



UNIVERSIDAD DE CHILE  
FACULTAD DE CIENCIAS  
CARRERA DE QUÍMICA AMBIENTAL

UCH-FC  
Ch. Ambiental  
C 538  
c. 1

## CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA Y DETERMINACIÓN DE METALES PESADOS EN LOS SEDIMENTOS DEL RÍO CACHAPOAL

Seminario de Título

Entregado a la

Facultad de Ciencias de la Universidad de Chile

En cumplimiento parcial de los requisitos

Para optar al Título de

**QUIMICO AMBIENTAL**

Loreto Victoria Cisterna Santana



Directora Seminario de Título: M. Sc. Ximena Molina

Co -Directora Seminario: M. Sc. Sylvia Copaja

Santiago de Chile, 2005

**FACULTAD DE CIENCIAS  
UNIVERSIDAD DE CHILE**

**INFORME DE APROBACION**

**MEMORIA DE TITULO**

Se informa a la escuela de Pregrado de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Chile que el seminario de Titulo presentado por la alumna

**Loreto Victoria Cisterna Santana**

Ha sido aprobado por la comisión de Evaluación del Seminario de Titulo como requisito para optar al titulo de Químico Ambiental

**Comisión**

**Directora:** MCs Ximena Molina

**Co Directora:** MCs Sylvia Copaja

**Profesora:** Dra. Carmen Pizarro

**Profesora:** Dra. Marcia Cazanga

The image shows four handwritten signatures in black ink, each written over a horizontal dotted line. The signatures are: 1. A large, stylized signature at the top. 2. A signature in blue ink that appears to be 'Sylvia Copaja'. 3. A signature that appears to be 'Carmen Pizarro'. 4. A signature that appears to be 'Marcia Cazanga'.

## **Dedicatoria**

A mis papás y hermanos.

Por haberme acompañado en el  
recorrido de este largo camino  
estudiantil y que culmina hoy  
con esta Memoria de Titulación

gracias

## **Agradecimientos**

Agradezco a mis profesoras Sylvia Copaja y Ximena Molina por su apoyo y dedicación brindada en la realización de este trabajo

Hago extensivo mis agradecimientos a todos los que hicieron posible mi participación en el Proyecto SAG: Desarrollo de un Modelo para el Uso de Bio-indicadores y Bio-ensayos como Medida de la Condición Biológica de un cuerpo de agua



## Índice de contenidos

<b>Resumen</b> .....	iv
<b>Abstract</b> .....	vi
<b>1. Introducción</b> .....	1
<b>2. Descripción Área de estudio</b> .....	5
2.1. Mineralogía de la región.....	5
2.2. Descripción Río Cachapoal .....	5
2.3. Campaña de terreno N° 1. Cuenca Cachapoal.....	6
2.4. Descripción Puntos de muestreo.....	8
<b>3. Marco Teórico</b> .....	11
3.1. Sedimentos.....	11
3.2. Efecto del tamaño de partículas de los sedimentos .....	13
3.3. Composición química de los sedimentos.....	16
3.4. Metales pesados en sedimentos.....	18
3.5. Parámetros físico químicos que afectan la adsorción de metales en los sedimentos.....	22
3.5.1 pH.....	22
3.5.2. Materia orgánica.....	23
3.5.3. Capacidad de intercambio catiónico (CIC).....	24
<b>4. Objetivos</b> .....	26
Objetivo General.....	26
Objetivos específicos.....	26
<b>Hipótesis de trabajo</b> .....	25
<b>5. Materiales y Métodos</b> .....	27
5.1. Análisis de parámetros físico-químicos de aguas superficiales medidos <i>in situ</i> .....	27
5.2. Análisis de Sedimentos.....	27
5.2.1. Muestreo de sedimentos.....	27

5.2.2. Tamizado de sedimentos.....	28
5.3. Análisis de parámetros físico-químicos.....	29
5.3.1. Textura.....	29
5.3.2. Determinación de materia orgánica.....	31
5.3.3. Determinación de pH.....	32
5.3.4. Determinación de la Conductividad eléctrica.....	33
5.3.5. Determinación Capacidad intercambio de Cationes (CIC).....	34
5.3.6. Determinación de sales solubles.....	36
5.3.6. a. Aniones.....	36
▪ Determinación de cloruro.....	36
▪ Determinación de Sulfato por el método de turbidimetría.....	36
▪ Determinación de carbonato por titulación.....	38
5.3.6. b. Cationes.....	38
▪ Determinación de Calcio.....	38
▪ Determinación de Magnesio.....	39
▪ Determinación de Sodio.....	40
▪ Determinación de Potasio.....	41
G. Determinación de metales pesados.....	42
<b>6. Resultados y Discusión.....</b>	<b>45</b>
6.1. Elección estaciones de muestreo.....	45
6.2. Tamaño de partículas (granulometría).....	45
6.3. Contenido de materia orgánica.....	46
6.4. Determinación de pH, conductividad y capacidad de intercambio de cationes.....	51
6.4.1. pH.....	51
6.4.2. Conductividad.....	53
6.4.3. Capacidad de intercambio de cationes.....	54
6.5. Determinación de sales solubles.....	56
6.5.1. Cationes: Sodio, Potasio, Calcio y Magnesio.....	56
6.5.2. Aniones: carbonato, sulfato y cloruro.....	58
6.5.3. Concentración total de cationes y aniones en el sedimento.....	60

6.6. Metales pesados.....	61
6.6.1. Metales biodisponibles.....	61
6.6.2. Metales intercambiables con potasio.....	66
6.6.3. Metales Residuales.....	69
6.6.4. Características generales e algunos metales encontrados.....	75
<b>7. Discusión General.....</b>	<b>86</b>
<b>8. Conclusiones.....</b>	<b>90</b>
<b>Bibliografía.....</b>	<b>91</b>
ANEXOS.....	96
Anexo 1: Cálculos.....	96
i. Determinación de la textura de sedimentos.....	96
ii. Materia Orgánica.....	98
iii. Metales Pesados.....	99
Anexo 2: Concentración de metales $\mu\text{g/L}$ leídas por ICP en la fracción biodisponible, intercambiable y total.....	100
Anexo 3: Concentración de metales en sedimentos en $\text{mg Kg}^{-1}$ en la fracción biodisponible, intercambiable y total.....	103
Anexo 4: Metales disueltos en aguas superficiales del río Cachapoal en $\text{mgL}^{-1}$ medidos en Centro Nacional del medio Ambiente (CENMA).....	105
Anexo 5: Norma canadiense para sedimentos de aguas dulces.....	106

## Indice de tablas

Tabla 1. Estaciones de Muestreo georeferenciadas con influencias antropogénicas a lo largo del río Cachapoal.....	8
Tabla 2. Resumen de variables medidas al agua <i>in situ</i> e instrumentos utilizados.....	27
Tabla 3. Diámetros de partícula.....	28
Tabla 4. Textura y granulometría.....	45
Tabla 5. Determinación de Carbono orgánico.....	47
Tabla 6. Parámetros químicos medidos en agua y sedimentos.....	51
Tabla 7. Concentración de sales solubles catiónicas.....	56
Tabla 8. Concentración sales solubles aniónicas.....	58
Tabla 9. Concentración total de iones en sedimentos.....	60
Tabla 10. Porcentaje de metales biodisponibles según estaciones de muestreo (E).....	61
Tabla 11. Contaminantes en estaciones de muestreo en Río Cachapoal.....	63
Tabla 12. Porcentaje de metales intercambiables con potasio según estaciones de muestreo (E).....	66
Tabla 13: Porcentaje de metales residuales según estaciones de muestreo (E).....	70

## Indice de figuras

Figura 1. Comportamiento de un componente contaminante químico en un río.....	3
Figura 2. Mapa de Estaciones de muestreo de sedimentos en Río Cachapoal.....	7
Figura 3. Punto 1, Río Pangal Bocatoma.....	9
Figura 4. Punto 3, Río Cachapoal 1.....	9
Figura 5. Punto 4, Puente Coinco.....	10
Figura 6. Punto 6, Puente Peumo.....	10
Figura 7. Esquema de procedimiento experimental de extracción de metales.....	44
Figura 8. Distribución de Carbono Orgánico en la zona de muestreo.....	47
Figura 9. Medidas de pH en agua superficial y sedimentos en las distintas estaciones de muestreo (E) del río Cachapoal.....	52
Figura 10. Conductividad en agua superficial en distintas estaciones de muestreo (E) del río Cachapoal.....	53
Figura 11. Conductividad de los Sedimentos en las distintas estaciones de muestreo (E) del río Cachapoal.....	54
Figura 12. Capacidad de intercambio de cationes (CIC) en las distintas estaciones de muestreo (E) del río Cachapoal.....	55
Figura 13. Abundancia de metales biodisponibles en los sedimentos en las estaciones de muestreo (E) del río Cachapoal.....	62
Figura 14. Abundancia de metales intercambiables con potasio en los sedimentos en las estaciones de muestreo (E) del río Cachapoal.....	67
Figura 15. Abundancia de metales residuales mayoritarios en los sedimentos en las estaciones de muestreo (E) del río Cachapoal.....	71
Figura 16. Abundancia de metales residuales minoritarios en sedimentos en distintas estaciones de muestreo (E) del río Cachapoal.....	73



## Resumen

La gran actividad económica desarrollada en la sexta región como minería, agricultura e industrias de tipo alimenticias, además de asentamientos urbanos que se ubican en sectores aledaños del río Cachapoal han producido gran interés en estudiar el aporte antropogénico de metales pesados en las aguas y sedimentos del río, debido a que éstos podrían generar contaminación en la cadena trófica, producto de la liberación de los metales pesados desde los sedimentos hacia la columna de agua, quedando así biodisponibles para los organismos que habitan en el río y además quedarían disponibles para los cultivos, ya que estas aguas son utilizadas para el riego.

Los objetivos de este trabajo fueron i) determinar la influencia antrópica en la acumulación de metales pesados en los sedimentos del río Cachapoal ii) caracterizar los sedimentos mediante parámetros físico – químicos (determinación de la textura, medidas de pH y conductividad y determinación de la materia orgánica) iii) Determinar la concentración de metales pesados en la fracción total, intercambiable y biodisponible mediante el método de extracción secuencial.

Los resultados indicaron que: los sedimentos son de textura arenosa, carácter básico y un porcentaje de materia orgánica bajo, pero con un comportamiento ascendente partiendo el menor valor en la estación de muestreo más limpia y a mayor altura (Pangal) hasta el valor más alto en la última estación de muestreo en Las Cabras (menor altura).

De los 19 metales pesados determinados en la fracción residual o total, dos de ellos fueron los predominantes, aluminio con más del 50 % y el hierro con más del 10% en todas las estaciones muestreadas.

En la fracción intercambiable se detectó aluminio, hierro, bario y manganeso siendo este último el predominante en los sedimentos con un 50% del total de metales.

De los metales biodisponibles encontrados en los sedimentos en la estación más limpia y de mayor altura (Pangal) se detectó sólo aluminio y hierro. En las estaciones siguientes a medida que aparecen poblados y actividad industrial se incorporan nuevos metales en cada estación. En Las Cabras (estación 7), lugar de menor altura y notablemente más intervenida se encontró seis metales: aluminio, hierro, cobre, boro, bario y manganeso; siendo el aluminio el mayoritario encontrándose con más del 50% del total en todas las estaciones de muestreo.

## **Abstract**

The vast majority of the economic activities develop in the Sixth Region, like foodstuff, mining and agriculture industries, also urban settlement, which are in the surrounding area of Cachapoal river, have attracted attention in the investigation of the anthropogenic contribution of heavy metals in the river sediments, due to factors that generate contamination into the waters and in the trofic chain, as results of the liberation the sediments toward water column staying bioavailable as much as for organism of the river as for irrigation of the zone.

The Objectives in our work of research are: i) To determine the anthropic influence in the accumulation of heavy metals in Cachapoal river sediment. ii) To characterised the kind of sediments through physical and chemical parameters (determine the structure, pH measure, conductivity and organic matter) iii) To determine the total fraction concentration of heavy metals, interchanging and bioavailable, through sequential extraction method.

The result obtained can be summed up as follows: Firstly, sediment structure was sandy, character basic and with low organic matter percentage, but also with an increase in the percentage in the cross section more pure in the high altitude (Pangal) as far as The highest percentage was found in the cross action in Las Cabras (low altitude)

Of 19 heavy metals observed in the residual fraction, 2 of them were predominant; aluminium with more and less 50% and iron with 10%, in all of the sampling stations.

In the interchanging fraction we can point out aluminium, iron, barium and manganese, being the last one predominant in the sediment, with 50% percentage of the total of metals.



Lastly, bioavailable metals found in the sediment of the area of Pangal were just aluminium and iron. In the other sampling stations with more population and industry activities we found more metals.

In Las Cabras, sampling station number 7, place of low altitude and noticeable with more population we found six types of metals: aluminium, iron, cooper, boron, barium and manganese, being aluminium the highest percentage with 50% of the total of each sampling station.

## 1. Introducción

Los estudios de calidad de cuencas hidrográficas han adquirido gran interés en las últimas décadas, las cuencas se han ido deteriorando en parte por el aumento de la población en sus riberas y el creciente grado de industrialización (CONAMA 2003). Los ríos han sido utilizados como sumideros para los desechos de la agricultura, aguas residuales domiciliarias y la industria. La contaminación del agua y sedimentos por sustancias químicas que no suelen estar presentes en el sistema puede tener graves consecuencias, ya que los ríos son muy vulnerables al envenamiento por productos tóxicos que generan la minería, las fundiciones y la industria tales como metales pesados, ácidos, disolventes y policloruros de vinilo (PVCs); y sustancias de tipo orgánicas provenientes de pesticidas utilizados en la agricultura.

Este estudio se realiza en el río Cachapoal en donde el deterioro de la calidad del agua y sedimentos se ve afectada en gran medida por las distintas actividades económicas que se desarrollan en la zona, entre ellas destacan: la agricultura a la cual se destinan 301.097 Ha de suelo (22% del total de la superficie de la cuenca), 9.406 Ha de suelo (1%) se destinan a áreas industriales (principalmente industrias de faenamiento de pollos y cerdos, e industrias alimenticias), la minería utiliza una superficie de 3.399 Ha de suelo (0,3% de la superficie total). (Diagnostico y clasificación de los cursos y cuerpos de agua según objetivos de calidad, DGA 2003).

La presencia de diferentes materiales y estructuras geológicas en los ambientes naturales son fuente de una gran variedad de iones disueltos en aguas superficiales, algunos como sodio, potasio calcio, magnesio, cloruro, sulfato y carbonato se encuentran en forma mayoritaria en las aguas continentales mientras que otros se hallan a nivel de trazas como es el caso de los metales pesados,

siendo algunos de ellos necesarios para el buen desarrollo de los microorganismos, plantas y animales.

Uno de los componentes potencialmente más tóxicos para los seres vivos son los metales pesados y el aporte de éstos al ciclo hidrológico proceden de diversas fuentes. Una de las más importantes corresponden a las fuentes antropogénicas en donde se incluyen la minería, los procesos industriales y los residuos domésticos que provocan contaminación de aguas y suelos. Otro tipo de fuente son las de origen litogénico o geoquímico producido a partir de los minerales y que por causa de la erosión y lluvias son arrastradas hasta un curso de agua.

La importancia que tiene el estudio de metales pesados en aguas y sedimentos para la biota es por su elevada toxicidad, alta persistencia y rápida acumulación por los organismos vivos.

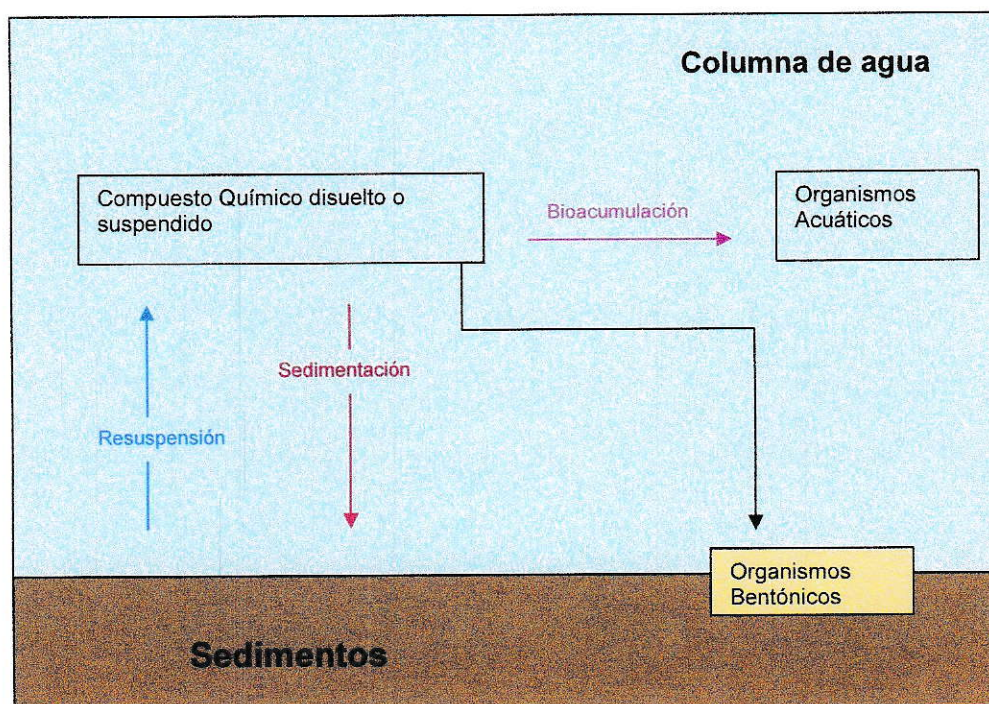
Más importante se hace el análisis de metales pesados en sedimentos que en aguas superficiales, pues éstos actúan como portadores y posibles fuentes de contaminación; comportándose como un reservorio de contaminantes (FDEP, 1994; Stephenson, 1994; Calmano, 1996).

El análisis en sedimentos nos permite una mejor evaluación de la contaminación por metales pesados pues éstos se unen a los sedimentos permaneciendo más tiempo en el cuerpo de agua, fenómeno que no ocurre en las aguas superficiales, por lo tanto, la contaminación existente puede no ser detectada en un análisis de aguas.

La relevancia de los sedimentos para los estudios de calidad ambiental, está dada por los efectos adversos que puede producir en los organismos acuáticos y el medio ambiente (figura 1). Los sedimentos contaminados entran en contacto directo con la biota, especialmente con organismos bentónicos, al proporcionarles el hábitat y el alimento, lo que genera efectos tóxicos y permite la bioacumulación de



especies contaminantes, determinando una potencial transferencia de éstos a través de las cadenas alimentarias y eventualmente un perjuicio a la salud humana (FDEP, 1994; EPA, 1998). Pero no sólo será afectada la salud ambiental de un sistema acuático en forma directa, también pueden hacerlo indirectamente, al tener la capacidad de resuspender contaminantes hacia columna de agua, dejándolos disponibles para los organismos que habitan en ésta. Mediante la resuspensión ocurren mecanismos de liberación a través de la interfaz sedimento/agua, donde ocurren las principales reacciones químicas que determinan la movilidad de nutrientes y especies contaminantes.



**Figura 1:** Comportamiento de un compuesto químico en un río.

La presencia de metales pesados en ríos está relacionada directamente con la actividades humanas y descargas de efluentes (Geesey y col., 1984; Beherendt, 1997; Vink y col., 1999) es por ello que se puede asociar a las actividades desarrolladas en la zona como el aporte antrópico de metales pesados al río llegando a sus aguas y luego depositándose en los sedimentos hecho que conlleva a tener metales biodisponibles.

Algunos metales pesados en concentraciones muy bajas son esenciales para la vida, sin embargo pequeñas variaciones en sus concentraciones pueden producir efectos nocivos en los seres vivos, es por esta razón la importancia de conocer la biodisponibilidad de metales pesados en los sedimentos.

## **2. Descripción Área de estudio**

### **2.1. Mineralogía de la región.**

La información mineralógica de los sedimentos y del material parental de la sexta región es escasa, sólo se tiene alguna información relacionada con los minerales que forman parte de la corteza terrestre, que incluye a los suelos y la cordillera de los Andes. La región posee una importante variedad de minerales metálicos que corresponden a asociaciones mineralógicas de cobre, molibdeno, oro, plata, plomo, cinc, cobalto y níquel. También se tienen recursos no metálicos como arcillas, caliza, caolín, cuarzo, diatomita, feldespato, mica, pirofilita, pumicita y sal común.

### **2.2. Descripción Río Cachapoal**

El río Cachapoal pertenece a la vertiente del océano Pacífico. Nace en el volcán Overo (4.619 m), situado en la cordillera de los Andes meridionales, recorre parte de la llanura Central en la provincia de O'Higgins, y al unirse al río Tinguiririca forman el río Rapel. Su principal afluente es el Río Claro que lo recibe por su margen izquierdo. Posee un régimen pluvio-nival. Durante el invierno, su cuenca, desarrollada en un clima de tipo mediterráneo (770 mm anuales), avana las aguas pluviales y en el estío se nutre del deshielo de las cumbres de los Andes. En parte de su curso inferior existen obras de riego, principalmente en la desembocadura en el río Rapel. La ciudad de Rancagua está emplazada en su margen izquierdo. En términos generales el trabajo de campo se extiende aproximadamente entre los meridianos 70°30' y 71°15' y el paralelo 34°15' siempre por el curso de bajada del río hasta el lago Rapel.

El río se seccionó en 3 zonas de muestreo (figura 2). La primera de ellas se extiende desde el río Pangal hasta el río Cachapoal antes de Coya que incluye los



puntos Pangal bocotoma, río Cachapoal 1 y río Cachapoal 2. La segunda zona incluye los puntos de muestreo en el puente Coinco y Coltauco. Los puentes Peumo y Las Cabras son los puntos incluidos en la tercera zona del río.

Desde un punto de vista geológico existe una alta erosión de cerro y rocas y un importante arrastre de materiales, en el primer tramo ya que se tiene una elevada pendiente de la Cordillera de Los Andes por lo que cabría esperar una sedimentación relativamente baja. Sin embargo en el primer quiebre se debería esperar una sedimentación mayor por acumulación debido al giro del río. En el segundo tramo a medida que se reduce la pendiente los sedimentos deberían distribuirse más equilibradamente. Finalmente en el último quiebre se esperaría nuevamente una alta acumulación por la menor pendiente del río que termina en el Lago Rapel.

### **2.3. Campaña de terreno N° 1. Cuenca Cachapoal.**

Del 8 al 10 de Marzo del 2004 se realizó la primera campaña de terreno, en el río Cachapoal. Los criterios para la elección de la fecha de salida a terreno se hicieron sobre la base de ser esta una época de considerable riesgo ambiental, de mayor estiaje y por lo tanto de menor caudal. Para el río Cachapoal esta época corresponde al mes de Marzo (Geotécnica, 2001; muestreos periódicos Junta Vigilancia del Río Cachapoal y Asociación de Canalistas del Cachapoal; U Chile - DGA 1996; Informe Avance N° 1, SAG).

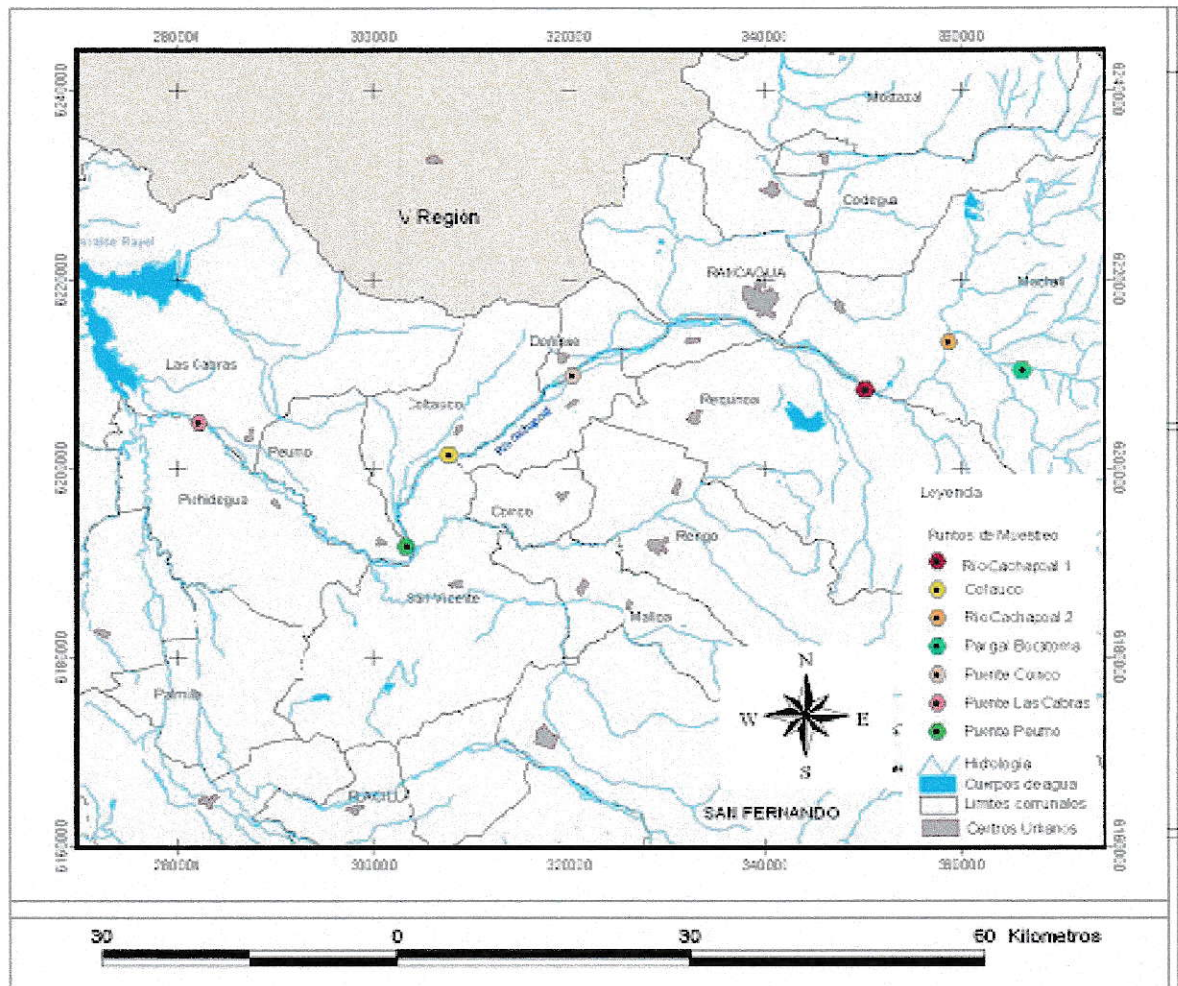


Figura 2: Estaciones de muestreo de sedimentos en Río Cachapoal



## 2.4. Descripción Puntos de muestreo

**Tabla N° 1:** Estaciones de Muestreo georeferenciados de influencias antropogénicas a lo largo del río Cachapoal

ZONA	( <sup>*)</sup> Puntos Georeferenciados	Estaciones de Muestreo con Altura respectiva ( <sup>*)</sup>	Características de la Zona	Impacto Ambiental
1	6210399 N 366323 E	E <sub>1</sub> Río Pangal (905 m)	Explotación de cobre, industria de la minería.	Muy limpio, agua translúcida bajo impacto por acción antrópica
	6213400N 358800 E	E <sub>2</sub> Río Cachapoal Antes de Coya (750 m)	Actividad minera	Minibasural, descarga aguas servidas, extracción de áridos
	6208328 N 350227 E	E <sub>3</sub> Río Cachapoal Antes de Rancagua (637 m)	Lugar de extracción de áridos	Alta turbiedad, minibasural
2	6209770 N 320367 E	E <sub>4</sub> Puente Coinco (347m)	Se observa restos de basura por actividad agrícola y faenadoras de pollo	Descarga de aguas servidas significativas
	6201357 N 307717 E	E <sub>5</sub> Coltauco (256m)	Extracción de áridos	Gran cantidad de escombros. Sedimentos de particulado muy fino, agua aspecto viscoso, color muy oscuro
3	6191672 N 3033727 E	E <sub>6</sub> Puente Peumo (234 m)	Gran cantidad de macrófitas, presencia de garzas.	Minibasurales
	6204695 N 282211 E.	E <sub>7</sub> Puente Las Cabras (117 m)	Desarrollo de actividad agrícola en la ribera del río (siembras tomates y sandías). Zona de desarrollo de pesca deportiva.	Presencia de macrófitas y garzas

(\*) Medidos con equipo GPS





Figura 3: Punto 1, Río Pangal Bocotoma



Figura 4: Punto 3, Río Cachapoal 1





Figura 5: Punto 4, Puente Coinco



Figura 6: Punto 6, Puente Peumo



### 3. Marco Teórico

#### 3.1. Sedimentos

Se define sedimento como los materiales que se acumulan en el fondo de cuencas hidrográficas, resultantes de la erosión de rocas y que es depositado cuando disminuye la energía del fluido que lo transporta (agua o viento). Pueden estar compuestos de distintos materiales como: arcillas, carbonatos, cuarzos, feldespatos y materia orgánica (Catalán & Catalán, 1987).

Las aguas contienen una gran cantidad de material particulado suspendido provenientes de suelos aledaños los que son arrastrados por erosión o escorrentía compuesto en parte por minerales residuales, silicatos y arcillas y material particulado atmosférico. También las aguas contienen material en suspensión definido como las partículas suspendidas en el fluido derivado de la turbulencia del flujo y que no están en contacto con el fondo del cuerpo de agua (UDA, 2001).

La presencia natural del material sedimentario en el fondo de los cuerpos de agua, es determinada significativamente por el proceso de sedimentación, el cual incluye la meteorización, el transporte y la depositación de minerales y rocas preexistentes (UDA, 2001).

Los sedimentos son mezclas variadas de sólidos, químicamente en ellos se puede identificar precipitados inorgánicos tales como hidróxido de hierro ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ), sílice ( $\text{SiO}_2$ ) y carbonato de calcio ( $\text{CaCO}_3$ ). También hay materiales orgánicos de origen natural (microorganismos, organismos de mayor tamaño, detritus y restos de macrófitas). Estos son transportados por las corrientes de agua y vientos y se depositan en las partes más bajas de cuerpos de agua (García, 1998).

La formación de sedimentos puede originarse por forma natural y por las actividades humanas agrícolas e industriales.

En el origen natural de éstos se encuentran la actividad eólica y pluviométrica acompañada de nieve y granizos que erosionan una delgada capa del suelo cuyos residuos se escurren hacia los cuerpos de agua. Las reacciones químicas que ocurren en la matriz acuosa, aportan con compuestos que se depositan en su fondo o permanecen en suspensión en ella. También los organismos muertos del sistema acuático aportan con compuestos como carbonato de calcio y sílice. Por otra parte la actividad volcánica libera material particulado a la atmósfera que posteriormente puede ingresar por depositación a cuerpos de aguas naturales como ríos y lagos (Hakanson, 1983).

Las actividades humanas también influyen en el aumento del material sedimentario. Muchas de estas generan polvos y materiales particulados, los que pueden ser transportados a sistemas acuáticos. Entre las actividades económicas generadoras de material particulado se puede mencionar la explotación minera, donde se mueven varios miles de metros cúbicos de tierra con riqueza mineral. Se producen grandes cantidades de partículas y polvo por el rompimiento de rocas y suelos, que luego se transportan a cuerpos de agua aumentando su carga de material sólido, como también la cantidad de especies contaminantes presentes en el sistema. Otra fuente son las obras de ingeniería (construcción de caminos, vías férreas, represas, plantas industriales, etc.), que también mueven grandes volúmenes de materiales que son movilizados por las modificaciones de las pendientes del terreno. Quien forma parte también de las fuentes de material particulado son los drenajes y sistemas de alcantarillado domésticos e industriales, que aportan materiales y exceso de nutrientes a ríos y lagos, favoreciendo un aumento de la carga de sedimentos (García, 1998).

### **3. 2. Efecto del tamaño de partículas de los sedimentos**

El tamaño del material particulado incluye granos que van desde las fracciones más finas como son las arcillas (diámetro menor a 0,005 mm) que poseen carga negativa en su superficie, son altamente reactivas debido a su área de superficial y tienen la capacidad de intercambiar cationes (Golterman, 1983; McBride, 1994; Doménech, 1997); hasta arenas que tienen un diámetro varía entre 2 y 0,05 mm.

El particulado fino (arcillas) tiene mayor absorción de elementos que los más gruesos. Dentro de él se encuentran elementos tóxicos de origen natural (arsénico, cadmio y mercurio); nutrientes (nitrógeno y fósforo) y carbono orgánico; por lo tanto, las concentraciones más altas de estos elementos se encuentran en las arcillas; ejemplo de esto es el caso de metales pesados y contaminantes orgánicos como por ejemplo los plaguicidas (Hakanson, 1983).

El material particulado fino puede tener una composición química natural de elementos tóxicos, nutrientes y carbono orgánico (Vila, 1986), la cual varía en forma estacional por las condiciones ambientales como el clima y la vegetación, sin embargo, esta composición natural puede ser alterada producto de descargas generadas por la actividad humana.

Los materiales gruesos (arenas) son fácilmente depositados en los sedimentos del fondo de cuerpos de aguas por gravedad como ocurre especialmente en las zonas de altas pendientes de los ríos. Sin embargo partículas más finas caen a velocidades menores (ley Stokes) e incluso, partículas muy pequeñas, pueden permanecer largo tiempo en suspensión, ayudadas por la turbulencia del agua (García, 1998).

El sedimento luego del proceso de depositación puede ser resuspendido a la columna de agua por acción de la turbulencia, generando el material en suspensión.



Las partículas de los sedimentos participan de la interfase sólido - líquido, y tienen un rol destacado en la regulación de la concentración de muchos metales traza que pueden ser reactivos, los que preferentemente se concentran en la fase sólida.

Por el tamaño de las partículas y efecto de la turbulencia debida a la corriente, los sedimentos pueden estar disueltos, suspendidos y depositados en el fondo del cuerpo de agua.

El material disuelto corresponde a material soluble en agua, moviliza contaminantes en la columna de agua los transporta hacia los sedimentos del fondo de los sistemas acuáticos y forma agregados de partículas para posteriormente depositarse.

El material suspendido está compuesto de partículas de limo y arcilla que flotan en el agua por turbulencia o por suspensión coloidal. Este material suspendido tiene un origen tanto orgánico como inorgánico; y está compuesto por una fracción disuelta y una fracción particulada, el criterio para definir una u otra fracción se basa en la retención por una membrana de  $0,45 \mu\text{m}$

La fracción disuelta es el material que pasa esta membrana, considerada como la fase sólida en suspensión, los coloides; éstos tienen un rol decisivo en la adsorción y transporte de metales y otros compuestos, desde la columna de agua hacia los sedimentos. La característica que tienen de mantenerse disueltos permite que los contaminantes previamente adsorbidos sean movilizados por el curso de agua. Sin embargo estas partículas al coagular forman agregados que precipitan y en cuyo caso los contaminantes se fijan en los sedimentos (García, 1998, UDA, 2001).

Finalmente, el material depositado en el fondo está formado por granos gruesos como arenas y gravas, sobre los cuales predomina la acción de la fuerza de gravedad en su transporte, por lo tanto, el empuje que debe aplicar un flujo de agua para mover estas partículas está en función del peso de éstas. Debido a lo anterior,

este tipo de sedimento se encuentra generalmente depositado en el fondo de los cuerpos de agua y sedimentan rápidamente debido a su peso, sin embargo, igualmente sufren transporte el cual puede ser por rotación y saltación (tracción). Aunque, dependiendo de la energía de la turbulencia en el cuerpo de agua podrían ser llevadas a la suspensión (García, 1998; UDA, 2001).

Las diversas interacciones que ocurren entre las partículas del sedimento, tanto suspendido como depositado en el fondo de los sistemas acuáticos y el agua que las rodea, controlan la transferencia de especies contaminantes a través de la interfaz sedimento-agua. La distribución de contaminantes entre las partículas y la fase agua dependen en gran medida de la cantidad de carbono orgánico, tamaño de partícula, la especie química de los contaminantes y las condiciones fisicoquímicas (pH, potencial redox, temperatura, concentración de agentes complejantes, concentración y especiación de elementos traza, propiedades enlazantes, fuerza iónica, composición y propiedades de la superficie) (Golterman, 1983).

El transporte y descenso de sustancias contaminantes tóxicas hacia los sedimentos, están determinados por la asimilación de la biota y procesos químicos de sorción, intercambio catiónico, precipitación, coprecipitación, complejación, quelación y oxido-reducción, sin embargo, no todas las reacciones son posibles en todos los sedimentos, ya que dependen de condiciones ambientales como el pH y el potencial redox (Golterman, 1983; Stumm, 1994).



### 3. 3. Composición química de los sedimentos.

La composición de los sedimentos resulta de una componente orgánica y otra inorgánica.

El contenido orgánico consiste en microorganismos (plancton y bacterias), residuos de animales y vegetales, además del detritus del material descompuesto (Golterman, 1983), mientras el contenido inorgánico, incluye productos generados en la erosión de rocas, materiales cósmicos, materiales sueltos y consolidados, además de compuestos generados químicamente por precipitación de sales disueltas producto de la evaporación y reacciones químicas, tales como sulfatos, carbonatos y sílice, generados fuera o dentro del cuerpo de agua por compuestos solubles o por las acciones indirectas de los organismos acuáticos (Hakanson, 1983).

Los elementos dominantes en los sedimentos son el silicio, aluminio, hierro y calcio ya que éstos forman parte de la estructura de muchos de los componentes minerales de la corteza terrestre. El carbono orgánico, predomina sobre el resto de los elementos, pero su contenido es variable y depende del aporte de material orgánico proveniente del exterior o generado en el mismo cuerpo de agua (Hakanson, 1983).

La especie química en que se encuentren los elementos son carbonatos (calcio, magnesio y  $C-CO_3$ ), elementos nutrientes (carbono orgánico, nitrógeno y fósforo), y elementos móviles (manganeso, hierro y azufre). El grupo más pequeño de elementos lo constituyen los elementos trazas (mercurio, cadmio, plomo, cinc, cobre, cromo, níquel, plata y vanadio), algunos son nutrientes esenciales siempre que sus concentraciones sean menores al 0,01% de la masa total del organismo. Superando esos niveles pueden presentar propiedades tóxicas (Hakanson, 1983).

La composición mineral en los sedimentos depende del tamaño del grano, ya que las fracciones finas contienen los mismos minerales que las fracciones gruesas pero en diferente proporción. En general, las fracciones más gruesas son más ricas en cuarzo, y las fracciones más finas, en minerales arcillosos (Pettijon, 1980), los cuales son esencialmente aluminosilicatos muy susceptibles a cambios debido a su reactividad y por lo tanto, poco informan del material de origen.

Los minerales de hierro, tienen relevancia en los sedimentos debido a su abundancia ya que este elemento junto con el aluminio, oxígeno y silicio, está presente en gran cantidad en la corteza terrestre. Los principales minerales de hierro son óxidos, oxihidroxidos, hidróxidos y sulfuros, pero también se puede encontrar enlazado a silicatos. Además, el hierro puede estar presente en el sedimento junto con detrito orgánico y materia húmica coloidal. Los minerales de hierro son principalmente de origen autóctono, esto debido a la alta movilidad del hierro en el sedimento por procesos diagénicos, cambiando de estado de oxidación en función del pH y potencial redox (Hakanson, 1983).

Los sulfuros también tienen un origen autóctono y se forman por la reducción de sulfatos mediante la acción microbiológica, donde el oxígeno de los sulfatos es el responsable de la oxidación de la materia orgánica. Si el sedimento contiene sulfuros y hierro, precipita sulfuro de hierro ( $\text{FeS}$ ) que puede ser transformado a pirita ( $\text{FeS}_2$ ) mediante reacciones de sulfurización, sin la participación de microorganismos pero en presencia de sulfuro y condiciones reductoras, como también en cuerpos de agua de alta productividad donde el potencial redox es bajo debido a la oxidación de materia orgánica (Hakanson, 1983; Wetzel, 2000).

### 3. 4. Metales pesados en sedimentos

La importancia de los metales en la calidad ambiental de los sedimentos está dada por la adsorción en los sedimentos, el nivel de toxicidad y las formas químicas en que se encuentran bajo determinadas condiciones ambientales.

La presencia de metales en el ambiente acuático y la unión a componentes como óxidos de metales hidratados y materiales orgánicos, está controlada por varios procesos tales como: complejación, bioacumulación y sorción. Otros factores tales como dureza del agua, alcalinidad, fuerza iónica, pH, potencial redox, ligantes complejantes, contenido de materia orgánica, material particulado suspendido, interacción entre sedimento y agua determinan la forma química en que se encuentran los metales y el grado de biodisponibilidad y toxicidad. En aguas dulce superficiales el contenido mineral decrece con un aumento de la dureza, posiblemente porque el metal compite con calcio o magnesio por sitios de adsorción en superficies biológicas.

Se consideran metales pesados aquellos metales que tienen una densidad mayor que  $5 - 6 \text{ g/cm}^3$  (cadmio, cobalto, cromo, cobre, hierro, mercurio, manganeso, níquel, plomo, cinc, molibdeno); sin embargo, también algunos autores consideran el aluminio de densidad menor a  $5 \text{ g/cm}^3$  y además los metaloides As y Se. Otro criterio para esta definición es la masa molar, un valor mayor que  $20 \text{ g/mol}$  es considerado como metal pesado, exceptuando el grupo de los alcalinos y alcalino térreos.

Debido a que las fuentes naturales de estos metales son principalmente la meteorización de rocas y suelos, los procesos de erosión y la actividad volcánica, el contenido de metales en los sedimentos, depende de la composición de la roca de origen (Golterman, 1983). Pero además influyen las emisiones generadas por las actividades del hombre que ingresan metales a los cuerpos de agua, para



posteriormente ser adsorbidos en minerales y partículas biológicas con una cinética rápida en condiciones cercanas al equilibrio.

Los metales pesados son removidos desde la columna de agua por sedimentación en asociación con el material particulado (Sigg, 1994) y son adsorbidos en los sedimentos por minerales arcillosos (sorción física y quimiosorción), sustancias húmicas (sorción física, quimiosorción y complejos), hidróxidos y óxidos de Fe y Mn (sorción física, quimiosorción, coprecipitación) y carbonatos de calcio (sorción física y coprecipitación) (Förstner, 1977).

Además, frente a cambios en las condiciones ambientales (variaciones en la degradación bacteriana, turbación del sedimento, cambios en las condiciones oxidantes y reductoras, pequeñas variaciones de pH y aumento de la salinidad), los metales enlazados a las partículas pueden pasar a la solución a una forma biológicamente biodisponible, ser asimilados, bioacumulados y biomagnificados. Por lo tanto, conocer el contenido de metales en los sedimentos no sólo permite evaluar el nivel de contaminación de esta matriz ambiental sino que también, los posibles impactos que ha sufrido la columna de agua en el pasado.

En óxidos e hidróxidos de hierro y manganeso, los metales son rápidamente adsorbidos, mientras que la desorción es más lenta y limitada a la energía requerida para romper el enlace del metal con la superficie reactiva. El proceso de adsorción puede o no requerir energía de activación, pero el de desorción se caracteriza por necesitar siempre de la energía de activación ya que se necesita vencer la energía de adsorción (Cala, 1995). En la fracción orgánica, los metales que se adsorben más fuertemente son los adsorbidos más rápidamente y los desorbidos más lentamente (Cala, 1995). La forma química en que se encuentre un metal determina su movilidad y biodisponibilidad, por lo tanto, no basta conocer el contenido total de metales para evaluar el impacto ambiental en los sedimentos,

De acuerdo a Tessier, 1979, las fracciones que deben ser seleccionadas para un análisis secuencial de metales en sedimentos son: Intercambiables, enlazada a carbonatos, enlazada a óxidos de hierro y manganeso, enlazada a materia orgánica y residual; otros autores incluyen además la fracción soluble en agua. De las cuales las más importantes para metales, son las fracciones enlazadas a óxidos de hierro y manganeso, y a materia orgánica. Se asume que la biodisponibilidad disminuye con cada extracción sucesiva del procedimiento (Castillo, 2001), la fracción soluble y la intercambiable, serían inmediatamente biodisponibles, mientras que la fracción residual estaría fuertemente unida a la estructura o al retículo cristalino y no es liberada bajo condiciones naturales (Tessier, 1979).

Algunos metales pesados, como el hierro, cobre, cinc, etc., son necesarios para determinados procesos biológicos a nivel de trazas (elementos esenciales). El problema surge cuando estos elementos y otros no esenciales (mercurio, plomo, etc.) se encuentran en concentraciones excesivamente elevadas para los organismos. A veces, estos elementos pueden constituirse como sustancias con efectos tóxicos incluso a bajas concentraciones, ya que por ejemplo, un metal no esencial como el cadmio puede sustituir a uno esencial como el cinc por su similitud química en una ruta metabólica y conseguir bloquearla (Rainbow, 1985).

Es sabido que los metales unidos a los sedimentos a concentraciones suficientes ejercen efectos adversos sobre la biota residente (Brannon y col., 1980; Birge y col., 1987; Burgess y Scott, 1992) algunos metales pesados pueden ser absorbidos en altas concentraciones por la vegetación tales como el mercurio, cobre, níquel, plomo, cobalto, cadmio, entre estos metales que se muestran como los más tóxicos en concentraciones excesivas para las plantas superiores (Alloway, 1995), así como para otros organismos. Esta toxicidad también puede afectar a otros niveles superiores de la cadena alimenticia, tanto por ingesta directa como por la potencial transmisión a través de la red trófica estuarina (Adam, 1990).

Frecuentemente, se han utilizado muestras de sedimentos en áreas costeras para el seguimiento de la contaminación por metales pesados. El mayor problema que presenta el uso de muestras de sedimentos es que éstas no proporcionan una estimación directa de los metales pesados disponibles para la biota (Bryan y Hummerstone, 1977; Lyngby y Brix, 1987; Luque, 1996), pues pueden estar en una forma química no disponibles para los organismos, por lo que no serían capaces de absorberlos. La capacidad de captación de los metales pesados por las plantas depende principalmente de las características de la planta y de la proporción de metal que se encuentre en forma disponible.

Para la mayoría de los metales pesados, el pH, el potencial redox, el contenido y características de la materia orgánica, la fuerza iónica y la textura del sustrato son los factores dominantes que determinan la movilidad y la biodisponibilidad en los cuerpos de agua (Beefink y col., 1982; Rozema y col., 1990). Los ríos por ejemplo están expuestos a situaciones de continuas fluctuaciones ambientales que pueden variar la disponibilidad de metales, influenciados por las variables antes mencionadas, pero además se suma la relación existente entre el volumen de agua que lleva el río y de los vertidos (o escurrimientos) que llegan a éste. Una disminución de pH y potencial redox favorece la disponibilidad de hierro y manganeso soluble e intercambiable (Gotoh y Patrick, 1974; Hesse, 1971), mientras que un incremento del pH bajo condiciones de anoxia, causaría la precipitación de los metales como sulfuros insolubles, que se inmovilizarían y acumularían gradualmente en el sedimento (Lacerda y Abrao, 1984; Otte, 1991).

El comportamiento de los metales traza puede ser muy bien evaluado con los estudios de especiación, los cuales nos informan de su biodisponibilidad. Los metales presentes en forma de iones intercambiables y carbonatos son considerados como la fracción que está débilmente unida a los sedimentos y que



puede equilibrarse con la fase acuosa, de esta manera está más disponible a la biota en los sistemas acuáticos (Gambrell et al., 1976; Gibbs, 1977; Young y Harvey, 1992). Por otro lado, el metal asociado a la fase residual no se liberaría fácilmente bajo condiciones normales.

### **3.5. Parámetros físico químicos que afectan la adsorción de metales en los sedimentos**

El análisis de los componentes mayoritarios en los sedimentos, se ha llevado a cabo con el objetivo de realizar una caracterización litogénica de estos materiales a nivel del agua. Con este fin, se ha analizado los siguientes parámetros: sales solubles (sodio, potasio, calcio, magnesio, carbonatos, cloruros, sulfatos), conductividad eléctrica, pH, capacidad de intercambio de cationes y la materia orgánica.

#### **3.5.1 pH**

El pH controla los procesos químicos y biológicos de un sistema natural, al determinar el grado de acidez. En cuerpos de agua naturales, su valor varía entre 6 y 8,5 y está dado principalmente, por el balance entre dióxido de carbono, carbonato y bicarbonato y además, por compuestos de origen natural como ácidos húmicos y fúlvicos (Wetzel, 2000).

El valor del pH puede variar por factores naturales como la acción de los procesos de fotosíntesis, o artificialmente, por descargas industriales y urbanas. Estos cambios de pH serán determinantes en la calidad de las aguas, debido a que controlarán la liberación y retención de contaminantes en los sedimentos al influir en la especiación química (Chapman & Hall, 1996; Fergusson, 1990).

En general, la disponibilidad de metales será mayor en ambiente ácido y menor ante un aumento del valor de pH debido a que en ambiente más básico se forman especies poco solubles, fuertes reacciones de adsorción y mayor estabilidad de complejos orgánicos (Golterman, 1983).

El pH afecta a la especiación química y a la movilidad de muchos metales pesados (Word, 1989; Baruah et al., 1996; Bilos et al., 1998).

Así por ejemplo, al aumentar progresivamente la concentración de iones hidroxilo, el  $\text{Cd}^{+2}$  forma secuencialmente diferentes especies hidroxiladas:  $\text{Cd}^{+2}$ ,  $\text{CdOH}^+$ ,  $\text{Cd}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Cd}(\text{OH})_3^-$ ,  $\text{Cd}(\text{OH})_4^{2-}$

Los demás metales pesados se comportan de forma similar. Estas especies químicas del mismo metal, que se presentan bajo la influencia del pH, pueden ejercer diferente toxicidad. Los cambios de pH pueden influir fuertemente en la adsorción o liberación de cationes (desorción) por las sustancias orgánicas

### **3.5.2. Materia orgánica**

La materia orgánica tanto soluble como particulada, altera la distribución de los metales pesados; se produce por regla general una disminución de los niveles disueltos y un aumento de la concentración de metales en forma coloidal y en suspensión así como en los sedimentos.

La presencia de materia orgánica en los sedimentos favorece los fenómenos de adsorción de metales y formación de complejos solubles o insolubles (Craig, 1986; Calmano et al., 1993,; Förstner, 1993). Por otro lado, la importancia de este material en los sedimentos reside en la liberación de metales traza de las partículas en suspensión debido a las reacciones de intercambio de catión por su fuerte afinidad por los iones metálicos (Salomons y Förstner, 1984).



### **3.5.3. Capacidad de intercambio catiónico (CIC).**

Debido a que los sedimentos tienen la capacidad, principalmente, mediante la fracción arcillosa y de materia orgánica de intercambiar cationes presentes en la solución, es importante poder determinar la capacidad de intercambio catiónico de los sedimentos. El valor de CIC representa el total de cationes (miliequivalentes) que pueden ser retenidos por una cantidad de sedimento (gramos). Estos cationes retenidos y liberados pueden ser muy tóxicos para los sistemas acuáticos.

Para suelos, un valor de CIC igual a 5 (meq/100g) revelan suelos con pobre capacidad de retención, mientras que valores por encima de 50 meq/g indican alta capacidad de intercambio (Alcalá, 1995).

Entre las especies que tienen una alta capacidad de intercambio se encuentra el humus con un valor entre 100 – 300 meq/100 g de suelo, la montmorillonita entre 60 – 100 meq/100 g de suelo y las arcillas que poseen un valor de 30 meq/ 100 g de suelo (E. Plaster, 2000)

## **Hipótesis de trabajo**

La presencia de metales pesados en los sedimentos del río Cachapoal depende tanto de las condiciones naturales de los sitios de estudio como de la intervención antrópica en esos sectores.

## 4. Objetivos

### **Objetivo General**

Determinar el contenido de metales pesados en sedimentos del Río Cachapoal en siete sitios de estudio

### **Objetivos específicos**

- Determinar estaciones de muestreo y coleccionar de muestras de los sitios con el objeto explicar la influencia antrópica de sectores aledaños en la acumulación de metales pesados en los sedimentos.
- Caracterizar los sedimentos mediante parámetros físico químicos (determinación de materia orgánica, determinación de textura, medidas de pH y conductividad, determinación de sales solubles, determinación de granulometría).
- Determinar la concentración de metales pesados tanto totales, intercambiables y biodisponibles mediante el sistema de extracción secuencial en los sedimentos del río.



## 5. Materiales y Métodos

### 5.1. Análisis de parámetros físico-químicos de aguas superficiales medidos *in situ*

#### Materiales

**Tabla Nº 2:** Resumen de variables medidas al agua *in situ* e instrumentos utilizados

Indicadores Químicos y Físicos	Instrumento usado
Conductividad	Conductivímetro HACH Company, CO150 Conductivity Meter Model 50150
pH	pHmetro HANNA Instruments pH/EC/TDS Waterproof Family
Oxígeno disuelto	Oxigenómetro YSI Model 95.
Temperatura	Termómetro de vidrio

### 5.2. Análisis de Sedimentos

#### 5.2.1. Muestreo de sedimentos

La elección del equipo para muestrear sedimentos depende de las características de éstos. En este caso, el río en estudio es de granulometría gruesa con escaso material fino, y en consecuencia equipos como dragas, no son adecuados debido a la gran cantidad de arenas presentes. En este trabajo la toma de muestras de los sedimentos se realizó a una profundidad entre 5 y 10 cm con una pala de polietileno, luego las muestras fueron guardadas en bolsas de este mismo material a una temperatura aproximada de 4 °C.

Se tomó una muestra integrada de sedimento de tres lugares cercanos entre sí en el mismo punto de muestreo. Luego se trasladaron al laboratorio se secaron a temperatura ambiente, evitando en lo posible contaminaciones accidentales. Luego fueron debidamente rotuladas y guardadas en lugar seco para su análisis posterior.

### 5.2. 2. Tamizado de sedimentos.

La realización de los ensayos granulométricos se llevó a cabo en todos los puntos de muestreo, en los sedimentos secados a temperatura ambiente. Para esto se utilizó un juego de tamices con las siguientes luces de malla (Nº Mesch)

**Tabla Nº 3:** Diámetros de partícula

Nº Mesch	Diámetro partícula ( $\mu\text{m}$ )
20	850
40	425
80	180
100	150

#### **Materiales**

- Juego de tamices AS 200 control
- Balanza de precisión PB1502

#### **Procedimiento:**

Para la realización del análisis granulométrico se tomaron 1000 g de muestra inicial seca que se colocaron en el tamiz de malla superior (20 mesch) y el tamizado se mantuvo a una velocidad de 10 rpm.

Tras esta operación se pesan las distintas fracciones retenidas en cada tamiz y, a partir de estos valores se calcula el diámetro promedio ( $D_p$ ) de la partícula con que se trabajó.

### 5.3. Análisis de parámetros físico-químicos

5.3.1. Textura

5.3.2. Materia orgánica

5.3.3. pH

5.3.4. Conductividad

5.3.5. Capacidad de intercambio de cationes (CIC)

#### Análisis Químico:

5.3.6. { a. Sales solubles (aniones):  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{CO}_3^{-2}$ ,  $\text{SO}_4^{-2}$   
 b. Sales solubles (cationes):  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Mg}^{+2}$

5.3.7. Metales pesados { a. Biodisponibles ( $\text{H}_2\text{O}$ )  
 b. Intercambiables ( $\text{KNO}_3$ )  
 c. Residuales ( $\text{HNO}_3$ )

#### 5.3.1. Determinación de la Textura por método de sedimentación

Para la determinación de la textura se utilizó el método de la pipeta, en donde para denominar la textura del suelo se requiere medir antes los porcentajes de arena, limo y arcilla de la muestra de sedimento. Se hace una relación entre el tiempo de sedimentación de las partículas y el diámetro de estas, lo cual se expresa cuantitativamente la ley de Stoke (Anexo 1)



***Materiales, Equipos y Reactivos usados:***

- Agua desionizada
- Oxalato de sodio p.a. (MERCK) (solución saturada)
- Probeta 1000 mL
- Vasos precipitado de diversas medidas
- Pipetas diversas medidas
- Termómetro (0 ° C – 150 ° C)
- Estufa de secado (WTB binder)

***Procedimiento:***

El procedimiento seguido es el mismo para los sedimentos de cada uno de los puntos de muestreo.

Se pesó 150 g de sedimento (de cada uno de los puntos por separado), de los cuales 50 g fueron secados en la estufa para obtener la masa seca de sedimento, valor que es necesario para el cálculo posterior de la masa real. Los 100 g restantes se colocaron en un vaso de dispersión, se agregó 100 mL de agua destilada y se agitó hasta formar una suspensión. Luego se agregaron 30 mL de oxalato de sodio saturado y se continuó agitando manualmente hasta obtener una mezcla homogénea. Esta mezcla fue transferida a la probeta de sedimentación de 1000 mL y se cubrió de agua hasta completar el volumen total de la probeta. Luego fue medida la temperatura de la suspensión con el objeto de determinar la constante de proporcionalidad (K) (parámetro que aparece en la relación usada en la ley de Stokes, anexo 1) gráficamente para incluirla en la ecuación de la velocidad de sedimentación.

Posteriormente se agitó la probeta varias veces, se puso en el mesón e inmediatamente fue registrado el tiempo.

Transcurridos 36 segundos se extrajo una muestra de 25 mL a los 10 cm de profundidad insertando una pipeta en la suspensión, esta se puso en un vaso previamente tarado y se secó en la estufa a 105° C durante 24 horas, obteniendo así, la fracción de limo más arcilla.

Luego de 2 horas se tomó una segunda muestra de 25 mL a los 3 cm de profundidad, se puso en un vaso y se llevó a la estufa a 105°C para secar durante 24 horas. Obteniendo a esta profundidad la fracción de arcilla. Por diferencia se puede obtener la fracción de arena.

Una vez secos los vasos fueron masados nuevamente, con los datos obtenidos se calcula el porcentaje de arena, limo y arcilla en las diversas muestras (anexo 1).

### **5.3.2. Determinación de materia orgánica**

Esta determinación se hizo mediante el método de titulación potenciométrica con sulfato de hierro (II).

#### ***Materiales, equipos y reactivos usados:***

- Dicromato de potasio (MERCK) (Solución 0,1167 M)
- Ácido sulfúrico 95 – 97 % p.a (Riedel - de Haën )
- Ácido fosfórico 85% p.a (MERCK)
- Sulfato de hierro (II) p.a. (MERCK) (Solución 0,5 N)
- Agua desionizada
- Balanza (ACULAB VI – 400)
- Matraces erlenmeyer
- Bureta digital (Bürette Digital II Merck.)
- Probetas
- Pipetas

- Vasos de precipitado
- Electrodo de platino (VWR Scientific. West Chester PA 19300)
- Potenciómetro (Acronn Series OAKTON)

### ***Procedimiento***

Se tomó 1 g de sedimentos de los siete puntos muestreados los que fueron puestos por separado en matraces erlenmeyer de 250 mL, luego a cada uno por separado se les agregó 10 mL de dicromato de potasio de concentración 0,1667 M, 20 mL de ácido sulfúrico y 10 mL de ácido fosfórico concentrado; se agitaron los matraces y se dejaron reposar por 30 minutos bajo campana. Luego de transcurrido este tiempo se agregó 180 mL de agua destilada.

Finalmente cada una de las muestras fue titulada potenciométricamente con  $\text{FeSO}_4$  0,5 N y se midió el voltaje con potenciómetro y un electrodo platino. Además se incluyo la titulación de un blanco. Los cálculos de materia orgánica se muestran en el anexo 1.

### **5.3.3. Determinación de pH**

Las medidas de pH se hicieron en las muestras de agua y en los sedimentos colectados en el río.

### ***Materiales, Equipos y Reactivos***

- Agua desionizada
- Agitador orbital (Orbital Shaker OS20)
- Electrodo de vidrio WD – 35801 – 00 OAKTON
- pH - metro (OAKTON pH 6 ACORN SERIES)

**Procedimiento**

Aguas: el pH se midió directamente en el agua del río introduciendo el electrodo y registrando el valor entregado por el pH – metro utilizado.

Sedimentos: Se procedió a pesar 10 g de sedimento y se agregó 50 mL de agua desionizada para obtener una suspensión en la relación 1:2,5; se agitó durante 2 horas, pasado este tiempo se introdujo un electrodo de vidrio en la parte superior de la suspensión y se leyó pH entregado por el electrodo. Se realizó una muestra y contra muestra. Las muestras fueron analizadas por separado.

**5.3.4. Determinación de la Conductividad eléctrica**

Las medidas de conductividad se hicieron en aguas y sedimentos

***Materiales, Equipos y Reactivos usados:***

- Agua desionizada
- Agitador orbital (Orbital Shaker OS20)
- Electrodo de Platino (VWR Scientific. West Chester PA 19300)
- Conductivimetro (HD 9213).

**Procedimiento**

Se masó 10 g de suelo en un frasco plástico, luego se agregó 50 mL de agua desionizada y se agitó por dos horas en un agitador orbital; después de transcurrido este tiempo se agitó con la mano por unos instantes y se introdujo el electrodo en la parte superior de la suspensión.

Este procedimiento fue el mismo para los siete puntos en estudio. Las muestras fueron analizadas por duplicado.



### 5.3.5. Determinación de la capacidad de intercambio de cationes

#### ***Materiales, Equipos y Reactivos usados:***

- Agua destilada
- Cristales de timol (Riedel – de Haën)
- Hexametáfosfato de sodio p.a. (MERCK)
- Frascos plásticos con tapa
- Embudo Büchner
- Papel filtro Whatman N° 2

#### ***Procedimiento***

La CIC se determina en un extracto de saturación obtenido de una pasta preparada con los sedimentos, la cual se describe a continuación:

**Preparación extracto de saturación:** se pesó 100 g de sedimento en un frasco plástico con tapa, se agregó un cristal de timol para reducir el desarrollo microbiano y se luego se agregó agua suficiente para saturar esta muestra, se revuelve suavemente con una espátula y se añade agua hasta alcanzar el punto de saturación, el cual se identifica cuando se cumplen los criterios establecidos en el protocolo de análisis de suelos (Sadzawka, 1990). Finalmente se tapa el frasco y se deja reposar por 24 horas.

Pasado este tiempo se toma 5 a 10 g de la pasta para determinar el contenido de humedad.

La pasta es transferida a un embudo Büchner provisto de un filtro fino se aplicó vacío y se colectó el filtrado (extracto), a este último se le agregó una gota de solución hexameta fosfato de sodio al 0,1% para prevenir la precipitación de carbonato de calcio

Al extracto remanente se le midió el pH y la conductividad.



Para calcular la capacidad de intercambio de cationes (CIC) es necesario saber la cantidad de saturación de bases existentes en el sedimento y para ello se procedió de la siguiente forma:

### **Determinación de saturación de bases**

#### ***Materiales, Equipos y Reactivos usados:***

- Acetato de amonio 1 N (MERCK)
- Solución amoniaco/cloruro de amonio pH 10(MERCK)
- Indicador negro de erio cromo T (solución al 10% p/p en NaCl) (MERCK)
- EDTA p.a. (MERCK) (Solución  $5 \times 10^{-2}$  M)
- Papel filtro Whatman N° 2

#### ***Procedimiento***

Se procedió a pesar 0,5 g de sedimento los cuales fueron mezclados con 100 mL de acetato de amonio 1N. Esta solución fue agitada por cinco minutos y se filtró mediante un papel filtro.

Al filtrado se le agregó 10 mL de solución amortiguadora de amonio/amoniaco (pH 10) y gotas de indicadores negro de eriocromo T (NET); luego la solución se tituló con EDTA  $5 \times 10^{-2}$  M hasta ver un cambio de color de rojo a azul del indicador.

### 5.3.6. Determinación de sales solubles

Las sales solubles se determinan en el extracto de saturación, preparación que se describe anteriormente en 5.3.5.

#### 5.3.6. a. Aniones: $Cl^-$ , $SO_4^{2-}$ , $CO_3^{2-}$

##### ❖ Determinación de $Cl^-$

##### ***Materiales, Equipos y reactivos usados:***

- Agua desionizada
- Ácido nítrico concentrado (MERCK)
- Nitrato de plata (MERCK) (Solución 0,01M)
- pH - metro
- Electrodo de plata (SCHOTT – GERÄTE GmbH)

##### ***Procedimiento***

Se tomó 4 mL de extracto, y se agregó 5 mL de agua desionizada y 2 mL de  $HNO_3$  concentrado; luego esta solución fue titulada con  $AgNO_3$  0,01 M, agregando alícuotas de 0,1 mL.

##### ❖ Determinación de $SO_4^{2-}$ por el método de turbidimetría

##### ***Materiales, Equipos y Reactivos usados:***

- Glicerol
- Cloruro de Bario dihidratado (MERCK)
- Vasos de precipitado
- Varillas de vidrio
- Estándar de sulfato 1000  $mgL^{-1}$  (Titrisol, MERCK)



- Espectrofotómetro (Spectrophotometer UV – 120 – 12 )

### ***Procedimiento***

#### ***Preparación de estándares:***

Se construyó una curva de calibración y para ello se agregó 10 mL de agua, 5 mL de glicerol/agua 1:1 como solución acondicionante y 0,15 g de  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , esta mezcla fue preparada en nueve vasos distintos en donde a cada uno se le agregó una solución estándar de sulfato a distintas concentraciones, las cuales corresponden a 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 50 y 60  $\text{mgL}^{-1}$ . Las soluciones fueron agitadas por un minuto y se dejaron reposar por cuatro minutos. Luego éstas son nuevamente agitadas por 15 segundos y finalmente son llevadas a una celda de cuarzo, las medidas se realizaron en un espectrofotómetro a 600 nm.

#### ***Preparación de Muestras:***

Corresponden a los extractos obtenidos de la pasta de saturación para cada uno de los sedimentos de los siete puntos muestreados.

Se tomó 5 mL de extracto y se puso en un vaso de precipitado, al cual se le agregó 5 mL de glicerol / agua 1:1 como solución acondicionante y 0,15 g de  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Esta solución fue agitada por un minuto y se dejó reposar por cuatro minutos.

Luego nuevamente la solución es agitada por 15 minutos y fue llevada a una celda de paso óptico en donde se cuantificó la absorbancia a 600 nm.

El mismo procedimiento fue hecho para la serie de estándares con los cuales se construyó la curva de calibración.

❖ **Determinación de  $\text{CO}_3^{2-}$  por titulación.**

***Materiales, Equipos y Reactivos usados:***

- Ácido sulfúrico (MERCK) (Solución 1M)
- Agitador orbital (Orbital Shaker OS20)
- Papel filtro Whatman N° 2
- Fenolftaleína (Solución al 1% en etanol)
- Hidróxido de Sodio (MERCK) (Solución 0,5 M)
- Frascos plásticos de 50 mL
- Bureta digital (Bürette Digital II MERCK.)

***Procedimiento***

Se pesó 5 g de sedimento en un frasco plástico, se agregó 100 mL de ácido sulfúrico 1M y la solución fue agitada por dos horas en un agitador orbital. Luego de este tiempo las muestras fueron filtradas por gravedad con papel filtro. Al extracto obtenido se le agregaron gotas de fenolftaleína y se tituló con NaOH 0,5 M.

**5.3.6. b. Cationes  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Mg}^{+2}$ ,  $\text{Na}^+$  y  $\text{K}^+$**

Cada una de las sales determinadas fue sacada del extracto de saturación, obtenido en la pasta de saturación.

❖ **Determinación  $\text{Ca}^{+2}$**

***Materiales, Equipos y Reactivos***

- Solución estándar de  $1000 \text{ mgL}^{-1}$  Calcio (Titrisol MERCK)
- Cloruro de Lantano (MERCK) (solución 0,2 % en La)
- Agua desionizada
- Espectrofotómetro de absorción atómica (UNICAM 929 AA SPECTROMETER)



### **Procedimiento**

#### Preparación de estándares:

A partir de una solución estándar de  $1000 \text{ mgL}^{-1}$  de calcio se preparó una solución stock de  $100 \text{ mgL}^{-1}$ , de ésta se preparó una nueva solución de  $50 \text{ mgL}^{-1}$  de la cual se preparó estándares para la curva de calibración, con concentraciones de 0,25 – 0,4 – 1,4 – 5 –  $10 \text{ mgL}^{-1}$  a cada una de ellas se les agregó  $50 \mu\text{L}$  de cloruro de lantano como agente supresor.

#### Preparación de las muestras:

Del extracto de saturación se tomó una alícuota de 1 mL y fue aforado a 10 mL, agregando  $50 \mu\text{L}$  de cloruro de lantano como agente supresor.

Preparados los estándares y las muestras se procedió a medir en un espectrofotómetro de absorción atómica.

### ❖ Determinación $\text{Mg}^{+2}$

#### **Materiales, Equipos y reactivos usados:**

- Solución estándar de  $1000 \text{ mgL}^{-1}$  Magnesio (Titrisol MERCK)
- Cloruro de Lantano (MERCK) (solución 0,2 % en La)
- Agua desionizada
- Espectrofotómetro de absorción atómica (UNICAM 929 AA SPECTROMETER).

### **Procedimiento**

#### Preparación de estándares

A partir de una solución estándar de  $1000 \text{ mgL}^{-1}$  de calcio se preparó una solución stock de  $100 \text{ mgL}^{-1}$ , de ésta se preparó una nueva solución de  $50 \text{ mgL}^{-1}$  de la cual se preparó los estándares para la curva de calibración, con concentraciones de

0,025 – 0,1 – 0,3 – 1 – 5 mgL<sup>-1</sup> a cada una de ellas se les agregó 50 µL de cloruro de Lantano como agente supresor.

Preparación de las muestras:

Del extracto de saturación se tomó una alícuota de 1 mL y fue aforado a 10 mL, agregando 50 µL de cloruro de lantano como agente supresor.

Preparados los estándares y las muestras se procedió a medir en un espectrofotómetro de absorción atómica.

❖ Determinación Na<sup>+</sup>

**Materiales, Equipos y Reactivos**

- Solución estándar de 1000 mgL<sup>-1</sup> sodio (Titrisol MERCK)
- Cloruro de Cesio (MERCK) (solución 0,2 % en Cs)
- Agua desionizada
- Espectrofotómetro de emisión de llama (UNICAM 929 AA SPECTROMETER).

**Procedimiento**

Preparación de estándares:

A partir de una solución estándar de 1000 mgL<sup>-1</sup> de calcio se preparó una solución stock de 100 mgL<sup>-1</sup>, de ésta se preparó una nueva solución de 25 mgL<sup>-1</sup> de la cual se sacó los estándares para la curva de calibración, con concentraciones de 0,25 – 0,5 – 1,2 – 5 – 10 mgL<sup>-1</sup> a cada una de ellas se les agregó 100 µL de Cloruro de Cesio como agente supresor.

Preparación de las muestras:

Del extracto de saturación se tomó una alícuota de 1 mL y fue aforado a 10 mL, agregando 100  $\mu$ L de cloruro de Cesio como agente supresor.

Preparados los estándares y las muestras se procedió a medir en un espectrofotómetro de emisión de llama.

❖ Determinación  $K^+$

***Materiales, Equipos y Reactivos***

- Solución estándar de 1000  $\text{mgL}^{-1}$  K (Titrisol MERCK)
- Cloruro de Cesio (MERCK) (solución 0,2 % en Cs)
- Agua desionizada
- Espectrofotómetro de emisión de llama (UNICAM 929 AA SPECTROMETER).

***Procedimiento***

Preparación de estándares:

A partir de una solución estándar de 1000  $\text{mgL}^{-1}$  de calcio se preparó una solución stock de 100  $\text{mgL}^{-1}$ , de ésta se preparó una nueva solución de 25  $\text{mgL}^{-1}$  de la cual se preparó los estándares para la curva de calibración, con concentraciones de 0,25 – 0,5 – 1,1 – 5 – 10  $\text{mgL}^{-1}$  a cada una de ellas se les agregó 100  $\mu$ L de Cloruro de Cesio como agente supresor.

Preparación de las muestras:

Del extracto de saturación se tomó una alícuota de 1 mL y fue aforado a 10 mL, agregando 100  $\mu$ L de cloruro de Cesio como agente supresor.



Preparados los estándares y las muestras se procedió a medir en un espectrofotómetro de emisión de llama.

### **5.3.7. Determinación de metales pesados**

Para la extracción de metales pesados se utilizó el método de extracción secuencial modificado de Tessier, la cual comprende tres fracciones: metal en forma iónica biodisponibles, metal en forma de iones intercambiables con potasio y el metal ligado a la fase residual (metales fuertemente ligados); esta metodología consiste en tratar el sedimento con distintos reactivos los cuales darán las distintas formas en que se encuentra el metal en el sedimento.

#### ***Materiales, Equipos y Reactivos usados:***

- Agitador orbital (Orbital Shaker OS20)
- Centrifuga (VanGuard V 6500)
- Balanza (ACCULAB VI – 400)
- Frascos plásticos de 100 mL con tapa
- Tubos de centrifuga
- Pipetas Pasteur
- Espectrofotómetro de plasma acoplado inductivamente (ICP) (OPTIMA 3000 XL)
- Estándares de los elementos metálicos de calidad ICP
- Agua nanopura
- Ácido nítrico p.a. (MERCK) (Solución 4M)
- Nitrato de potasio (MERCK) (Solución 0,5M)

## ***Procedimiento***

### **Primera Etapa: Extracción de metales biodisponibles.**

Se mezcló en un frasco plástico de 100 mL con tapa, 5 g de sedimento con 25 mL de agua desionizada esto se puso en un agitador durante 2 horas a temperatura ambiente a una velocidad de 145 rpm.

Transcurrido este tiempo se pasa el contenido del recipiente plástico, con mucho cuidado para no perder parte de la mezcla, a un tubo de centrifuga. Este se centrifuga durante 15 minutos. A continuación se extrajo el líquido sobrenadante con una pipeta Pasteur y se depositó en un tubo eppendorf, se guardó en el freezer hasta su análisis por ICP.

### **Segunda Etapa: Extracción de Metales intercambiables con potasio**

El residuo de sedimentos de la primera etapa es transferido a un frasco plástico con tapa y se mezcla con 25 mL de nitrato de potasio 0,5 M, esto se lleva a un agitador horizontal y se agita por 16 horas a temperatura ambiente a una velocidad de 145 rpm.

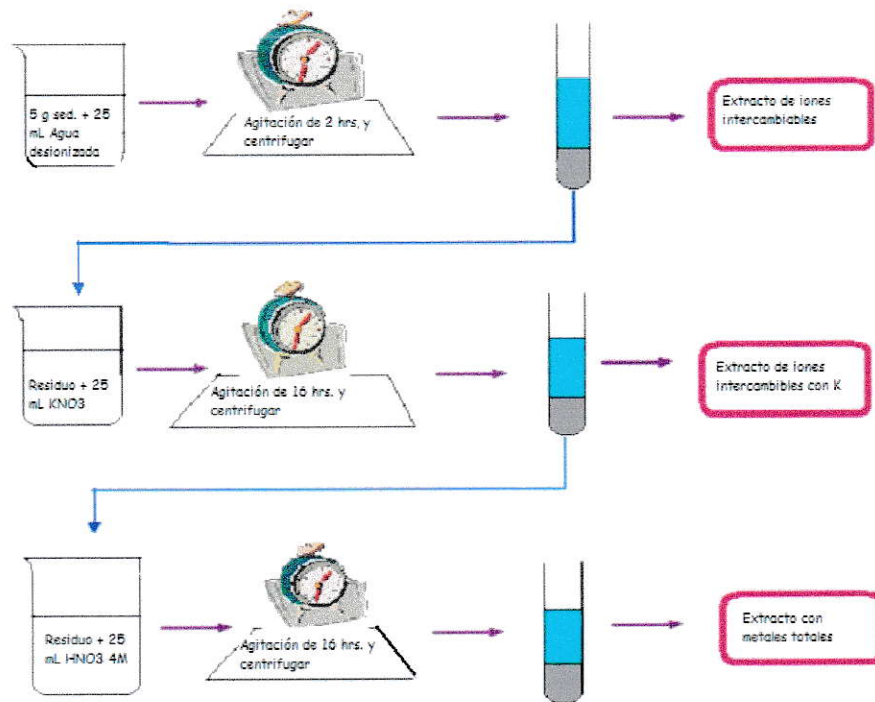
Luego de este tiempo se pasa el contenido del recipiente plástico, a un tubo de centrifuga Este se centrifuga durante 15 minutos. A continuación se extrajo el líquido sobrenadante con una pipeta Pasteur y se depositó en un tubo eppendorf y se guardó en el freezer hasta su posterior análisis por ICP.

### **Tercera Etapa: Metales residuales**

El residuo de sedimentos de la segunda etapa es transferido a un frasco plástico con tapa y se mezcla con 25 mL de ácido nítrico 4 M previamente calentado a 82°C, esto se lleva a un agitador horizontal y se agita por 16 horas a temperatura ambiente a una velocidad de 145 rpm.

Luego de este tiempo se pasa el contenido del recipiente plástico, a un tubo de centrifuga. Este se centrifuga durante 15 minutos. A continuación se extrajo el líquido sobrenadante con una pipeta Pasteur y se depositó en un tubo eppendorf y se guardó en el freezer hasta su posterior análisis por ICP.

Se determinaron también los metales disueltos en aguas, realizado por el laboratorio de bioensayos del Centro Nacional del Medio Ambiente, datos que se entregan en el anexo 4.



**Figura 7:** Esquema de procedimiento experimental de extracción de metales

## 6. Resultados y Discusión

### 6.1. Elección estaciones de muestreo.

La elección de las estaciones de muestreo se hizo de acuerdo a los puntos ya establecidos por la junta de vigilancia del río Cachapoal y en cada uno de éstos la toma de muestras se tomó en tres lugares diferentes con el objeto de tener muestras más representativas.

### 6.2. Tamaño de partículas (granulometría)

Este indicador físico se relaciona con la capacidad de los sedimentos de retener contaminantes. Las partículas como óxido de hierro (III), óxidos de manganeso (III, IV) y sulfuros, por ejemplo, son coloides que participan significativamente en la regulación de elementos reactivos en los sistemas naturales (Stumm, 1994; Pizarro, 1995). Se ha determinado que a menor tamaño de grano, el contenido de contaminantes es mayor (Golterman, 1983), debido a que el área de superficie específica de las partículas pequeñas es mayor que la de partículas más gruesas. Los resultados obtenidos para el análisis textural y granulométrico de los sedimentos se presentan en la tabla 4.

Tabla N° 4: textura y granulometría

Estación de muestreo	% Arena	% Limo	% Arcilla	(*) Dp (mm)
E <sub>1</sub>	98,5	1,1	0,4	0,16
E <sub>2</sub>	99,9	0,1	0	0,32
E <sub>3</sub>	99,9	0,1	0	0,21
E <sub>4</sub>	99,9	0,1	0	0,17
E <sub>5</sub>	98,1	1,6	0,3	0,22
E <sub>6</sub>	99,9	0,1	0	0,13
E <sub>7</sub>	99,9	0,1	0	0,22

(\*) Diámetro promedio de partícula



Este análisis es significativo debido a la gran variedad de sedimentos que se presentan en los ríos, ya que la distribución de metales es diferente en cada fracción granulométrica. Según la bibliografía cuanto más finos son los sedimentos mayor concentración de metales acumulados, fenómeno que se atribuye a la elevada superficie específica que poseen las partículas finas favoreciendo la adsorción (Förstner, 1983; Usero y cal, 1997)

Para los sedimentos del río Cachapoal, se encontró que las arenas fue el tamaño de partícula mayoritario (casi 100%), se tiene un bajo porcentaje de arcillas, menor al 0,5%. Se observa además de la tabla 4 que a lo largo de todo el río la textura es la misma con mínimas variaciones entre una estación y otra, si se hace una clasificación textural de los sedimentos corresponden a arenosa.

Por otro lado el diámetro promedio de partícula (Dp) obtenido con la batería de tamices indica que la estación 1 presenta el menor tamaño de partícula, las estaciones 2, 5 y 7 presentan un tamaño similar; mientras que 3, 4 y 6 tienen tamaños parecidos entre sí, estos diámetros encontrados corresponden al tamaño de las arenas medias ( 0,10 – 0,50 mm), lo cual queda comprobado con el análisis de las textura de los sedimentos.

### **6.3. Contenido de materia orgánica**

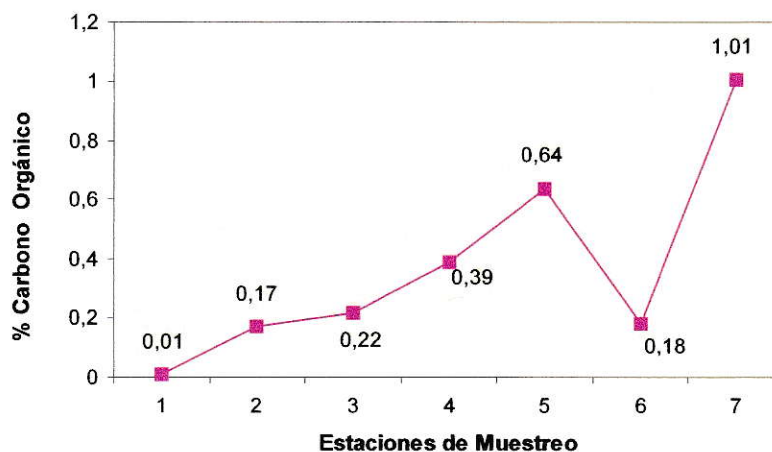
El contenido de materia orgánica es un factor controlador del nivel de contaminación por que presenta una alta capacidad de adsorción de contaminantes. La concentración de contaminantes en el material particulado puede ser proporcional al contenido orgánico de éste, quedando disponibles para los organismos que viven en el medio sedimentario, o reteniéndolos para luego ser liberados frente a cambios en las condiciones del medio como por ejemplo, cambios de pH. En general, sedimentos con alto contenido de grano fino, además de un

elevado nivel de carbono orgánico, tienen mayores concentraciones de contaminantes que sedimentos más arenosos y de bajo contenido de carbono orgánico (Golterman, 1983).

En la Tabla 5 se muestran los porcentajes de carbono orgánico contenidos en cada uno de las estaciones.

**Tabla N° 5:** Determinación de Carbono orgánico

Zona	Estaciones de Muestreo	% Carbono Orgánico
1	E <sub>1</sub>	0,01
	E <sub>2</sub>	0,17
	E <sub>3</sub>	0,22
2	E <sub>4</sub>	0,39
	E <sub>5</sub>	0,64
3	E <sub>6</sub>	0,18
	E <sub>7</sub>	1,01



**Figura 8:** Distribución de Carbono Orgánico en las zonas de muestreo

De la figura 8 se observa que existe una tendencia de aumento de carbono orgánico a medida que se avanza por las siete estaciones de muestreo (exceptuando la estación 6).

Como se observa además en la figura, los valores de carbono orgánico obtenidos para los sedimentos son bastante bajos y relativamente similares entre sí a lo largo de todo el río, de acuerdo a esto se podría indicar *a priori* que el contenido de contaminantes metálicos en los sedimentos podría ser bajo, esto porque el carbono orgánico (materia orgánica) forma complejos organometálicos en donde quedan retenidos gran cantidad de metales. Además el bajo contenido de arcillas también hace pensar que la cantidad de contaminantes metálicos podría ser baja. Una explicación para la baja cantidad de carbono orgánico en la primera zona se tiene escasa vegetación mientras que estaciones de menor altura especialmente estaciones 5, 6 y 7 hay más vegetación, además de la presencia de industrias y poblados en el entorno del río, elementos que pueden aumentar el carbono orgánico.

La razón de tener menores valores de carbono orgánico en las estaciones más altas y mayor cantidad en las zonas bajas del río se debe a la pendiente del río, esto porque en la zona 1 en donde el río se encuentra a mayor altura se tiene una pendiente más pronunciada lo que hace que exista un mayor arrastre de material y menor depositación, lo cual no permite que el carbono orgánico se deposite en los sedimentos. En cambio en la parte más baja en donde se tiene una pendiente suave el arrastre de material es menor y la depositación mayor, lo que permite más acumulación de carbono orgánico en los sedimentos además se suma a esto el arrastre de material que viene desde las estaciones más altas.

Analizando para cada estación los valores de materia orgánica a lo largo del río en los distintos lugares de muestreo, se puede indicar lo siguiente:

**Zona 1:** La estación 1 presentó el valor más bajo de materia orgánica, éste se encuentra en la parte más alta del río, este lugar se caracteriza por no tener vegetación en su entorno, además que no se tiene influencias antrópicas que pudieran aportar con carbono orgánico, por lo tanto, es lo que podría explicar la baja cantidad encontrada.

Con respecto a las estaciones 2 y 3 vemos que presentan un valor similar entre sí, el lugar no presenta mayor variación en vegetación con respecto a la estación 1 pero se observa un leve aumento de la materia orgánica ; lo que se podría explicar debido a que en la ribera del río existe la presencia de minibasurales y descarga de aguas servidas, por parte de pobladores muy humildes ubicados a orillas del río, que por la ubicación y las condiciones de vida no cuentan con tratamiento de aguas servidas por lo que podría estar llegando desechos orgánicos mediante percolación hacia los sedimentos.

**Zona 2:** Se ve un aumento claro del carbono orgánico desde la estación 3 a la 4, esto es debido a que en la estación 4 (Coinco) se encuentra ubicada la empresa Agrosuper Lo Miranda, industria que posee residuos líquidos que contienen aceites y grasas que podrían estar llegando indirectamente al cauce del río, por lo tanto el aumento de carbono orgánico se puede atribuir a que la zona se caracteriza por una actividad económica relacionada a la faenación de pollos y cerdos.

Hay que agregar además que existen descargas de aguas servidas en la localidad de Coltauco (estación 5) lugar que no cuenta con una planta de tratamiento de aguas servidas, es por ello el aumento de carbono orgánico que se observa de la estación 4 a 5. Se ha encontrado en estudios anteriores (Geotécnica, 2001) que cerca de 20.000 viviendas no cuentan con redes de alcantarillado y por lo tanto eliminan sus aguas servidas a través de fosas sépticas o pozos negros lo cual estaría provocando una infiltración y lixiviación hacia el río; a pesar de esto los



valores de carbono orgánico son bajos lo que se podría explicar con el hecho de que parte de este material también estaría quedando en los suelos aledaños.

También aporta con carbono orgánico los restos de basuras de la actividad agrícola (tomates manzanas) que van en las aguas de esteros cercanos al río, observaciones que se verificaron en terreno. Existe además una gran cantidad de escombros y basura de todo tipo que también podrían aumentar los valores de materia orgánica; y que mediante escurrimientos podrían estar llegando al río y por ende a los sedimentos de éste.

### **Zona 3:**

En esta zona se tiene la estación 6, la cual muestra un valor que está fuera de la tendencia vista para el carbono orgánico, ya que baja considerablemente respecto de las estaciones anteriores esto resulta extraño pues en esta estación (Peumo) desemboca el estero San Vicente, que viene desde la comuna de San Vicente en donde se encuentra una faenadora que descarga residuos que contienen aceites y grasas, componentes que podrían ayudar al incremento de carbono orgánico, sin embargo no resultó ser así, lo que se podría deber a que la industria mencionada esté muy alejada de Peumo y por lo tanto no tiene ninguna influencia en el río.

La estación 7 aumenta mucho más el carbono orgánico, (casi un 80% más que la estación 6) lo cual puede atribuirse a la presencia de minibasurales y gran actividad agrícola, el punto fue muestreado a unos 500 m de un cultivo de sandías y tomates, y como se sabe en la agricultura se usan cantidades importantes de plaguicidas para obtener buenas cosechas, podría ser estos compuestos orgánicos que por esorrentía estuvieran llegando a los sedimentos del río y aumentar así el valor de carbono orgánico en el punto siete. Lo que llama la atención es el valor encontrado en la estación 6, en que baja la cantidad de materia orgánica a pesar de ser un lugar en que existe vegetación, además cercano a este punto se

encuentran empresas dedicadas a la faenamiento de pollos y cerdos que podrían estar aportando con materia orgánica.

#### 6. 4. Determinación de pH, conductividad y capacidad de intercambio de cationes

pH referencial medido a agua desionizada: 6,88

Conductividad referencial medida a agua desionizada: 0,01 dS/m

**Tabla N° 6:** Parámetros químicos medidos en agua superficial y sedimentos

Estaciones de Muestreo	pH Agua superficial	Conductividad Agua (dS/m)	pH Sedimentos	Conductividad Sedimentos (dS/m)	CIC (meq/100 g)
E <sub>1</sub>	8,00	0,04	7,71	0,06	208
E <sub>2</sub>	8,03	0,04	8,09	0,09	102
E <sub>3</sub>	8,10	0,06	7,64	0,07	125
E <sub>4</sub>	7,36	0,05	8,09	0,17	287
E <sub>5</sub>	7,93	0,02	7,38	0,35	149
E <sub>6</sub>	8,40	0,01	7,71	0,14	117
E <sub>7</sub>	8,66	0,06	7,64	0,05	41

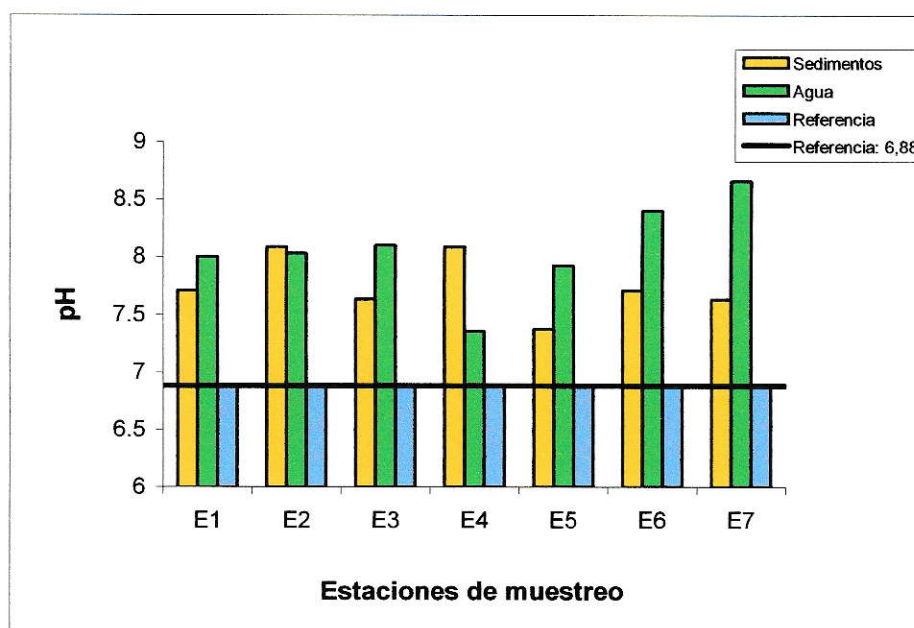
##### 6.4.1 pH:

Al comparar el valor de pH obtenido para agua y sedimentos se observa de la tabla 6 y de la figura 5 que los valores encontrados para las muestras superan el pH de referencia 6,88.

Esto indica que existe una pequeña alteración del pH en las aguas y sedimentos que se podría atribuir a especies químicas existentes en el río. Se observa que en la mayoría de las estaciones el pH de las aguas está por encima de los sedimentos.

El valor mínimo de pH medido en las aguas se registró en la estación 4 con un valor de 7,36 y el valor máximo se registró en la estación 7 con un valor de 8,66. Para los sedimentos el valor mínimo de pH medido se registró en la estación 5 con un valor de 7,38 y el valor máximo se registró en las estaciones 4 y 2 con un valor de 8,09 como se observa en la figura 9.

Analizando los valores de la tabla 6, se puede observar que los sedimentos y aguas poseen un pH básico, con esto se podría inferir que cualquier especie metálica que se encuentre en los sedimentos estaría en la forma precipitada o hidroxilada como carbonato o bicarbonato, ya que este pH indicaría que existe una cantidad importante de carbonatos y bicarbonatos.



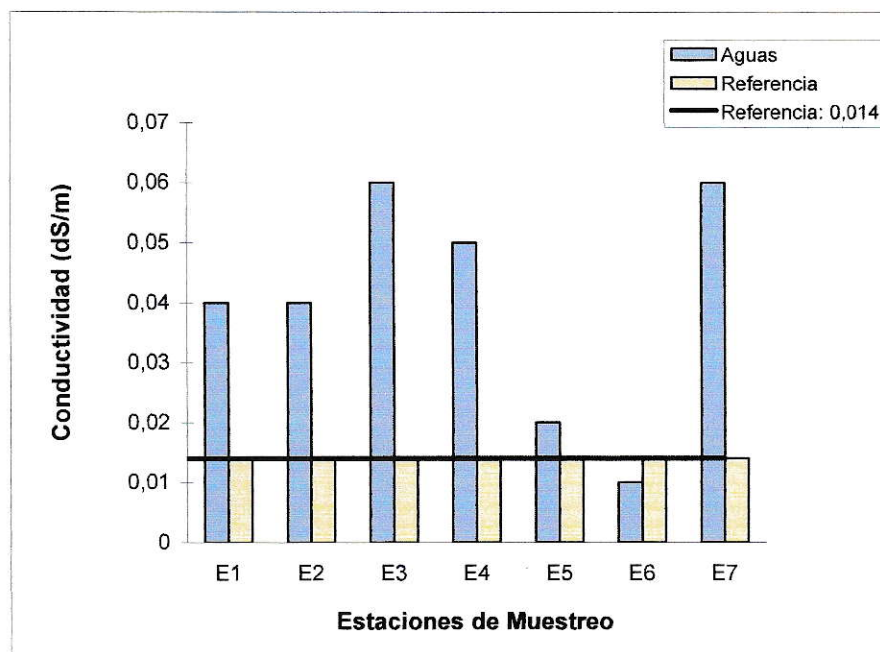
**Figura 9:** Medidas de pH de agua superficial y sedimentos en las distintas estaciones de muestreo (E) del río Cachapoal

#### 6.4.2. Conductividad:

##### Aguas:

Al comparar los valores que se obtuvieron para las estaciones de muestreo con el de referencia se observó que las primeras estaciones superan por gran diferencia al valor referencial, esto indicaría que existe una alteración, hecho que se podría explicar por la existencia de gran cantidad de sales disueltas en el agua del río.

Como se observa de la tabla 6 y de la figura 10 para el agua, los valores más altos de conductividad se presenta en las estaciones 3 y 7, mientras que los valores más bajos lo tiene las estaciones 5 y 6; a pesar de que existe una similitud en la conductividad para las siete estaciones muestreadas.



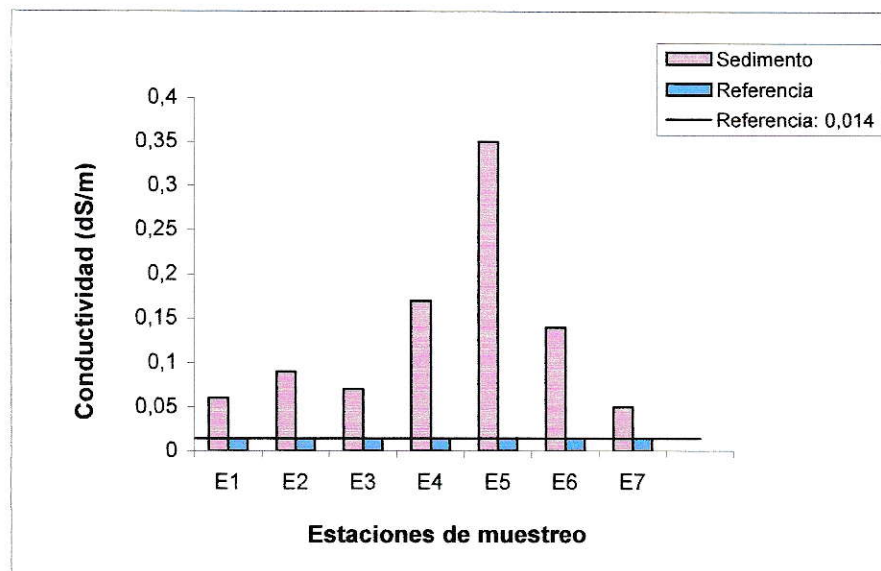
**Figura 10:** Conductividad en agua superficial en distintas estaciones de muestreo (E) del río Cachapoal



### Sedimentos:

La conductividad encontrada en los sedimentos se observó que los valores están por sobre el referencial (0,014 dS/m).

En la figura 11 se observa que el valor más bajo se presenta en la estación 7, mientras que el valor más alto está en la estación 5. La razón de esto podría ser debido a que en este punto se tiene una gran concentración de carbonato y sulfato (tabla 8) que estarían aumentando en forma significativa al valor de la conductividad.



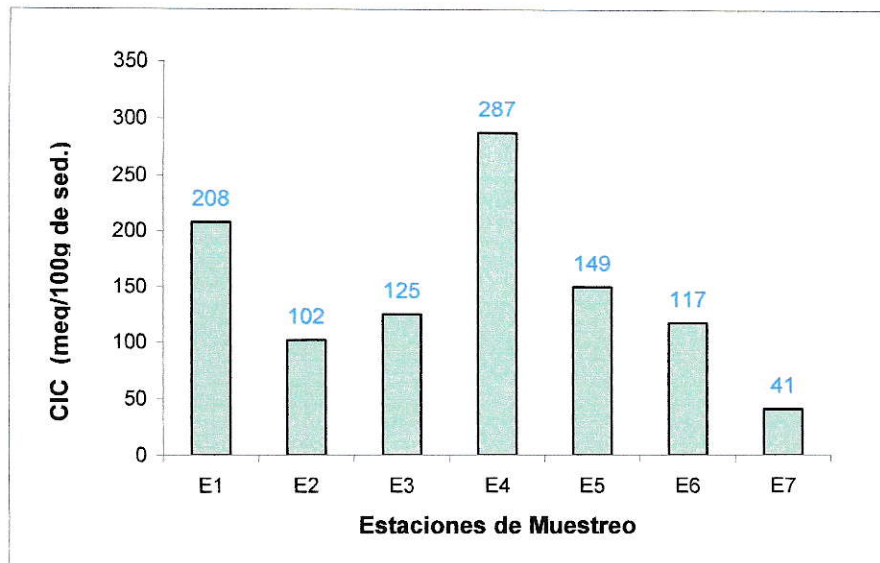
**Figura 11:** Conductividad de los Sedimentos en las distintas estaciones de muestreo (E) del río Cachapoal

### **6.4.3. Capacidad de intercambio de cationes (CIC)**

Como se observa en la figura 12 el valor más bajo de la CIC se encontró en la estación 7 mientras que el mayor valor se presenta en la estación 4.

El valor de la CIC en la estación 4 podría indicar que existe una gran cantidad de iones disponibles para ser intercambiables que estarían siendo aportados por el sodio que es el catión de mayor concentración encontrado entre la serie

determinada, además esto podría estar provocando la alta conductividad encontrada con respecto a las otras estaciones.



**Figura 12:** Capacidad de intercambio de cationes (CIC) en las distintas estaciones de muestreo (E) del río Cachapoal

Como se observa de la figura se encontró que la CIC de las estaciones muestreadas están por sobre los valores de la CIC de suelos arenosos (este valor corresponde a 17 meq/100g sedimento).

Los valores obtenidos se acercan mucho más a la CIC del humus (100 – 300 meq/100g sedimento) (J. Plaster, 1998), lo cual llama la atención pues al momento de determinar el carbono orgánico dio valores muy bajo producto de la textura de los sedimentos.

## 6. 5. Determinación de sales solubles

### 6. 5.1. Cationes: Sodio, Potasio, Calcio y Magnesio

**Tabla N° 7:** Concentración de sales solubles catiónicas ( $\text{mgKg}^{-1}$  de sedimento)

Estaciones de Muestreo	$\text{Ca}^{+2}$	$\text{Na}^{+}$	$\text{K}^{+}$	$\text{Mg}^{+2}$
E <sub>1</sub>	175	112	< LD	26,2
E <sub>2</sub>	21,4	168	90	41,5
E <sub>3</sub>	210	143	8,4	35,8
E <sub>4</sub>	22,3	158	10,8	43,9
E <sub>5</sub>	27,1	118	10,6	49,4
E <sub>6</sub>	26,6	132	16,3	55,7
E <sub>7</sub>	183	108	3,6	34,1

El potasio es el de menor abundancia encontrada en los sedimentos, éste se encuentra bajo el límite de detección en la estación 1 y su valor más alto se encuentra en la estación 2 con una concentración de  $90 \text{ mgKg}^{-1}$ .

En arenas de río, el potasio está presente a una concentración de  $3,91 \text{ mgKg}^{-1}$  (Catalán & Catalán, 1987) valor que está por debajo de los obtenidos para los sedimentos lo cual indica que esta diferencia podría ser debida al material parental de la zona.

Como se observa de la tabla el componente mayoritario es el sodio y sus valores varían entre  $108 \text{ mgKg}^{-1}$  en la estación 7 siendo el más bajo y  $168 \text{ mgKg}^{-1}$  siendo el valor más alto en la estación 2.

Quien lo sigue en abundancia es el calcio que tiene concentraciones que varían entre  $21,4$  y  $183 \text{ mgKg}^{-1}$  siendo el valor más alto en la estación 7.

El calcio presente en arenas de río es de  $196,5 \text{ mgKg}^{-1}$  (Catalán & Catalán, 1987), valor que está por encima de los encontrados en los sedimentos, los más cercanos a ese valor se presentan en las estaciones 1 y 7.

El magnesio se encuentra en una menor concentración con respecto a los dos cationes antes mencionados, sus concentraciones en el sedimento van desde  $26,2 \text{ mgKg}^{-1}$  en la estación 1 hasta  $55,7 \text{ mgKg}^{-1}$  en la estación 6; pero sus concentraciones encontradas se acercan mucho más al valor obtenido para arena de río ( $58,3 \text{ mgKg}^{-1}$ ) (Catalán & Catalán, 1987).

Como ya se ha mencionado el potasio es el que se ha encontrado en menor cantidad en los sedimentos lo cual se puede explicar con el hecho de que éste no se encuentra fácilmente disponible en suelos (de donde podría ser transportado hacia los sedimentos) ya que corresponde a los macronutrientes primarios de las plantas, componentes que no están lo suficientemente disponibles en grandes cantidades para éstas.

La presencia de estos iones en los sedimentos se podría explicar debido al material parental de la zona, en ésta se encuentran materiales como feldespatos, minerales que constituyen el 60% de la corteza terrestre y que en su composición tienen elementos como el sodio, lo cual estaría explicando que éste se hubiera encontrado en mayor proporción en los sedimentos.

Otros componentes del material parental de la zona lo conforman las micas que en su composición presentan cationes como el potasio, magnesio, hierro y aluminio; además en la zona se tiene la presencia de NaCl lo cual estaría potenciando la concentración de sodio encontrada. Finalmente se puede indicar que en la zona de estudio el material original también está compuesto de una alta cantidad de caliza, lo cual explica altas concentraciones de calcio encontrados; esto se confirma con el hecho de que en terreno se verificó la extracción de áridos en las riberas del río.



### 6.5.2. Aniones: carbonato, sulfato y cloruro

**Tabla N° 8:** Concentración sales solubles aniónicas ( $\text{mgKg}^{-1}$  de sedimento)

Estaciones de Muestreo	$\text{SO}_4^{-2}$	$\text{Cl}^-$	$\text{CO}_3^{-2}$
E <sub>1</sub>	1,56	30,5	2790
E <sub>2</sub>	2,40	8,8	3520
E <sub>3</sub>	0,36	36,0	2590
E <sub>4</sub>	7,74	32,2	3290
E <sub>5</sub>	2,17	20,3	2340
E <sub>6</sub>	4,12	41,3	3070
E <sub>7</sub>	1,11	57,4	1190

Como se observa en la tabla 8 el anión mayoritario corresponde al carbonato. El valor más bajo se tiene en la estación 7 con  $1190 \text{ mgKg}^{-1}$  mientras que el más alto se presenta en la estación 2 con  $3520 \text{ mgKg}^{-1}$ . Las altas concentraciones de carbonato que se encontró en los sedimentos se explica porque la caliza ( $\text{CaCO}_3$ ), forma parte del material parental de la zona estudiada, esto se confirma al ver visto en terreno la extracción de áridos en las cercanías de la ribera del río en las estaciones más altas, vale decir en las estaciones de Coya (E<sub>2</sub>) y la estación Cachapoal (E<sub>3</sub>), en el resto de los puntos no se ve este tipo de actividad pero se mantiene el mismo tipo de sedimento arenoso.

De las estaciones muestreadas, el cloruro presentó concentraciones en un rango que va desde  $8 \text{ mgKg}^{-1}$  en la estación 2 hasta  $57,4 \text{ mgKg}^{-1}$  en la estación 7, concentraciones mucho más bajas con respecto a las obtenidas para carbonato. Se podría pensar que el ión cloruro estaría siendo aportado exclusivamente por el cloruro de sodio ( $\text{NaCl}$ ) presente, ya que de acuerdo a los componentes del material parental es esta sal la única que tiene como componente a este ión.

Cabe destacar que el valor más alto para este anión se encontró en la estación 7, lugar que a pocos metros de la ribera del río se tenían cultivos de tomate y sandía. Esto hace pensar que el aporte de cloruros al río podría ser producto del uso de pesticidas que contenga cloro en su composición.

En la estación 6 también se obtuvo uno de los valores más altos, debido a que también está muy ligado a la agricultura. Estos valores más altos en las estaciones 6 y 7 se podrían explicar por la estructura del río, es decir es la zona de menor pendiente y por lo tanto existe una mayor acumulación de materiales en los sedimentos.

En una concentración mucho menor con respecto a los otros dos aniones analizados se tiene el sulfato. El valor más bajo se encuentra en la estación 3 con  $0,36 \text{ mgKg}^{-1}$  y el más alto se encontró en la estación 4 con  $7,74 \text{ mgKg}^{-1}$

Los iones sulfatos son los que contribuyen a la salinidad de las aguas, es por ello que se podría asociar los valores de sulfato obtenidos con los valores de conductividad. Al comparar estas dos variables se observó que el valor más alto de sulfato en la estación 4 coincide con el valor más alto de conductividad (Tabla 6) encontrado en los sedimentos.

### 6.5.3. Concentración total de cationes y aniones en el sedimento

A continuación en la siguiente tabla se muestra la sumatoria de iones por cada punto de muestreo.

**Tabla N° 9:** Concentración total de iones solubles en sedimentos ( $\text{mgKg}^{-1}$ )

Estaciones de muestreo	Concentración total de cationes	Concentración total de aniones
E <sub>1</sub>	26,2	2822
E <sub>2</sub>	321	3552
E <sub>3</sub>	397	2622
E <sub>4</sub>	235	3329
E <sub>5</sub>	205	2362
E <sub>6</sub>	231	3115
E <sub>7</sub>	329	1248

Como se observa de la tabla 9, la concentración para aniones es mucho mayor que para los cationes, esto podría estar relacionado con la conductividad de los sedimentos, uno de los puntos altos de concentración en la estación 4, lugar en que se había encontrado la más alta conductividad.

Es importante hacer notar que para compensar el total de aniones debería haber en los sedimentos otros cationes presentes para que compensen esta gran diferencia encontrada en los aniones respecto de los cationes. En especial aquellos ligados a carbonatos.

## 6.6. Metales pesados

Para el análisis de metales pesados se ha seguido el procedimiento anteriormente descrito en el capítulo 2 en donde se ha llevado a cabo la extracción química secuencial de Tessier con algunas modificaciones, luego de esto se ha llevado las muestras al análisis por ICP para determinar los metales existentes en los sedimentos del río Cachapoal.

### 6.6.1. Metales biodisponibles

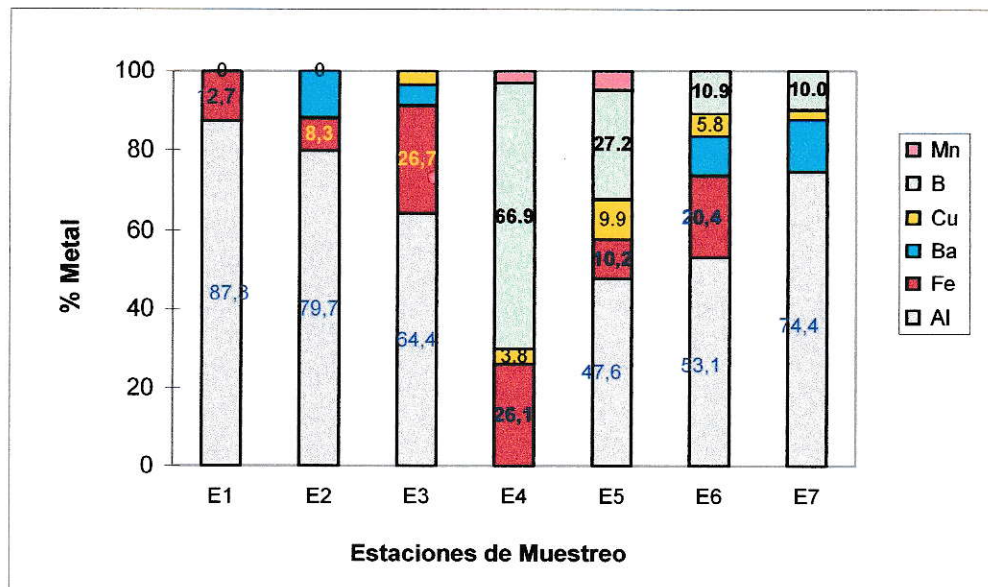
Del barrido de diecinueve metales sólo se encontraron seis de ellos como biodisponibles (extracción con agua desionizada). En la tabla que se muestra a continuación se encuentran los porcentajes obtenidos para cada metal en las siete estaciones de muestreo.

**Tabla Nº 10:** Porcentaje de metales biodisponibles según estaciones de muestreo (E)

Metales %	E <sub>1</sub>	E <sub>2</sub>	E <sub>3</sub>	E <sub>4</sub>	E <sub>5</sub>	E <sub>6</sub>	E <sub>7</sub>
Al	87,3	79,7	64,4	< LD	47,6	53,1	74,4
Fe	12,7	8,3	26,7	26,1	10,2	20,4	< LD
Ba	< LD	12,0	5,2	< LD	< LD	9,8	12,9
Cu	< LD	< LD	3,7	3,8	9,9	5,8	2,6
B	< LD	< LD	< LD	66,9	27,2	10,9	10,0
Mn	< LD	< LD	< LD	3,2	5,1	< LD	< LD

Una mejor visualización del contenido de metales en esta fracción se muestra en la siguiente figura (figura 13)





**Figura 13:** Abundancia de metales biodisponibles en los sedimentos en las distintas estaciones de muestreo (E) del río Cachapoal.

Como se puede observar solamente aluminio, hierro, bario, cobre, boro y manganeso se encontraron en la fracción biodisponible. Se puede indicar que esta es la fracción más peligrosa pues se encuentran ligados débilmente a los sedimentos, esto se comprueba con el procedimiento por el cual son tratados los sedimentos en donde la solución extractante es agua y sólo con una leve agitación, estos metales son liberados por los sedimentos, por lo tanto bajo pequeños cambios en el medio como un aumento de caudal, cambio del pH (a pH ácido) o del potencial redox podrían quedar disponibles para los organismos existentes en el medio acuático.

A medida que se avanza a lo largo del río, es decir, a medida que los puntos están más cercanos a asentamientos industriales se van sumando los distintos metales encontrados. Esto se puede observar en la tabla 11 en donde se muestra la presencia de actividades industriales a medida que se llega a las estaciones más bajas.

**Tabla N° 11:** contaminantes a las estaciones de muestreo (E) del río Cachapoal

Estación de muestreo	Tipo de actividad	Aportes Antrópicos
Pangal (E <sub>1</sub> )	No hay	No hay
Río Cachapoal antes de Coya (E <sub>2</sub> )	No hay	No hay
Río Cachapoal antes de Rancagua (E <sub>3</sub> )	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Minería</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Aguas de procesos mineros</li> <li>▪ Drenaje de agua de minas</li> <li>▪ Drenaje difuso de relaves mineros</li> <li>▪ Lixiviación de botaderos de material de descarte minero</li> </ul>
Coinco (E <sub>4</sub> )	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Faenación de cerdos y aves vitivinícolas</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Descarga de aguas servidas</li> <li>▪ Descarga de RILES</li> <li>▪ Aplicación de fertilizantes y plaguicidas</li> </ul>
Coltauco (E <sub>5</sub> )	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Agricultura</li> <li>▪ Basurales clandestinos en la ribera del río.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Lixiviación desde basurales</li> <li>▪ Aplicación de fertilizantes y plaguicidas</li> </ul>
Peumo (E <sub>6</sub> )	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Elaboración y conservación de frutas y legumbres</li> <li>▪ Agricultura</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Descarga de RILES</li> <li>▪ Aplicación de fertilizantes y plaguicidas</li> </ul>
Las Cabras (E <sub>7</sub> )	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Agricultura</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Descarga de aguas servidas</li> <li>▪ Aplicación de fertilizantes y plaguicidas</li> </ul>

Fuente: Diagnóstico y clasificación de los cursos y cuerpos de agua según objetivos de calidad. DGA 2000

Se podría pensar entonces que en la primera estación se está en presencia de los metales que son de aporte natural, (parte del material parental), puesto que es el punto más limpio del río, por lo tanto, no estaría siendo afectado por aportes antrópicos, ya que, sólo se encontró aluminio y hierro.

A medida que se avanza por el río en dirección oriente – poniente se observa en terreno cultivos agrícolas como tomates y sandías e industrias. Otro tipo de cultivos que se desarrollan en la zona cercanos al río y que no fueron vistos, son los de cereales, legumbres, frutas de exportación como duraznos, manzanas y

peras (Diagnóstico y clasificación de los cursos y cuerpos de agua según objetivos de calidad, DGA 2000).

Como se observa de la figura 13, la concentración de aluminio supera en gran medida a al resto de metales encontrados en cada estación, por lo tanto se puede decir que éste es el de mayor abundancia en todas las estaciones muestreadas, exceptuando la estación 4 que está bajo el límite de detección y probablemente se encuentre en otra forma, por ejemplo ligado.

En la estación 1 sólo se tiene la presencia de aluminio y hierro, siendo el primero el que presenta un porcentaje mayor (87,3%). El hierro está presente en un 12,7 % del total. El resto de metales se encuentran bajo el límite de detección.

En la estación 2 se tiene los dos metales antes mencionados, pero además se suma el bario el cual representa el 12% del total de metales, el hierro corresponde al 8,3% porcentajes que están muy por debajo del aluminio que representa el 79,7% del total. Como se observa en las estaciones 1 y 2 el cobre está bajo el límite de detección se, esperaba que en éstas sobre todo en la estación 2, encontrar el mayor porcentaje de cobre; puesto que aquí se ubica la minera El Teniente, la cual hace la explotación de este elemento.

En la estación 3 se registra el porcentaje más alto de hierro esto podría deberse a la mineralogía del lugar, esta es una zona que podría tener altos niveles de hierro (más que en el resto del río) pues este metal está asociado al cobre, elemento que es explotado por la minera El Teniente en esta zona de muestreo. Además se puede decir que en esta estación se incorpora un nuevo metal que corresponde al cobre con un porcentaje que alcanza el 3,7 % del total, valor muy bajo casi insignificante con respecto a aluminio. La presencia de cobre en esta estación coincide con la actividad minera del sector.

En la estación 4 se observa que predomina el boro con un 66,9 % se podría pensar que la presencia de este metal es debida a algún aporte antrópico (como



residuos de la actividad agrícola, plaguicidas), pues en la estación más limpia (estación 1) no se detectó y aquí lo encontramos como mayoritario respecto de los otros metales incluso más que el hierro (26,1 %) el cual es un metal de los mayoritarios en la corteza terrestre. En menor porcentaje encontramos al cobre y manganeso con un 3,2 y 3,8 % respectivamente.

En la estación 5 se suma un metal más que corresponde al aluminio, es decir se tiene la presencia de 5 metales. El mayoritario sigue siendo el aluminio (47,6 %), aunque ha bajado el porcentaje de éste con respecto a los primeros puntos. Quien sigue es el boro con un alto porcentaje (27,2 %) respecto del resto de metales y al igual que la estación anterior se podría pensar que también es aportado por alguna fuente antropogénica cercana a este lugar. en un menor porcentaje se encuentra hierro, cobre y manganeso con un 10,2; 9,9 y 5,1 % respectivamente.

La presencia de aluminio en la estación 6 sigue predominando (53,1 %), en este punto se ve un aumento del hierro (20,4%) con respecto a lo que se había detectado en la estación anterior. Todavía se observa la presencia del boro, con un porcentaje no despreciable de 10,9%, aunque bastante más bajo respecto de lo encontrado en las estaciones 4 y 5. En la estación 6 reaparece el bario con un porcentaje correspondiente a 9,8%. El porcentaje más bajo de este punto es para el cobre con un 5,8%.

En la estación 7 hay un aumento apreciable del porcentaje de aluminio en los sedimentos con un 74,4 %. Se observa un pequeño aumento del bario con respecto a la estación 6. Lo que llama la atención en la estación 7 es que no se detectó el hierro, esto porque como se había mencionando anteriormente éste es abundante en la corteza. El boro mantiene un porcentaje similar al encontrado en la estación 6 (10%). El que está en muy bajo porcentaje es el cobre (2,6%), aunque a lo largo de todo el río en las estaciones en que se encontró este metal, se presentaba en un bajo porcentaje pero este es el más bajo encontrado.



Como se observa en las estaciones 6 y 7, el aluminio es quien predomina por sobre el resto de metales, esto podría estar asociado a las actividades agrícolas que se desarrollan en la zona, las cuales manejan cantidades apreciables de plaguicidas que podrían contener a este metal en su composición.

### 6.6.2. Metales intercambiables con potasio

Los metales intercambiables con potasio corresponden a los sitios ocupados por metales en las arcillas y que serán intercambiados por el potasio agregado.

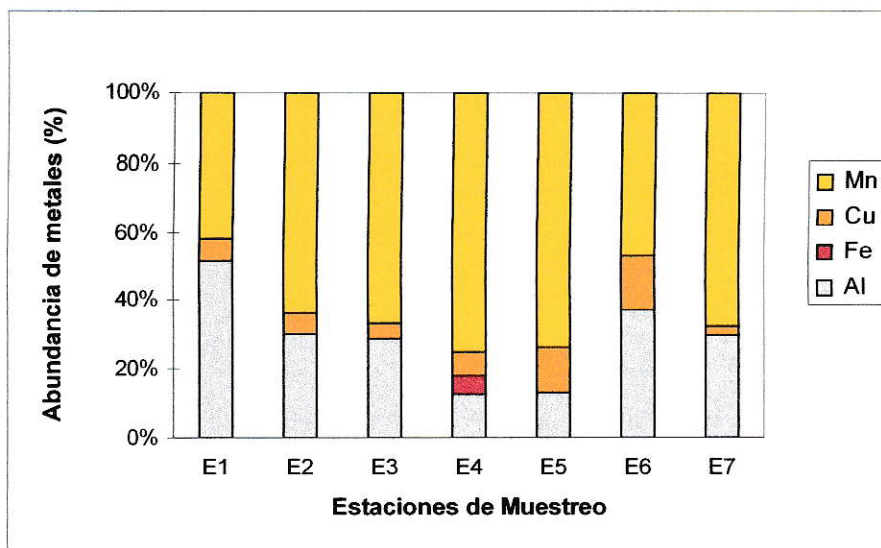
Para esta fracción también se hizo un barrido de diecinueve metales los cuales se muestran en el anexo 2. De los metales barridos sólo cuatro de ellos se encuentran con la posibilidad de ser intercambiados por el potasio existente en los sedimentos.

Los metales ligados a esta fracción se les pueden considerar como biodisponibles pues para liberarlos desde los sedimentos sólo se hizo una agitación con nitrato de potasio. En la tabla 12 se encuentran los porcentajes obtenidos para cada metal en las siete estaciones de muestreo.

**Tabla N° 12:** Porcentaje de metales intercambiables con potasio según estaciones de muestreo (E)

Metales (%)	E <sub>1</sub>	E <sub>2</sub>	E <sub>3</sub>	E <sub>4</sub>	E <sub>5</sub>	E <sub>6</sub>	E <sub>7</sub>
Al	51,5	30,1	28,8	12,9	15,3	37,3	29,6
Fe	< LD	< LD	< LD	5,1	< LD	< LD	< LD
Cu	6,7	6,0	4,5	6,7	14,9	15,4	2,8
Mn	41,8	63,9	66,7	75,3	84,7	47,3	67,6

De estos datos se construyó el siguiente gráfico que se muestra a continuación en la figura 14.



**Figura 14:** Abundancia de metales intercambiables con potasio en los sedimentos en las distintas estaciones de muestreo (E) del río Cachapoal

Como se observa de la tabla 12 y de la figura 14, se detectaron sólo cuatro metales esto se podría deber a que esta solución extractante se aplica al residuo sólido de la extracción anterior con agua desionizada por esto la mayoría de los metales fueron ya extraídos con agua desionizada en la primera etapa para determinar los metales biodisponibles.

De la tabla 12 y de la figura 14 se deduce que el metal más abundante en todas las estaciones es el manganeso éste va en aumento hasta la estación 5 luego existe una leve disminución del porcentaje en las estaciones 6 y 7. Esto podría hacer pensar que este metal no fue completamente liberado en la agitación con agua desionizada (primera etapa de la extracción) ya que se encontraría ligado a las arcillas.

El aluminio es quien sigue en abundancia, vemos de la tabla 12 y de la figura 14 que este metal presenta el mayor porcentaje en la estación 1 con un 51,5% mientras que el valor más bajo se encuentra en la estación 4 con un 12,9 % del

total. Cabe señalar la gran cantidad de aluminio existente en los sedimentos pues se ha encontrado en las dos fracciones de la extracción secuencial, lo cual podría exceder al aporte natural, sin embargo, un mayor estudio de la mineralogía de los sedimentos sería necesario.

El cobre está muy por debajo de los porcentajes encontrados para aluminio y manganeso, se podría decir entonces que existe baja cantidad de cobre en los sedimentos, ya que en las dos extracciones realizadas para determinar metales, se encontró en baja proporción.

El metal menos abundante es el hierro, pues se encuentra presente sólo en la estación cuatro con un 5,1 % del total, valor bastante bajo con respecto al resto de metales encontrados, en el resto de estaciones de muestreo está bajo el límite de detección.

En la estación 1 se observa que existe una distribución similar de manganeso y aluminio con un 41,8 y 51,5 % respectivamente, en menor medida se encuentra el cobre con un 12,4% del total.

Las estaciones 2 y 3 presentan una distribución similar en los metales encontrados, es decir los porcentajes de manganeso, aluminio y cobre están muy cercanos entre sí.

En la estación 4 se ve que existe un aumento del porcentaje de manganeso (75,3 %) y el valor del aluminio disminuye casi a la mitad (12,9%) con respecto a la estación anterior. El cobre presenta un pequeño aumento al 6,7 %. En esta estación es el único en donde se encontró hierro con un 5,1%.

Se observa en la estación 5 que el cobre aumenta su porcentaje al doble (14,7%) de lo que se había detectado en la estación anterior, este aumento podría ser debido a que la ubicación de esta estación corresponde a un lugar de actividad agrícola, rubro que utiliza pesticidas, los cuales en su composición llevan este

elemento. El aluminio tiene un leve aumento con respecto a la estación 5. También el manganeso aumentó a un 84,7%.

En la estación 6 el porcentaje de cobre se mantiene similar, pero existe una gran baja en el porcentaje de manganeso y un aumento del aluminio al doble de lo encontrado anteriormente.

La estación 7 presenta una baja significativa del cobre a un 2,6 %, mientras que existe un aumento del manganeso a un 67,6%. El aluminio mantiene un porcentaje similar a la estación 6.

### **6.6.3. Metales Residuales**

Del barrido de diecinueve metales hechos para los metales residuales podemos ver que sólo 15 de ellos está presente pero a diferencia de los metales biodisponibles los metales de la fase residual se encuentran en mayor variedad, esto sucede porque la forma de extraer estos metales se hace en condiciones extremas de laboratorio como es en ácido nítrico 4M caliente a una temperatura de 82° C sobre el residuo remanente de las extracciones anteriores.

La importancia de realizar el análisis de metales residuales radica en que con esto se tendrá información de la condición en que se encuentran los sedimentos, es decir, la condición de reservorio de metales pesados en que están actuando y de acuerdo a la concentración de los metales en los sedimentos poder hacer una estimación de cuanto más podrán estar los metales sin interacción con la columna de agua, ya que, como se ha mencionado anteriormente los metales totales necesitan de un tiempo relativamente alto o cambios drásticos en las condiciones del medio para que puedan ser liberados, pero si conocemos la concentración total de éstos y es muy elevada se podría pensar que los sitios de cambio están saturados de metales y ser liberados por acción física.



A continuación en la tabla 13 se encuentran los porcentajes obtenidos de los metales encontrados en los sedimentos estudiados.

**Tabla N° 13:** Porcentaje de metales residuales según estaciones de muestreo (E)

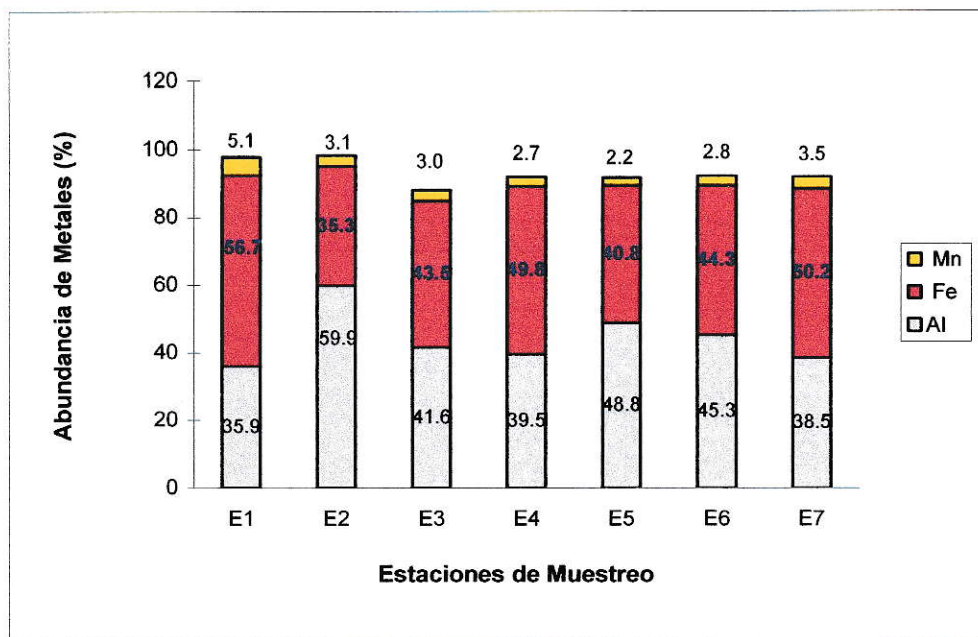
Metales (%)	E <sub>1</sub>	E <sub>2</sub>	E <sub>3</sub>	E <sub>4</sub>	E <sub>5</sub>	E <sub>6</sub>	E <sub>7</sub>
<b>Al</b>	35,9	59,9	41,6	39,5	48,8	45,3	38,5
<b>Fe</b>	56,7	35,3	43,5	49,8	40,8	44,3	50,2
<b>Mn</b>	5,1	3,1	3,02	2,73	2,18	2,76	3,47
<b>Cu</b>	0,59	0,7	10,4	6,4	6,8	6,1	6,28
<b>Ba</b>	0,46	0,25	0,22	0,19	0,24	0,23	0,25
<b>B</b>	0,31	0,23	0,25	0,34	0,27	0,34	0,37
<b>Zn</b>	0,32	0,18	0,41	0,56	0,49	0,53	0,51
<b>Pb</b>	0,15	0,07	0,09	0,09	0,11	0,09	0,06
<b>As</b>	0,12	0,08	0,24	0,11	0,09	0,1	0,11
<b>V</b>	0,1	0,09	0,07	0,08	0,09	0,08	0,09
<b>Co</b>	0,05	0,06	0,06	0,07	0,06	0,07	0,06
<b>Ni</b>	0,06	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
<b>Mo</b>	< LD	< LD	0,03	0,03	0,01	0,02	0,02
<b>Cd</b>	0,008	0,01	0,01	0,02	0,02	0,02	0,01
<b>Cr</b>	0,007	0,005	0,006	0,006	0,009	0,008	0,008

Analizando la tabla 13, se encontró que el hierro y el aluminio son los de mayor abundancia y se encuentran distribuidos en proporciones similares, ya que están distribuidos mayoritariamente en la corteza terrestre, pues son la parte estructural de los componentes de ésta.

Los principales metales en los sedimentos son el aluminio, hierro, cobre y manganeso los cuales componen aproximadamente el 98% del total, el resto de metales cinc, boro, bario, arsénico, plomo, vanadio, cobalto, níquel, molibdeno, cadmio y cromo están a muy bajos porcentajes llegando a ser casi insignificantes como es el caso de los dos últimos.

Con los datos de la tabla 13 se construyó dos gráficos, el primero para el grupo de metales más abundantes y el segundo para los metales encontrados en baja

proporción; esto para observar más claramente como se encuentran distribuidos los metales en términos de porcentajes.



**Figura 15:** Abundancia de metales mayoritarios en sedimentos en distintas estaciones de muestreo (E) del río Cachapoal

De la figura 15 se observa que los metales más abundantes corresponden al hierro y aluminio teniendo más del 80% del total de metales. El manganeso es el que sigue en abundancia con porcentajes mucho más bajos.

Como se observa de la figura 15 en la estación 1, el hierro es el mayoritario con más del 50 % del total, le sigue el aluminio (35,9 %) y el manganeso con un 5,1 %.

Para la estación 2 se observa que el mayor porcentaje corresponde a aluminio (59,9%), el cual presenta gran aumento respecto de la estación 1, esto se podría deber a que esta en esta zona se encuentra ubicado El Teniente y podría ser que se esté trabajando con lixiviación bacteriana de cobre, la cual forma clusters de aluminio que se estarían liberando hacia el río y por ende a los sedimentos

(información que no ha sido confirmada). El hierro presenta una baja a un 35,3% al igual que el manganeso quien disminuye su porcentaje a un 3,1%.

En la estación 3 se encontró que estos tres metales conforman el 88,5 % del total entre los cuales está el aluminio con un 41,6 %; el hierro con un 43,5% y el manganeso con 3,02%. El hierro y aluminio tienen porcentajes similares, mientras que el manganeso se mantiene constante respecto de la estación anterior.

De la tabla 13 y de la figura 15 se observa que en la estación 4, el hierro (49,8%) está en mayor proporción que el aluminio (39,5%) pero no difieren demasiado entre sí. El manganeso presenta una baja respecto de las estaciones anteriores (2,73%).

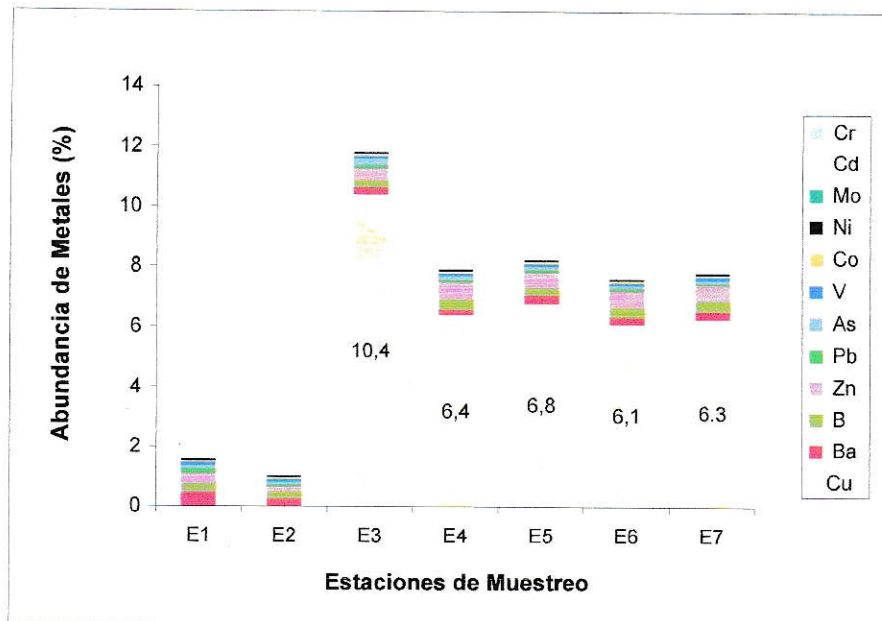
En la estación 5 el orden de abundancia de metales, considerando los porcentajes más relevantes, sería: aluminio, hierro y manganeso con un Aluminio y hierro 48,8; 40,8 y 2,2 % respectivamente.

Se observa de la tabla 13 y de la figura 15 que en la estación 6 el aluminio y hierro se encuentran prácticamente en igual proporción en los sedimentos con un 45,3% y 44,3% respectivamente, mientras que el manganeso presenta un leve aumento respecto de la estación anterior con un 2,8%.

En la estación 7 el metal mayoritario corresponde al hierro con un 50,2 %, lo sigue el aluminio con un 38,5%. El manganeso nuevamente presenta un alza respecto de la estación 6 llegando al 3,47%.

Los metales minoritarios encontrados se representan a continuación en el siguiente gráfico (figura 16)





**Figura 16:** Abundancia de metales minoritarios en sedimentos en distintas estaciones de muestreo (E) del río Cachapoal

Como se observa de la tabla 13 y de la figura 16 de los metales encontrados baja proporción, en las estaciones 1, 2 y 3 éstos no llegan al 2 % del total de metales, en las estaciones siguientes el aporte de los metales al total es de alrededor del 8% en donde sólo el cobre aporta con el 6% resultando ser el mayoritario en las estaciones 4, 5, 6 y 7.

En la estación 1 se encontró cobre, cinc, boro, bario, arsénico, plomo, vanadio, cobalto, níquel, molibdeno, cadmio, cromo los cuales representan el 2,2% del total, dentro de éstos el cobre es el de mayor porcentaje con un 0,59%. Se esperaba encontrar mayor cantidad pues cercanos a esta estación se encuentra la mina El Teniente.

En la estación 2 al igual que en la estación anterior se observa que los metales están en muy baja proporción que oscila entre 0,005 y 0,7 % del total.



En la estación 3 se observa que el cobre está presente con el 10,4%; cabe destacar el gran aumento del de este metal con respecto a las estaciones anteriores (1 y 2), esta gran abundancia se puede atribuir a que en este lugar se encuentra El teniente, quien extrae el cobre para su procesamiento. Al igual como ha ocurrido en las estaciones anteriores, el resto de metales encontrados están en una muy baja proporción, representando el 1,4% del total.

Cabe mencionar que el arsénico ha aumentado al doble con respecto a la estación anterior (estación 2), valor más alto encontrado en todas las estaciones de muestreo lo que podría ser atribuido a los procesos mineros que se realizan en el sector.

El cobre en la estación 4 baja en gran medida su concentración en los sedimentos con respecto a la estación 3, se encuentra con un 6,4%. El resto de metales aportan con el 1,6 % del total.

Para la estación 5 se observa que el cobre presenta un leve aumento al 6,8 % mientras que el resto de metales aportan con el 1,4% del total de metales.

En la estación 6 el cobre baja levemente pero es tan baja esta disminución que se podría considerar que se mantiene constante respecto de la estación 5. Se puede decir además que de los metales restantes éstos representan un 1,5 % del total.

En la estación 7 el cobre también incrementa su porcentaje a 6,3% del total, quien sigue en abundancia es el cinc con un aporte de 0,51% bastante bajo respecto de los metales anteriormente mencionados. De los metales restantes se tiene que aportan con un 1% del total en los sedimentos.

Como se observa, para los metales minoritarios encontrados en las estaciones 5, 6 y 7 predomina el cobre con alrededor del 6% del total, mientras que el resto de metales aportan con valores que están entre el 1 y 1,6% del total.

#### **6.6.4. Características generales de algunos metales encontrados en los sedimentos**

##### **ALUMINIO**

Como se pudo constatar en el análisis de metales, este elemento se encontró en las tres fracciones analizadas resultando ser el más abundante en cada una de ellas; lo cual se explica debido a que se encuentra en un porcentaje abundante en la corteza terrestre (8%).

Lo que llama la atención en la fracción biodisponible es que el aluminio se liberaría en su forma iónica como  $Al^{+3}$  (catión ácido) lo cual se contradice con el pH básico encontrado ( $pH > 7$ ) en los sedimentos, ya que a ese valor estaría principalmente como  $AlOH^+$  en equilibrio con  $Al(OH)_2^+$ ; debiendo estar como precipitado en los sedimentos.

Una disminución del pH de básico al cual están los sedimentos a uno ácido, hace que el aluminio tenga mayor movilidad y con esto puede pasar a las aguas y quedar biodisponible, al ocurrir esto el aluminio estaría disponible para las especies acuáticas existentes en el medio, pero además el hecho de que las aguas de este río se utilicen para el riego de cultivos aledaños indicaría que el aluminio soluble podría provocar efectos tóxicos en los cultivos. La toxicidad del aluminio ha sido asociada a una reducción de la absorción de varios nutrientes de las plantas, ha sido observado que un exceso de aluminio interfiere la división celular en las raíces, así como el proceso de absorción y utilización de algunos iones, en especial el calcio, magnesio y fósforo también puede disminuir el crecimiento de muchas especies, dado que inhibe la absorción de hierro y algunos procesos metabólicos (La ciencia del suelo y su manejo). También cabe destacar que ambas especies ya sea las acuáticas existentes en el río o los cultivos (regados con agua del río)

forman parte de la cadena trófica del ser humano y por ende también éste estará asimilando aluminio. Existe una fuerte correlación entre la enfermedad de Alzheimer y la concentración de aluminio. Casi siempre se han encontrado a través de las autopsias, depósitos de aluminio y sílice en los cerebros de las personas que murieron por este padecimiento. Hace algún tiempo la revista médica The Lancet (Vol. 343, 23-Ab-94) publicó un artículo en el que se menciona al aluminio como la toxina responsable de esta epidemia moderna: "la ingestión de hidróxido de aluminio fue implicada en la acumulación de aluminio en los cerebros de estos pacientes (que muestran cambios neuropáticos semejantes al Alzheimer)".

Estos resultados pueden sugerir que las cantidades excesivas de aluminio en la dieta, combinado con una deficiencia de varios minerales esenciales, en forma directa o indirecta predisponen al ser humano a la enfermedad de Alzheimer. Es importante resaltar que el aluminio no es un nutriente. Aunque no es un metal pesado, es altamente tóxico para todos los seres vivos. El aluminio está difundido en nuestra agua, en la tierra, en el aire y por lo tanto en pequeñas cantidades, en nuestros alimentos también. Se sabe que el consumo humano promedio es entre 3 y 10 miligramos de aluminio en un día. En la actualidad, sabemos que el aluminio se absorbe y se acumula en el cuerpo (Terapia bioquímica nutricional, OASA).

## **HIERRO**

este elemento se encuentra al igual que el aluminio en las tres fracciones estudiadas, pero en menor proporción en la fracción intercambiable, en donde se encontró sólo en la estación 4, a pesar de ello se considerará al hierro como el que le sigue en abundancia al aluminio,

La presencia de hierro puede ser relacionada con la abundancia en la corteza terrestre; éste es el segundo metal más abundante (4,3 %). Proviene de minerales como las biotitas, piroxenos y olivinos que al meteorizarse liberan hierro.

El hierro debería estar en los sedimentos como  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  pues es ésta en la forma precipitada que se encuentra a valores de pH cercanos a 8; pH que coincide con los valores encontrados para los sedimentos, podría estar también en la forma  $\text{FeOH}^+$

Una disminución de pH y potencial redox favorecería la disponibilidad de hierro soluble e intercambiable (Gotoh y Patrick, 1974; Hesse, 1971), mientras que un aumento del pH bajo condiciones de anoxia, causaría la precipitación de este metal como sulfuros insolubles, que se inmovilizarían e irían acumulando gradualmente en el sedimento (Lacerda y Abrao, 1984; Otte, 1991).

## **COBRE**

Con respecto a este metal se esperaba encontrar mayores porcentajes, pues, esta es una zona en que existe una gran explotación del cobre por la industria de la minería. Cabe señalar el cobre está presente en la fracción biodisponible, intercambiable y residual.

El cobre en los sedimentos debería estar como hidróxido de cobre y carbonato de cobre pues a un pH en el rango de 6 a 8 existen en esas formas químicas, valores de pH a los cuales se encuentra el sedimento, por esta razón probablemente el cobre está poco disponible.

Cabe señalar que el cobre es rápidamente bioacumulable y las especies inorgánicas más tóxicas para los organismos acuáticos son  $\text{CuOH}^+$  y  $(\text{Cu}_2(\text{OH})_2)^{+2}$ , (ANZECC, 2000) especies que existen en un medio alcalino como es el caso de los sedimentos en estudio.



Ahora, si se comparan las concentraciones obtenidas (anexo 3) para cada punto muestreo con la norma canadiense (anexo 5) de concentración máxima de cobre en sedimentos para que un efecto adverso ocurra fácilmente en organismos ( $197 \text{ mgKg}^{-1}$ ), se puede decir que los valores encontrados están muy por debajo de esta concentración dañina para los seres vivos.

## **MANGANESO**

Este elemento se encontró en las tres fracciones, pero en mayor abundancia se presentó en la fracción intercambiable.

De acuerdo al pH básico, las formas químicas del manganeso en que podría estar en los sedimentos sería como  $\text{Mn}^{+2}$  pues éste es un catión estable en medio neutro o débilmente alcalino como es el caso de los sedimentos estudiados, posiblemente podría estar como  $\text{MnCO}_3$  por la alta presencia de carbonatos y  $\text{MnOH}^+$ . Probablemente podría estar en una baja concentración como  $\text{Mn(OH)}_2$  a pesar de que esta especie comienza a precipitar a pH 8,5.

Cabe mencionar que en el muestreo de aguas se encontró manganeso en la estación 3 (anexo 4) mientras que en los sedimentos en esa misma estación en la fracción biodisponible estuvo bajo el límite de detección, con esto se podría inferir que este metal no presenta aún una situación de riesgo pues se encuentra sólo en aguas y tiene la posibilidad de diluirse y no presentar peligro, ya que no ha pasado a los sedimentos. En cambio en las estaciones en que se tiene manganeso en los sedimentos presenta mayor peligro pues se tiene un reservorio de este metal con la posibilidad de que éste pase a la columna de agua las veces en que las condiciones del medio lo permitan.



## **BORO**

Del análisis de metales realizado, se encontró que el boro está presente en la fracción biodisponible y residual, en baja proporción, si bien en la fracción residual se encontró en algunas estaciones altos porcentajes, en la mayoría de ellas este elemento está bajo el límite de detección.

el boro es escaso en la naturaleza y por ello se podría pensar que este metal es incorporado por una fuente externa de contaminación, de acuerdo a esto se podría pensar que el boro encontrado podría ser debido a aportes antrópicos producto de las actividades que se realizan en la zona como la agricultura, la cual utiliza pesticidas para mantener sus cultivos, algunos de los fertilizantes usados como boromax 48, boroplant N y boraxtita, especialmente en viñas podrían ser fuentes de boro. También la quema de productos agrícolas puede aportar boro al medio ambiente.

En menor medida las aguas residuales, también hacen su aporte de boro a los sedimentos, ya que existen sectores que no cuentan con sistemas de alcantarillado y por lo tanto las aguas servidas serían liberadas al río.

A pH neutro no se encuentra disociado y por lo tanto estaría poco biodisponible como es el caso de los sedimentos estudiados, los cuales tienen un pH entre 7 y 8.

En estas condiciones alcalinas el boro se presenta como ión borato,  $B(OH)_4^-$

## **CINC**

Este metal sólo se encontró en la fracción residual, presenta un comportamiento similar en las distintas estaciones, presenta porcentajes bastante similares entre sí.

El cinc presenta un comportamiento ascendente a medida que se avanza en dirección oriente-poniente por el río, esto puede ser debido al arrastre de material que viene desde estaciones de mayor altura, además de los aportes antrópicos de

población e industrias que se van incorporando a medida que avanzamos desde la estación 1 a 7.

Los valores más altos se han detectado en las estaciones 4 y 6 lugares que están asociados a la actividad agrícola, rubro que utiliza en gran cantidad los pesticidas productos que en su composición poseen cinc.

Este metal va en la formulación de insecticidas (ferrosulfonato de cinc), como componente de los superfosfatos y como raticida ( $Zn_3P_2$ ) (Haquenouer y Furon, 1981; Quer – Brossa, 1983; Adriano, 1986).

De acuerdo al pH débilmente alcalino, las formas químicas en que podría estar el cinc sería como  $Zn(OH)_2$ , coexistiendo con  $ZnOH^+$  y  $ZnCO_3$  éste último se justifica con el hecho de que cuando el porcentaje de carbonatos es abundante en los sedimentos, se presenta un importante sumidero de metales, particularmente para el cinc y cadmio (Adriano, 1986; Span y Gaillard, 1986; Prusty et al., 1994).

Sus compuestos poco solubles (hidróxidos y carbonatos) tienen capacidad de adsorberse fuertemente sobre sedimentos en el fondo del lecho de los cauces hídricos (Marín, 1996).

## **ARSENICO**

Al igual que el metal anterior, el arsénico sólo se encontró en la fracción residual, presenta una distribución de porcentajes homogéneas a lo largo de todo el río (se encontró en las siete estaciones), excepto por la estación 3 en donde aumenta de forma significativa.

La presencia de este elemento, aunque en muy baja proporción, podría deberse a que en este lugar hay una importante actividad minera, de donde podría venir este metal.

La razón de encontrar arsénico en todas las estaciones se debe a que este elemento proviene de actividades mineras en donde se elimina como subproducto en forma de sulfuros de arsénico de la fundición de minerales de cobre, los que se podrían estar arrastrando a lo largo de todas las estaciones de muestreo. También un aporte de arsénico lo hace la actividad agrícola que se desarrolla en las zonas más baja del río con la aplicación de insecticidas en los cultivos.

Algunos pesticidas y herbicidas usados en la agricultura son el arsenato de calcio y plomo (Adriano, 1996) quienes aportan con arsénico a las aguas y por ende a los sedimentos.

El arsénico se adsorbe sobre los óxidos de hierro y aluminio, esto podría ser bastante probable, pues se encontraron altas concentraciones de estos dos metales y partículas arcillosas así como también precipita en la forma de arsenato de hierro ( $\text{FeAsO}_4$ ). Con el pH encontrado en los sedimentos el arsénico podría estar precipitado como  $\text{As}_2\text{O}_3$

## **PLOMO**

Sólo se encontró plomo en la fracción residual en las siete estaciones muestreadas en muy bajos porcentajes, presencia que no deja de ser importante en los sedimentos.

De acuerdo a las fuentes antropogénicas de emisión de plomo como son la fabricación de baterías, pigmentos, explosivos reactivos químicos y fundiciones de plomo no estarían éstas contribuyendo al plomo de los sedimentos ya que no se realizan este tipo de actividades en la zona de estudio, por lo tanto, se podría pensar que lo que ha sido detectado es producto del material parental de la zona si esto no fuera así las posibles fuentes que estarían contribuyendo con plomo a los



sedimentos sería las emisiones atmosféricas de automóviles y que por deposición cayeran en las aguas del río y luego pasaran a los sedimentos.

Las formas químicas del plomo de acuerdo al pH alcalino que se tiene sería precipitado en la forma de  $\text{Pb}(\text{OH})_2$ .

En sistemas acuáticos contaminados, casi todo el plomo se encuentra enlazado al sedimento, la adsorción ocurre rápidamente y casi cuantitativamente en óxidos de hierro y manganeso, sólo una fracción menor es disuelta en agua (CCME, 1999).

Con excepción de nitrato, clorato y en menor grado cloruro de plomo, las sales de plomo son pobremente solubles en agua.

Debido a la baja solubilidad de las sales el plomo tiende a precipitar como sulfuro y/o carbonato.

Su forma orgánica es asimilada más rápidamente que la inorgánica. En general, los compuestos inorgánicos de plomo son de menor toxicidad que los compuestos orgánicos como trialquilplomo y tetra-alquilplomo. Por lo tanto no sería gran peligro en los sedimentos, pues la cantidad de materia orgánica encontrada y la posibilidad de formar este tipo de compuestos es baja.

## **COBALTO**

Se encontró este metal en todas las estaciones muestreadas pero sólo en la fracción residual, su comportamiento a lo largo del río es oscilante, ya que aumenta y disminuye en los distintos puntos.

Por el pH el medio este metal podría estar en bajas concentraciones como  $\text{Co}^{+2}$  coexistiendo con  $\text{CoOH}^+$  y en mayor concentración estaría precipitado como  $\text{Co}(\text{OH})_2$ , ya que comienza la precipitación de esta especie a un pH de 7,5.

## **NIQUEL**

Al igual que los metales anteriormente descritos, el níquel se encontró sólo en la fracción residual, en las siete estaciones muestreadas.

El níquel en los sistemas acuáticos suele estar presente en su mayor parte en forma soluble, por esto se encontraría en baja concentración como precipitado en los sedimentos.

La forma química en que lo podríamos encontrar sería como  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ,  $\text{NiOH}^+$ ,  $\text{NiCO}_3$

Ya que se tiene un pH débilmente alcalino, también podría estar formando parte de los minerales sedimentarios.

En aguas naturales en un rango de pH de 5 – 9 el ión  $\text{Ni}^{+2}$  ( $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{+2}$ ) es la forma dominante y puede ser adsorbido en óxidos de hierro, o formar complejos con ligantes inorgánicos ( $\text{OH}^-$ ,  $\text{SO}_4^{-2}$ ,  $\text{Cl}^-$  o  $\text{NH}_3$ ).

En ríos, este metal es transportado principalmente como sales adsorbidas en partículas de arcilla, en asociación con materia orgánica y fuertemente asociado a óxido de manganeso. El proceso de retención puede ser reversible conduciendo a la liberación del metal desde los sedimentos.

## **CADMIO**

Este es uno de los metales en menor proporción encontrado en todas las estaciones muestreadas presenta valores insignificantes, estos bajos porcentajes encontrados se debe a que es un elemento escaso en la naturaleza, sus minerales casi siempre se hallan asociados al cinc en forma de sulfuro, su concentración depende normalmente del contenido de cinc (Thornton, 1986).

Los valores más altos encontrados corresponden a una zona agrícola, actividad que usa en gran cantidad los pesticidas que en su composición podrían llevar cadmio.

Los bajos valores obtenidos para este metal puede ser debido a que las fuentes antropogénicas (producción de hierro y acero, producción de metales no ferrosos) que emiten este metal no están en la zona de estudio.

El cadmio es retenido por óxidos de hierro, aluminio y manganeso, carbonatos, sulfuros y superficies bióticas, quedando en suspensión o sedimentando, dependiendo de las condiciones del medio.

De acuerdo al pH de los sedimentos el cadmio debería estar precipitado como  $\text{Cd}(\text{OH})_2$ ,  $\text{CdCO}_3$ ,  $\text{CdOH}^+$  y como catión  $\text{Cd}^{+2}$  ya que es estable entre pH 0 y 8.

Frente a un incremento del pH ( $> 8$ ) y de la alcalinidad, la solubilidad de cadmio disuelto disminuye al formarse las especies  $\text{CdCO}_3$  y  $\text{CdHCO}_3$ , además en un ambiente reductor y en presencia de sulfuro se forma la especie insoluble  $\text{CdS}$  que se deposita en los sedimentos.

A valores de pH menores e igual a 8,5, el cadmio se solubiliza desde los sedimentos con la posibilidad de exceder las concentraciones naturales y contaminar la columna de agua.

## **CROMO**

Se encontró en todas las estaciones, sólo en la fracción residual, con valores muy bajos esto porque no es de los más abundantes en la corteza terrestre, podría ser entonces que la presencia de él en los sedimentos fuera de origen natural, por lo tanto, no tenemos una situación de riesgo ambiental con este elemento.

Cabe señalar que el cromo se encuentra en la naturaleza principalmente en su estado trivalente, también puede estar en la forma hexavalente, la más tóxica (cromo VI) que es producto de las actividades humanas.

Si el cromo (VI) ingresa en grandes cantidades, éste puede ser reducido a cromo (III) y ser adsorbido en partículas de sedimento (excluyendo el sedimento que se

encuentra inmediatamente debajo de la interfase sedimento-agua en sistemas acuáticos excesivamente aeróbicos)

Por el pH alcalino en que se encuentran los sedimentos, la especie predominante sería  $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$  como precipitado. La precipitación de este hidróxido es muy importante en la remoción de este metal en las aguas naturales.



## 7. Discusión General

De acuerdo a la textura arenosa de los sedimentos era lógico pensar *a priori* que la cantidad de carbono orgánico sería bajo, pues este componente está ligado a texturas arcillosas más que arenosas. Resultados que coinciden con lo planteado anteriormente, es decir se obtuvo bajos valores de carbono orgánico a lo largo de las siete estaciones muestreadas.

Se observa que el carbono orgánico encontrado en los sedimentos presenta una tendencia ascendente a medida que avanzamos por el río, esto es una información importante pues se podría pensar que la tendencia sigue hasta llegar a Rapel donde se podría encontrar una mayor cantidad de carbono orgánico, debido al arrastre de material, partiendo de las primeras estaciones (mayor pendiente y altura) hasta llegar a Rapel lugar de menor altura y que por lo tanto estaría actuando como sumidero de carbono orgánico y otras especies contaminantes. Además cabe señalar que las aguas en Rapel son más bien estáticas, es decir, no están sometidas a grandes corrientes como en el río Cachapoal, por lo que permite una mayor acumulación de contaminantes en los sedimentos y con esto una mayor presencia de metales pesados.

La CIC encontrada en los sedimentos fue bastante alta en las estaciones muestreadas, considerando que en arenas de río se tiene 17 meq/100g de arena, valor muy por debajo de lo encontrado en los sedimentos del río. La alta CIC puede ser atribuida a presencia de humus que no habría sido detectado en el análisis de carbono orgánico o también podría ser que esta CIC estuviera siendo aportada por los metales intercambiables encontrados en los sedimentos. Ya que como se sabe el valor de la CIC representa el total de cationes (miliequivalentes) que pueden ser retenidos por una cantidad de sedimento (gramos). Los altos valores de CIC en las

estaciones, implica una alta retención de cationes (en este caso metales) en los sedimentos por lo que se tiene un mayor riesgo ambiental, ya que estos cationes retenidos pueden ser liberados a la columna de agua pudiendo ser muy tóxicos para los sistemas acuáticos

De los resultados obtenidos para los metales pesados se puede decir que los encontrados en la fracción biodisponible tales como aluminio, hierro, cobre, bario, boro y manganeso fueron mucho menores que para los metales residuales. Se encontró que los porcentajes obtenidos en la primera fracción (biodisponibles) fueron más elevados que en la segunda fracción (intercambiables con potasio), esto es mucho más preocupante, pues son los biodisponibles los más peligrosos para los seres vivos ya que son más fácilmente asimilados por éstos.

Es importante mencionar que los metales disueltos encontrados en las aguas superficiales del río Cachapoal (anexo 5) coinciden con los encontrados en la fracción biodisponible, esto nos indica que efectivamente los metales están pasando desde los sedimentos a la columna de agua y por tanto estos metales estarían disponibles para organismos acuáticos. Además hay que agregar que las aguas del río Cachapoal son una fuente importante de riego, por lo tanto los metales estarían pasando a los suelos quedando disponibles para los cultivos.

De los resultados obtenidos se puede decir que los sedimentos dan una mejor información acerca de los metales existentes en el río, pues en aguas se indica la presencia de sólo cinco de ellos (cobre, hierro, manganeso, boro y aluminio) en cambio en la fracción biodisponible además de estos metales mencionados aparece el bario; y en la fracción residual se tienen 18 metales detectados que no son identificados en el análisis de aguas.

Si bien es cierto que en los metales residuales se encontró una gran cantidad de éstos, hay que señalar que los metales ligados a esta fracción están fuertemente unidos al sedimento y por lo tanto debería pasar mucho tiempo para estar

disponibles en el medio o debería ocurrir un fenómeno en que cambiara drásticamente las condiciones del medio (por ejemplo una variación del pH) para que estos metales se liberaran a la columna de agua. Hay que señalar que no se conoce hasta que punto pueden soportar los sedimentos una acumulación de metales en ellos, por lo tanto, podría ser que en las condiciones en que encontramos el río exista una saturación de los sedimentos por parte de los metales y comiencen a ser liberados físicamente hacia la columna de agua, para ratificar esto sería necesario hacer un seguimiento más extenso de las concentraciones obtenidas en sedimentos y aguas superficiales en distintas épocas del año para comparar estas concentraciones obtenidas, además sería recomendable también estudiar los procesos de adsorción y desorción.

Por ejemplo para el caso del aluminio en unidades de  $\text{mgKg}^{-1}$  (anexo 3) éste presentó tan altas concentraciones que se podría pensar que en un tiempo más los sedimentos se saturan de este elemento y por ende pudiera ser movilizado hacia la columna de agua, esto podría estar pasando ya, pues se encontró aluminio en las tres fracciones estudiadas y además en las aguas superficiales con esto queda biodisponible para los organismos que existan en el río y pasar a la cadena trófica. Además hay que indicar que estas aguas, se usan como una fuente importante de riego en la zona, ya también por esta vía pudieran ingresar a los cultivos y por ende a las personas.

Sería interesante hacer un estudio estadístico de las personas que padecen alzheimer en la zona de estudio y ver si existe una correlación con los altos niveles de aluminio encontrados en la fracción biodisponible y aguas.

Quienes también se encontraron en las tres fracciones estudiadas (biodisponibles, intercambiables y totales) y además en las aguas superficiales fueron el cobre, hierro y manganeso.

Para los metales intercambiables con K se encontró una baja cantidad de metales (sólo cuatro: aluminio, hierro, cobre, y manganeso) esto puede ser debido a la baja cantidad de arcillas encontradas en los sedimentos. También puede haber ocurrido que los metales pueden haber sido extraídos en gran parte en la primera extracción con agua. Podría agregarse además que la presencia de estos cuatro metales se debe a que son parte de los elementos mayoritarios en la corteza terrestre y estarían en abundancia en los sedimentos, es decir no se agotarían.

Finalmente decir que en Chile no existe normativa sobre sedimentos, a nivel internacional en Canadá hay normativa para metales pero que no coinciden con los encontrados en este estudio.



## 8. Conclusiones.

- Los sedimentos del río Cachapoal a lo largo de todas las estaciones de muestreo presentaron una textura arenosa, de carácter neutro a básico, sin embargo la variación conductividad fue pequeña, esto indica que la mayoría de los cationes se encuentran insolubilizados.
- La materia orgánica de los sedimentos presentó una tendencia en aumento desde la estación 1 en Pangal hasta la estación 7 en Las Cabras.
- De los metales intercambiables el metal más abundante encontrado fue el manganeso con un aporte de más del 50% del total de metales en todas las estaciones muestreadas.
- En los metales residuales se obtuvo que dos metales fueron los predominantes a lo largo de todo el río, el aluminio y el hierro. El resto de metales detectados se encontraron distribuidos homogéneamente en las siete estaciones muestreadas.
- En la fracción biodisponible se encontraron dos metales en la estación 1, aluminio y hierro (Pangal), luego en las estaciones siguientes (2, 3, 4, 5, 6 y 7) se detectó un nuevo metal en cada una de ellas, terminando con seis metales (aluminio, hierro, bario, cobre, boro y manganeso) en la estación 7 de Las Cabras; producto de la incorporación de industrias en los sectores más bajos del río. De estos metales encontrados el aluminio presentó un aporte de más del 50% del total en las estaciones muestreadas.

## Bibliografía

- Alcalá, L. 1995. Ensayos para la caracterización fisicoquímica de las muestras en contaminación de suelos. En Contaminación y depuración de suelos. Instituto Tecnológico Geominero de España, pp 119-130.
- Adams W.J y col. 1992. Sediment quality and aquatic life assessment. *Environment Science Technology*. Rev. 26 (10): 1864 – 1876.
- Adriano, D.C. 1986. Trace elements in terrestrial environment. Springer Verlag. Pp 533.
- Arcadis Geotécnica, 2000. Diagnóstico y Plan de Gestión de la Calidad del Agua del Río Cachapoal. Informe avance. Pp 6 – 20.
- Arcadis Geotécnica, 2001. Diagnóstico y Plan de Gestión de la Calidad del Agua del Río Cachapoal. Informe final. Pp 1 – 28.
- ANZECC (Australia and New Zealand Environment and Conservation Council) and ARMCANZ (Agriculture and Resource Management Council of Australian and New Zealand). (2000). National water quality management strategy: Australian and New Zealand Guideline for Fresh and Marine Water Quality. [www.ea.gov.au/water/quality/nwqms/volume2.html](http://www.ea.gov.au/water/quality/nwqms/volume2.html)
- Baruah N.K. y col. 1996. Metal speciation in Jhanji Rivers Sediments. *The Science of total Environment*. Rev. 193: 1- 12.
- Bilos C. y col. 1998. Trace metals suspended particles, sediments and Asiatic clams of the Rio de la Plata Estuary. *Environment Pollution*. Rev. 99: 1 – 11.
- Butcher Samuel S. 1994. Global Biochemical Cycles. London:Academia Press. Pp 155-171
- Burriel F. y col. 1998. Química Analítica Cualitativa. International Thomson Publishing Pp 418-735
- Cala R. 1995. Dinámica de metales pesados en suelos. En Contaminación y depuración de suelos. Instituto Tecnológico Geominero de España.
- Calmano W. y col. 1993. Binding and mobilization of heavy metals in contaminated sediment affected by pH and redox potencial. *Water Science Technology*. Rev. 28: 223 – 235.
- Calmano W. y col. 1996. Sediment Quality Assessment: Chemical and biological approaches. En Calmano, W. & Förstner, U. (eds.), *Sediments and toxic substances*. Springer-Verlag, Germany, pp 17-35.
- Castillo X. 2001. Determinación de metales traza en fracción de sedimentos de la interfaz sedimento – agua del embalse Rapel. Tesis de pregrado, Universidad de Santiago de Chile.

- Catalán L. y Catalán A. 1987. Calidad de las aguas residuales urbanas e industriales. En Dihidrox (eds.). Ríos, caracterización y calidad de sus aguas. Pp 127 – 156.
- Cazanga M. y col. 2004. Efecto de la materia orgánica sobre la adsorción de metales pesados en suelo Ralún con y sin tratamiento de lodos.
- Cotton F. A. y Wilkinson G. 1999. Química Inorgánica Avanzada. Willey-Interscience Pp. 206-320
- Craig P.J. 1986. Organometallic compounds in the environment. Longman Harlow pp 76.
- Craig D., Morse W. 1998. Biogeochemical Controls on Trace Metal Cycling in Anoxic Marine Sediments. Environmental Science Technology. Rev. 32: 327 – 330.
- Chapman and Hall. 1996. Water quality Assessments. A guide to the use of biota, sediment and water in environmental monitoring. E & FN SPON, USA, 626 pp.
- Dirección general de aguas (1994 – 1997). Contaminación de aguas naturales.
- Doménech, X. 1997. El impacto de los contaminantes. En Miraguano (eds.). Química del suelo Pp 190.
- Edward J. Plaster 2003. La ciencia del suelo y su manejo
- Encina G. 2003. Cambios en los contenidos de metales pesados por efecto de las descargas de relaves mineros en ecosistemas acuáticos: un análisis comparativo. Tesis de pregrado en Biología con mención en medio ambiente. Santiago, Universidad de Chile, Facultad de Ciencias.
- EPA. 1998. EPA's Contaminated sediment Management Strategy. EPA-823-R-98-001.  
[www.epa.gov/waterscience/cs/manage/stratndx.html](http://www.epa.gov/waterscience/cs/manage/stratndx.html)
- FDER (Florida Department Environmental Protection) Office of Water Policy (1994). Approach to the Assessment of Sediment Quality in Florida Coastal Waters.  
[www.dep.state.fl.us/water/monitoring/docs/seds/vol1/volume1.pdf](http://www.dep.state.fl.us/water/monitoring/docs/seds/vol1/volume1.pdf)
- Fergusson, J. 1990. The Heavy elements: Chemistry, Environmental Impact and Health Effects. University of Canterbury. New Zealand, pp 143-457.
- Förstner U. 1977. Metals concentrations in freshwater – natural background and cultural effects. En: Golterman, H. (eds.), Interactions between sediment and freshwater. Pp 94-104.
- Förstner U. y col. 1993. Sediment quality objectives and criteria development in Germany. Water Science Technology. Rev: 28: 307 – 316.



- Gambrell R.P. y col. 1976. Physicochemical parameters that regulate mobilization and immobilization of toxic heavy metals. In: P.A. Krenkel, J. Harrison and J.C. Burdick (eds), *Dredging and its Environmental Effects*. Pp 418 – 434.
- García M. y Masa J. 1998. Origen y propiedades de los sedimentos. Series del Instituto de Ingeniería UNAM, México, 110 pp.
- Geesey G.G. y col. 1984. Influence of flow - related events on concentration and phase distribution of metals in the lower Fraser River and a small tributary stream. *Water Resources. Rev.* 18: 223 – 238.
- Geoff Rayner – Canham 2000a. Metales Alcalinos. En Pearson educación (eds.) *Química Inorgánica Descriptiva*. Pp 186 – 196.
- Geoff Rayner – Canham 2000b. Metales Alcalinotérreos. En Pearson educación (eds.) *Química Inorgánica Descriptiva*. Pp 211 – 221.
- Gibbs R.J. 1977. Transport phases of transition metal in the Amazonas and Yukon Rivers. *Bulletin Geological Society of America. Rev.* 88: 829 – 843.
- Golterman, H., Sly, P. & Thomas, R. (1983). Study of the relationship between water quality and sediment transport. UNESCO, Francia, pp 1-123.
- González M. Henríquez J. 2002. Distribución espacial de la concentración de metales en sedimentos superficiales de la laguna Carén. Tesis doctoral, Universidad de Santiago de Chile.
- Hakanson, L. & Jansson, M. 1983. *Principles of Lake Sedimentology*. Springer-Verlag, Germany, 314 pp.
- Il'yn I. Travnikov O. 2003. Heavy Metals: Transboundary pollution of the environment.
- Marin R. 1996. Química, Microbiología, En S.L. Nanuk (eds.) *Tratamiento y control Analítico de Aguas*. Pp 246.
- McBride M. 1994. *Environmental Chemistry of the soils*. Oxford University Press. New York, USA, 406 pp.
- Muller B. y Sigg L. 1990. Interactions of trace metals with natural particle surfaces: comparison between adsorption experiments and field measurements. *Aquatic Science. Rev.* 52: 75 – 92.
- Müller B. y col. 2002. P, As, Sb, Mo and Other Elements in Sedimentary Fe/Mn Layers of Lake Baikal. *Environmental Science Technology. Rev.* 36: 411 – 420.
- Nriagu J.O. y Pacyna J.M. 1988. Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals. *Nature. Rev.* 323: 134 – 139.



- Pincheira M. y col. 1997. Distribución de metales pesados en sedimentos del cañón del Bío – Bío y plataforma marina adyacente, 36º, 49' S. actas VIII Congreso geológico chileno, vol. 2, pp 1104 – 1108.
- Perfil ambiental de Chile, CONAMA.
- Proyecto SAG: "Desarrollo de un modelo para el uso de bioindicadores y bioensayos como medida de la condición biológica de un cuerpo de agua"
- Prusty B.G. y col. 1994. Metal contamination due to mining and milling activities at the Zawar zinc mine, Rajasthan, India. Contamination of stream sediments. *Chemical Geology. Rev.* 112: 275 – 291.
- Sadzawka A. 1990. Métodos de análisis de suelos. Instituto de investigaciones agropecuarias. Serie La Platina Nº 16.
- Salomons W., Förstner U. (1984). *Metals in the Hydrocycle*. Springer – Verlag, New York Berlin pp 349.
- Samamé P. 2002. Propuesta de parámetros para la norma de calidad de sedimentos. Tesis Pre grado, Universidad de Chile. Pp 5 – 23.
- Schlesinger W. 1989a. Ríos y Estuarios. En Ariel S.A. Barcelona (eds.) *Biogeoquímica. Un análisis del cambio global*. Pp 257 – 282.
- Schlesinger W. 1989b. La litosfera. En Ariel S.A. Barcelona (eds.) *Biogeoquímica. Un análisis del cambio global*. Pp 91 – 127.
- SERNAGEOMIN (Servicio Nacional de Geología y Minería) 1994. Actualización y automatización de la información geológica minera de la VI región. Pp 75 – 85.
- Tessier A. y col. 1997. Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals. *Analytical Chemistry*. Vol 5, Nº 7. 843 – 851.
- Usero J. y col. 1997. Contaminación por metales en sedimentos acuáticos. *Tecnología del agua. Rev.* 166: 44 – 50.
- Vila, I. y col. 1986. Análisis del efecto del material particulado en aguas de riego I – IX Región. Antecedentes preliminares. Dirección General de Aguas, S.I.T. Nº 35. Chile. 162 pp.
- Vink R. y col. 1999. Development of the heavy metal pollution trends in the several European rivers: an analysis of point diffuse sources. *Water Science Technology. Rev.* 39 (12): 215 – 223.
- Wetzel Robert G. 1983. *Limnology*. Ediciones Omega. 679 p
- Young L.B. Harvey H. (1992). The relative importance of manganese and iron oxides and organic matter in the sorption of trace metals by surficial lake sediments. *Geochemical. Rev.* 56: 1175 – 1186.

*Páginas Web:*

- <http://www.1.ceit.es/Asignaturas/Ecologia/Hipertexto/11Cagu/120ProcC.htm#Industria>
- [http://www.ub.es/dqaelc/espanyol/text/e\\_linies.htm](http://www.ub.es/dqaelc/espanyol/text/e_linies.htm)
- [www.conama.cl](http://www.conama.cl)
- [www.tdx.cesca.es](http://www.tdx.cesca.es)

## ANEXOS

### ANEXO 1: Cálculos

#### i) Determinación de la textura de sedimentos

Para poder determinar la textura se requiere conocer los porcentajes en que se encuentra el limo, arcilla y arena. Para esto se debe conocer la relación entre el tiempo de sedimentación y el diámetro de las partículas lo cual se logra a través de la ley de Stoke que se define por:

$$V = d^2 (D_p - D_1)g / 18 z \quad (\text{ec. 1})$$

$d^2$  = diámetro partícula

$V$  = velocidad de caída de las partículas en cm/seg

$D$  = diámetro de las partículas en cm

$D_p$  = densidad de las partículas en  $\text{g/cm}^3$

$D_1$  = densidad del agua en  $\text{g/cm}^3$

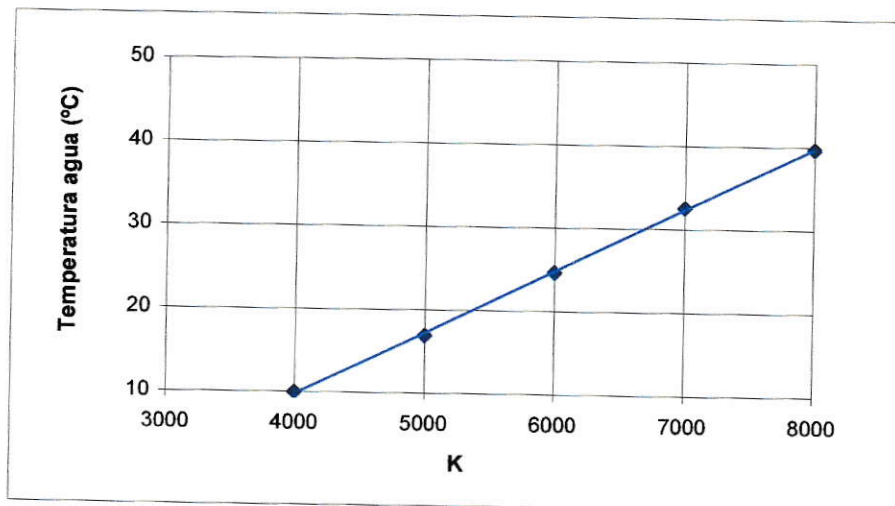
$Z$  = viscosidad absoluta del agua en poises ( $\text{g/cm} \cdot \text{seg}$ )

Considerando que todos los parámetros son constantes excepto  $d^2$ , se llega a:

$$V = Kd^2 \quad (\text{ec. 2})$$

Donde  $K$  es una constante que incluye todos los factores de la ecuación anterior.

K se puede determinar a través de la figura 12, conociendo la temperatura de la mezcla se interpola ésta con la curva recta del gráfico y se obtiene el valor de la constante.



Guía química de suelos 2002

**Figura 17:** Gráfico para determinación de la constante K.

Para realizar los cálculos de la velocidad de sedimentación, se asume que las partículas de Limo + Arcilla poseen un diámetro teórico de 0,05 cm y que el diámetro de la arcilla es de 0,002 cm.

Luego para determinar los porcentajes se hace de la siguiente forma:

$$\% \text{ Limo + Arcilla} = \frac{\text{peso limo + arcilla}}{\text{masa real}} \times 100$$

Peso limo + arcilla = (masa alícuota a los 10 cm factor dilución) - agente dispersante



$$\% \text{ Arcilla} = \frac{\text{peso arcilla}}{\text{masa real}} \times 100$$

$$\% \text{ Arena} = 100 - \% (\text{limo} + \text{Arcilla})$$

$$\text{Masa Real} = \frac{\text{Peso muestra total analizada} \cdot \text{peso de la muestra seca en estufa}}{\text{Peso muestra para secar}}$$

## ii) Determinación materia orgánica

El porcentaje de materia orgánica se determinó de acuerdo a la siguiente relación:

$$\% \text{ MO} = 1,724 \times \% \text{ C}$$

$$\% \text{ C} = \frac{V_1 - V_2}{S} \times M \times 0,39 \times fh$$

Donde:

$V_1$  = mL  $\text{FeSO}_4$  gastados en el blanco

$V_2$  = mL  $\text{FeSO}_4$  gastados en la muestra

$M$  = molaridad

$S$  = gramos de suelo

0,39 = peso equivalente del carbono

**iii) Metales pesados: conversión de  $\text{mgKg}^{-1}$  a porcentaje**

Como ejemplo se tomará la estación 1 para el Fe y Mn, para los metales residuales (tabla 3, anexo 2):

$\Sigma$  Concentración metales = 4339,8

$$\text{Fe:} \quad \frac{4339,8}{100 \%} = \frac{2462}{X}$$

$$X = 56,7 \%$$

$$\text{Mn:} \quad \frac{4339,8}{100 \%} = \frac{220}{X}$$

$$X = 5,1 \%$$

## ANEXO 2

Concentración de metales  $\mu\text{gL}^{-1}$  leídas por ICP en la fracción biodisponible, intercambiable y total.

**Tabla 1.** Límites de detección (LD) de metales ( $\mu\text{gL}^{-1}$ )

Metal	Cd	Zn	Cr	As	Cu	Ni	Pb	Al	Se	Mn	Ag	V	Ba	Co	Mo	Be	B	Fe
LD	2,1	4,6	8,2	8,1	3,9	5,2	2,2	19	4,1	4,3	1,7	8	2	7	8	3	5	5,4

**Tabla 2.** Concentración de metales biodisponibles leídas por equipo ICP ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )

Metal	E <sub>1</sub>	E <sub>2</sub>	E <sub>3</sub>	E <sub>4</sub>	E <sub>5</sub>	E <sub>6</sub>	E <sub>7</sub>
Cd	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
Zn	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
Cr	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
As	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
Cu	< LD	< LD	<b>25,5</b>	<b>9,9</b>	<b>48,1</b>	<b>44,4</b>	<b>27,4</b>
Ni	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
Pb	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
Al	<b>282,5</b>	<b>440</b>	<b>437</b>	< LD	<b>242</b>	<b>400</b>	<b>416</b>
Se	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
Mn	< LD	< LD	< LD	<b>8.41</b>	<b>18,4</b>	< LD	< LD
Ag	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
V	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
Ba	< LD	<b>64,6</b>	<b>35,2</b>	< LD	< LD	<b>74,6</b>	<b>72,1</b>
Co	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
Mo	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
Be	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
B	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
Fe	<b>42</b>	<b>278</b>	<b>181</b>	<b>81,7</b>	<b>50,7</b>	<b>156</b>	< LD

**Tabla 3.** Concentración de metales intercambiables con potasio leídas por equipo ICP ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )

Metal	E <sub>1</sub>	E <sub>2</sub>	E <sub>3</sub>	E <sub>4</sub>	E <sub>5</sub>	E <sub>6</sub>	E <sub>7</sub>
Cd	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
Zn	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
Cr	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
As	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
Cu	<b>14,9</b>	<b>15,2</b>	<b>31,2</b>	<b>57,1</b>	<b>208</b>	<b>171</b>	<b>12,9</b>
Ni	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
Pb	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
Al	<b>15,3</b>	<b>72,2</b>	<b>157,5</b>	<b>213</b>	<b>215</b>	<b>162,5</b>	<b>139</b>
Se	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
Mn	<b>95,4</b>	<b>1751</b>	<b>369</b>	<b>1025</b>	<b>1180</b>	<b>205</b>	<b>261</b>
Ag	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
V	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
Ba	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
Co	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
Mo	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
Be	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
B	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
Fe	< LD	< LD	< LD	<b>70,7</b>	<b>39,5</b>	< LD	< LD



Tabla 4. Concentración de metales totales leídas por equipo ICP ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )

<b>Metal</b>	<b>E<sub>1</sub></b>	<b>E<sub>2</sub></b>	<b>E<sub>3</sub></b>	<b>E<sub>4</sub></b>	<b>E<sub>5</sub></b>	<b>E<sub>6</sub></b>	<b>E<sub>7</sub></b>
Cd	64,5	190	128	207,5	243,5	247	158
Zn	2440	2955	4960	6955	7655	7740	5730
Cr	58,7	83,9	75,8	76,1	154,5	132,5	94,6
As	900	1385	2820	1330	1415	1480	1180
Cu	4460	11550	124000	79200	105450	89700	70000
Ni	405,5	835,5	574	377	759	713	539,5
Pb	1090	1715	1180	1075	1680	1390	926,5
Al	2670	99970	4980	4890	7600	6640	4300
Se	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
Mn	37700	49800	36300	33900	33900	40550	38800
Ag	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
V	765	1515	872	963	1540	1315	2190
Ba	3430	4160	2600	2350	3790	3415	2790
Co	256	1050	806	898	964	964	622,5
Mo	< LD	< LD	320	371,5	231	344	262,5
Be	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
B	2320	2760	2970	4440	4770	4955	3640
Fe	421000	575500	521000	616000	636000	648500	559500

### ANEXO 3

Concentración de metales en sedimentos en  $\text{mgKg}^{-1}$  en la fracción biodisponible, intercambiable y total

**Tabla 1.** Concentración de metales biodisponibles en los sedimentos  $\text{mgKg}^{-1}$

Puntos de muestreo	Al	Fe	Ba	Cu	B	Mn
E <sub>1</sub>	1,65	0,24	< LD	< LD	< LD	< LD
E <sub>2</sub>	2,40	0,25	0,36	< LD	< LD	< LD
E <sub>3</sub>	2,60	1,08	0,21	0,15	< LD	< LD
E <sub>4</sub>	< LD	0,41	< LD	0,06	1,05	0,05
E <sub>5</sub>	1,40	0,30	< LD	0,29	0,8	0,15
E <sub>6</sub>	2,39	0,92	0,44	0,26	0,49	< LD
E <sub>7</sub>	2,30	< LD	0,40	0,08	0,31	< LD

**Tabla 2.** Concentración de metales intercambiables con potasio  $\text{mgKg}^{-1}$

Puntos de muestreo	Al	Fe	Cu	Mn
E <sub>1</sub>	0,69	< LD	0,09	0,56
E <sub>2</sub>	0,40	< LD	0,08	0,85
E <sub>3</sub>	0,95	< LD	0,15	2,20
E <sub>4</sub>	1,05	0,42	0,55	6,15
E <sub>5</sub>	1,30	< LD	1,27	7,20
E <sub>6</sub>	0,97	< LD	0,4	1,23
E <sub>7</sub>	0,64	< LD	0,06	1,46



**Tabla 3.** Concentración de metales totales en  $\text{mgKg}^{-1}$  en los sedimentos

Metal	E <sub>1</sub>	E <sub>2</sub>	E <sub>3</sub>	E <sub>4</sub>	E <sub>5</sub>	E <sub>6</sub>	E <sub>7</sub>
Al	1562	5471	2988	2934	4636	3984	2408
Fe	2462	3223	3126	3696	3880	3891	3133
Mn	220	279	217	203	207	243	217
Cu	26	64	744	475	643	538	392
Ba	20,1	23,3	15,6	14,1	23,1	20,49	15,6
B	13,5	21,1	17,8	26,6	26	29,7	23,1
Zn	14,2	16,5	29,7	41,9	46,7	46,4	32
Pb	6,3	6,5	7	6,45	10,3	8,34	3,6
As	5,27	7,76	16,9	7,98	8,63	8,88	6,6
V	4,48	8,48	5,2	5,78	9,39	7,89	6,13
Co	2,58	5,88	4,8	5,03	5,88	5,78	4,04
Ni	2,7	4,79	3,44	3,46	4,62	4,27	3,16
Mo	< LD	< LD	1,92	2,23	1,41	2,06	1,47
Cd	0,377	1,064	0,76	1,245	1,49	1,48	0,88
Cr	0,34	0,47	0,45	0,46	0,94	0,79	0,53





## ANEXO 5

Norma canadiense para sedimentos de aguas dulces

Tabla. Pautas de calidad de sedimento en aguas dulces de Canadá. (Modificado de ANZECC, 2000).

Contaminante	ISQGs (Tel) mgK <sup>-1</sup>	ISQGs (Pel) mgK <sup>-1</sup>
Cd	0,6	3,5
Cr	37	90
Cu	36	197
Pb	35	91
Hg	0,17	0,49
Ni	18	36
Ag	-	-
Zn	123	315

SQGs TEL: valores de concentración mínima

ISQGs PEL: valores de concentración máxima