulvoulis, N. (2015). Regional hydrogeochemical mapping in Central Chile: natural and anthropogenic sources of elements and compounds. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, 15, 72–96. <https://doi.org/10.1144/geochem2013-220>
- Kim, Y. (2015). Mineral phases and mobility of trace metals in white aluminum precipitates found in acid mine drainage. *Chemosphere*, 119, 803–811. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.08.034>
- Larraguibel, A. (2020). *Optimización de tecnología DAS en laboratorio para retención de sulfato y metales de drenaje ácido de minas andinos utilizando residuos agro-industriales ricos en CaCO₃ Y Witherita (BaCO₃)*. Retrieved from <http://repositorio.uchile.cl/handle/2250/175231>
- Lecomte, K. L., Maza, S. N., Collo, G., Sarmiento, A. M., & Depetris, P. J. (2017). Geochemical behavior of an acid drainage system: the case of the Amarillo River, Famatina (La Rioja, Argentina). *Environmental Science and Pollution Research*, 24(2), 1630–1647. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-7940-2>
- Llano, J., Agosto, M., Trinelli, A., Tufo, A., Vel, G., Bucarey-parra, C., ... Litvak, V. (2020). Hydrogeochemistry processes related to an active volcanic environment: the case of the Agrio river-Copahue volcano system. *Revista de La Asociación Geológica Argentina*, 77(4).
- Macías, F., Caraballo, M. A., Rötting, T. S., Pérez-López, R., Nieto, J. M., & Ayora, C. (2012). From highly polluted Zn-rich acid mine drainage to non-metallic waters: Implementation of a multi-step alkaline passive treatment system to remediate metal pollution. *Science of the Total Environment*, 433(2012), 323–330. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.06.084>
- Munk, L., Faure, G., Pride, D. E., & Bigham, J. M. (2002). Sorption of trace metals to an aluminum precipitate in a stream receiving acid rock-drainage; Snake River, Summit County, Colorado. *Applied Geochemistry*, 17(4), 421–430. [32](https://doi.org/10.1016/S0883-</p>
</div>
<div data-bbox=)

- Nordstrom, D. K. (1982a). Chapter 3 Aqueous Pyrite Oxidation and the Consequent Formation of Secondary Iron Minerals. *Acid Sulfate Weathering*, 10, 37–65.
- Nordstrom, D. K. (1982b). The effect of sulfate on aluminum concentrations in natural waters: some stability relations in the system Al₂O₃-SO₃-H₂O at 298 K. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 46(4), 681–692. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(82\)90168-5](https://doi.org/10.1016/0016-7037(82)90168-5)
- Nordstrom, D. K., & Alpers, C. N. (1999). Geochemistry of acid mine waters. *The Environmental Geochemistry of Mineral Deposits*.
- Nordstrom, D. K. (2009a). Acid rock drainage and climate change. *Journal of Geochemical Exploration*, 100(2–3), 97–104. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2008.08.002>
- Nordstrom, D. K., McCleskey, B. & Ball, J. W. (2009b). Sulfur geochemistry of hydrothermal waters in Yellowstone National Park: IV Acid-sulfate waters. *Applied Geochemistry*, 24(2), 191–207. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2008.11.019>
- Nordstrom, D. K. (2011). Hydrogeochemical processes governing the origin, transport and fate of major and trace elements from mine wastes and mineralized rock to surface waters. *Applied Geochemistry*, 26(11), 1777–1791. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2011.06.002>
- Oyarzún, R., Lillo, J., Oyarzún, J., Higuera, P., & Maturana, H. (2006). Strong Metal Anomalies in Stream Sediments from Semiarid Watersheds in Northern Chile: When Geological and Structural Analyses Contribute to Understanding Environmental Disturbances. *International Geology Review*, 48(12), 1133–1144. <https://doi.org/10.2747/0020-6814.48.12.1133>
- Parkhurst, D. L., & Appelo, C. a. J. (2013). Description of Input and Examples for PHREEQC Version 3 — A Computer Program for Speciation , Batch-Reaction , One-Dimensional Transport , and Inverse Geochemical Calculations. U.S. Geological Survey Techniques and Methods, book 6, chapter A43, 497 p. *U.S. Geological Survey Techniques and Methods, Book 6, Chapter A43*, 6-43A.
- Ramirez, P. (2010). *Geochemical modelling of the surface water environment around active mineral operations*. (Doctoral dissertation, Imperial College London). <https://doi.org/10.25560/6421>
- Rötting, T. S., Cama, J., Ayora, C., Cortina, J. L., & De Pablo, J. (2006). Use of caustic magnesia to remove cadmium, nickel, and cobalt from water in passive treatment systems: Column experiments. *Environmental Science and Technology*, 40(20), 6438–6443. <https://doi.org/10.1021/es061092g>

- Sánchez España, J., López Pamo, E., Santofimia Pastor, E., Reyes Andrés, J., & Martín Rubí, J. A. (2006). The removal of dissolved metals by hydroxysulphate precipitates during oxidation and neutralization of acid mine waters, Iberian Pyrite Belt. *Aquatic Geochemistry*, 12(3), 269–298. <https://doi.org/10.1007/s10498-005-6246-7>
- Sánchez-España, J. (2007). The behavior of iron and aluminum in acid mine drainage. Speciation, mineralogy, and environmental significance. In *Thermodynamics, Solubility and Environmental Issues*. <https://doi.org/10.1016/B978-044452707-3/50009-4>
- Sánchez-España, J., Yusta, I., & Burgos, W. D. (2016). Geochemistry of dissolved aluminum at low pH: Hydrobasaluminite formation and interaction with trace metals, silica and microbial cells under anoxic conditions. *Chemical Geology*, 441(September), 124–137. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2016.08.004>
- Sánchez-España, J., Wang, K., Falagán, C., Yusta, I., & Burgos, W. D. (2018). Microbially mediated aluminosilicate formation in acidic anaerobic environments: A cell-scale chemical perspective. *Geobiology*, 16(1), 88–103. <https://doi.org/10.1111/gbi.12269>
- Santofimia, E., López-Pamo, E., Palomino, E. J., González-Toril, E., & Aguilera, Á. (2017). Acid rock drainage in Nevado Pastoruri glacier area (Huascarán National Park, Perú): hydrochemical and mineralogical characterization and associated environmental implications. *Environmental Science and Pollution Research*, 24(32), 25243–25259. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-0093-0>
- Sarmiento, A. M., Nieto, J. M., Olías, M., & Cánovas, C. R. (2009). Hydrochemical characteristics and seasonal influence on the pollution by acid mine drainage in the Odiel river Basin (SW Spain). *Applied Geochemistry*, 24(4), 697–714. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2008.12.025>
- Simate, G. S., & Ndlovu, S. (2014). Acid mine drainage: Challenges and opportunities. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2(3), 1785–1803. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2014.07.021>
- Skousen, J., & Ziemkiewicz, P. (2005). Performance of 116 passive treatment systems for acid mine drainage. *22nd American Society of Mining and Reclamation Annual National Conference 2005*, 2, 1100–1133. <https://doi.org/10.21000/JASMR05011100>
- Thiele, R. (1980). *Hoja Santiago. Región Metropolitana*. Retrieved from <https://bibliotecadigital.ciren.cl/handle/123456789/20526>
- Toro, J. C., Ortúzar, J., Zamorano, J., Cuadra, P., Hermosilla, J., & Spröhnle, C. (2012). Protracted magmatic-hydrothermal history of the Río Blanco-Los Bronces district, Central Chile: Development of world's greatest known concentration of copper. *Geology and Genesis of*

- Major Copper Deposits and Districts of the World: A Tribute to Richard H. Sillitoe*, 105–126.
- Trenberth, K. E., Dai, A., Van Der Schrier, G., Jones, P. D., Barichivich, J., Briffa, K. R., & Sheffield, J. (2014). Global warming and changes in drought. *Nature Climate Change*, 4(1), 17–22. <https://doi.org/10.1038/nclimate2067>
- Valenzuela-Díaz, M. J., Navarrete-Calvo, A., & Caraballo, M. A. (2020). Hydrogeochemical and environmental water quality standards in the overlap between high mountainous natural protected areas and copper mining activities (Mapocho river upper basin , Santiago , Chile). *Journal of Hydrology*, 588(May), 125063. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2020.125063>
- Verplanck, P. L., Nordstrom, D. K., Taylor, H. E., & Kimball, B. A. (2004). Rare earth element partitioning between hydrous ferric oxides and acid mine water during iron oxidation. *Applied Geochemistry*, 19(8), 1339–1354. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2004.01.016>
- Wall, R., Selles, D., & Gana, P. (1999). *Área Tiltil y Santiago, Región Metropolitana. Santiago, Chile*.
- Wanner, C., Po, R., Carrero, S., Fernandez-martinez, A., Ja, C., & Furrer, G. (2018). Natural occurrence of nanocrystalline Al-hydroxysulfates : Insights on formation , Al solubility control and As retention. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 238, 252–269. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2018.06.031>
- Webster, J. G., Swedlund, P. J., & Webster, K. S. (1998). Trace metal adsorption onto an acid mine drainage iron(III) oxy hydroxy sulfate. *Environmental Science and Technology*, 32(10), 1361–1368. <https://doi.org/10.1021/es9704390>
- Williams, G. P., Petteys, K., Gammons, C. H., & Parker, S. R. (2015). An investigation of acidic head-water streams in the Judith Mountains, Montana, USA. *Applied Geochemistry*, 62, 48–60. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2015.05.012>
- Ziemkiewicz, P. F., Skousen, J. G., & Simmons, J. (2003). Long-term performance of passive acid mine drainage treatment systems. *Mine Water and the Environment*, 22(3), 118–129.

ANEXOS

En este capítulo de anexos se presenta la información que complementa al artículo científico.

A.1. Field site background information

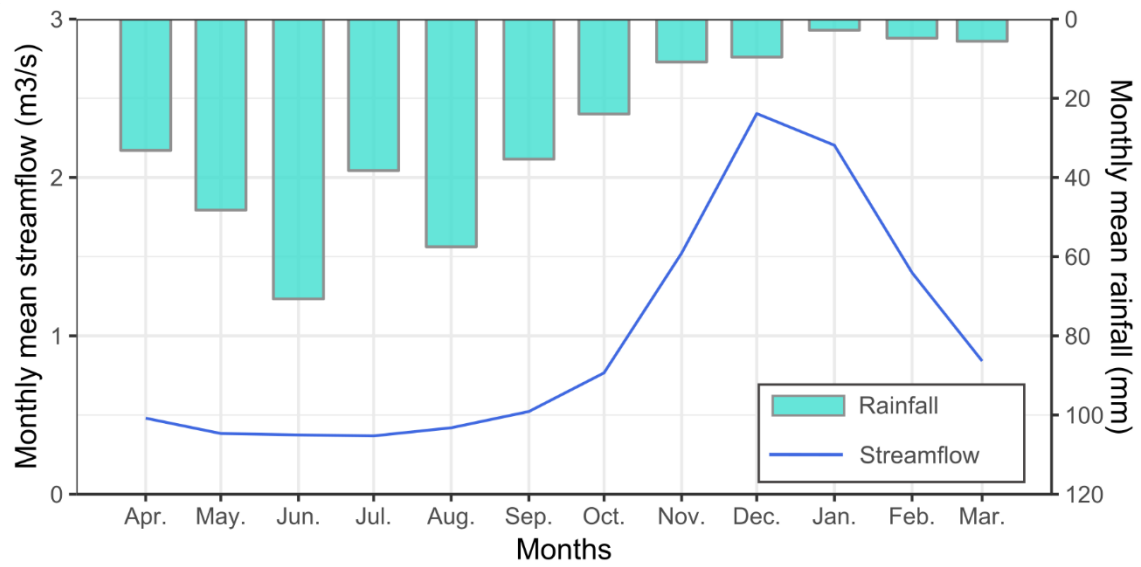


Figure 6. Data from the hydro-meteorological station at outlet of the YL basin: monthly mean streamflow in the period 1986-2018 and monthly mean rainfall in the period 2009-2018 (no available data before).

A.2. Methods

A.2.1. Analytical Methods and detection limits

Table 2 Commercial analytical methods used by each laboratory.

Parameter	Commercial Analytical Methods	
	ALS (AMTC-MWH-SWS-WSP)	ACME/BVC (AMTC)
Al	SM 3030/3111-B Ed. 21, 2005 / ICP-MS	SO200 – ICP-MS
As	SM 3114-C Ed. 21, 2005/ ICP-MS	SO200 – ICP-MS
Ca	SM 3030/3111-B Ed. 21, 2005/ ICP-MS	SO200 – ICP-MS
Cd	SM 3030/3111-B Ed. 21, 2005/ ICP-MS	SO200 – ICP-MS
Cl	SM 4500-Cl-B Ed. 22, 2012/ IC	SO200 – ICP-MS
Co	SM 3030/3111-B Ed. 21, 2005/ ICP-MS	SO200 – ICP-MS
Cr	SM 3030/3111-B Ed. 21, 2005/ ICP-MS	SO200 – ICP-MS
Cu	SM 3030/3111-B Ed. 21, 2005/ ICP-MS	SO200 – ICP-MS
Fe	SM 3030/3111-B Ed. 21, 2005/ ICP-MS	SO200 – ICP-MS
HCO ₃	SM 2320 B Ed.22, 2012	-
Hg	SM 3112-B Ed. 21, 2005/ ICP-MS	SO200 – ICP-MS
K	SM 3030/3500 K-B Ed. 21, 2005/ ICP-MS	SO200 – ICP-MS
Mg	SM 3030/3111-B Ed. 21, 2005/ ICP-MS	SO200 – ICP-MS
Mn	SM 3030/3111-B Ed. 21, 2005/ ICP-MS	SO200 – ICP-MS
Mo	SM 3030/3111-B Ed. 21, 2005/ ICP-MS	SO200 – ICP-MS
Na	SM 3030/3500 Na-B Ed. 21, 2005/ ICP-MS	SO200 – ICP-MS
Ni	SM 3030/3111-B Ed. 21, 2005/ ICP-MS	SO200 – ICP-MS
NO ₃	SM 4500 NO3-D Ed. 22, 2012/ IC	-
Pb	SM 3030/3111-B Ed. 21, 2005/ ICP-MS	SO200 – ICP-MS
SO ₄	SM 4500-SO4 E Ed. 22, , 2012/ IC	SO200 – ICP-MS
Zn	SM 3030/3111-B Ed. 21, 2005/ ICP-MS	SO200 – ICP-MS

BVC: Bureau Veritas Canada

Table 3 Detection Limits by laboratory

Lab	Unit	ALS	ACME/BVC
Al	mg/L	0.1	0.001
As	mg/L	0.0005	0.0005
Ca	mg/L	0.05	0.05
Cd	mg/L	0.002	0.00005
Cl	mg/L	2	1
Co	mg/L	0.02	0.00002
Cr	mg/L	0.02	0.0005
Cu	mg/L	0.005	0.0001
Fe	mg/L	0.03	0.01
Hg	mg/L	0.0005	0.0001
K	mg/L	0.01	0.05
Mg	mg/L	0.01	0.05
Mn	mg/L	0.005	0.00005
Mo	mg/L	0.01	0.0001
Na	mg/L	0.01	0.05
Ni	mg/L	0.02	0.0002
NO ₃	mg/L	0.01	0.05
Pb	mg/L	0.03	0.0001
SO ₄	mg/L	10	3
Zn	mg/L	0.005	0.0005

BVC: Bureau Veritas Canada

A.2.2. Data QA/QC Analysis

The charge balance error (CBE) calculation is one of the first and simplest quality assurance/quality control (QA/QC) procedures to check water samples analysis. It is based on the principle of electroneutrality of dissolved ions. The CBE calculation normally is obtained as a percentage by taking the difference of the equivalent concentration of cations and anions and dividing by the sum of them, then multiply by 100.

$$C.I. = \frac{\sum cations - \sum anions}{\sum cations + \sum anions} \times 100$$

The sum of ions (cations or anions) are the sum of the ions in milliequivalents per liter (meq/L).

Acceptable CBE are a requirement for dataset validation. CBE greater than $\pm 10\%$ could be considered too unreliable for further interpretation. Typically, three possible causes for electrical imbalance are (1) lab errors (serious or systematic errors during analysis); (2) some dissolved species (major ions) are not measured; (3) using unfiltered samples that contain particulate matter which dissolves upon addition of acid (for preservation purposes).

In order to assess the reliability of dataset, the CBE calculation were performed by speciation calculations, computed using PHREEQC code, version 3.4 (Parkhurst and Appelo, 2013) with WATEQ4f database, in order to include two important conditions in acid waters (Nordstrom et al., 2009b): the effect of H⁺ concentrations and the effect of different charge by different chemical species.

A.3. Hydrochemistry

A.3.1. QA/QC by CBE

From a total samples of 338 used for this study, 39 were excluded due to present a CBE greater than $\pm 10\%$. A histogram density plot show the distribution of the calculated CBE of the samples (Figure 7, samples with CBE greater than $\pm 30\%$ were intentionally excluded in order to get a better visualization of the plot).

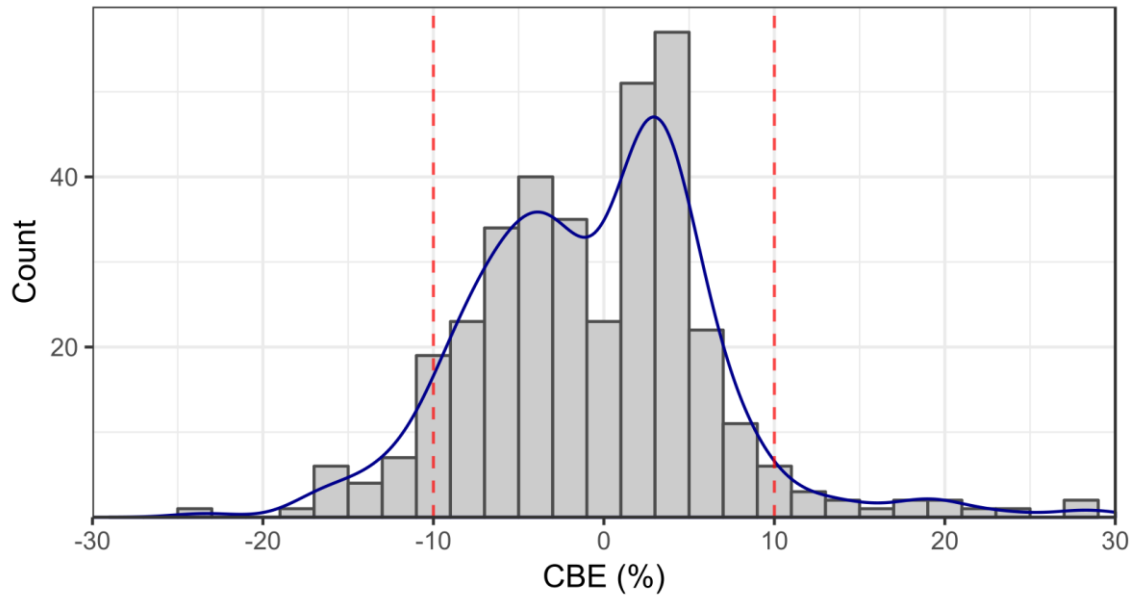


Figure 7. CBE calculated by PHREEQC speciation.

A.3.2. Hydrochemical characterization

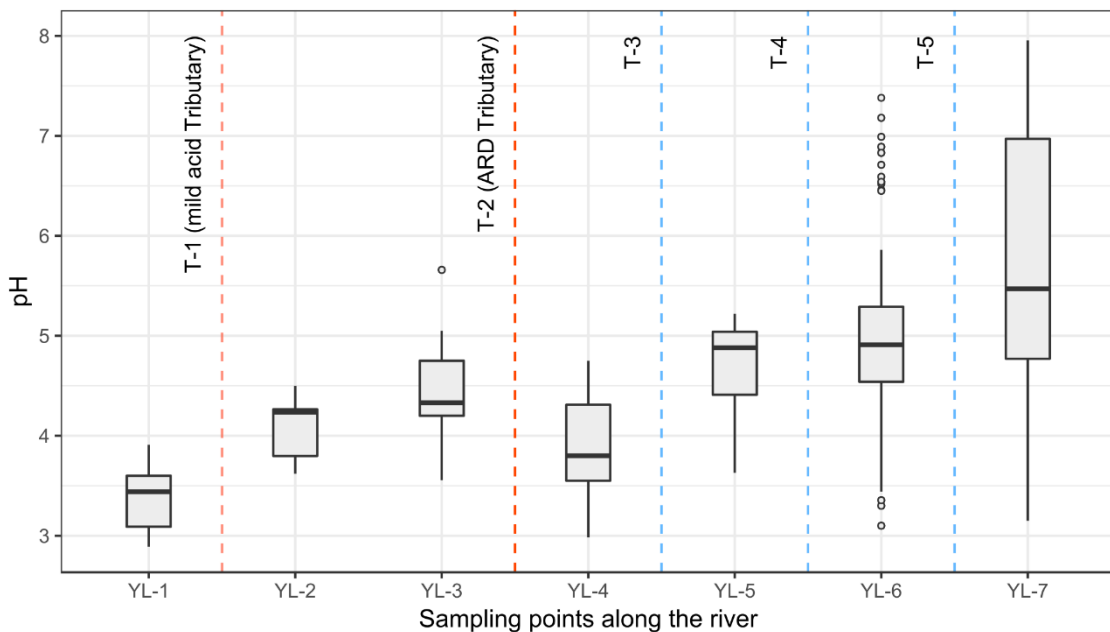


Figure 8. Boxplot of pH in all sampling points along the river

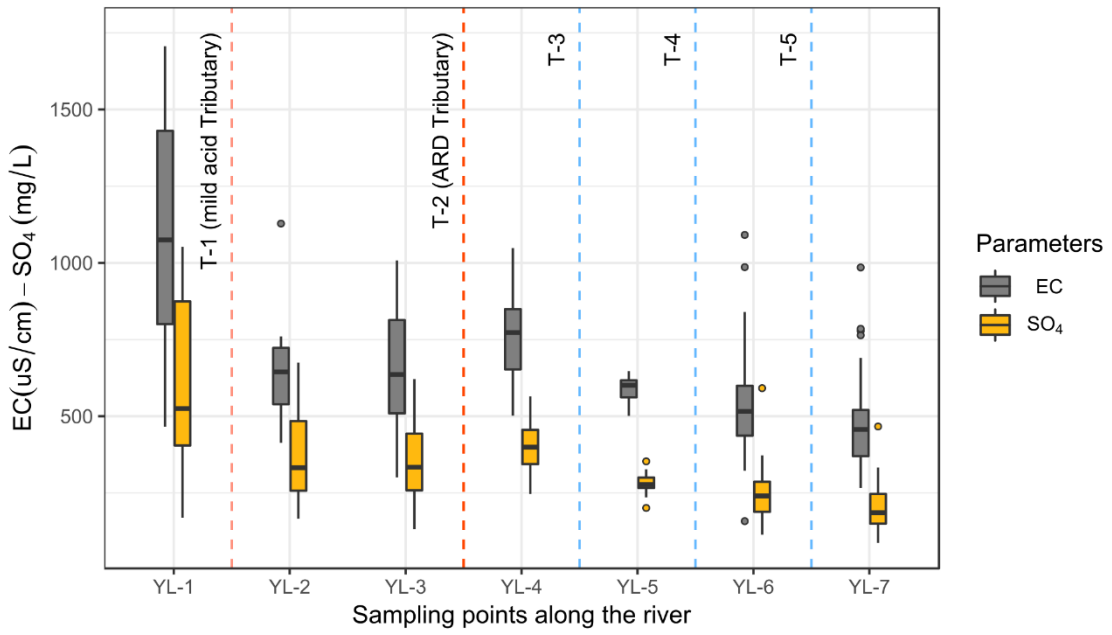


Figure 9. Boxplot of EC and SO₄ in all sampling points along the river.

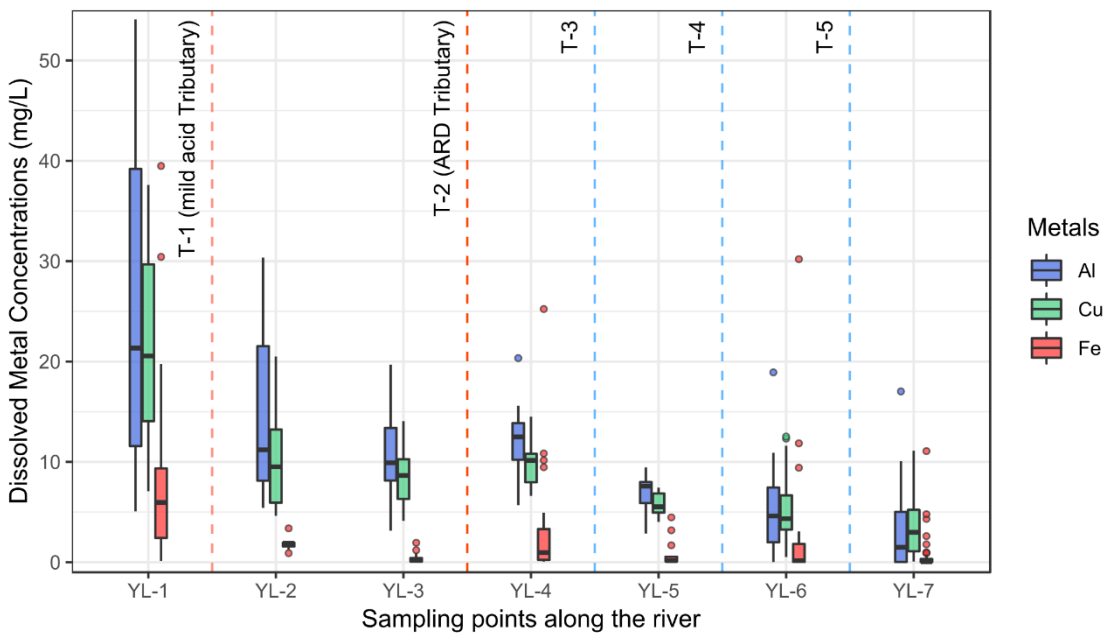


Figure 10. Boxplot of dissolved metal concentrations in all sampling points along the river

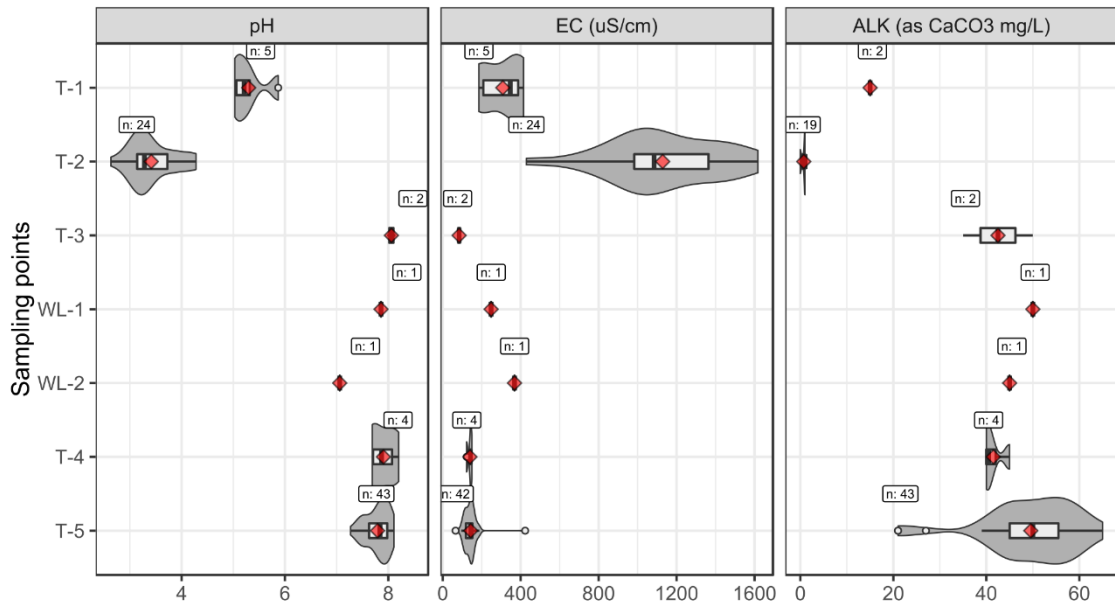


Figure 11. Boxplot and violin plot of pH, EC and alkalinity in all tributary sampling points along the basin. Red diamonds represent mean values. Labels represent the number of water samples.

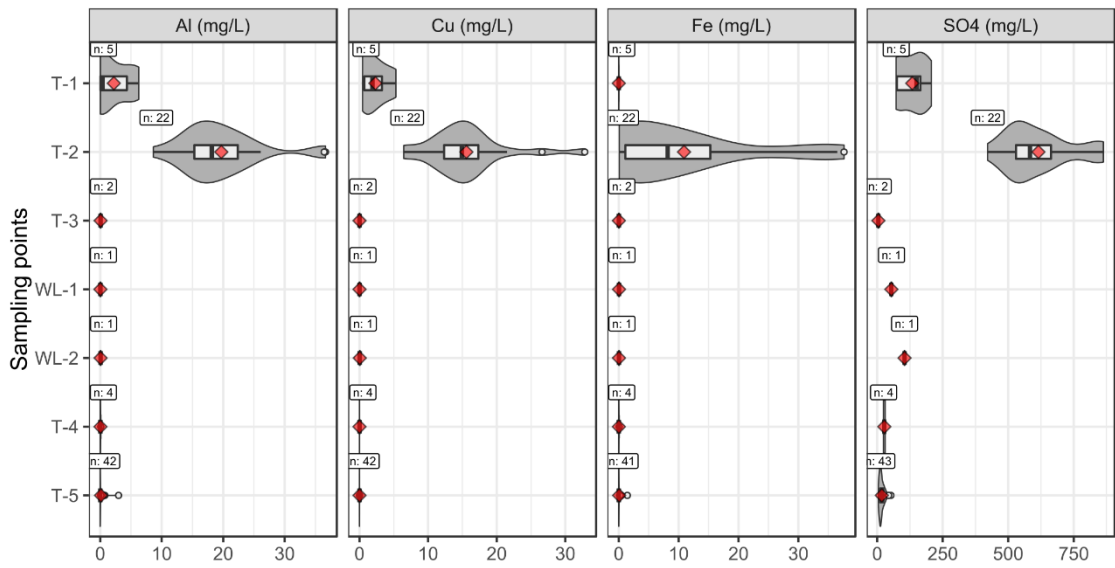


Figure 12. Boxplot and violin plot of dissolved metals and sulfate in all tributary sampling points along the basin. Red diamonds represent mean values. Labels represent the number of water samples.

A.3.3. Seasonal hydrogeochemical variations

Table 4. Statistics of discrete and continuous in situ pH measurements, in the upper (YL-4 at 3,000 m a.s.l) and lower (YL-7 at 1,350 m a.s.l) basin.

pH	YL-4		YL-7	
	Discrete	Continuous	Discrete	Continuous
Count	21	41,373	74	81,662
Min.	3.18	3.09	3.15	2.75
Max.	4.75	4.94	7.84	7.95
Mean	3.93	4.03	5.92	5.86
standard deviation	0.44	0.29	1.28	1.35

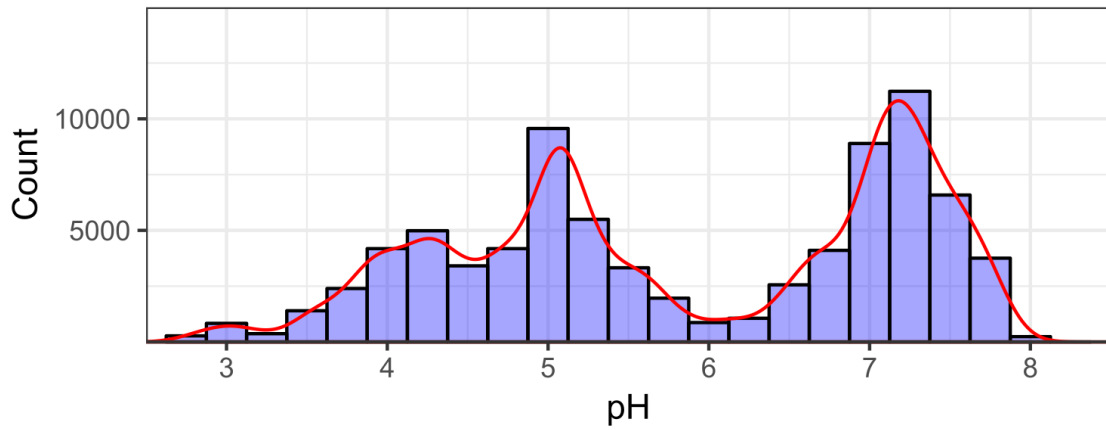


Figure 13. Histogram and density plot of continuous pH in YL-7.

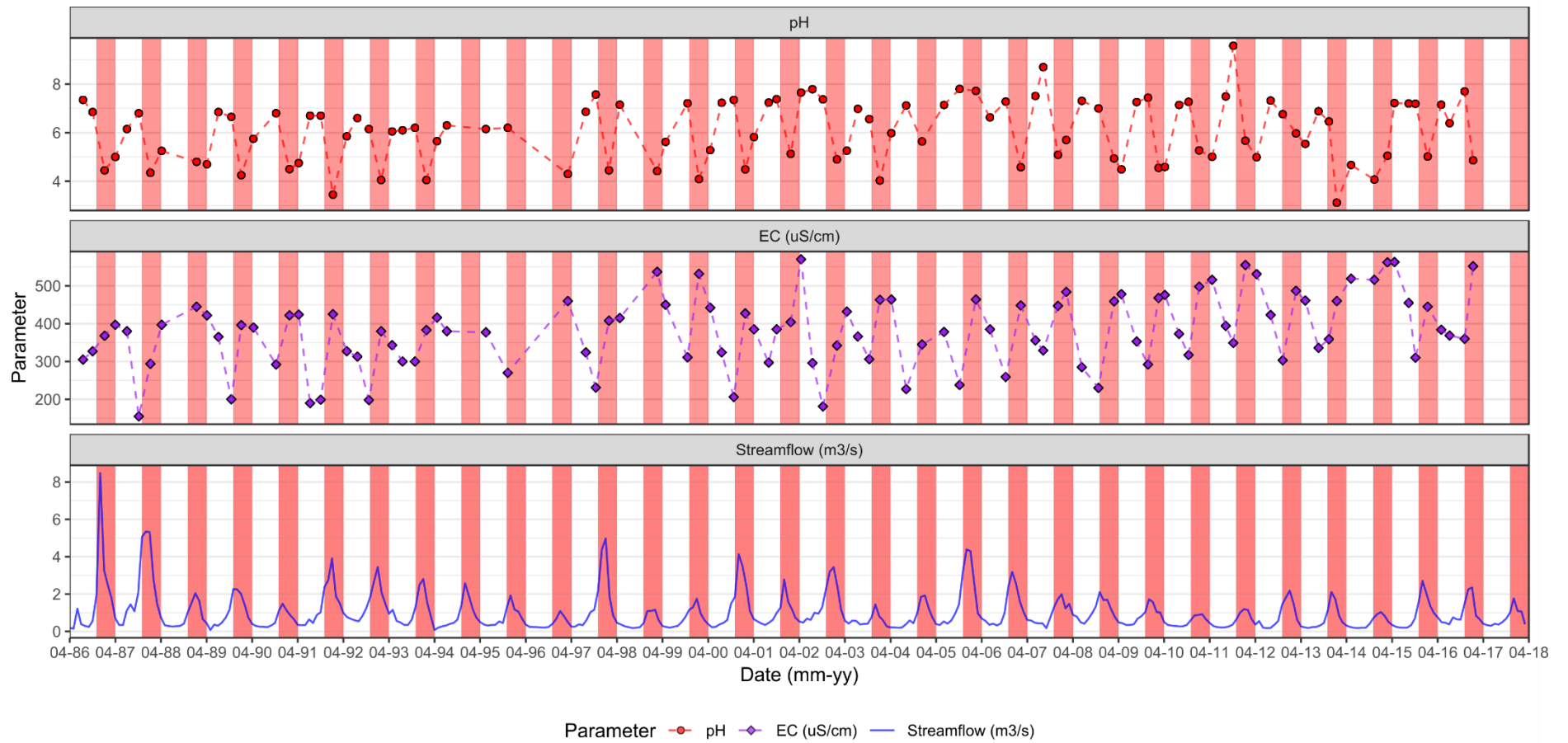


Figure 14. Time series of pH, EC and streamflow of last 30 years in YL-7 with lower and irregular frequency of data (from DGA). Shadow rectangle represent high streamflow (HS) season

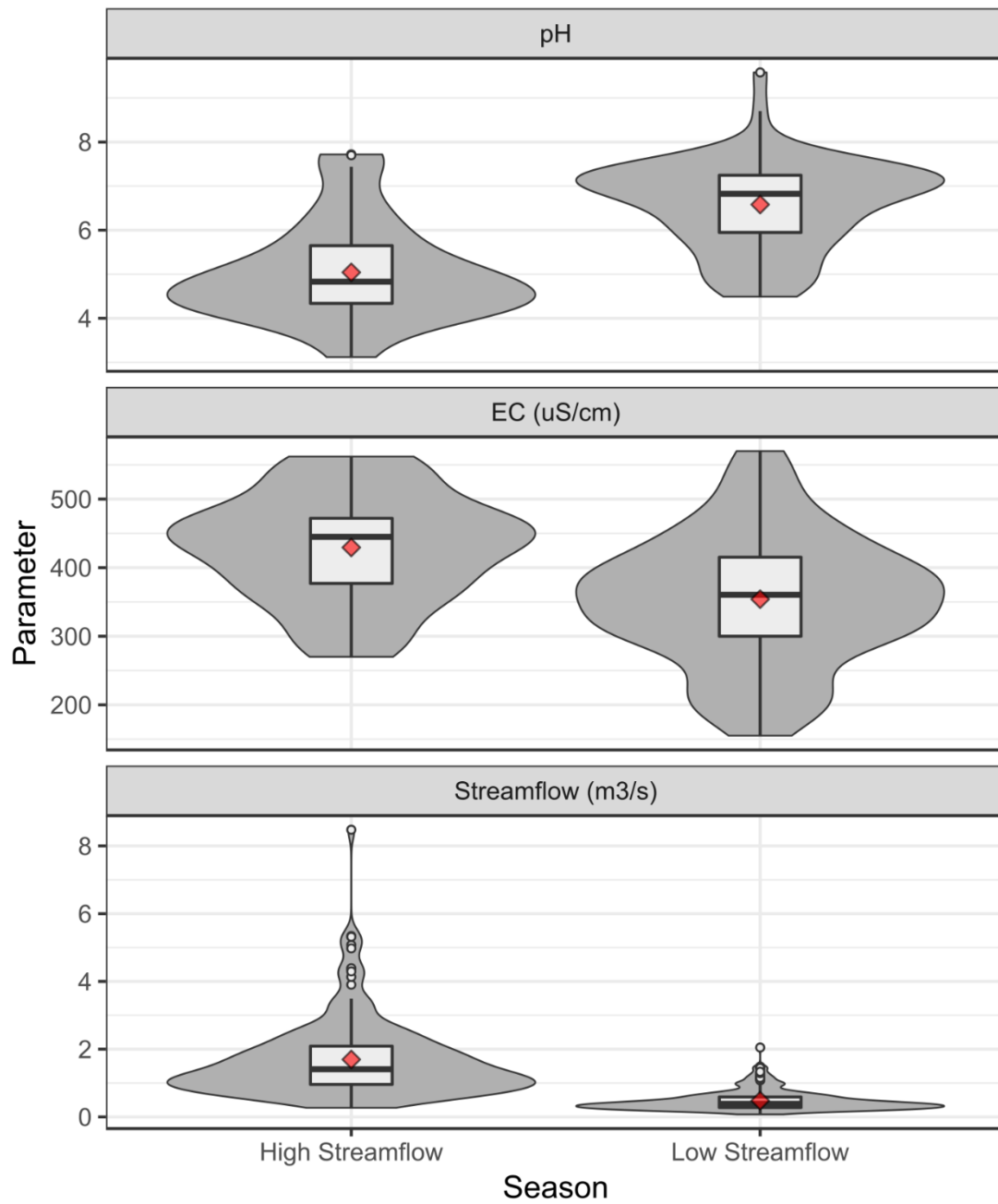


Figure 15. Boxplot of pH, EC and streamflow of last 30 years in YL-7, with lower and irregular frequency of data (DGA).

A.3.4. Potential cases of Andean high mountainous basins affected by AMD/ARD and hydrological control

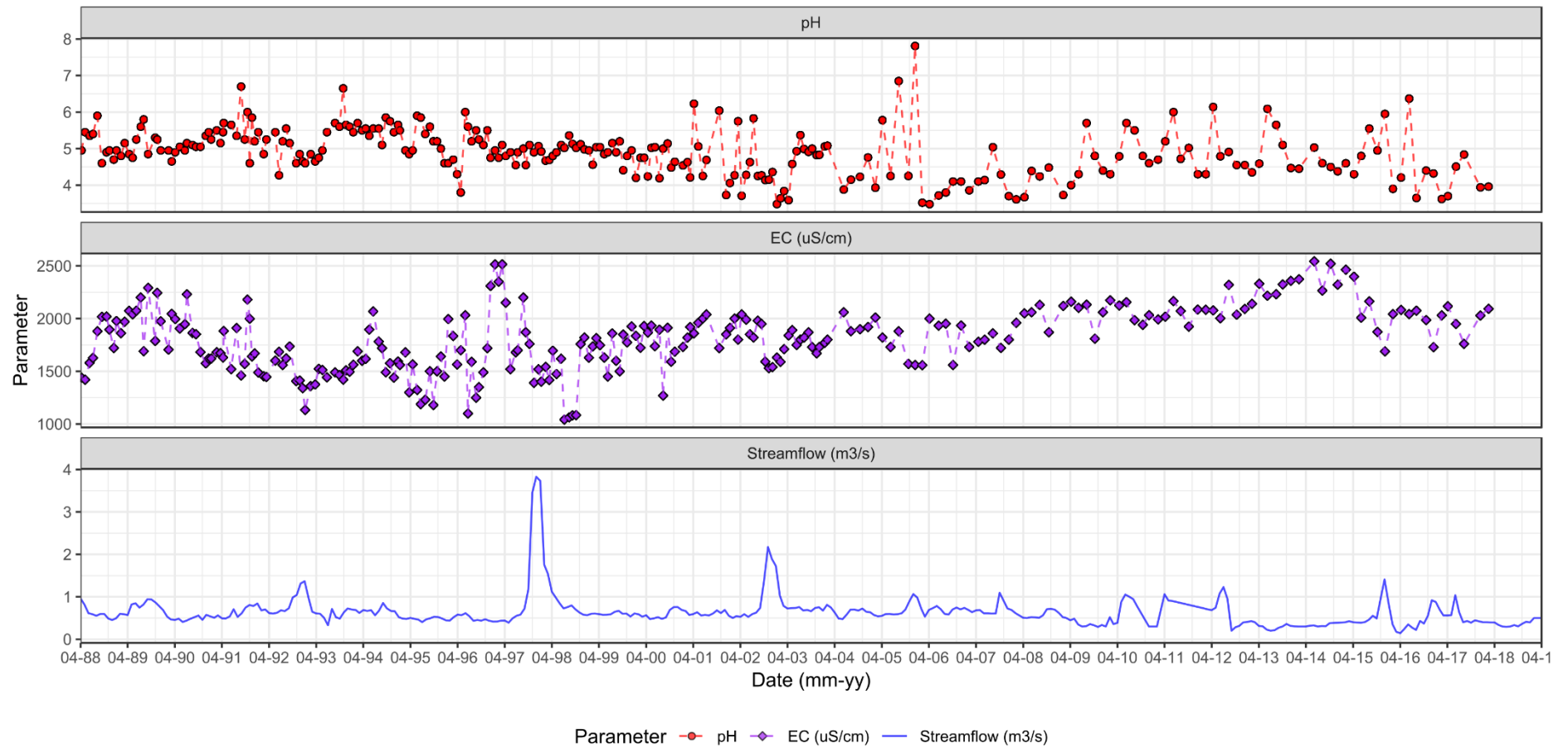


Figure 16. Time series of pH, EC and streamflow of last 30 years in Río Toro, ~30°S of latitude, North of Chile. Data from DGA.

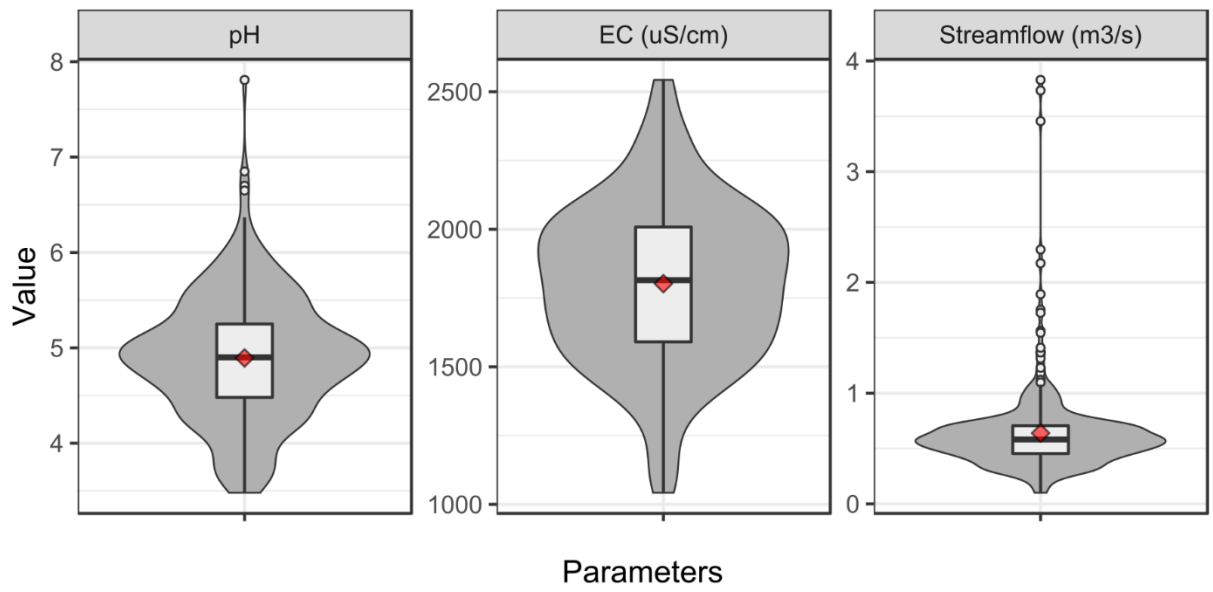


Figure 17. Boxplot and violin plots of pH, EC and streamflow of last 30 years in in Río Toro, ~30°S of latitude, North of Chile. Data from DGA.

A.4. Mineralogy

A.4.1. XRD

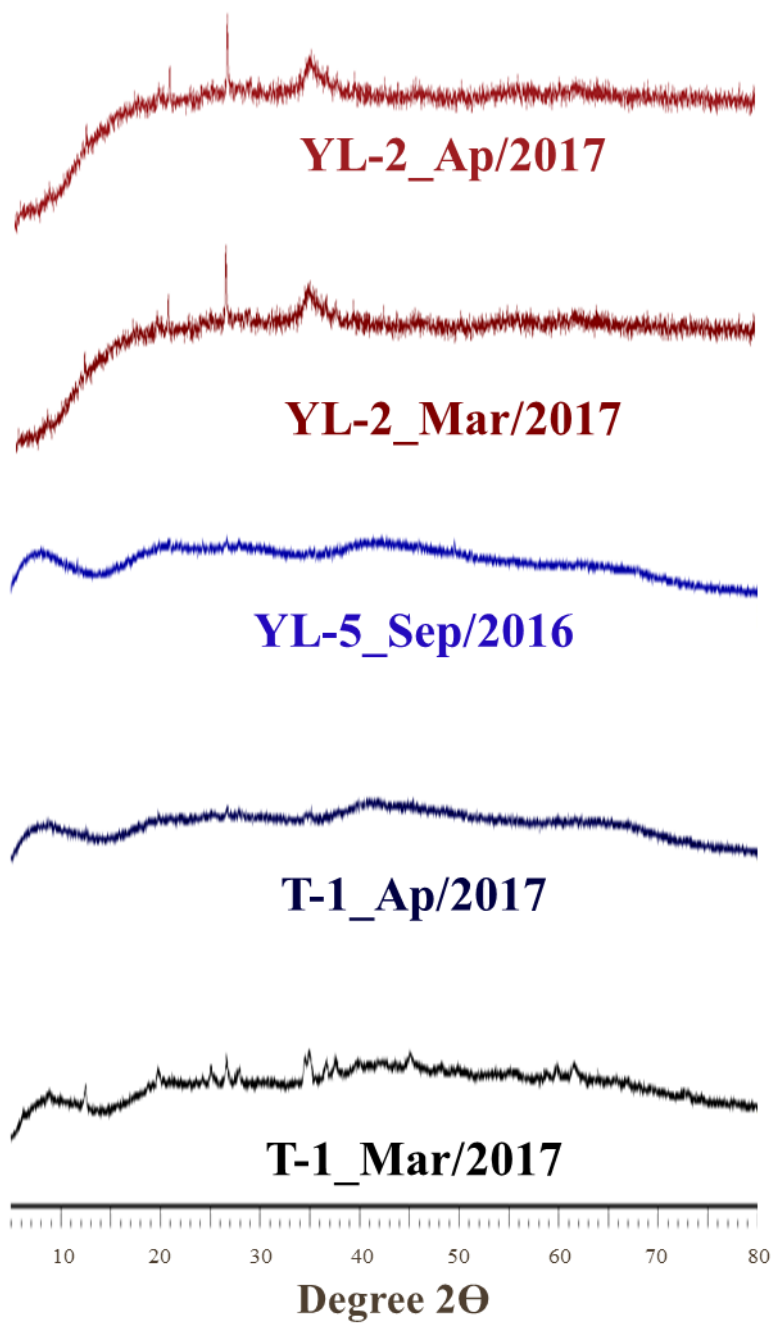


Figure 18. Diffractograms of precipitates. In the upper part in reddish colors the results of orange-reddish precipitates and in the lower part with blue and black colors, the results of white precipitates.