

UOH-FC  
MAG-Q  
T 338  
C.1



**DISTRIBUCION DE ELEMENTOS TRAZAS  
METALICOS EN SEDIMENTOS Y AGUAS DE LA  
CUENCA DEL RIO CHOAPA**

**Tesis**

**Entregada A La  
Universidad De Chile  
En Cumplimiento Parcial De Los Requisitos  
Para Optar Al Grado De**

**Magíster en Ciencias Químicas**

**Facultad De Ciencias**

**Por**

**ROXANA MAGDALENA TESSADA SEPULVEDA**

**Julio, 2010**

**Director de Tesis Dr: Hernán Ríos Peña y Lillo.**

**Co-Directora de Tesis M.Sc: Sylvia V. Copaja Castillo.**



**FACULTAD DE CIENCIAS**  
**UNIVERSIDAD DE CHILE**  
**INFORME DE APROBACION**  
**TESIS DE MAGISTER**

Se informa a la Escuela de Postgrado de la Facultad de Ciencias que la Tesis de Magister presentada por la candidata.

**ROXANA MAGDALENA TESSADA SEPÚLVEDA**

Ha sido aprobada por la comisión de Evaluación de la tesis como requisito para optar al grado de Magister en Ciencias Químicas, en el examen de Defensa Privada de Tesis rendido el día 01 de julio de 2010.

Director de Tesis:  
Dr. Hernán Ríos Peña y Lillo

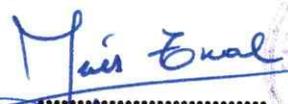


Co-Director de Tesis  
MSc. Sylvia V. Copaja Castillo

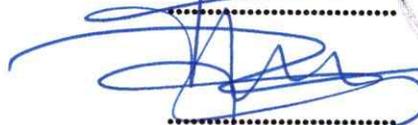


Comisión de Evaluación de la Tesis

Prof. María Inés Toral Ponce (Presidenta)



Dr. Pablo Richter Duk



MSc. Aida Inés Ahumada Torres





A mi familia por su amor incondicional

[The following text is mirrored and illegible due to the image's low resolution and high contrast.]

## Agradecimientos



Esta investigación se ha prolongado mucho más tiempo del que yo hubiese querido, este trabajo que quedó en puntos suspensivos a mediados del año 2008, por fin ahora, se transforman en un punto final.

Toda esta investigación nunca podría haberse llevado a cabo sin el constante apoyo de Sylvia Copaja Castillo quien me ha estimulado constantemente en mis progresos en la investigación y quien sin lugar a dudas ha hecho este trabajo posible.

Agradezco también a mi familia, mis padres y hermanas que han sido pacientes, partícipes y a Montserrat, quien más de alguna vez ha sido la audiencia de mis avances y ha prestado atención a mis divagaciones. A mis amigos Carmen y Claudio que me han acompañado mucho en este último tiempo; a Zaida y Andrés con quienes he compartido más de una conversación sobre los problemas ambientales y mis compañeros de trabajo por su apoyo en el momento de termino de esta tesis.

Mis más sinceros agradecimientos a mi director de tesis Hernán Ríos y a la comisión de mi trabajo, por su constante apoyo en el mejor desarrollo de este trabajo.

A la Facultad en general por apoyarme con una beca de arancel que me permitió cursar este posgrado y al Centro de Estudios Latinoamericanos por darme la chance de entrar en el estudio de la química y su aplicación ambiental.



## ÍNDICE DE CONTENIDOS

<b>ÍNDICE DE FIGURAS</b> .....	viii
<b>ÍNDICE DE TABLAS</b> .....	x
<b>RESUMEN</b> .....	xi
<b>SUMMARY</b> .....	xiv
<b>CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN</b> .....	1
1.1. Problemática ambiental de las descargas mineras en ríos.....	1
1.2. Importancia ambiental de los sedimentos fluviales.....	2
1.3. Características de la interfase sedimento/agua.....	4
1.4. Importancia de los elementos trazas metálicos como agentes contaminantes .....	5
1.5. Distribución de elementos trazas metálicos en sedimentos.....	11
1.6. Cuenca del río Choapa .....	13
1.7. Hipótesis del trabajo.....	16
1.8. Objetivos.....	17
1.8.1. Objetivo General.....	17
1.8.2. Objetivos Específicos .....	17
<b>CAPÍTULO II: MATERIALES Y MÉTODOS</b> .....	18
2.1. Criterios de selección de las estaciones de muestreo en la cuenca del río Choapa.....	18
2.2. Campañas de muestreos.....	22



2.3.	Descripción de la actividad antrópica de las estaciones de muestreo de la cuenca del río Choapa.....	22
2.4.	Toma y preservación de muestras de aguas y sedimento.....	23
2.5.	Preparación de muestras de sedimentos .....	25
2.6.	Caracterización granulométrica de sedimentos .....	26
2.7.	Caracterización de parámetros in situ de agua y sedimento.....	27
2.8.	Caracterización de sedimentos, determinación de pH y conductividad eléctrica (CE), en laboratorio.....	28
2.9.	Determinación de óxidos de hierro, manganeso y aluminio en sedimentos.....	29
2.10.	Determinación de silicatos en muestras de sedimentos.....	31
2.11.	Determinación de carbono total por calcinación en muestras de sedimentos.....	33
2.12.	Determinación de materia orgánica en muestras de sedimentos .....	34
2.13.	Determinación de cationes y aniones solubles por IE-HPLC en muestras de agua y sedimentos.....	35
2.14.	Determinación de metales totales en muestras de sedimentos y metales totales y disueltos en muestras de agua superficial.....	38
2.15.	Extracción secuencial, método BCR para muestras de sedimentos.....	41
2.16.	Métodos de interpretación de resultados.....	45

**CAPITULO III: RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....47**

<b>A.</b>	<b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN: AGUA SUPERFICIAL.....</b>	<b>47</b>
3.1.	Caracterización física y química del agua superficial .....	47
3.1.1.	Caracterización in situ, pH, Conductividad Eléctrica (CE) y Potencial	



	redox (Eh), de agua superficial .....	47
3.1.2.	Determinación de cationes ( $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Mg}^{2+}$ , $\text{Na}^+$ y $\text{K}^+$ ) y aniones ( $\text{Cl}^-$ , $\text{NO}_3^-$ , $\text{SO}_4^{2-}$ y $[\text{CO}_3^{2-} + \text{HCO}_3^-]$ ) en agua superficial.....	53
3.2.	Elementos trazas metálicos (ETM's) totales y disueltos en agua superficial.....	57
3.2.1.	Elementos trazas metálicos totales (Cd, Cr, Cu, Mn y Zn), en agua superficial.....	57
3.2.2.	Elementos trazas metálicos disueltos (Cd, Cr, Cu, Mn y Zn), en agua superficial.....	59
3.2.3.	Macroelementos totales presentes en el agua superficial (Fe y Al).....	63
3.2.4.	Macroelementos disueltos presentes en el agua superficial (Fe y Al).....	64
3.3.	Evaluación de metales totales y disueltos con la "Guía CONAMA para el establecimiento de las normas secundarias de calidad ambiental para aguas continentales superficial y marina" .....	66
3.4.	Análisis estadístico de parámetros químicos en agua superficial .....	69
3.4.1.	Análisis de Cluster.....	69
3.4.2.	Análisis de componentes principales (ACP) para resultados de agua superficial, campañas de primavera y verano .....	71
<b>B.</b>	<b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN: SEDIMENTOS FLUVIALES.....</b>	<b>74</b>
3.5.	Caracterización del sedimento.....	74
3.5.1.	Granulometría del sedimento.....	74
3.5.2.	Caracterización de sedimentos: pH, Conductividad eléctrica (CE) y potencial redox (Eh), campañas de primavera y verano .....	76
3.5.3.	Contenido de Carbono total (C total) en sedimentos, campañas de	



	primavera y verano.....	78
3.5.4.	Contenido de silicatos en sedimentos, campañas de primavera y verano	80
3.5.5.	Óxidos de Hierro, Manganeso y Aluminio en sedimentos.....	81
3.5.6.	Contenido de cationes ( $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Mg}^{2+}$ , $\text{K}^{+}$ y $\text{Na}^{+}$ ) en sedimento.....	83
3.5.7.	Contenido de aniones ( $\text{Cl}^{-}$ , $\text{NO}_3^{-}$ , $\text{SO}_4^{2-}$ , $\text{CO}_3^{2-}$ ) en sedimento .....	85
3.5.8.	Balance de masa para cationes y aniones, campaña de primavera y verano.....	86
3.6.	Elementos trazas metálicos (ETM's) totales y solubles en sedimentos	88
3.6.1.	Elementos trazas metálicos totales (Cd, Cr, Cu, Mn, Ni y Zn), en sedimento.....	88
3.6.2.	Elementos trazas metálicos solubles (Cd, Cr, Cu, Mn, Ni y Zn), en sedimento.....	92
3.6.3.	Macroelementos totales presentes en el agua superficial (Fe y Al).....	96
3.6.4.	Macroelementos solubles (Fe y Al), en sedimentos fluvial.....	97
3.6.5.	Evaluación de metales solubles en sedimento por normativas de calidad internacional.....	99
3.7.	Fraccionamiento de metales pesados en sedimentos, campañas de primavera y verano.....	100
3.7.1.	Distribución de Cadmio en sedimentos, campañas de primavera y verano.....	101
3.7.2.	Distribución de Cinc en sedimentos, campañas de primavera y verano	103
3.7.3.	Distribución de Cobre en sedimentos, campañas de primavera y verano	104
3.7.4.	Distribución de Cromo en sedimentos, campañas de primavera y verano	109
3.7.5.	Distribución de Manganeso en sedimentos, campañas de primavera y verano.....	111
3.7.6.	Distribución de Níquel en sedimentos, campañas de primavera y verano	112
3.7.7.	Discusión general resultados aplicación método de extracción	



	secuencial BCR para metales presentes en el sedimento .....	113
3.8.	Análisis estadístico de parámetros químicos en sedimento fluvial.....	115
3.8.1.	Análisis de Cluster, representación de jerarquía de resultados de sedimento fluvial, campañas de primavera y verano.....	115
3.8.2.	Análisis de componentes principales (ACP) para resultados de sedimento fluvial, campañas de primavera y verano.....	117
3.9.	Aspectos biológicos e hidrodinámicos para la cuenca del río Choapa	119
<b>CAPÍTULO IV: CONCLUSIONES .....</b>		<b>122</b>
<b>CAPÍTULO V: BIBLIOGRAFÍA.....</b>		<b>126</b>
<b>ANEXOS.....</b>		<b>137</b>
Anexo 1:	Resultados de agua superficial	
Anexo 2:	Validación del método para aniones y cationes solubles por IE-HPLC en muestras de sedimentos	
Anexo 3:	Resultados de metales en sedimentos, extracción secuencial BCR	
Anexo 4:	Resultados de óxidos de Fe, Mn y Al en sedimentos	
Anexo 5:	Resultados de análisis de componentes principales	
Anexo 6:	Aspectos hidrodinámicos del sistema	
Anexo 7:	Aspectos biológicos del sistema	



## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.	Función y efecto de los metales trazas metálicos en la biota.....	6
Figura 2.	Distribución de elementos trazas metálicos en la interfase sedimento/agua.....	10
Figura 3.	Cuenca del río Choapa (zona coloreada).....	14
Figura 4.	Formas de los sistemas fluviales; ritrón y potamón.....	19
Figura 5.	Estaciones de muestreo en la cuenca del río Choapa.	20
Figura 6.	Imágenes de las estaciones de muestreo. Izquierda imágenes satelitales de las estaciones de muestreo, derecha imágenes fotográficas <i>in situ</i> de las estaciones de muestreo.....	21
Figura 7.	Procedimiento de preparación de muestras de sedimentos.....	26
Figura 8.	Equilibrios especies carbonatadas en agua expresados en fracción molar ( $\alpha$ ).....	50
Figura 9.	Diagramas de Piper.....	54
Figura 10.	Diagramas de Schoeller-Berkaloff (concentración meq L <sup>-1</sup> ).....	56
Figura 11.	Contenido de Cd, Cu, Mn y Zn totales ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) en agua superficial.....	58
Figura 12.	Contenido de Cd, Cu, Mn y Zn disueltos ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) en agua superficial	60
Figura 13.	Contenido de Fe y Al total ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) en agua superficial	63
Figura 14.	Contenido de Fe y Al disueltos ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) en agua superficial.....	65
Figura 15.	Análisis de jerarquía (Cluster).....	70
Figura 16.	Análisis de componentes principales.....	73
Figura 17.	Mecanismos de movilización e inmovilización de metales en sedimento.....	75
Figura 18.	Porcentaje (%) de carbono total y materia orgánica, campañas de primavera y verano.....	79
Figura 19.	Contenido de óxidos de Fe, Mn y Al.....	82



Figura 20.	Contenido de cationes ( $\text{Na}^+$ , $\text{K}^+$ , $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Mg}^{2+}$ ).....	83
Figura 21.	Contenido de aniones ( $\text{Cl}^-$ , $\text{NO}_3^-$ , $\text{SO}_4^{2-}$ , $\text{CO}_3^{2-}$ ) .....	85
Figura 22.	Contenido metales totales Zn, Cu y Mn ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) en sedimento .....	89
Figura 23.	Contenido de metales totales Cd, Cr y Ni ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) en sedimento .....	91
Figura 24.	Contenido de metales solubles Zn, Cu y Mn solubles ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) en sedimento.....	93
Figura 25.	Contenido de metales solubles Cd, Cr y Ni ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) en sedimento.....	95
Figura 26.	Contenido de Al y Fe totales ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) en sedimento.....	96
Figura 27.	Contenido de Al y Fe ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) en sedimento.....	98
Figura 28.	Distribución de Cd ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ), fracciones de extracción BCR.....	101
Figura 29.	Distribución de Zn ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ), fracciones de extracción BCR.....	103
Figura 30.	Distribución de Cu ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ), fracciones de extracción BCR Comportamiento cuenca, sin influencia minera (excluyendo la estación E2) .....	105
Figura 31.	Distribución de Cu ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ), fracciones de extracción BCR.....	107
Figura 32.	Distribución de Cr ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ), fracciones de extracción BCR.....	109
Figura 33.	Distribución de Mn ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ), fracciones de extracción BCR.....	111
Figura 34.	Distribución de Ni ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ), fracciones de extracción BCR.....	112
Figura 35.	Análisis de jerarquía, (Cluster) .....	116
Figura 36.	Análisis de componentes principales (ACP).....	118
Figura 37.	Fracción de movilidad metales en agua poral/agua superficial en la estación E2.....	121



## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.	Resumen de actividades antrópicas en la cuenca del río Choapa .....	22
Tabla 2.	Extracción secuencial, protocolo BCR. ....	44
Tabla 3.	Determinación de pH, CE y Eh de agua superficial. ....	47
Tabla 4.	Fracción molar ( $\alpha$ ), campaña de primavera. ....	51
Tabla 5.	Fracción molar ( $\alpha$ ), campaña de verano. ....	51
Tabla 6.	Interpretación de los diagramas de Piper. ....	55
Tabla 7.	Factor de movilidad de metal disuelto en la columna de agua. ....	61
Tabla 8.	Metales totales, definición según guía CONAMA (2004), campaña de primavera. ....	67
Tabla 9.	Metales disueltos, definición según guía CONAMA (2004), campaña de primavera. ....	67
Tabla 10.	Metales totales, definición según guía CONAMA (2004), campaña de verano. ....	68
Tabla 11.	Metales disueltos, definición según guía CONAMA (2004), campaña de verano. ....	68
Tabla 12.	Porcentaje (%) de tamaño de partículas a diferente luz de malla ( $\mu\text{m}$ ). ....	75
Tabla 13.	Determinación de pH, CE y Eh, campañas de primavera y verano. ....	76
Tabla 14.	Contenido de silicatos en sedimentos. ....	80
Tabla 15.	Balance de masa, campaña de primavera y verano. ....	87
Tabla 16.	Concentración metales en $\mu\text{g g}^{-1}$ , referencias de la Norma Canadiense. ....	99
Tabla 17.	Resultados de metales solubles, campaña de primavera. ....	99
Tabla 18.	Resultados de metales solubles, campaña de verano. ....	100
Tabla 19.	Fraccionamiento BCR. ....	100

## RESUMEN

Chile ha experimentado un aumento significativo en las actividades mineras en los últimos años, que tienen consecuencias negativas en el medio ambiente, específicamente, la minería del cobre es una de las actividades con mayor riesgo ambiental que afecta los recursos hídricos (ríos, lagos, etc.), ya que genera contaminación de aguas y acumulación de elementos trazas metálicos en los sedimentos.

Este estudio, tuvo como objetivo general identificar la influencia de la minera cuprífera Los Pelambre ubicada en el río Cuncumén (estación E2), cuenca del Choapa (IV Región de Coquimbo). Para lograr este objetivo, se realizó el análisis de la composición física y química de muestras de aguas superficiales y sedimentos del río en dos campañas de muestreo (primavera y verano) y seis sitios de muestreo tomados desde las zonas ritrónicas a potámicas de la cuenca.

Es importante resaltar que los sedimentos fluviales proporcionan información del posible grado de contaminación e influencia en una determinada zona por descargas mineras, el análisis de ellos se realizó en base a dos tipos de determinaciones: contenidos de metales totales, que proporciona una evaluación del nivel de contaminación y fraccionamiento o estudios de las diferentes formas químicas en las que se encuentra el metal asociado al sedimento.

Los resultados de este estudio mostraron que en ambas campañas, la estación E2 (río Cuncumén) tiene un comportamiento particular en la cuenca, presentando siempre los contenidos más altos de

elementos trazas metálico, tanto en el agua superficial (Cu total 115,0-60,3  $\mu\text{g L}^{-1}$ ) como en el sedimento (Cu total 3325,05-4262,02  $\mu\text{g g}^{-1}$ ). En el resto de las estaciones el contenido de elementos trazas metálicos es menor a la estación E2 (Cu total en agua superficial 4,4-60,3  $\mu\text{g L}^{-1}$ ; Cu total en sedimento 231,43- 80,47  $\mu\text{g g}^{-1}$ ), por lo que se concluye que no hay una influencia directa de la actividad minera de Los pelambre (estación E2) en el resto de la cuenca.

La extracción secuencial BCR en sedimentos, indica que la movilidad de los metales está estrechamente asociada a las condiciones químicas del sistema. En términos generales, los metales que podrían presentar mayor movilidad en la cuenca son: Cu, Cd, Mn y Zn ya que se encuentran en las fracciones solubles en ácidos, unidos a la materia orgánica y a óxidos de Fe y Mn (por ejemplo Cu se encuentra 56% en la fracción soluble en ácidos; 26% unido a los óxidos de Fe y Mn; 15% unidos a la materia orgánica y 3% unido a la fracción residual), estos metales pueden eventualmente pasar a la columna de agua dependiendo de las condiciones químicas del sistema hídrico. La extracción secuencial BCR también indica que los metales como Cr y Ni, se encuentran precipitados y escasamente disponibles para pasar a la columna de agua (fracción residual entre 90-95%).

El tratamiento estadístico de los resultados obtenidos para el contenido de metales del agua superficial y del sedimento, señala que el sitio con descarga minera (E2), tienen un comportamiento único en la cuenca. Según el análisis de clúster en la estación E2 muestra una similitud menor a 50%, el resto de la cuenca muestra una similitud superior al 70%. Por otro lado, el Análisis de Componentes Principales (ACP) indica que los elementos trazas metálicos del agua y del sedimento están bien correlacionados entre sí (varianza acumulada entre 95-98%), por lo que se concluye que la dinámica del sistema es bastante homogénea. Asimismo el ACP señala que los elementos trazas metálicos asociados a las actividades antrópicas se encuentran correlacionados a la estación E2.

En términos generales los resultados indican que la actividad minera de Los Pelambres, no representa una fuente directa de elementos trazas metálicos en la cuenca del río Choapa, lo que no implica que la estación E2 (río Cuncumén) no tenga influencia sobre la calidad del agua o en el contenido de elementos trazas metálicos en los sedimentos. Para determinar el área de influencia de esta estación, se deberá acotar el área de estudio de la Cuenca del río Choapa, al sector del río Cuncumén (E2), dado que, las condiciones físicas del sistema, como pendiente, condiciones hidrodinámicas y climáticas, no permite una alta tasa de intercambio, remoción y movilidad de elementos trazas metálicos, desde la zona con alta descarga minera, hasta la última estación de muestreos (Huentelauquén).

## SUMMARY

Chile has experienced a significant increase in mining activities in recent years, which have negative impacts on the environment, specifically, copper mining is one of the greatest environmental risk activities that affect water resources (rivers, lakes, etc.), generating water pollution and accumulation of heavy metals in sediments.

This study had as main objective to identify the influence of copper mining Pelambres Cuncumén located on the river (station E2) Choapa basin (IV Region of Coquimbo). To achieve this goal, we performed the analysis of physical and chemical composition of samples of surface water and river sediment sampling in two seasons, spring and summer, and six sampling sites taken from the areas rhithron to potamus watershed.

It is important to note that river sediments can provide information and influence the degree of pollution in a given area by mining discharges, the analysis was performed based on these two types of determinations: total metal content, which provides an assessment of the level of contamination and fractionation and studies of different chemical form in which the metal is associated with the sediment.

The results of this study showed that in both campaigns, the station E2 (Cuncumén River) has a particular behavior in the basin, showing higher content of metallic trace elements, both in surface water (total Cu from 115,0 to 60,3  $\mu\text{g L}^{-1}$ ) and sediment (total Cu 3325,05 to 4262,02  $\mu\text{g g}^{-1}$ ). In the

rest of the stations the metal content of trace elements is less than E2 (total Cu in surface water 4,4 – 60,3  $\mu\text{g L}^{-1}$ ; total sediment Cu from 231,43 to 80,47  $\mu\text{g g}^{-1}$ ), therefore concluded that there is no direct influence of the mining activity of Los Pelambres station (E2) in the rest of the basin.

The BCR sequential extraction in sediments indicates that metal mobility is closely associated with chemical conditions of the system. In general, metals that could have greater mobility in the basin are: Cu, Cd, Zn and Mn found in the fractions soluble acids, together with organic matter and oxides Fe and Mn (for example: 56% Cu was found in fraction soluble in acids, 26% bound to Fe and Mn oxides, 15% bound to organic matter and 3% bound to the fraction residual), these metals can eventually transferred to water column depending on the chemical conditions water system. The BCR sequential extraction also indicates that metals such as Cr and Ni are precipitated and rarely available to go to the water column (90-95% residual fraction).

The statistical analysis of metal content of surface water and river sediment indicates that the mine discharge site (E2), have a unique behavior in the basin. According to cluster analysis at station E2 shows a similarity below 50%, the rest of the basin show a similarity above 70%). Principal Component Analysis (PCA) indicates that heavy metals from water and sediment are well correlated with each other (between 95-98% accumulated variance), so it is concluded that the dynamics of the system is fairly homogeneous. ACP also notes that heavy metals associated with human activities are correlated to the station E2, with high mining site.

Overall the results indicate that the mining of Los Pelambres, not a direct source of heavy metals in Choapa River Basin, which does not imply that the station E2 (Cuncumén River) has no influence on water quality the content of heavy metals in sediments. To determine the area of influence of this season, should narrow the study area Choapa River Basin, the section of the river Cuncumén (E2), since the physical conditions of the system such as slope, hydrographic conditions and climatic does

not allow a high rate of exchange, removal and mobility of heavy metals from the mining area with high discharge to the last station (Huentelauquén).

## **CAPITULO I**

### **INTRODUCCIÓN**

#### **1.1. Problemática ambiental de las descargas mineras en ríos**

Durante los últimos años Chile ha experimentado un aumento significativo en las actividades mineras, lo que ha traído como consecuencia un aumento en la generación de residuos. La dispersión de estos residuos en el aire, agua y suelos, ha provocado cambios negativos en el medio ambiente [1,2].

La información disponible en el país, señala que la minería del cobre es una de las actividades con mayor riesgo ambiental para los recursos hídricos, específicamente, donde esta actividad coincide con los valles transversales, como por ejemplo; Valle del Copiapó (fundición de Paipote), Valle del Choapa (mina Los Pelambres), Valle del Aconcagua (mina en Saladillo y fundición en Chagres) y Valle del Cachapoal (mina El Teniente).

Los mayores yacimientos de cobre se sitúan en la Cordillera de los Andes o en áreas precordilleranas, lo que obliga a los centros de extracción a utilizar los ríos como fuentes de agua para sus procesos, devolviendo estas aguas de menor calidad a los cauces naturales, debido a la incorporación de relaves y residuos químicos de muy variada naturaleza, como arsénico, cobre, manganeso, hierro, plomo y cinc [2]. Estos relaves y residuos químicos también pueden causar

impacto negativo en el resto del medio ambiente aledaño a la zona de extracción de mineral, como suelos, vegetación, viviendas, etc.

## **1.2. Importancia ambiental de los sedimentos fluviales**

Para entender la problemática medioambiental asociada a los sedimentos, hay que comprender que éstos pueden formarse en océanos, lagos y ríos, y pueden encontrarse en suspensión o sedimentados en el sistema acuático dependiendo del tamaño de las partículas y de la velocidad de flujo del caudal del río, el cual, puede ser laminar o turbulento [2].

El análisis de sedimentos ha sido utilizado ampliamente como un indicador medioambiental para evaluar la magnitud de la contaminación en un sistema acuático. Por consiguiente, para comprender el comportamiento de los elementos trazas metálicos (ETM's) como posibles contaminantes en los ríos, es conveniente combinar análisis de sedimentos y aguas superficiales, debido a la continua interacción del sedimento con la fase líquida [3].

Una característica importante de los sedimentos está determinada por el tamaño de sus partículas, debido a que la concentración de los metales asociados con la fase sólida se incrementa rápidamente con la disminución del tamaño de ellas [4], de acuerdo al siguiente orden: arcilla (tamaño  $<2 \mu\text{m}$ )  $>$  limo (tamaño  $<20 \mu\text{m}$ )  $>$  arenas finas ( $<200 \mu\text{m}$ ). Por lo general, las fracciones de limo y arcilla se encuentran como material en suspensión en la columna de agua, transportando por ejemplo, elementos trazas metálicos [5].

El constituyente principal del material suspendido y sedimentado, es el material particulado del río, originado por erosión del terreno, escombros de rocas, minerales residuales como minerales

primarios, y derivado del material atmosférico como cenizas volcánicas, aerosoles marinos y productos de erosión eólica [6].

Este material puede actuar como:

- a) Transportador de contaminantes: por ejemplo, elementos trazas metálicos y agroquímicos.
- b) Reservorio temporal de contaminantes: especialmente en el material sedimentado.
- c) Indicador de contaminante: fuente de contaminación ambiental, aún en niveles trazas.

Diversos autores admiten que para poder comparar los contenidos de elementos trazas metálicos de distintas muestras, es preciso aplicar métodos de corrección que minimicen los efectos asociados a la granulometría de los sedimentos (por ejemplo: fracciones de limo y arenas finas generalmente muestran disminución del contenido de metales, de igual forma que la fracción de componentes de cuarzo). Para realizar análisis de sedimentos que sean comparables y reproducibles, existen técnicas de corrección frecuentemente empleadas, que consiste en, tras la separación mecánica, analizar sólo la fracción del sedimento con un tamaño inferior a un determinado valor, que permite realizar la determinación del contenido de elementos trazas metálicos comparables entre diferentes muestras. Generalmente se realizan estos análisis en la fracción  $<63 \mu\text{m}$  de tamaño de partícula [7], por los siguientes fundamentos:

- a) Los elementos trazas metálicos de origen antrópico, se encuentran principalmente asociados a estas partículas.

- b) Existe una elevada relación entre los contenidos de elementos determinados en esta fracción (< 63  $\mu\text{m}$ ) y los que se encuentran en suspensión.
- c) La técnica de tamizado empleada para separar esta fracción, no altera las concentraciones de metales o de materia orgánica de la muestra [7,8].
- d) Se considera que la fracción químicamente activa de un sedimento es la que mide menos de 63  $\mu\text{m}$  (limo + arcilla).
- e) El fósforo y los metales suelen tener fuerte atracción por los lugares de intercambio de iones que están asociados con las partículas de arcilla.
- f) El recubrimiento de óxidos de hierro y manganeso están asociados a este tamaño de partícula [9].

### **1.3. Características de la interfase sedimento/agua**

La interacción entre el agua superficial y el sedimento en un cauce natural determina el comportamiento de los sedimentos al interior del sistema. En la interfaz sedimento/agua es donde se realiza un intercambio constante de masa, calor, energía, a distintas escalas espaciales y temporales. El intercambio de masa disuelta entre los sedimentos de fondo y la columna de agua determinan en gran medida la calidad del agua, debido a la capacidad de los sedimentos de adsorber contaminantes [10,11]. En el caso de los elementos trazas metálicos, los procesos químicos determinan la disponibilidad de los solutos para ser transferidos desde los sedimentos a la columna de agua [12, 13, 14].

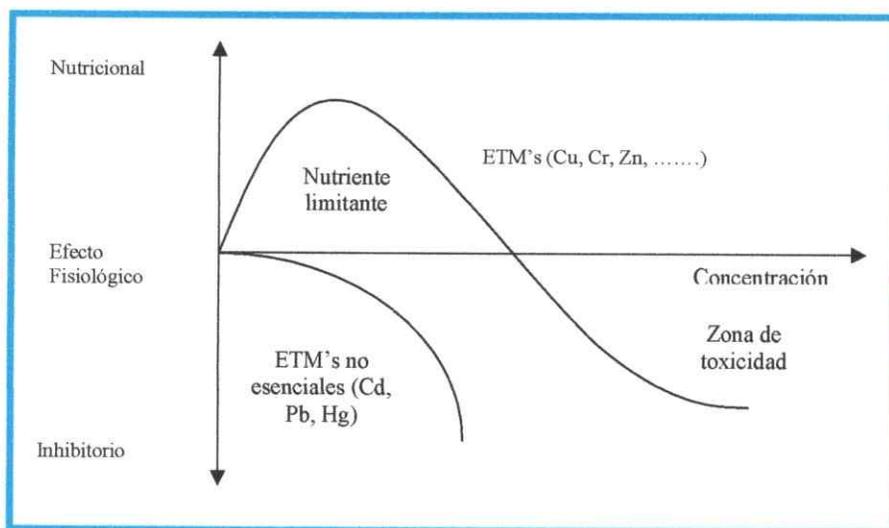
Los procesos de depositación y erosión de material fino presente en el río, son controlados por la turbulencia del caudal [15, 16, 17], que determinan la posibilidad de retener los contaminantes

adsorbidos en las partículas de sedimento (sedimentación), aumentando sus tiempos de residencia o colocar material fino en la columna de agua favoreciendo procesos de desorción (erosión o suspensión de partículas) [18, 19].

#### **1.4. Importancia de los elementos trazas metálicos como agentes contaminantes**

Los elementos trazas metálicos (ETM's) corresponden a un conjunto de elementos pertenecientes a distintos grupos del sistema periódico con una densidad mayor a 5 a 6 g/cm<sup>3</sup> cuya abundancia en la corteza terrestre no supera el 0,01%. Los ETM's más comunes son, cromo (Cr), manganeso (Mn), níquel (Ni), cobre (Cu), cinc (Zn), molibdeno (Mo), cadmio (Cd), mercurio (Hg) y plomo (Pb), selenio (Se) y arsénico (As), este último se incluye por simplicidad dentro de estos metales aún cuando es metaloides [20,21].

La importancia ambiental de los ETM's, es que pueden producir efectos nocivos, graves, crónicos e incluso letales en concentraciones bajas en los seres vivos [22, 23], aún cuando la mayoría de estos metales son micronutrientes esenciales para la vida [24]. La Figura 1 muestra el posible efecto de los elementos trazas metálicos en la biota.



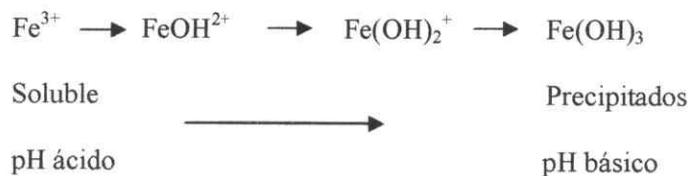
**Figura 1. Función y efecto de los metales trazas metálicos en la biota.**

El origen natural de los elementos trazas metálicos, se entiende como el contenido de elementos metálicos en una cuenca libre de interferencias humanas, que derivan de procesos de meteorización que determinan concentraciones basales de elementos trazas metálicos en los sistemas fluviales. El origen antrópico de los elementos trazas metálicos, deriva de acciones generadoras de residuos como la minería, uso de combustibles fósiles, procesos industriales y sectores agropecuarios [25], así como una aceleración del proceso de meteorización por influencia de drenajes ácidos de rocas, provocados por hidrólisis de compuestos sulfurados, extraídos en procesos mineros.

El grado de toxicidad potencial y la disponibilidad que un metal pesado presenta en un sistema acuático, depende de una serie de factores medioambientales, físicos y químicos, como; temperatura, pH, potencial redox (Eh), oxígeno disuelto, presencia de quelatos y ligantes orgánicos, y la naturaleza y concentración de la materia orgánica, los cuales controlan la

distribución de los elementos trazas metálicos en la interfase sedimento/agua [26, 27]. La dinámica o distribución de elementos trazas metálicos puede definir, metales móviles (o disponibles) y metales inmóviles (o no disponibles). Esta distribución depende principalmente de la forma química en que se encuentre el metal, como se muestra a continuación:

- a) **Efecto del pH:** la especiación química y la movilidad de muchos metales dependen del comportamiento del pH, ya que juega un rol importante en la solubilidad y precipitación de un metal. Por ejemplo, al aumentar progresivamente la concentración de iones hidroxilo, el ión  $\text{Fe}^{3+}$  (catión soluble) forma diferentes especies hidroxiladas (especies precipitadas).



Los cambios de pH también pueden influir fuertemente en la adsorción o liberación de cationes (desorción) por sustancias orgánicas [28].

- b) **Potencial redox (Eh):** este parámetro influye sobre los fenómenos de sorción y movilidad de los metales el sistema acuático, por ejemplo; afecta la forma química y movilidad de metales como Ni, Fe, Cr y Pb; influye en procesos de reducción de sulfatos a sulfuros, formando especies metálicas inmóviles como:  $\text{FeS}_2$ ,  $\text{HgS}$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{CuS}$ ,  $\text{MnS}$  y  $\text{ZnS}$  (potencial reductor) [29]; y formación de óxidos de hierro y manganeso (potencial oxidante), especies que contribuyen a la adsorción de metales. Es importante señalar que las variaciones de potencial redox en el sistema acuático, pueden eventualmente liberar especies metálicas que se encuentran adsorbidas o precipitadas [30].

**c) Minerales de arcilla e hidróxidos de metales:** estos componentes influyen en la movilidad de metales, dado que forman diversas superficies de adsorción en la fracción fina de los sedimentos. Por ejemplo; los aluminosilicatos hidratados son minerales de arcillas que poseen superficies con carga neta negativa, por lo tanto son adsorbentes catiónicos, lo que genera una variabilidad temporal en disponibilidad y toxicidad de elementos trazas metálicos que se encuentren como iones catiónicos en el sistema acuático. Los óxidos hidratados de hierro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ), los dióxidos de manganeso ( $\text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) y los óxidos de aluminio ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) poseen la misma capacidad de intercambio de iones que los minerales de arcillas y se destacan porque su comportamiento depende del potencial redox del sistema y del punto de carga cero (PCZ)<sup>1</sup>, de esta forma, los óxidos de Fe como ferridrita (óxido de hierro amorfo) y goetita (óxido de hierro cristalino), poseen un PCZ de pH 8,0 y 7,7 respectivamente, lo que implica que su carga neta en sistemas acuáticos es preferentemente positiva, debido a que el pH natural de las aguas fluctúa entre pH 5,0 y 8,0, por lo tanto, estos óxidos son adsorbentes aniónicos, al igual que los óxidos de Al que tienen PCZ aproximadamente de pH 8,5. Los dióxidos de Mn tienen un PZC de 2,3, lo que implica que su capacidad adsorbente es principalmente catiónica. El rol de estos óxidos en el sistema acuático es importante en la disponibilidad de metales en el sistema fluvial, sobre todo, cuando el sistema se torna reductor, liberando metales adsorbidos en su superficie. [31, 32].

**d) Materia orgánica:** las propiedades ácido base, de sorción y complejantes de las sustancias húmicas, tienen un fuerte afecto sobre la movilización de ciertos elemento en el sistema fluvial, siendo los grupos amino los sitios activos de mayor retención de estos elementos.

---

<sup>1</sup> Punto de carga cero (PCZ) se define como el pH en el cual el número de cargas positivas es igual al de cargas negativas de forma tal que la carga neta sobre la superficie del analito es cero

Otros componentes orgánicos tanto solubles como particulados de la materia orgánica, también alteran la distribución de ETM's, debido a que los exudados orgánicos de ciertos organismos, como quelantes naturales, succinato, citrato, aspartato, aminoácidos con grupos sulfhidrilo (-SH), quelantes orgánicos de síntesis (EDTA, NTA), son sustancias orgánicas capaces de retener metales, aunque sea de forma temporal [33]. Es importante señalar, que la materia orgánica también aporta al transporte de contaminantes, dado que los ácidos fúlvicos principalmente, forman complejos metálicos solubles en agua, manteniendo los iones metálicos en solución, generando una mayor movilidad de metales en el sistema acuático, a diferencia de los ácidos húmicos que presentan una fuerte retención de metales [34].

- e) **Temperatura y oxígeno disuelto:** influye en la solubilidad de los metales y afecta la distribución del metal en el sistema acuático.
  
- f) **Caudal del río:** este parámetro ambiental está asociado a la susceptibilidad de los metales a solubilizarse en la columna de agua durante las modificaciones físicas y químicas estacionales (estiaje, crecida, etc). Por ejemplo, la desoxigenación de las capas profundas durante el verano, ocasionan la reducción química de los óxidos asociados al sedimento, produciendo así la disminución de la concentración de óxidos de Fe y Mn. La reducción de estos dos óxidos pueden ocasionar la solubilización de ciertos metales adsorbidos en su superficie, como por ejemplo Zn, Cr y Ni [35]. Por lo tanto, es importante tener estudios en ambas condiciones estacionales para observar los efectos del caudal sobre la solubilización de metales en el río. Para esto es deseable realizar medidas en diferentes estaciones de alto y bajo caudal

g) **Factores bióticos:** el comportamiento de los metales se ve afectado por factores biológicos que intervienen en la solubilidad e insolubilidad de elementos inorgánicos, alteración de minerales y formación de depósitos. Además, la actividad metabólica de los microorganismos juega un papel importante en la movilidad de los elementos tóxicos en el medio ambiente.

A continuación se muestra un esquema de la distribución de elementos trazas metálicos en un sistema fluvial (Figura 2), señalando algunos de los procesos de movilización o inmovilización de éstos en la columna de agua y sedimento [36].

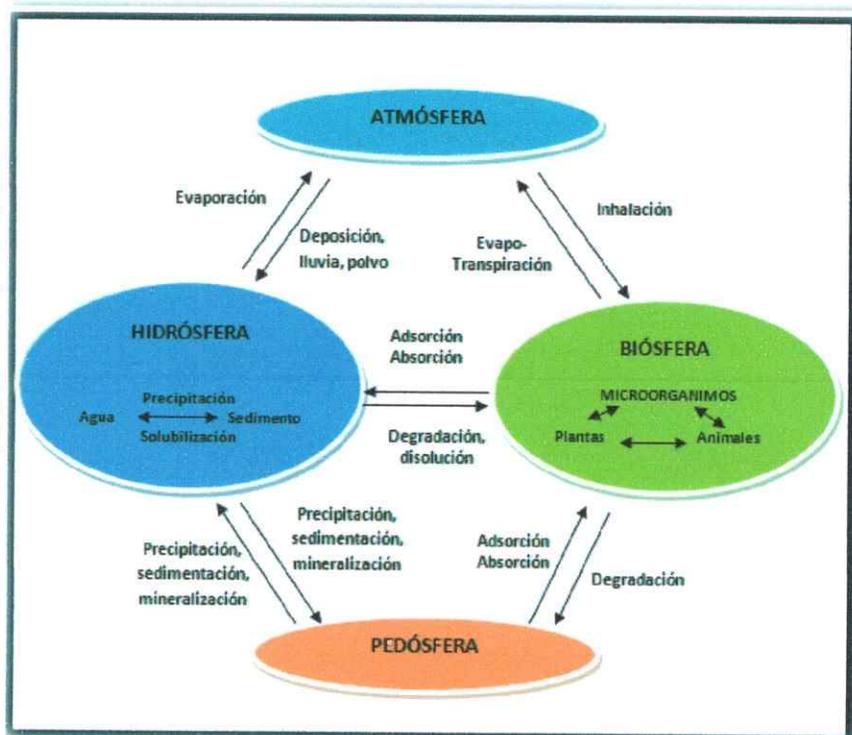


Figura 2. Distribución de elementos trazas metálicos en la interfase sedimento/agua.

### **1.5. Distribución de elementos trazas metálicos en sedimentos**

Existen dos posibles formas de estudiar la distribución de los elementos trazas metálicos en el sedimento:

- a) Determinando del contenido de metales totales, que proporciona una evaluación del nivel de contaminación general en el sedimento, y
- b) Determinando el fraccionamiento o estudios de las diferentes forma químicas en las que se encuentra el metal asociado al sedimento y que podría proporcionar información respecto a la biodisponibilidad metales en determinadas condiciones ambientales.

Una forma de realizar este fraccionamiento es a través de técnicas como la extracción secuencial, método que permite determinar la distribución de ciertos contaminantes asociados al sedimento [37].

Después de revisar diversas formas de extracción de elementos trazas metálicos en las distintas fases existentes en sedimentos -como métodos expuestos por Tessier et al., 1979 y por la Community Bureau of Reference (BCR)-, se ha observado que todas las extracciones secuenciales tienen prácticamente el mismo procedimiento, el que consiste en la utilización de diversos extractantes relativamente específicos, para diferentes fases del sistema ambiental. Para realizar la extracción de diferentes fases se utilizan por ejemplo los siguientes reactivos:

- a) Electrólitos fuertes, para las fases intercambiables.
- b) Ácidos débiles, para los metales solubles y unidos a carbonatos.

- c) Agentes reductores, seguido por bases débiles, para extraer los metales unidos a óxidos de Fe y Mn.
- d) Agentes oxidantes, seguido por un extractante orgánico, para los metales unidos a la materia orgánica y sulfuros.
- e) Ácidos fuertes, para la obtención de los metales unidos a la fracción mineral.

Con esta información la Community Bureau of Reference (BCR) de la comisión de las Comunidades Europeas en 1992, realizó un estudio para la armonización de las diferentes técnicas empleadas bajo el nombre “Especiación de metales pesados en suelos y sedimentos” [37, 38], con este estudio se logró optimizar un método robusto para la extracción de metales en sedimentos, motivo por el cual esta extracción secuencial es utilizada en este trabajo.

Este método de extracción química sucesiva comprende cuatro fracciones de extracción de metal:

1. Fracción metales solubles, intercambiables y unidos a carbonatos.
2. Fracción reducible que corresponde a metales asociados a los óxidos de hierro y manganeso.
3. Fracción oxidable que corresponde a metales ligados a la materia orgánica y sulfuros.
4. Fracción residual que corresponde a metales unidos a la fase mineral o litogénica.

Este método se basa en que la estimación de la removilización de metales bajo condiciones ambientales y la asimilación potencial por los organismos, es el principal objetivo para la diferenciación por especie en los elementos trazas metálicos enlazados al sedimento. Por otra parte, la biota puede interactuar a través de un gran número de vías con el medio ambiente que le rodea, modificando el pseudo-equilibrio entre las especies químicas en las fases líquidas y

sólidas [38]. Cabe indicar que los porcentajes de metales de las diferentes fracciones, varían de acuerdo con la magnitud de la contaminación de estos metales en los sedimentos.

#### **1.6. Cuenca del río Choapa**

La cuenca hidrográfica del río Choapa pertenece a la IV Región de Coquimbo y se sitúa en la parte sur de la provincia de Choapa. La superficie destinada a la actividad minera es reducida, pero de gran relevancia económica, debido a la extracción de cobre y oro, aunque este último se extrae en menor proporción [39]. Esta cuenca nace en la cordillera de Los Andes a unos 140 Km del mar formado por la confluencia de los ríos Totoral, Leiva y del Valle, recibiendo aguas abajo como afluente al río Cuncumén. Por el lado norte posee dos afluentes, el río Chalinga y el más relevante el río Illapel. El río desemboca al mar junto a la Caleta de Huentelauquén, a unos 35 Km al norte del puerto de Los Vilos, Figura 3.



**Figura 3. Cuenca del río Choapa (zona coloreada).**

Todos los cauces se encuentran sobre formaciones geológicas constituidas por depósitos no consolidados y rellenos de depósitos fluviales; gravas, arenas y limos del curso actual de los ríos mayores o de sus terrazas subactuales y llanuras de inundación. Los alrededores de los cauces presentan una amplia variedad de formaciones geológicas. Desde la junta con el río Illapel hasta su desembocadura, el río se presenta rodeado por cadenas de cerros de la costa, que sólo en algunos sectores se establecen pequeñas terrazas de sedimentación fluvial, las que son aprovechadas para la actividad agrícola y el asentamiento de pequeños poblados. Por otra parte, la cuenca presenta tres tipos de climas: templado frío de altura (sector cordillerano), estepa cálida con precipitaciones invernales (sector medio) y clima estepárico costero o nuboso (sector medio bajo) [40].

El principal yacimiento cuprífero de la zona es la Minera Los Pelambres, mina a rajo abierto que está en funcionamiento desde 1999, y que se encuentra ubicada en la comuna de Salamanca. El proceso de extracción de cobre de esta mina, consiste en una planta de flotación de concentrado de cobre, donde se procesan una producción anual 840.000 toneladas de concentrado de cobre y 343.000 toneladas anuales de cobre fino. Este concentrado es transportado desde la mina hasta el puerto de Los Vilos, a través de tuberías subterráneas que atraviesan la zona sur de la cuenca del Choapa [41].

Los principales problemas ambientales asociados a esta minera, corresponden a rupturas de la tubería de transporte del concentrado de cobre y fisura en el tranque de relaves ubicado en el sector alto del río Cuncumén, tributario del río Choapa. Las descargas producidas por ambos eventos son abundantes en metales como Mn, Cu y Fe, los cuales pueden introducirse en la cuenca, contaminando las aguas con metales y por ende generar acumulación y posible contaminación de sedimentos [42,43].

En forma general, en esta cuenca existen algunos estudios importantes, por ejemplo; estudio *“Diagnóstico y clasificación de los cursos de agua según objetivos de calidad, Cuenca del Choapa”*, que define las características principales de la cuenca (caudal medio anual, componentes sociales, ambientales y económicos, descripción geológica general, etc) que fue realizado por la Dirección General de Aguas (DGA), otro estudio fue *“Potencial de Neutralización de Minerales de Silicatos: Un Factor Subestimado en la Evaluación del Drenaje Ácido”*, que corresponde a un estudio geológico realizado por Universidad de La Serena, ambos trabajos serán citados más adelante. También es importante señalar, que esta tesis fue realizada en el marco de un proyecto elaborado por el Centro Nacional del Medio Ambiente (CENMA) en conjunto con la Universidad de Chile y financiado por DGA, denominado *“Análisis de la*

*composición físico química de los sedimentos fluviales y su relación con la disponibilidad de metales en agua”* que tuvo como objetivo principal obtener una caracterización física y química de los sedimentos en cuencas con Normativa Secundaria de Calidad Ambiental (NSCA), y analizar la influencia de los sedimentos en la calidad del agua superficial, fundamentalmente en metales, estableciendo la relación sedimento/agua.

### **1.7. Hipótesis del trabajo**

El impacto ambiental provocado por la minería del cobre en el medioambiente acuático de la cuenca del río Choapa, se puede evaluar a través de un estudio que involucra la caracterización física y química del sistema, así como, la distribución química de los elementos trazas metálicos tanto en la fase líquida (agua superficial) como en la fase sólida (sedimentos) de la cuenca.

## **1.8. Objetivos**

### **1.8.1. Objetivo General**

Evaluar el impacto ambiental producido por la actividad minería en el río Choapa, con el objeto de determinar el nivel de contaminación por elementos trazas metálicos en la cuenca.

### **1.8.2. Objetivos Específicos**

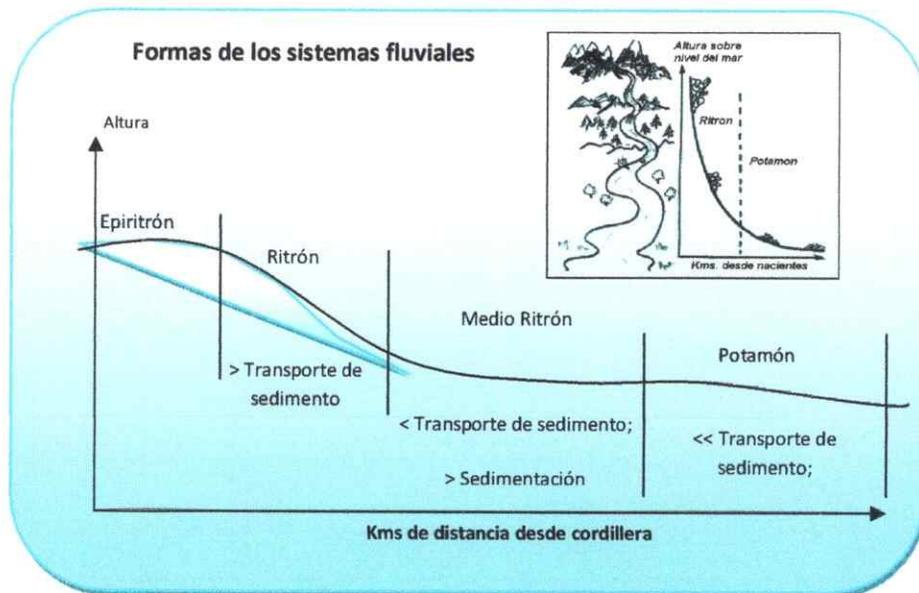
- a) Determinar criterios para seleccionar los sitios de muestreo en la cuenca del río Choapa.
- b) Establecer criterios de toma de muestras.
- c) Realizar medidas “*in situ*”.
- d) Determinar parámetros físicos y químicos de aguas y sedimentos de los sitios de muestreos.
- e) Determinar el contenido de metales pesados totales y disueltos en aguas y el contenido de metales totales en sedimentos.
- f) Realizar extracción secuencial (BCR) para las fracciones de metales trazas presentes en los sedimentos.
- g) Comparar los resultados obtenidos en las campañas (alto caudal y bajo caudal)
- h) Interpretar resultados mediante métodos estadísticos.

## **CAPITULO II**

### **MATERIALES Y MÉTODOS**

#### **2.1. Criterios de selección de las estaciones de muestreo en la cuenca del río Choapa**

La selección de estaciones de muestreo en la cuenca, se basó en el criterio hidrológico de los ríos, que han sido divididos típicamente en dos sectores; ritrón y potamón. El ritrón corresponde a sectores de gran pendiente, con flujo turbulento, temperaturas bajas y estables, y altas concentraciones de oxígeno, lo que favorece la presencia de un gran número de especies, además de un gran transporte de sedimentos a través de la cuenca, debido a la elevada pendiente de este sector. El potamón presenta temperaturas más altas, menor concentración de oxígeno y flujo del caudal laminar, en este sector se genera una alta tasa de sedimentación en el río debido a la disminución de la pendiente [44]. En la Figura 4 se muestra las formas de los sistemas fluviales, basados en los dos conceptos antes mencionados.



**Figura 4. Formas de los sistemas fluviales; ritrón y potamón.**

La distribución de las estaciones de muestreo de aguas superficial y sedimento se muestran a continuación:

- Dos sitios en ritrón (E1-E2): se busca obtener una muestra sin intervención antrópica (E1), es decir, una muestra que se puede considerar como línea base y otra con descargas mineras, que corresponde a E2, para mostrar si existe influencia minera en la cuenca del Choapa.
- Tres sitios en medio ritrón (E3, E4 y E5): estos sitios son para caracterizar los sedimentos y aguas con intervención antrópica.
- Un sitio en potamón (E6): en esta zona se genera la mayor sedimentación con alta intervención antrópica.

En la Figura 5 se indican las estaciones de muestreo:



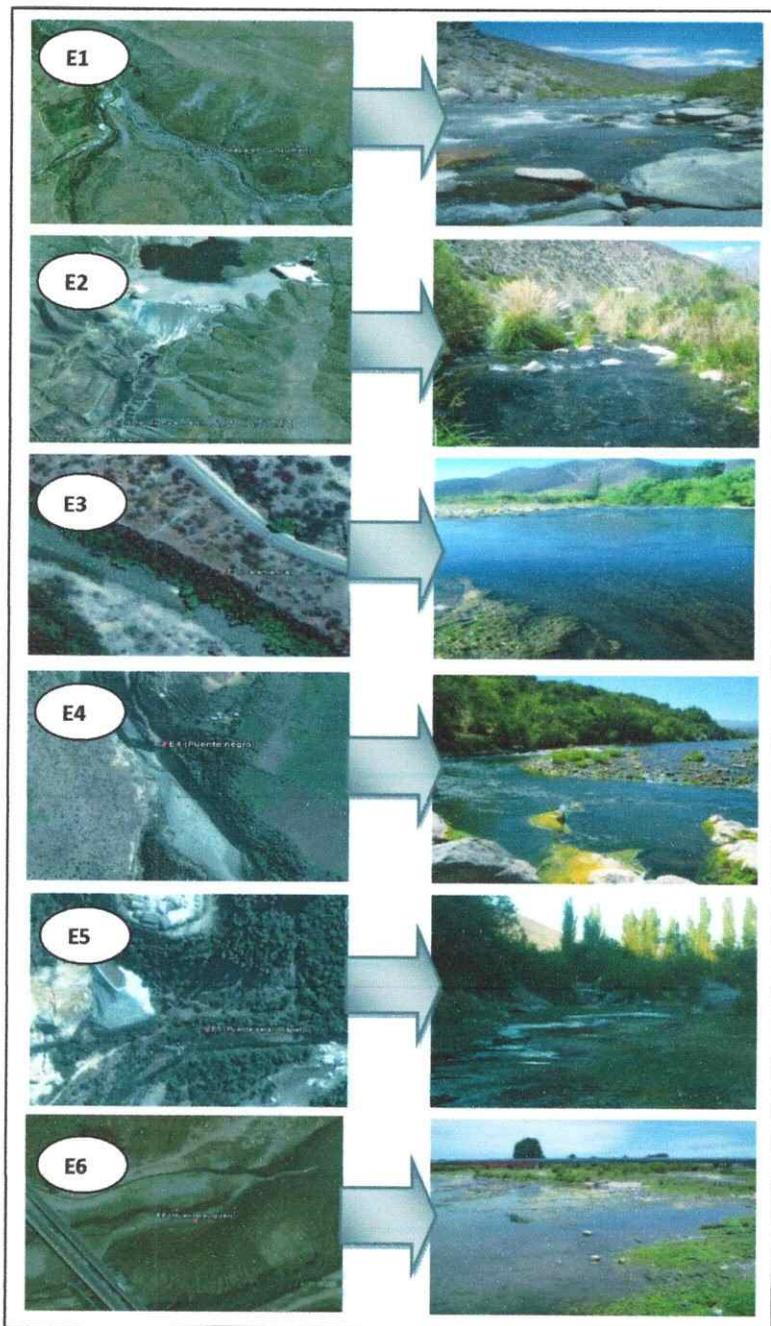


Figura 6. Imágenes de las estaciones de muestreo. Izquierda imágenes satelitales de las estaciones de muestreo, derecha imágenes fotográficas *in situ* de las estaciones de muestreo.

## 2.2. Campañas de muestreo

Es este trabajo se realizaron dos campañas de muestreo con la finalidad de estudiar el comportamiento de la cuenca en dos escenarios, una en temporada de alto caudal (período primavera, 20 de noviembre de 2007), y otra en temporada de bajo caudal (período verano, 15 de enero de 2008).

## 2.3. Descripción de la actividad antrópica de las estaciones de muestreo de la cuenca del río Choapa

La Tabla 1 muestra un resumen de las actividades antrópicas de la cuenca, información que se usó para determinar las estaciones de muestreo en el río Choapa.

**Tabla 1. Resumen de actividades antrópicas en la cuenca del río Choapa**

Estación de muestreo	Georreferencia (1)		Antecedentes sobre actividades antrópicas y usos de suelo
	Este	Norte	
<b>Estación 1:</b> Río Choapa en Cuncumén	347299	6472465	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Descargas difusas de plaguicidas y fertilizantes (cultivo de viñas, parronales y frutales).</li> <li>▪ Posible contaminación difusa por aguas servidas (Poblado de Batuco).</li> <li>▪ En torno al río Choapa predomina el uso agrícola y áreas con praderas y matorrales.</li> <li>▪ Tramo recibe como afluentes a los ríos Totoral, del Valle y Chicharra.</li> </ul>
<b>Estación 2:</b> Río Cuncumén antes junta río Choapa	349951	6462158	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ En la parte superior del río Cuncumén se encuentran activas la mina y planta de Minera Los Pelambres (Cobre).</li> <li>▪ Posible contaminación por aguas servidas (Poblado de Cuncumén).</li> </ul>
<b>Estación 3:</b> Río Choapa en Salamanca	317236	6478721	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Recarga del río por acuífero asociado.</li> <li>▪ Tramo recibe como afluentes a los ríos Cuncumén, Manque y el estero Quelén.</li> <li>▪ Tramo incluye los poblados aledaños; posible contaminación difusa por aguas servidas</li> <li>▪ En torno al río Choapa predomina el uso agrícola (parronales y frutales; posible contaminación difusa por plaguicidas y fertilizantes), las praderas y matorrales y existencia de bosques de tipo Esclerófilo.</li> </ul>

Estación de muestreo	Georreferencia (1)		Antecedentes sobre actividades antrópicas y usos de suelo
	Este	Norte	
			<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Contaminación difusa por ganadería (Ganado caprino).</li> </ul>
<b>Estación 4:</b> Río Choapa en puente Negro	235174	6491969	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Existen diversas plantas y minas paralizadas y activas de cuarzo, oro y cobre</li> <li>▪ Posible concentración de contaminantes debido a la extracción de agua.</li> <li>▪ En torno al río Choapa predominan las actividades agrícolas (cultivo de viñas, parronales y frutales; posible contaminación difusa por plaguicidas y fertilizantes) y las praderas y matorrales.</li> <li>▪ Posible contaminación difusa por ganadería (Ganado caprino)</li> </ul>
<b>Estación 5:</b> Río Illapel en el Peral	236317	6494495	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Tramo recibe como afluente al estero Auco.</li> <li>▪ Contaminación aguas servidas Ciudad de Illapel (con 94 % de cobertura de PTAS).</li> <li>▪ Dos descargas de ESSCO.</li> <li>▪ Existen tres plantas activas de cobre y oro, y cuatro plantas de oro y cobre inactivos.</li> <li>▪ En torno al río Illapel predomina el uso agrícola (parronales y frutales; posibles descargas difusas de plaguicidas y fertilizantes).</li> <li>▪ Posible contaminación difusa por ganadería (Ganado caprino).</li> </ul>
<b>Estación 6:</b> Choapa en Huentelauquén	260154	6502619	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Posible contaminación difusa por aguas servidas de poblados aledaños, con 46 y 64% de cobertura de PTAS-</li> <li>▪ Actividad minera activa; Mina Cuyuntagua (Oro) y Piedras Blancas (Caliza); descargas difusas procedentes de tortas de estériles y RILes mineros.</li> <li>▪ Predominan las actividades agrícolas (parronales y frutales; posibles descargas difusas de plaguicidas y fertilizantes).</li> <li>▪ Posible contaminación difusa por ganadería (Ganado caprino).</li> </ul>

Nota: (1) Datum: PSAD 56, UTM 19S

#### 2.4. Toma y preservación de muestras de aguas y sedimento

##### Materiales

Materiales para toma de muestreo de aguas y sedimentos:

- Pala plástica.
- Envases de alta densidad de 1 L.

- Cajas refrigerantes e Ice Pack (para mantener las muestras a 4°C en la etapa de transporte).

### **Reactivos**

Los reactivos para preservación de muestras de agua son:

- HNO<sub>3</sub> p.a. Merck concentrado.
- H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> p.a. Merck concentrado.

### **Procedimiento**

La toma y preservación de muestras de agua se realizó según procedimientos NCh 411/6 Of. 98 [45]. Para cada campaña de muestreo se tomó 1 muestra de agua por estación de muestreo (12 muestras de aguas en total).

Las muestras de sedimentos se tomaron según protocolo para sedimentos [46], el cual define la toma de muestras con pala plástica, en la zona superficial del sedimento, en la estrata no superior a los 10 cm de profundidad, y en un rango no mayor a 1 Km de distancia en el sitio de muestreo. Por estación de muestreo se tomaron 3 puntos de muestra de sedimentos en las zonas meandrosas del río (sitios de mayor acumulación de sedimento), posteriormente se efectuó una muestra compuesta por cuarteo (en total se tomaron 54 muestras y se redujeron a 18 muestras compuestas).

Las muestras tanto de aguas como sedimentos se colocaron en cadena fría a 4°C hasta el momento de análisis.

## **2.5. Preparación de muestras de sedimentos**

### **Instrumentos y materiales**

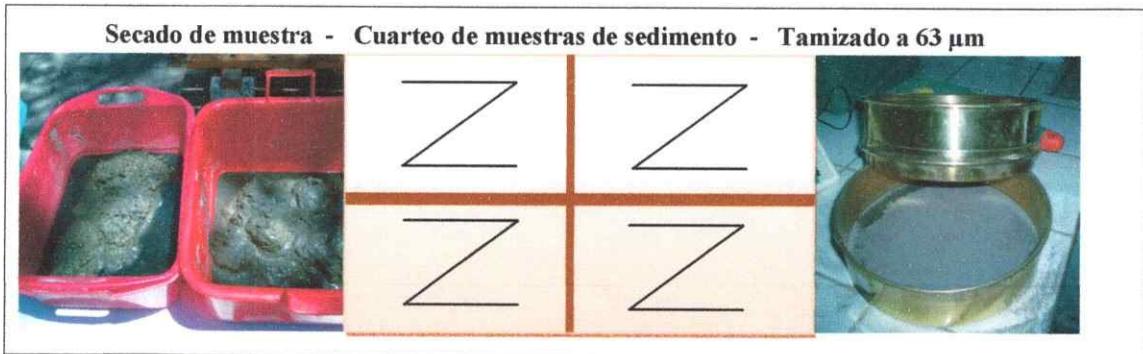
- Tamiz USA Standard Testing Sieve luz de malla <2 mm y < 63 µm.
- Estufa de secado, marca Jinghong modelo ZHG-9147A.
- Frascos alta densidad de 1 L.
- Bandejas de polietileno.

### **Procedimiento**

La preparación de muestras de sedimentos de río tuvo los siguientes pasos:

- a) Las muestras de sedimento se colocaron en bandejas de polietileno y secaron en estufa a temperaturas no superiores a 35 °C (seco al aire), en las proporciones necesarias para realizar los análisis de laboratorio. Posteriormente se realizó el proceso de molienda y tamizado con luz de malla <2 mm.
- b) Terminado el proceso anterior, se realizó un cuarteo de las tres muestras tomadas por estación de muestreo, para obtener una muestra homogénea y representativa.
- c) La muestra compuesta se tamizó con luz de malla <63 µm y se guardaron en frascos de plásticos de alta densidad.

En la Figura 7 muestra la preparación de muestra de sedimento:



**Figura 7. Procedimiento de preparación de muestras de sedimentos.**

## 2.6. Caracterización granulométrica de sedimentos

### Instrumentos

- Tamiz mecánico, modelo HUMBOLD HFG Co. Testing equipment.
- Batería de tamices, modelo USA Standard Testing Sieve (<2000-<1000-<500-<200-<100-<63)  $\mu\text{m}$ .
- Balanza analítica modelo Shimadzu AUX 220.

### Procedimiento

Para la caracterización granulométrica se tomó 100 g de muestra seca al aire sin tamizar, se colocó en la batiera mecánica con tamices de luz de malla entre 2000-63  $\mu\text{m}$  y se tamizó a una velocidad de 100 rpm por 60 minutos.

Tras esta operación se colectó el sedimento separado en los tamices de diferentes luz de malla y se peso las fracciones retenidas en cada tamiz, con estas masas se calcularon los porcentajes por fracción recolectada.

## **2.7. Caracterización de parámetros *in situ* de agua y sedimento**

### **Instrumentos**

- Potenciómetro. pH/termómetro/ORP de terreno Hanna Instruments, modelo Combo.
- Potenciómetro. Conductivímetro terreno Hach, modelo Co 150.

### **Procedimiento**

- Agua superficial: en aguas se midió pH, temperatura y potencial óxido reducción, con potenciómetro Hanna Instruments, modelo Combo. La conductividad eléctrica se midió con potenciómetro Hach, modelo Co 150 [47].
- Sedimento: los parámetros medidos en sedimentos fueron pH, potencial de óxido reducción y temperatura con potenciómetro Hanna Instruments, modelo Combo.

## **2.8. Caracterización de sedimentos, determinación de pH y Conductividad eléctrica (CE), en laboratorio**

### **Instrumentos y materiales**

- Potenciómetro. Conductivímetro Hach, modelo pH/EC/TDS meter HI 9813.
- Agitador orbital, modelo Boeco 05-20 Orbital Shaker.
- Balanza analítica modelo Shimadzu AUX 220.
- Desionizador modelo Millipore Simplicity.
- Frascos de plásticos de alta densidad de 200 mL.

### **Reactivos**

- Agua MilliQ  $18,2 \mu\text{S cm}^{-1}$ , pH 5,5.

### **Procedimiento**

Para la determinación del pH y CE en muestras de sedimentos, se prepararon en una proporción 1:2,5 sedimento/agua (20 g de sedimentos/50 mL de agua milliQ) en un frasco plástico, el cual se agitó por 2 horas a 125 rpm, posteriormente se midieron ambos parámetros en la suspensión acuosa de la mezcla sedimento/agua con el potenciómetro Hach, modelo HI 9813.

## **2.9. Determinación de óxidos de hierro, manganeso y aluminio en sedimentos**

La determinación de los óxidos de Fe, Mn y Al se realizó según el procedimiento de Mehra y Jackson, 1960 [48].

### **Instrumentos y materiales**

- Espectrofotómetro de Absorción atómica Perkin-Elementer Co, modelo AAnalyst 200.
- Mufla modelo Bärnstead International FB 1300.
- Baño termostático modelo Memmert W014.
- Balanza analítica modelo Shimadzu AUX 220.
- Estufa de secado marca Jinghong modelo ZHG-9147<sup>a</sup>.
- Centrifuga modelo Bocco U-320.
- Desionizador modelo Millipore Simplicity.
- Micropipetas de 100 y 1000  $\mu\text{L}$ .
- Material volumétrico clase A (pipetas, matraces erlenmeyer, probeta).
- Frascos de plásticos de alta densidad de 500 mL.

### **Reactivos**

- Agua MilliQ 18,2  $\mu\text{S cm}^{-1}$ , pH 5,5.
- citrato-Na x 2H<sub>2</sub>O p.a. (Merck).
- NaHCO<sub>3</sub> p.a. (Merck).

- Solución de citrato-Na x 2H<sub>2</sub>O y NaHCO<sub>3</sub> 0,11 mol L<sup>-1</sup>. Se disolvió 79,4 g citrato-Na x 2H<sub>2</sub>O y 9,24 g NaHCO<sub>3</sub> en 1L de agua MilliQ.
- Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub> p.a. (Merck).
- KCl p.a. (Merck).
- Solución saturada de KCl, se preparó con 200 g KCl en 1L de agua MilliQ.
- Tritisol® estándar de 1000 mg L<sup>-1</sup> de Fe (Merck).
- Tritisol® estándar de 1000 mg L<sup>-1</sup> de Al (Merck).
- Tritisol® estándar de 1000 mg L<sup>-1</sup> de Mn (Merck).
- Estándar de Fe, Al y Mn de 250 mg L<sup>-1</sup> de cada elemento diluido en agua MilliQ a 100, 50, 20, 10 y 5 mg L<sup>-1</sup>.

## **Procedimiento**

### **i. Digestión**

- a) Se pesaron 4 g de sedimento en una balanza analítica e incorporó en un frasco plástico.
- b) Se agregó 45 mL de solución citrato/bicarbonato y se llevó al baño de agua programado a 75°C.
- c) Se agregó aproximadamente 1 g de Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sólido y agitó la mezcla con una varilla durante un minuto constantemente, luego ocasionalmente durante 5 minutos.
- d) Se repitió c) dos veces.
- e) Se agregó 10 mL de la solución saturada de KCl (lavando la varilla) y se calentó nuevamente en el baño de agua por 5 minutos.
- f) Se centrifugó a 125 rpm y se vació el sobrenadante en un matraz de aforo de 250 mL.

- g) Se repitieron los puntos b) al f) agregando el segundo sobrenadante al matraz, aforar con agua milliQ.
- h) Se guardó la solución en un frasco plástico de 500 mL a 4°C hasta el momento de lectura por espectroscopia de absorción atómica.

Las muestras de sedimento se midieron con curvas de calibración individual para cada metal, en la misma solución de citrato-bicarbonato-ditionito para minimizar el efecto matriz de las muestras.

Estos óxidos se determinan como metal total (Fe, Mn y Al) y se expresaron como óxidos por estequiometría, es decir Fe a  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  en porcentajes.

## **2.10. Determinación de silicatos en muestras de sedimentos**

La determinación de silicatos se realizó por método Kolthoff et. al. 1979 [49].

### **Instrumentos y materiales**

- Balanza analítica modelo Shimadzu AUX 220.
- Desionizador modelo Millipore Simplicity.
- Mufla modelo Bärnstead International FB 1300.
- Baños de arena.
- Cápsulas de porcelana.
- Filtros de papel libres de ceniza marca Whatman, diámetro 125 mm.

- Probetas clase A.
- Crisoles de porcelana resistentes a altas temperaturas.
- Varillas de agitación.
- Placas Petri.

### **Reactivos**

- HCl concentrado 37% p.a. (Merck).
- Agua MilliQ  $18,2 \mu\text{S cm}^{-1}$ , pH 5,5.
- Solución de HCl (1:1), se preparó con 500 mL HCl concentrado y 500 mL de agua MilliQ.

### **Procedimiento**

#### **i. Digestión ácida para la determinación gravimétrica de silicatos**

Se pesó 1 g de sedimento en balanza analítica y se colocó en una cápsula de porcelana. Se reguló el baño de arena hasta  $110 \text{ }^\circ\text{C}$  y se adicionó a la cápsula 20 mL de la solución de ácido clorhídrico (1:1). Se realizó la digestión en el baño de arena por 24 horas. Luego de completar el punto anterior, se adicionaron 20 mL de ácido clorhídrico por 10 min. Se retiró la cápsula del baño de arena y se filtró el sedimento con un filtro libre de cenizas, Whatman, diámetro 125 mm, con sucesivos lavados de agua milliQ para retirar todo exceso de ácido. Lavado el sedimento, se almacenó junto a su filtro en cápsulas de Petri para posterior calcinación.

## **ii. Calcinación de la muestra**

La calcinación tiene como función destruir todas las sustancias que puedan existir en la muestra, quedando solamente silicatos, que son compuestos resistentes a las altas temperaturas. La expresión de silicatos corresponde a la cantidad de silicatos presentes en la muestra de manera porcentual, respecto de la masa inicial sometida a la digestión ácida y calcinación.

El procedimiento de calcinación es el siguiente:

- a) Antes de calcinar se secaron las muestras de sedimento a 105°C por 24 horas, o hasta masa constante.
- b) Se traspasó la muestra desde la cápsula de Petri hacia un crisol.
- c) Se colocaron los crisoles en la mufla programada a 1050 °C por espacio de 3 horas como mínimo hasta masa contante, que se expresa como contenido de silicatos en porcentaje.

### **2.11. Determinación de carbono total por calcinación en muestras de sedimentos**

#### **Instrumentos y materiales**

- Balanza analítica modelo Shimadzu AUX 220.
- Mufla modelo Bärnstead International FB 1300.
- Estufa de secado marca Jinghong modelo ZHG-9147A.
- Crisol de porcelana.

## **Procedimiento**

Se agregó 3 g de muestra de sedimento seco a 105°C en un crisol de porcelana. Se calcinó la muestra a una temperatura de 550°C hasta lograr peso constante (3-5 horas aproximadamente). El cálculo de carbono total corresponde al porcentaje entre la diferencia de masa entre el sedimento inicial y final.

### **2.12. Determinación de materia orgánica en muestras de sedimentos**

Para la determinación del contenido de materia orgánica se determinó mediante el método de combustión húmeda de Walkley-Black et al 1946.

## **Instrumentos y materiales**

- Potenciométrico, Hanna Instruments
- Electrodo de platino, Hanna Instruments
- Desionizador modelo Millipore Simplicity.

## **Reactivos**

- $K_2Cr_2O_7$  p.a. (Merck).
- $K_2Cr_2O_7$  0,1667 mol L<sup>-1</sup>, se disolvieron 0,543 g de  $K_2Cr_2O_7$  (Merck) en 300 ml de agua desionizada y se aforo a 1 L.
- Agua desionizada 18,2  $\mu S\ cm^{-1}$ , pH 5,5.

- $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado 95% p.a. (Merck).
- $\text{H}_3\text{PO}_4$  concentrado 85% p.a. (Merck).
- $\text{FeSO}_4$  0,5 meq  $\text{L}^{-1}$ , se disolvieron 140 g de  $\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$  en 200 ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1,5 mol  $\text{L}^{-1}$ , y se aforó a un litro con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1,5 mol  $\text{L}^{-1}$ .
- $\text{H}_2\text{SO}_4$  1,5 mol  $\text{L}^{-1}$ , se preparó 80 ml en 1 L de agua desionizada.

### **Procedimiento**

Se pesó 1 g de sedimento y se oxida con 10 mL de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  0,1667 mol  $\text{L}^{-1}$  y 20 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1,5 mol  $\text{L}^{-1}$  por 30 min. Posteriormente se agregó 10 mL de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  conc. y 100 mL de desionizada para la determinación potenciométrica de la materia orgánica con  $\text{FeSO}_4$  0,5 meq  $\text{L}^{-1}$ .

### **2.13. Determinación de cationes y aniones solubles por IE-HPLC en muestras de agua y sedimentos**

La determinación de aniones y cationes solubles se realizó por Cromatografía líquida de alta resolución de intercambio iónico con detector de conductividad (IE-HPLC). Los iones solubles medidos fueron los siguientes:

1. Cationes ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ).
2. Aniones ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ).

Los analitos se determinaron por área y tiempo de retención ( $t_R$ ) comparados con estándares de los iones antes mencionados.

### **Instrumentos y materiales**

- Cromatógrafo IE-HPLC, modelo Waters 1515, Isocratic-HPLC Pump.
- Desionizador modelo Millipore Simplicity.
- Conductivity Detector Water 432.
- Columna IC-Pak<sup>™</sup> Cation M/D.
- Columna IC-Pak<sup>™</sup> Anion HC.
- Micropipetas de 10, 100 y 1000  $\mu\text{L}$ .
- Filtro de membrana de nitrocelulosa de 0,45  $\mu\text{m}$  millipore.

### **Reactivos**

#### **i. Cationes ( $\text{Na}^+$ , $\text{K}^+$ , $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Mg}^{2+}$ )**

- Agua MilliQ 18,2  $\mu\text{S cm}^{-1}$ , pH 5,5.
- $\text{HNO}_3$  concentrado 65%, Suprapur® (Merck).
- Tritiplex (III) p.a. (Merck).
- Fase móvil para cationes: 0,0292 g de EDTA (libre de ácido) y 189  $\mu\text{L}$  de  $\text{HNO}_3$  concentrado aforado a 1 L con aguas milliQ.
- Tritisol® estándar de 1000  $\text{mg L}^{-1}$  de  $\text{Ca}^{2+}$  (Merck).
- Tritisol® estándar de 1000  $\text{mg L}^{-1}$  de  $\text{Mg}^{2+}$  (Merck).

- Tritisol® estándar de 1000 mg L<sup>-1</sup> de Na<sup>+</sup> (Merck).
  - Tritisol® estándar de 1000 mg L<sup>-1</sup> de K<sup>+</sup> (Merck).
- ii. Aniones (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>)**
- Ácido d-glucónico p.a. (Merck).
  - LiOHxH<sub>2</sub>O p.a. (Mcb).
  - Glicerina p.a. (Merck).
  - Agua MilliQ 18,2 μS cm<sup>-1</sup>, pH 5,5.
  - H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> p.a. (Merck).
  - Acetonitrilo grado HPLC, fase líquida.
  - Solución A (50 x borato de litio/gluconato concentrado). Se prepara con 34 g de H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, 23,5 mL ácido glucónico, 8,6 g de LiOHxH<sub>2</sub>O, 250 mL de glicerina y se aforó a 500 mL con agua milliQ. La conductividad eléctrica debe ser de 240 μS cm<sup>-1</sup>.
  - Fase móvil para aniones, se prepara con 20 mL de la solución A y 120 mL de acetonitrilo grado HPLC y se aforó a 1 L con agua MilliQ.
  - Tritisol® estándar de 1000 mg L<sup>-1</sup> de Cl<sup>-</sup> (Merck).
  - Tritisol® estándar de 1000 mg L<sup>-1</sup> de CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> (Merck).
  - Tritisol® estándar de 1000 mg L<sup>-1</sup> de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (Merck).
  - Tritisol® estándar de 1000 mg L<sup>-1</sup> de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (Merck).

## **Procedimiento**

Las muestras de agua superficial se utilizaron sin preservar y solamente filtradas a través de una membrana de nitrocelulosa de 0,45  $\mu\text{m}$ .

La determinación de sales solubles en sedimentos se realizó por extracto de saturación, el cual representa la fracción soluble del sedimento.

Las muestras de agua y el extracto obtenido de los sedimentos, se guardaron a 4°C hasta el momento de determinación de cationes y aniones solubles.

La determinación de sales se realizó con columna y fase móvil para cationes o aniones respectivamente, las muestras se inyectaron (50  $\mu\text{L}$ ) por triplicado al IE-HPLC.

Para la cuantificación de cationes y aniones se utilizó una curva de calibración. El contenido de iones se expresan en  $\mu\text{g g}^{-1}$ .

### **2.14. Determinación de metales totales en muestras de sedimentos y metales totales y disueltos en muestras de agua superficial**

La determinación de Cd, Cu, Cr, Mn, Zn, Ni, Al y Fe en muestras de sedimentos y agua superficial, se realizó por ICP-OES Perkin-Elmer Co, modelo Optima-3300XL.

### **Instrumentos y materiales**

- Espectrofotómetro de Emisión Óptica de Plasma con acoplamiento inductivo (ICP) Perkin-Elmer Co, modelo Optima-3300XL.
- Balanza analítica modelo Shimadzu AUX 220.
- Calefactor, agitador Velp, modelo Scientifica-Are.
- Matraz erlenmeyer con tapa de teflón.
- Material de vidrio clase A (matraces de aforo, pipetas volumétricas).
- Filtro de membrana de nitrocelulosa de 0,45  $\mu\text{m}$  millipore.

### **Reactivos**

- $\text{HNO}_3$  concentrado 65%, Suprapur® (Merck).
- $\text{HCl}$  concentrado 37%, Suprapur® (Merck).
- Solución de  $\text{HNO}_3$  2% v/v. se preparó con 2 mL de  $\text{HNO}_3$  concentrado en 1 L de agua MilliQ.
- ICP multielement standard: cat# QCS-26 (High Purity Standard, USA), Perkin Elmer, que incluye los elementos a determinar buscar y rectificar.
- Material de referencia certificado de sedimento de río (GBW 08301, China National Analysis Center for Iron & Steel).

## **Procedimiento**

Para las muestras de agua superficial se realizó análisis de metales totales y metales disueltos según el siguiente procedimiento:

### **i. Digestión ácida para metales totales en agua superficial**

La digestión de metales totales en agua se realizó con 20 mL de muestra de agua (preservada con HNO<sub>3</sub> conc. a pH 2), con 7 mL HNO<sub>3</sub> conc. + 21 mL HCl conc. (agua regia), por un tiempo de 2 horas a 90±5°C en una placa calefactora, posterior a esta digestión se afora a 100 mL con HNO<sub>3</sub> 2%. Para cada digestión se realizaron dos blancos.

### **ii. Digestión ácida para metales disueltos en agua superficial**

La digestión de la muestra de agua para metales disueltos, es igual al procedimiento para metales totales (agua regia), pero la preservación de la muestra es diferente; se filtra la muestra sin preservar por una membrana de nitrocelulosa de 0,45 µm y posteriormente se preserva con HNO<sub>3</sub> conc. a pH 2. Para cada digestión se realizaron dos blancos.

### **iii. Digestión ácida para metales totales en sedimento**

La digestión de metales totales en sedimento, se realizó con 3 g de muestra tamizado a <63 µm, en un matraz erlenmeyer con tapa de teflón, se agregaron 7 mL HNO<sub>3</sub> conc. + 21 mL HCl conc., por un tiempo de 2 horas a 90±5°C en una placa calefactora, posterior a esta digestión se

afora a 100 mL con HNO<sub>3</sub> 2%. Igual procedimiento se aplicó al material de referencia de sedimento de río. Para cada digestión se realizaron dos blancos.

### **2.15. Extracción secuencial, método BCR para muestras de sedimentos**

El método de extracción secuencial BCR [50] determina los metales asociados a cuatro fracciones de sedimentos (solubles, intercambiables y unidos a carbonatos, reducibles, oxidables y residuales).

#### **Instrumentos y materiales**

- Espectrofotómetro de Emisión Óptica de Plasma con Acoplamiento Inductivo (ICP) Perkin-Elmer Co, modelo Optima-3300XL.
- Desionizador modelo Millipore Simplicity.
- Agitador orbital, modelo Boeco 05-20 Orbital Shaker.
- Balanza analítica modelo Shimadzu AUX 220.
- Centrífuga modelo Bocco U-320.
- Estufa de secado marca Jinghong modelo ZHG-9147A.
- Calefactor, agitador Velp, modelo Scientifica-Are.
- Frascos plásticos de alta densidad de 200 mL.
- Material de vidrio clase A (matraces de aforo 100 mL, buretas).
- Matraz erlenmeyer con tapa de teflón.
- Filtro de membrana de nitrocelulosa de 0,45 µm millipore.

## Reactivos

### i. Fracción soluble, intercambiable y unida a carbonato

- Agua MilliQ  $18,2 \mu\text{S cm}^{-1}$ , pH 5,5.
- $\text{CH}_3\text{COOH}$  glacial 100% p.a. (Merck).
- $\text{CH}_3\text{COOH}$   $0,11 \text{ mol L}^{-1}$ , se preparó con 250 mL de ácido acético  $0,43 \text{ mol L}^{-1}$  y aforando a 1 L con agua MilliQ.
- $\text{CH}_3\text{COOH}$   $0,43 \text{ mol L}^{-1}$ , se preparó con 25 mL de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  concentrado y se aforó a 1 L.

### ii. Fracción unida a óxidos de Fe y Mn

- Agua MilliQ  $18,2 \mu\text{S cm}^{-1}$ , pH 5,5.
- $\text{HNO}_3$  concentrado 65%, Suprapur® (Merck).
- Solución de  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ . Se preparó pesando 6,95 g de  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$  y agua acidificada a pH 2 con  $\text{HNO}_3$  concentrado.

### iii. Fracción unida a la materia orgánica y sulfuros

- Agua MilliQ  $18,2 \mu\text{S cm}^{-1}$ , pH 5,5.
- $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  p.a. (Merck).
- Solución de  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$   $1 \text{ mol L}^{-1}$ . Se preparó pesando 77,08 g de acetato de amonio disolviendo en 300 mL de agua MilliQ, ajustando pH 3 con  $\text{HNO}_3$  concentrado y aforando a 1 L.

- $\text{H}_2\text{O}_2$  8,8 mol  $\text{L}^{-1}$  p.a. (Merck).

#### **iv. Fracción residual**

- Agua MilliQ 18,2  $\mu\text{S cm}^{-1}$ , pH 5,5.
- HCl concentrado 37%, Suprapur® (Merck).
- $\text{HNO}_3$  concentrado 65%, Suprapur® (Merck).

#### **Procedimiento**

Cada extracción se realizó con un 1 g de sedimento, de fracción  $< 63\mu\text{m}$ , en un frasco plástico y dos blancos.

Para separar cada extracto de los pasos f1, f2 y f3 (como se muestra en la Tabla 2), se centrifugó a 3500 rpm por 30 minutos en tubos centrífuga y la fracción residual (res) se realizó en un matraz erlenmeyer con tapa de teflón y una placa calefactora para mantener el reflujo constante a  $90\pm 5^\circ\text{C}$ .

El proceso de extracción se muestra en la Tabla 2.

**Tabla 2. Extracción secuencial, protocolo BCR.**

Fración	Fración de extracción	Reactivos	Volumen (mL)	Temperatura (°C)	Tiempo de extracción
f1	Solubles, intercambiables y unido a carbonatos	CH <sub>3</sub> COOH 0,11 mol L <sup>-1</sup>	40	22±5	Agitación por 16 h. a 125 rpm
-	Lavado	Agua MilliQ	10	22±5	Agitación por 1 h. a 125 rpm
f2	Reducible	NH <sub>2</sub> OHxHCl 0,5 mol L <sup>-1</sup> acidificado con HNO <sub>3</sub> 2 mol L <sup>-1</sup>	40	22±5	Agitación por 16 h. a 125 rpm
-	Lavado	Agua MilliQ	10	22±5	Agitación por 1 h. a 125 rpm
f3	Oxidable	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 8,8 mol L <sup>-1</sup>	10	22±5	Digestión por 1 h. (agitación ocasional)
			10	85±5	Digestión por 1 h.
		NH <sub>4</sub> OAc 1 mol L <sup>-1</sup> (pH=2)	50	22±5	Digestión por 1 h. Agitar por 16 h. a 125 rpm
-	Lavado	Agua MilliQ	10	22±5	Agitación por 1 h. a 125 rpm
Res	Residual	Agua Regia (1:3) HNO <sub>3</sub> 15,8 mol L <sup>-1</sup> HCl 12 mol L <sup>-1</sup> HNO <sub>3</sub> 0,5 mol L <sup>-1</sup> (protocolo ISO 11466 )	7 21 15 Aforo 100	22±5 90±5	16 horas de digestión + 2 horas de reflujo

La extracción secuencial BCR se aplicó para las muestras de sedimentos y los materiales de referencia de sedimento de río: GBW 08301, China National Analysis Center for Iron & Steel y NCS DC 78301, China National Analysis Center for Iron & Steel.

La medición de los metales: Cd, Cu, Cr, Mn, Zn y Ni se realizó por ICP-OES Perkin-Elmer Co, modelo Optima-3300XL, y la concentración de estos metales se obtuvo a través de curvas de calibración preparadas con estándares de los analitos de interés.

## **2.16. Métodos de interpretación de resultados**

### **i. Programa Aquachem, versión 3.70 para clasificación de aniones y cationes solubles de agua superficial**

Para la interpretación de las sales solubles, se utilizaron los diagramas de Piper y los diagramas de Schoeller-Berkaloff, con la finalidad de encontrar un adecuado equilibrio de la información y una representación gráfica de las características químicas principales del agua, facilitando así su clasificación con ayuda del programa AquaChem, versión 3,70.

### **ii. Métodos de análisis estadístico**

- Se realizó análisis multivariado en muestras de agua superficial y sedimento, con el objetivo facilitar el análisis de los metales pesados determinados en ambas matrices. Para esto, se utilizó dos tipos de métodos estadísticos; análisis de componentes principales (ACP), y análisis de conglomerados o “cluster” [50], los cuales proporcionan la siguiente información:
  - El ACP permite reducir la cantidad de datos cuando está presente una correlación (ej: el estado de oxidación del metal está correlacionado con potencial redox). Esta técnica no es útil cuando las variables no están correlacionadas.
  - El análisis de cluster es un método que permite dividir un grupo de datos en una serie de clases, de manera que los datos similares se encuentren en la misma clase y los datos

diferentes en otras clases. Con esto se buscará clasificar la importancia de un sitio de muestreo sobre la influencia de posibles descargas mineras en la cuenca del río Choapa.

### **iii. Validación de metodología analítica para muestras de sedimentos**

Para la validación de los análisis de sedimentos se determinaron los siguientes parámetros analíticos:

- Curvas de calibración, en el rango lineal.
- Límites de detección y límites de cuantificación.
- Repetibilidad.
- Porcentaje de recuperación.

Esto se realizó sólo para el análisis de cationes y aniones solubles por IE-HPLC.

## CAPITULO III

### RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### A. RESULTADOS Y DISCUSIÓN: AGUA SUPERFICIAL

##### 3.1. Caracterización física y química del agua superficial

##### 3.1.1. Caracterización *in situ*, pH, Conductividad Eléctrica (CE) y Potencial redox (Eh), de agua superficial

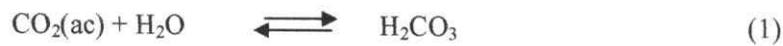
En la Tabla 3 se muestran los parámetros medidos *in situ* del agua superficial en todas las estaciones, para ambas campañas de muestreo:

Tabla 3. Determinación de pH, CE y Eh de agua superficial.

Estaciones de muestreo	pH Primavera	pH Verano	CE Primavera ( $\mu\text{S cm}^{-1}$ )	CE Verano ( $\mu\text{S cm}^{-1}$ )	Eh Primavera mV	Eh Verano mV
E1	7,94	7,94	227,00	270,33	117,00	113,00
E2	7,75	7,65	597,67	481,00	167,67	158,00
E3	8,29	8,73	341,00	316,67	98,33	122,00
E4	9,06	8,09	445,00	518,00	12,93	139,00
E5	8,79	7,71	890,00	933,67	78,33	91,00
E6	8,00	8,40	425,00	462,67	66,67	109,00

En términos generales, en todas las estaciones muestreo, el pH del agua superficial varió desde alcalino, lo que puede deberse a dos factores:

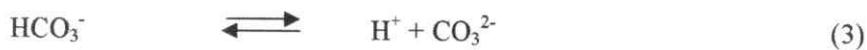
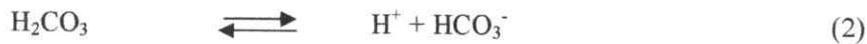
- 1) La presencia de  $\text{HCO}_3^-$  en el agua, es producto de la reacción de  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{CO}_2$  atmosférico, para la formación de ácido carbónico [52, 53], que está dada por:



La constante de equilibrio asociada a esta reacción se describe de la siguiente forma:

$$K = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{CO}_2(\text{ac})]} = 1,3 \times 10^{-3}$$

Donde el  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{CO}_3$  en el agua, generan los siguientes pseudo-equilibrios:



Las constantes asociadas a estas reacciones son las siguientes:

$$K_1 = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = 2,00 \times 10^{-4}$$

$$K_2 = \frac{[\text{CO}_3^{2-}][\text{H}^+]}{[\text{HCO}_3^-]} = 4,69 \times 10^{-11}$$

Como el  $\text{CO}_2$  acuoso está en equilibrio con el  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , el equilibrio se puede reescribir de la siguiente manera:

$$K_1 = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{H}^+]}{[\text{CO}_2(\text{ac})]} = 4,45 \times 10^{-7}$$

La  $[\text{CO}_2(\text{ac})]$  definidas por la ley de Henry:

$$[\text{CO}_2(\text{ac})] = K_{\text{CO}_2} P_{\text{CO}_2} \quad (4)$$

Como el  $\text{CO}_2$  constituye el 0,0355% de la atmósfera, la  $[\text{CO}_2(\text{ac})]$  se define por:

$$K = 3,38 \times 10^{-2}$$

$$P = 0,0355/100 \times 1 \text{ atm} = 0,000355 \text{ atm}$$

$$[\text{CO}_2(\text{ac})] = K_{\text{CO}_2} P_{\text{CO}_2} = 3,38 \times 10^{-2} \text{ moles (Latm)}^{-1} \times 0,000355 \text{ atm}$$

$$[\text{CO}_2(\text{ac})] = 1,2 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

Supuesto; en  $K_1$  la  $[\text{HCO}_3^-] = [\text{H}^+]$ , por lo tanto, se define que;

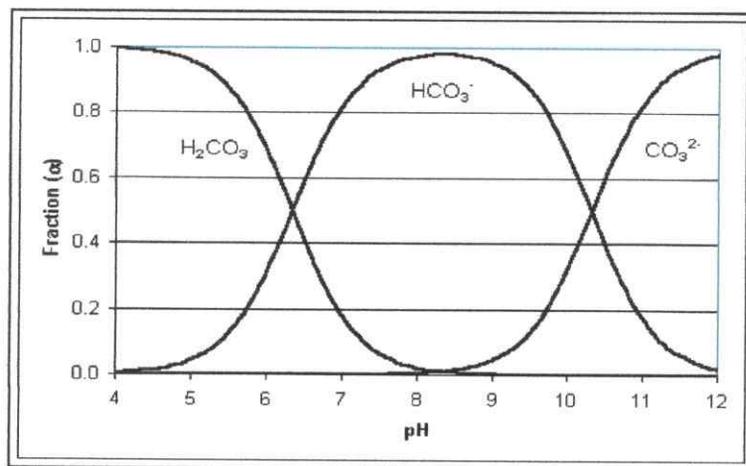
$$K_1 = \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{CO}_2]} = 4,45 \times 10^{-7}$$

Por lo tanto, el pH del  $\text{CO}_2$  disuelto en el agua es 5,64.

Para representar el comportamiento de las especies carbonatadas en el agua, se utilizan las ecuaciones de equilibrio del ácido carbónico expresadas como fracción molar ( $\alpha$ ) en función de la  $[\text{H}^+]$ , de esta forma se puede determinar la especie predominante en función del pH.

$$\alpha_{\text{H}_2\text{CO}_3} = \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{H}^+]^2 + [\text{H}^+]\text{K}_1 + \text{K}_1\text{K}_2} = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{\text{CO}_2 \text{ total (ac)}}$$
$$\alpha_{\text{HCO}_3^-} = \frac{[\text{H}^+]\text{K}_1}{[\text{H}^+]^2 + [\text{H}^+]\text{K}_1 + \text{K}_1\text{K}_2} = \frac{[\text{HCO}_3^-]}{\text{CO}_2 \text{ total (ac)}}$$
$$\alpha_{\text{CO}_3^{2-}} = \frac{\text{K}_1\text{K}_2}{[\text{H}^+]^2 + [\text{H}^+]\text{K}_1 + \text{K}_1\text{K}_2} = \frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{\text{CO}_2 \text{ total (ac)}}$$

La descripción de la fracción molar ( $\alpha$ ) en función del pH se muestra en la Figura 8.



**Figura 8. Equilibrios especies carbonatadas en agua expresados en fracción molar ( $\alpha$ ).**

Utilizando las ecuaciones de fracción molar ( $\alpha$ ) se concluyó que la especie predominante en función del pH, en la cuenca del Choapa para ambas campañas fue  $\text{HCO}_3^-$ , como se muestra en las tablas 4 y 5.

**Tabla 4. Fracción molar ( $\alpha$ ), campaña de primavera.**

Fracción molar	E1	E2	E3	E4	E5	E6
$\alpha_{\text{H}_2\text{CO}_3}$	0,02	0,04	0,00	0,00	0,00	0,02
$\alpha_{\text{HCO}_3^-}$	0,97	0,96	0,99	0,95	0,97	0,97
$\alpha_{\text{CO}_3^{2-}}$	0,00	0,00	0,01	0,05	0,03	0,00

**Tabla 5. Fracción molar ( $\alpha$ ), campaña de verano.**

Fracción molar	E1	E2	E3	E4	E5	E6
$\alpha_{\text{H}_2\text{CO}_3}$	0,02	0,05	0,00	0,02	0,04	0,01
$\alpha_{\text{HCO}_3^-}$	0,97	0,95	0,97	0,98	0,96	0,98
$\alpha_{\text{CO}_3^{2-}}$	0,00	0,00	0,03	0,01	0,00	0,01

Las tablas 4 y 5 indican que para ambas campañas, y todas las estaciones de muestreo, el  $\text{HCO}_3^-$  predomina en el agua con  $\alpha > 0,95$ .

- 2) La hidrólisis de minerales primarios y secundarios, es un factor poco considerado al momento de realizar estudios en sistemas acuáticos, es así como una publicación realizada por el Departamento de Ingeniería en Minas de la Universidad de la Serena [54] establece que en la cuenca del río Choapa, la generación de  $\text{OH}^-$  por el potencial de neutralización de los silicatos y por hidrólisis de minerales primarios y secundarios, es un factor relevante en el pH alcalino del agua y del sedimento. Por ejemplo:

1. Olivina magnésica



2. Piroxeno



3. Potencial de neutralización de silicatos, sales de bases fuertes y ácidos débiles en sedimentos.



La hidrólisis de minerales de silicatos y la presencia de  $\text{H}_2\text{CO}_3$  son los principales factores que controlan los equilibrios ácido-base en aguas naturales, para el caso del Choapa, estos factores favorecen la baja actividad de  $\text{H}^+$  en el sistema acuático -pH alcalino-, minimizando la posibilidad de movilización de metales en formas disueltas, debido a la formación de una barrera natural de protección ambiental en cuanto a la movilidad de metales pesados.

La Tabla 3 (pág. 47) muestra que la conductividad eléctrica del agua superficial se mantiene prácticamente constante entre ambas campañas, lo que indica que no hubo diferencias importantes en la concentración iónica de las aguas, o efectos significativos en la composición química del agua por variación de caudal (campañas de alto y bajo caudal). La estación E5 (Puente peral, Illapel) muestra la mayor conductividad eléctrica (CE: 890 y 933  $\mu\text{Scm}^{-1}$ , primavera y verano respectivamente), y coincide con la estación de menor caudal, condición que favorece de acumulación de sales solubles.

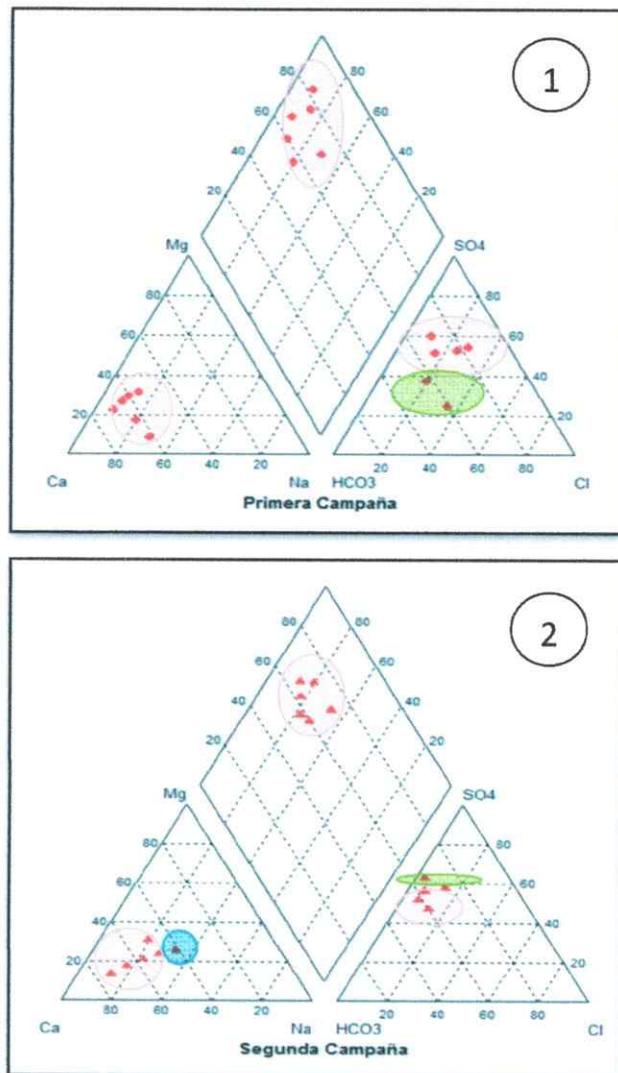
El comportamiento del potencial redox (Eh) en el agua superficial en ambas campañas, mostró condiciones oxidantes, debido a la presencia de oxígeno disuelto proporcionado por el movimiento constante del agua en toda la cuenca.

### **3.1.2. Determinación de cationes ( $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Mg}^{2+}$ , $\text{Na}^+$ y $\text{K}^+$ ) y aniones ( $\text{Cl}^-$ , $\text{NO}_3^-$ , $\text{SO}_4^{2-}$ y $[\text{CO}_3^{2-} + \text{HCO}_3^-]$ ) en agua superficial**

Las concentraciones de cationes y aniones, fueron tratados con ayuda del programa AquaChem, versión 3,7, con el objeto de obtener formas gráficas de la composición del agua superficial. Para esto se realizaron dos tipos de análisis de datos, diagramas de Piper y diagramas de Schoeller-Berkaloff. La concentración de cationes y aniones disueltos se encuentran en el Anexo 2.

#### **a) Diagramas de Piper, para ambas campañas**

La Figura 9 muestra los diagramas de Piper, que separa los cationes y aniones en dos triángulos, junto a un campo romboidal central, que representa la composición química de muchas aguas sobre un único gráfico, facilitando la comparación y la clasificación de las mismas.



**Figura 9. Diagramas de Piper**  
**1. Campaña primavera; 2. Campaña: verano.**

La interpretación de los diagramas Piper generan la siguiente información (Tabla 6):

**Tabla 6. Interpretación de los diagramas de Piper.**

Estaciones de muestreo	Campaña de primavera	Campaña de verano
E1	Agua cálcica sulfatada, cloruradas y bicarbonatadas	Agua cálcica sulfatada
E2	Agua cálcica sulfatada	Agua cálcica sulfatada
E3	Agua cálcica sulfatada	Agua cálcica sulfatada
E4	Agua cálcica sulfatada	Agua cálcica sulfatada
E5	Agua cálcica sulfatada	Agua magnésica, cálcica y sódicas sulfatada
E6	Agua cálcica sulfatada, cloruradas y bicarbonatadas	Agua cálcica sulfatada, cloruradas y bicarbonatadas

- Campaña de primavera: todas las estaciones de muestreo se componen de aguas principalmente cálcicas sulfatadas de origen litogénico, composición descrita en diversos estudios mineros de la cuenca del Choapa, que indican que, “la composición de la roca sedimentaria y metamórfica de toda la cuenca es abundante en compuestos como  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{CuFeS}$  y  $\text{AuFeS}$ , formación geológica que favorece la extracción de mineral en esta región” [55].

Además, las aguas de la estación E1 (Choapa en Cuncumén), son cálcicas sulfatadas con contribución de cloruros y bicarbonatos, propiciados por las condiciones de alta pendiente, que permite procesos de meteorización de la roca sedimentaria y metamórfica.

La estación E6 (Huentelauquén), también muestra aguas cálcicas sulfatadas con contribución de cloruros y bicarbonatos, aniones que pueden derivar de una fuente diferente de la estación E1 como, aerosoles marinos.

- Campaña de verano: todas las estaciones muestran una composición de aguas cálcicas sulfatadas, y siguen similar composición a la presentada en la campaña de primavera,

excepto en la estación E1, que sólo presenta composición cálcica sulfatada, debido a la disminución de procesos de meteorización generados por la baja de caudal.

La estación E5 (río Illapel, tributario del río Choapa), corresponde a aguas cálcicas sulfatadas con aportes de magnesio y sodio, probablemente a fuentes antrópicas como aguas negras, desechos orgánicos, o aumento de la actividad agropecuaria de la zona, debido a la época estival.

#### b) Diagramas de Schoeller-Berkaloff, para ambas campañas

Estos diagramas asignan a cada variable un eje paralelo y separado unos de otros por igual distancia. Una observación es representada por una serie de puntos, uno por eje, los cuales están conectados por una línea recta formando un perfil. Las comparaciones entre observaciones se realizan comparando los perfiles. Se caracterizan por presentar escala logarítmica en cada uno de los ejes; es especialmente útil en la demostración de diferencias de composición entre tipos de aguas indicando intervención antrópica (Figura 10).

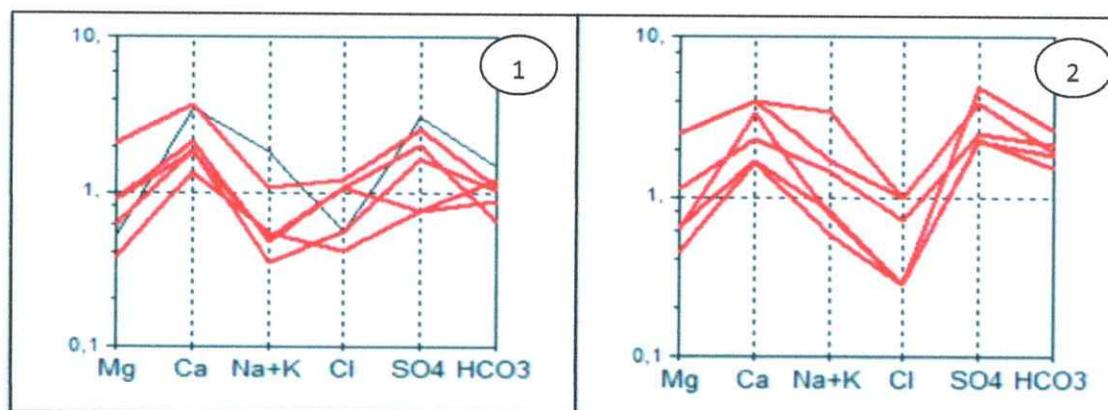


Figura 10. Diagramas de Schoeller-Berkaloff (concentración meq L<sup>-1</sup>).  
1. Campaña primavera; 2. Campaña: verano.

La Figura 10 indica que no existen diferencias importantes en el comportamiento y composición de sales solubles de las aguas de esta cuenca, lo que implica una composición natural establecida por la franja metalogénica, incluyendo aquellas estaciones con actividad minera (E2 y E4).

### **3.2. Elementos trazas metálicos (ETM's) totales y disueltos en agua superficial**

A continuación se muestra el comportamiento de los ETM's totales y disueltos en agua superficial: Cd, Cr, Cu, Mn y Zn, por campaña y estación de muestreo.

Los resultados ETM's se encuentran en el Anexo 1.

#### **3.2.1. Elementos trazas metálicos totales (Cd, Cr, Cu, Mn y Zn), en agua superficial**

En la Figura 11 se muestra el contenido de metales totales obtenidos en agua superficial en ambas campañas de muestreo.

Como se observa en la Figura 11, los metales Cr y Ni presentaron concentraciones bajo el límite de detección (LD) en ambas campañas de muestreo ( $\text{Cr} < 8,20 \mu\text{g L}^{-1}$ ;  $\text{Ni} < 5,24 \mu\text{g L}^{-1}$ ) y Cd en la campaña de verano ( $\text{Cd} < 2,10 \mu\text{g L}^{-1}$ ).

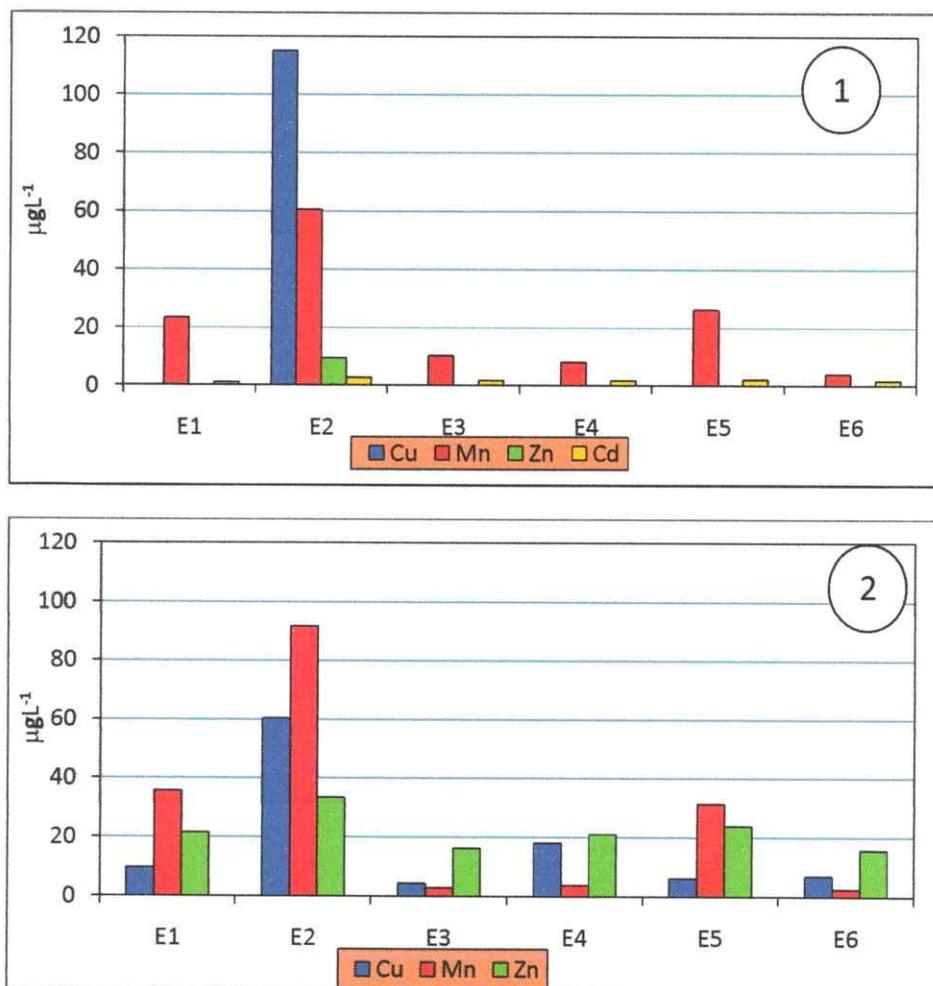


Figura 11. Contenido de Cd, Cu, Mn y Zn totales ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) en agua superficial  
1. Campaña de primavera; 2. Campaña de verano.

La Figura 11 indica que el mayor contenido de metales totales en la cuenca, se encuentra en la estación E2 (río Cuncumén), con metales procedentes principalmente de la actividad minera, como Mn, Zn y Cu. El resto de la cuenca muestra contenidos menores de Mn, lo que implica que ambos metales tienen origen litogénico, este comportamiento se presenta en ambas campañas de muestreo.

Los resultados también indican que no existe movilidad de Cu y Zn a través de la cuenca, lo que podría indicar que las actividades mineras de río Cuncumén (E2) no están afectando al resto de las estaciones en ninguna de las dos campañas de muestreo. La baja movilidad de metales a través de la cuenca, se puede deber a tres factores:

1. La pendiente de la cuenca después de la estación E2 disminuye gradualmente ( $0,05 \text{ m m}^{-1}$  en E2,  $0,01 \text{ m m}^{-1}$  en E3, disminuyendo hasta  $0,003 \text{ m m}^{-1}$  en E6), lo que no favorece el transporte de material suspendido de la columna de agua.
2. El caudal de los ríos de la cuenca también influye en la dilución de metales, debido principalmente a que la estación E2 tiene un caudal máximo de  $0,5 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$  y mínimo de  $0,1 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$  y la estación E1 tiene un caudal máximo de  $60 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$  y mínimo de  $2,0 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$  (verano e invierno respectivamente) lo que puede generar una posible dilución del contenido de metales procedentes de la estación E2 (sitio con actividad minera).
3. El pH de la cuenca fluctúa entre 7,94-9,06, favoreciendo la formación de especies poco solubles, como metales carbonatos, complejados, hidróxidos metálicos, especies que pueden tener baja capacidad de transporte por la columna de agua.

En términos generales, en ambas campañas de muestreo, toda la cuenca muestra presencia de Zn, Mn y Cu (en contenidos menores a la estación E2), indicando posible carácter litogénico de estos metales.

### **3.2.2. Elementos trazas metálicos disueltos (Cd, Cr, Cu, Mn y Zn), en agua superficial**

En la Figura 12 se muestra el contenido de metales disueltos obtenidos en agua superficial en ambas campañas de muestreo.

Como se observa en la Figura 12, los metales Cr y Ni presentaron concentraciones bajo el límite de detección (LD) en ambas campañas de muestreo ( $\text{Cr} < 8,20 \mu\text{g L}^{-1}$ ;  $\text{Ni} < 5,24 \mu\text{g L}^{-1}$ ) y Cd en la campaña de verano ( $\text{Cd} < 2,10 \mu\text{g L}^{-1}$ ).

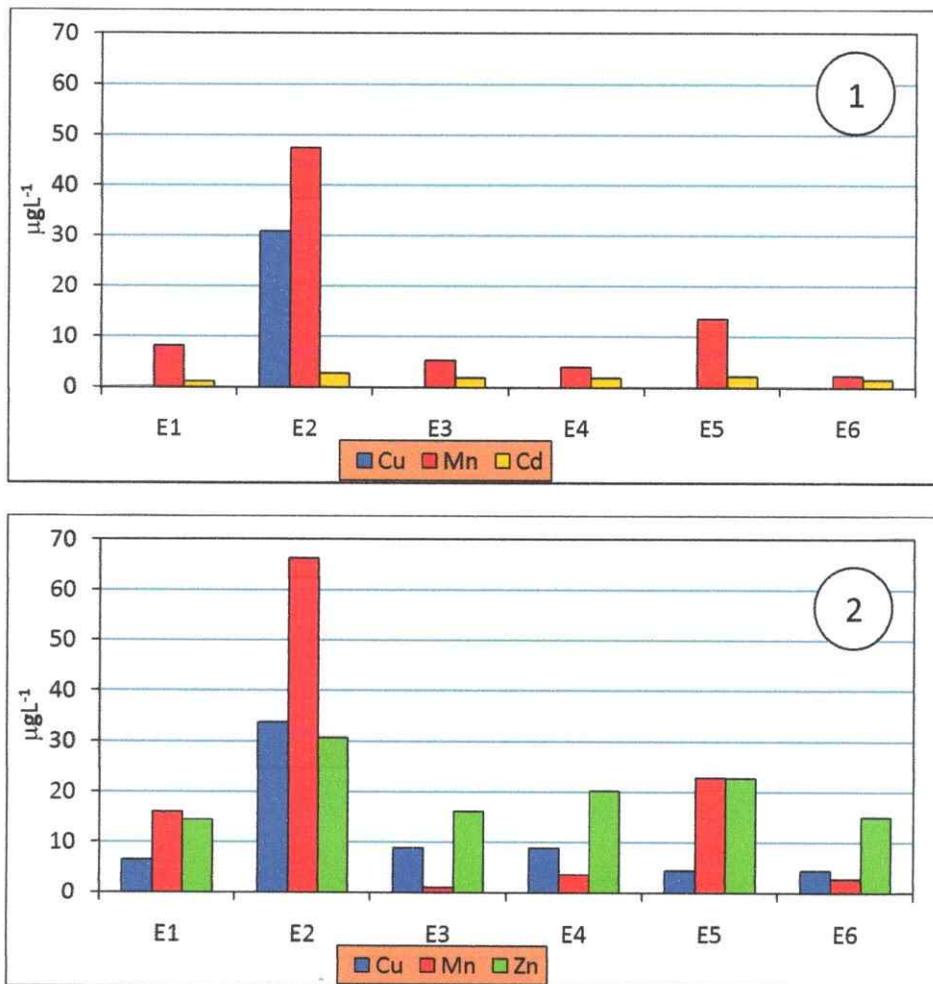


Figura 12. Contenido de Cd, Cu, Mn y Zn disueltos ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) en agua superficial  
1. Campaña de primavera; 2. Campaña de verano.

La Figura 12 muestra que los metales disueltos siguen similar comportamiento que los metales totales, donde el mayor contenido de metales disueltos se encuentra en la estación E2 (río

Cuncumén), y destacan metales como Cu (30,9 - 33,7  $\mu\text{g L}^{-1}$ ) y Mn (47,4 – 66,2  $\mu\text{g L}^{-1}$ ). El resto de la cuenca presenta menor contenido de metales disueltos, comportamiento que está condicionado por el pH y Eh de cada estación de muestreo y además se muestra que en todas las estaciones existe presencia de Mn en similar contenido indicando posible origen litogénico.

En forma particular, la estación E2 muestra ausencia de Zn disuelto en la campaña de primavera (1) presente como metal total en el agua (Figura 11). Según condiciones de pH de la cuenca (pH básico por sobre 7,5), este metal (Zn) se puede encontrar como  $\text{Zn(OH)}_2$  o formando óxidos de Zn, ambas especies precipitadas, por ejemplo; la especie  $\text{Zn(OH)}_2$  precipita a pH 7,5 y se disuelve a pH 11,5.

En la Figura 12 también se observa que el Cd se encuentra presente sólo en la campaña de primavera (1), esto se podría explicar debido a que este metal muestra alta afinidad para formar complejos poco solubles con la materia orgánica [56], y su ausencia en la columna en la campaña de verano, coincide con un aumento de más del 50% de materia orgánica con respecto a la campaña de primavera en el sedimento. Para representar la posible disponibilidad y movilidad de estos metales en la columna de agua, la Tabla 7 muestra la fracción metal disuelto/metal total presentes en cada estación de muestreo y en ambas campañas que se define como el factor de movilidad del metal en el agua superficial.

**Tabla 7. Factor de movilidad de metal disuelto en la columna de agua.**

Estación de muestreo	Cd (1)	Cu (1)	Mn (1)	Zn (2)	Cu (2)	Mn (2)
E1	0,93	-	0,35	0,67	0,67	0,45
E2	0,96	0,27	0,78	0,92	0,56	0,72
E3	0,96	-	0,51	0,99	0,89	0,39
E4	0,99	-	0,49	0,96	0,22	0,91
E5	1,00	-	0,51	0,96	0,73	0,73
E6	0,84	-	0,56	0,95	0,57	0,99

Nota: (1) fracción de metal disuelto/metal total campaña de primavera; (2) fracción de metal disuelto/metal total campaña de verano.

La Tabla 7 señala que en la campaña de primavera (1) el Cd, metal considerado muy tóxico, se encuentra disuelto en la columna de agua en un 84-100% en las estaciones de muestreo, lo que implica que es un metal altamente móvil y posiblemente presente en la forma disponible. El Cu y el Mn muestran menor movilidad y varía según estación de muestreo, restringido por las condiciones de pH y Eh.

La tabla también indica que en la campaña de verano (2) el Zn, metal considerado levemente tóxico, se encuentra disuelto en la columna de agua en un 67-99% en las estaciones de muestreo, lo que implica que es un metal altamente móvil y posiblemente disponible.

El Cu y el Mn en ambas campañas de muestreo, muestran una menor movilidad y varía según estación de muestreo, restringido por las condiciones de pH y Eh.

### 3.2.3. Macroelementos totales presentes en el agua superficial (Fe y Al)

La Figura 13 muestra los contenidos de Fe y Al totales en ambas campañas de muestreo.

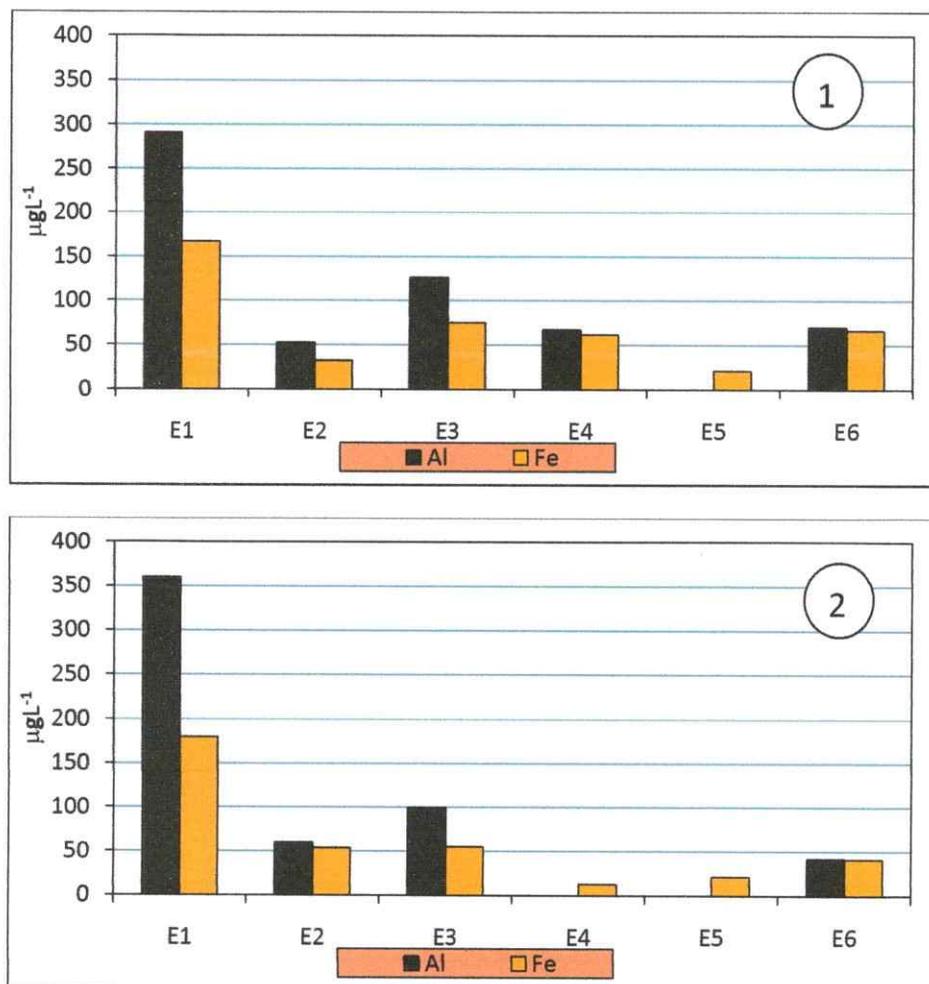


Figura 13. Contenido de Fe y Al total ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) en agua superficial  
1. Campaña de primavera; 2. Campaña de verano.

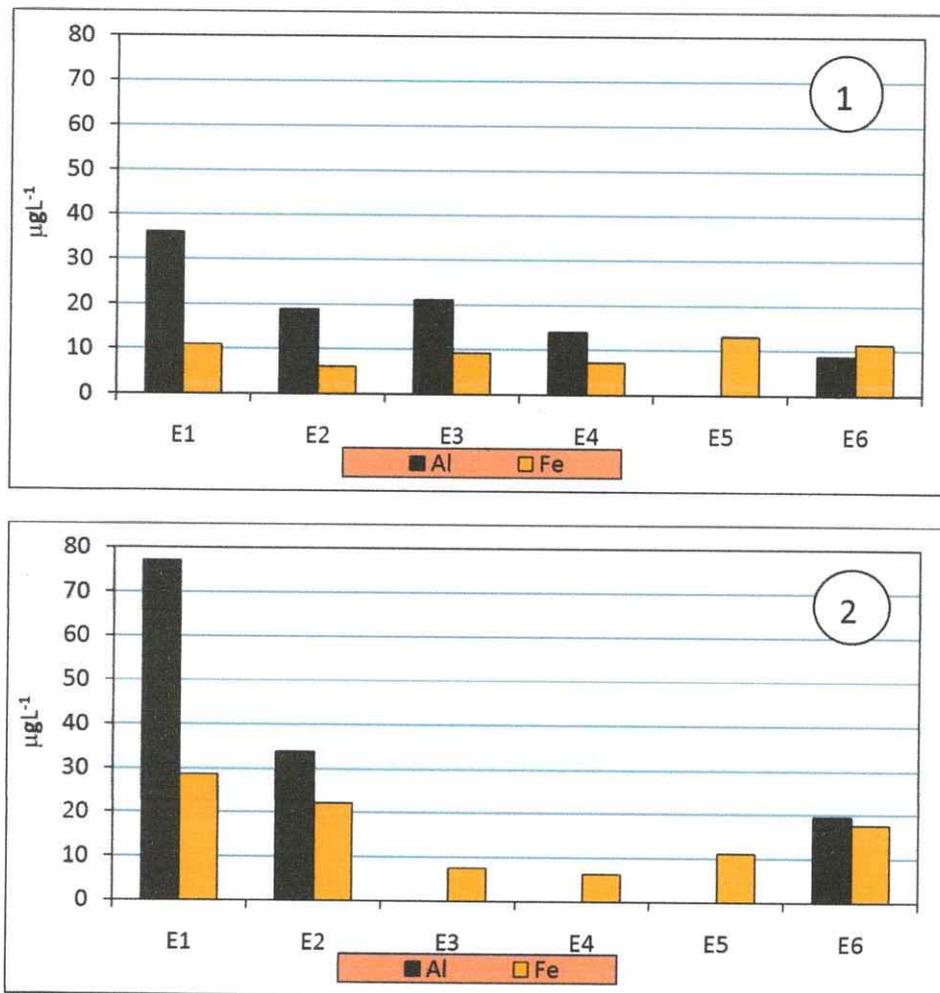
La figura muestra que en ambas campañas el mayor contenido de Fe ( $167-180 \mu\text{g L}^{-1}$ ) y Al ( $297-360 \mu\text{g L}^{-1}$ ) se encuentra en la estación E1, y en consecuencia a que en esta estación de muestreo se genera la mayor tasa de remoción de material sedimentario y procesos de

meteorización de la franja metalogénica de la cuenca (Anexo 7) y se puede distinguir, que estos metales pueden tener origen natural en todo el sistema hídrico.

El resto de las estaciones de muestreo presentan contenido menor de metales, mostrando un comportamiento típico de pendiente de río (ritrón a potamón), que explica que a medida que disminuye la pendiente, los metales precipitan quedando depositados en el sedimento del lecho del río.

#### **3.2.4. Macroelementos disueltos presentes en el agua superficial (Fe y Al)**

En la Figura 14 se muestra los contenidos de Fe y Al disueltos en ambas campañas de muestreo.



**Figura 14. Contenido de Fe y Al disueltos ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) en agua superficial  
1. Campaña de primavera; 2. Campaña de verano.**

La Figura 14 muestra los contenidos de metales disueltos en ambas campañas de muestreo, e indica que estos contenidos pueden variar según condiciones de pH y Eh (Tabla 3 pág. 46), condiciones que pueden generar diversas formas químicas del metal en el sistema hídrico. Esta figura también señala que la fracción disuelta de metales (Fe y Al) en la cuenca, fluctúa entre 6-45% para Fe y entre un 12-70% para Al, debido a que estos metales se encuentran preferentemente formando (por condiciones de pH alcalino y Eh oxidante) óxidos e hidróxidos (Fe y/o Al) o cualquier otra forma insoluble. Por ejemplo, los hidróxidos de aluminio se

redisuelven a  $\text{pH} \approx 12,5$  originando aluminato ( $\text{AlO}_2^-$ ), pero los hidróxidos de  $\text{Fe}^{3+}$  difícilmente se redisolverán.

Esta figura también indica que en la campaña de verano, el Al presente en las estaciones E3, E4 y E5 (medio río) se encuentra posiblemente precipitado como óxidos de Al y depositado en el sedimento del río, razón por la cual, no se encuentra presente en el agua superficial.

### **3.3. Evaluación de metales totales y disueltos con la “Guía CONAMA para el establecimiento de las normas secundarias de calidad ambiental para aguas continentales superficial y marina”**

Para poder tener una relación de la calidad del agua para la vida acuática y los organismos vivos presentes en este sistema, se realizó una comparación de la concentración de metales con la Guía de CONAMA (2004) para el Establecimiento de Normas Secundarias de Calidad Ambiental para aguas continentales superficiales [57].

Las tablas 8, 9, 10 y 11 muestran los resultados encontrados en la comparación de metales, clasificado por objetivo de calidad especificado en la guía, donde:

- Clase (C0) = calidad excepcional
- Clase (C1) = agua de muy buena calidad, sin restricción de uso
- Clase (C2) = agua de buena calidad, para usos recreativos y pesca
- Clase (C3) = agua de calidad regular, restricción para uso animal y agrícola
- Clase (C4) = agua de muy mala calidad, debe ser tratada antes de uso

**Tabla 8. Metales totales, definición según guía CONAMA (2004), campaña de primavera.**

Estación de muestreo	Metales totales ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )							
	Cu	Cr	Fe	Mn	Ni	Zn	Al	Cd
E1	C0	C0	C0	C0	C0	C0	C4	C0
E2	C2	C0	C0	C2	C0	C0	C0	C2
E3	C0	C0	C0	C0	C0	C0	C4	C0
E4	C0	C0	C0	C0	C0	C0	C0	C0
E5	C0	C0	C0	C0	C0	C0	C0	C1
E6	C0	C0	C0	C0	C0	C0	C0	C0

**Tabla 9. Metales disueltos, definición según guía CONAMA (2004), campaña de primavera.**

Estación de muestreo	Metales disueltos ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )							
	Cu	Cr	Fe	Mn	Ni	Zn	Al	Cd
E1	C0	C0	C0	C0	C0	C0	C0	C0
E2	C2	C0	C0	<C1	C0	C0	C0	C2
E3	C0	C0	C0	C0	C0	C0	C0	<C1
E4	C0	C0	C0	C0	C0	C0	C0	<C1
E5	C0	C0	C0	C0	C0	C0	C0	C2
E6	C0	C0	C0	C0	C0	C0	C0	<C1

La Tabla 8 indica que la calidad de la aguas en función de metales totales en general es de buena calidad, no superando una calificación C2, excepto por el Al en las estaciones E1 y E3, metal de origen litogénico, que tiene clasificación C4 (agua de mala calidad y que implica tratamiento antes de uso).

La Tabla 9 muestra que la calidad del agua en función de los metales disueltos es en general buena, y no supera la clasificación C2.

**Tabla 10. Metales totales, definición según guía CONAMA (2004), campaña de verano.**

Estación de muestreo	Metales totales ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )							
	Cu	Cr	Fe	Mn	Ni	Zn	Al	Cd
E1	C2	C0	C0	C0	C0	C0	C4	C0
E2	C2	C0	C0	C2	C0	C0	C0	C0
E3	C0	C0	C0	C0	C0	C0	C3	C0
E4	C0	C0	C0	C0	C0	C0	C0	C0
E5	C0	C0	C0	C0	C0	C0	C0	C0
E6	C0	C0	C0	C0	C0	C0	C0	C0

**Tabla 11. Metales disueltos, definición según guía CONAMA (2004), campaña de verano.**

Estación de muestreo	Metales disueltos ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )							
	Cu	Cr	Fe	Mn	Ni	Zn	Al	Cd
E1	C0	C0	C0	C0	C0	C0	<C1	C0
E2	C2	C0	C0	C2	C0	C0	<C1	C0
E3	C0	C0	C0	C0	C0	C0	C0	C0
E4	C2	C0	C0	C0	C0	C0	C0	C0
E5	C0	C0	C0	C0	C0	C0	C0	C0
E6	C0	C0	C0	C0	C0	C0	C0	C0

La Tabla 10 muestra que al igual que la campaña de primavera, las estaciones E1 y E3 presentan mala calidad del agua por causa de la concentración de Al, generando clasificación C4 y C3 respectivamente.

En la Tabla 11 indica que en función de los metales disueltos, la calidad del agua es buena, y no supera la clasificación C2.

En términos generales, todos los resultados analizados con la guía de CONAMA (2004), indican que la calidad del agua es de buena calidad, casi sin limitación de restricción de uso, para ambas campañas de muestreo.

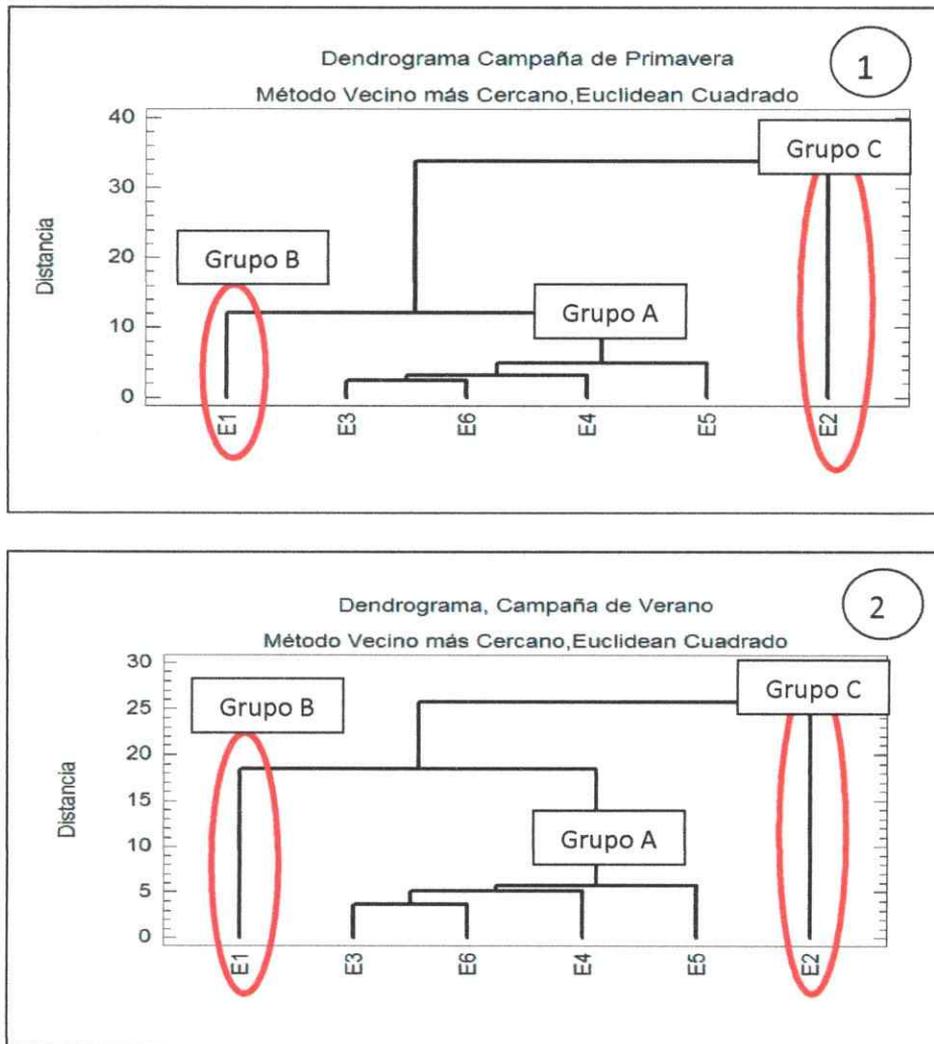
### **3.4. Análisis estadístico de parámetros químicos en agua superficial**

#### **3.4.1. Análisis de Cluster**

En términos generales, este tipo de análisis matemático pretende la estructuración de un conjunto de unidades en grupos, a partir de una matriz de similitud, permitiendo clasificar cualquier conjunto de observaciones (cluster de casos). La matriz de similitud se construye utilizando parámetros que relacionen las unidades; generalmente se utilizan las distancias o los coeficientes de correlación o distancia euclidiana, construyendo un diagrama de jerarquía.

Las siguientes figuras muestran los dendogramas que corresponden a la jerarquía de parámetros para la cuenca del río Choapa basado en la distancia euclidiana de los parámetros químicos del agua superficial.

- **Análisis de Cluster, campaña de primavera y verano**



**Figura 15. Análisis de jerarquía (Cluster)  
1. Campaña de primavera; 2. Campaña de verano.**

La Figura 15 señala que existen tres grupos de distancia que conforman la jerarquía de los sitios de muestreo en la cuenca para ambas campañas.

Grupo A: estaciones E3, E4, E5, E6, muestran ser sitios próximos en distancia, lo que implica que este grupo tiene características y composición semejantes.

Grupo B: estación E1, es diferente al grupo A.

Grupo C: estación E2, es el punto más distante, lo que implica que su comportamiento es muy diferente del resto de la cuenca, debido a la influencia minera generada en esta zona de muestreo.

El comportamiento en ambas campañas es similar, siendo la estación E2 la que presenta el comportamiento más independiente, no mostrando influencia de las descargas mineras en el resto de la cuenca.

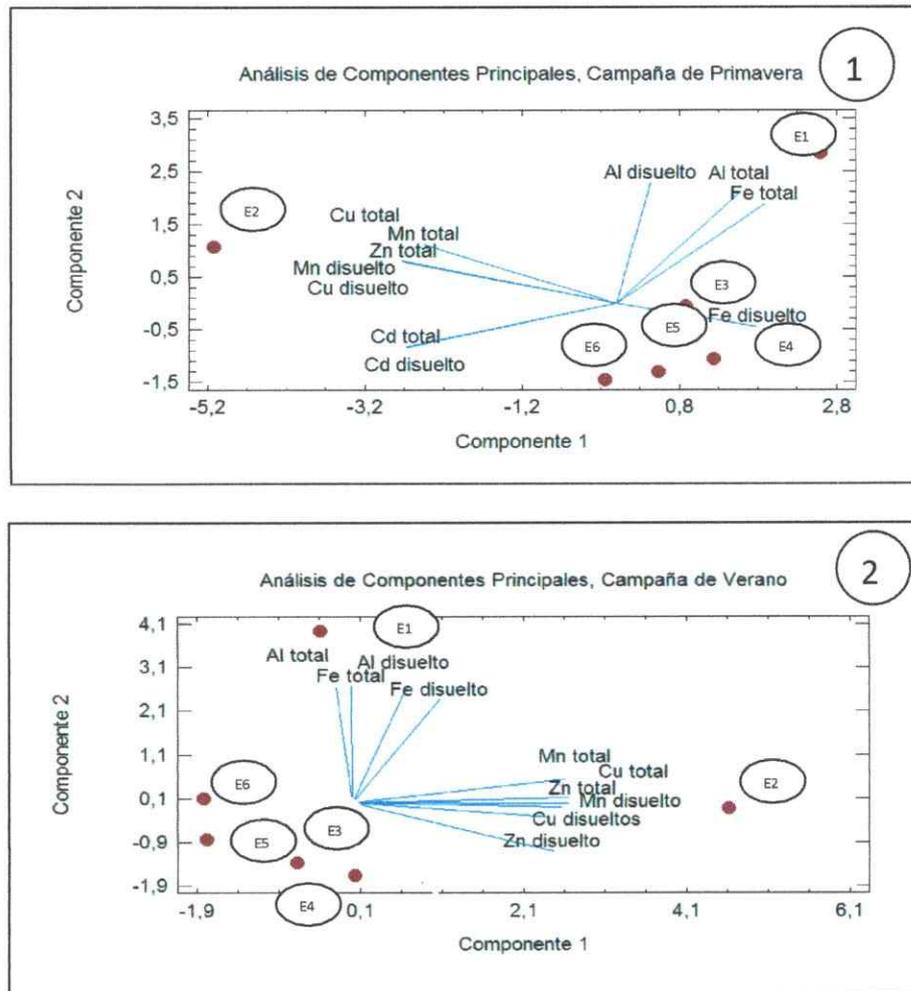
### **3.4.2. Análisis de componentes principales (ACP) para resultados de agua superficial, campañas de primavera y verano**

Cuando se dispone de un gran número de variables, se trata de sustituir estas variables por unas pocas funciones, sin pérdida de excesiva de información, que permita facilitar en el análisis e interpretación de datos. El ACP suministra un método de construcción de nuevas variables no correlacionadas y mutuamente independientes. Cada componente principal es una combinación lineal de las variables de partida, es decir, está compuesta por una función lineal de las variables originales. Un grupo de  $j$  variables, cada una teniendo  $i$  observaciones, puede ser representado por una matriz de dimensiones  $i \times j$ . Cada observación puede además ser ubicada en un espacio  $j$ -dimensional. Sin embargo, como pueden existir correlaciones entre las variables, los  $j$ -ejes de este espacio no son siempre ortogonales.

El objetivo de un ACP es transformar las variables de modo que los ejes lleguen a ser ortogonales, lo que permitirá la definición de nuevas variables independientes. El primer eje es elegido para explicar tanto como sea posible la varianza total de las observaciones; el segundo eje explicará tanto como sea posible la varianza residual, y así sucesivamente. Los resultados obtenidos se encuentran en el Anexo 5.

Las siguientes figuras muestran los ACP, para las campañas de primavera y de verano.

• **Análisis de componentes principales, campaña de primavera y verano**



**Figura 16. Análisis de componentes principales  
1. Campaña de primavera; 2. Campaña de verano.**

El análisis de componentes principales muestra que, en ambas campañas, la mayoría de los parámetros están correlacionados entre sí, y que están agrupados principalmente en torno a la estación de muestreo E2 (río Cuncumén), lo que implica que este punto de muestreo contiene la mayor información de metales de la cuenca. La estación E1 muestra características de información litogénicas de la cuenca (Fe total y Al total).

Para cada campaña se escogieron dos componentes principales, debido a que estas componentes representan la mayor variabilidad de la varianza. Para la campaña de primavera estas componentes representan un 90,4% del total de la varianza acumulada y para la campaña de verano representan el 90,05% del total de la varianza acumulada (Anexo 5).

En términos generales, para ambas campañas, la estación E2 representa la mayor cantidad de parámetros de la cuenca, y no muestra influencia en las otras estaciones de muestreo.

## **B. RESULTADOS Y DISCUSIÓN: SEDIMENTOS FLUVIALES**

### **3.5. Caracterización del sedimento**

A continuación se muestran los resultados obtenidos en los análisis de sedimentos en campañas de primavera y verano.

#### **3.5.1. Granulometría del sedimento**

Este análisis es importante debido a la distribución de metales pesados en las diferentes fracciones granulométricas del sedimento. Según referencias bibliográficas [67, 68], cuanto más finos son los sedimentos, mayor es la concentración de metales acumulados, fenómeno que se atribuye a la elevada superficie específica que poseen las partículas finas, favoreciendo la adsorción. Diversas fuentes indican que la fracción de sedimento  $<63\mu\text{m}$  es la fracción químicamente activa y por lo tanto, retiene el mayor contenido de metales en su superficie [69]. La dinámica de metales con la superficie del sedimento se muestra en la Figura 17 [70].

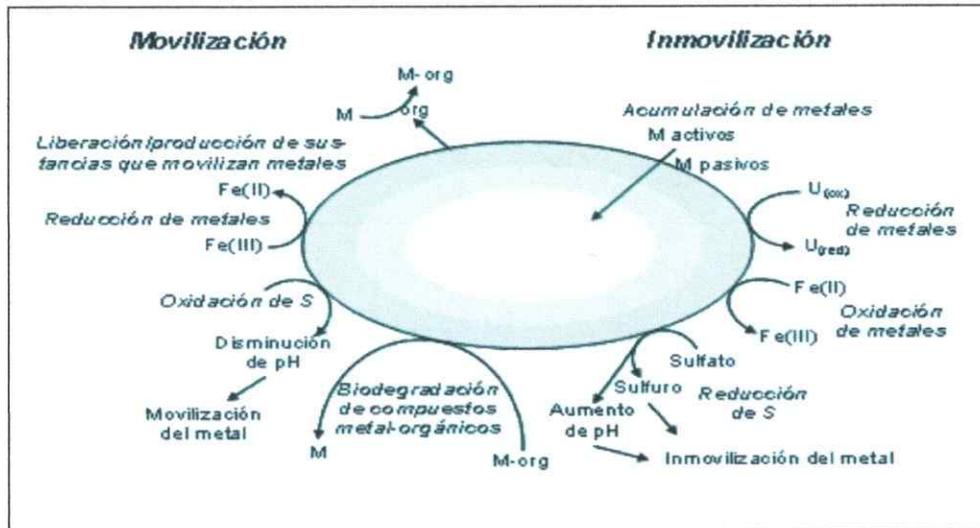


Figura 17. Mecanismos de movilización e inmovilización de metales en sedimento.

En la Tabla 12 se muestra un ejemplo de la granulometría obtenida para una campaña de muestreo, en función del porcentaje de distintas fracciones de sedimento.

Tabla 12. Porcentaje (%) de tamaño de partículas a diferente luz de malla ( $\mu\text{m}$ ).

Estación de muestreo	>1000	<1000	<850	<500	<355	<212	<106	<63
E1	0,0	2,4	8,0	8,0	12,7	21,0	16,4	31,5
E2	0,0	0,3	6,0	8,2	14,3	20,8	14,2	36,2
E3	0,0	0,6	19,3	9,8	11,7	19,6	16,3	22,7
E4	1,2	9,3	25,5	12,2	12,3	16,3	10,8	12,4
E5	0,0	0,2	5,1	13,3	32,5	35,5	9,8	3,6
E6	0,0	0,7	12,4	10,1	15,1	19,2	15,3	27,2

Esta Tabla 12 indica que:

- Las estaciones E1 (Choapa en Cuncumén) y E2 (río Cuncumén), muestran la mayor probabilidad de retención de metales pesados, debido a que contiene los mayores

porcentajes más elevados de la fracción fina del sedimento (31,5-36,2% de fracción <63  $\mu\text{m}$  respectivamente).

- b) La estación E5 presenta la menor fracción <63 $\mu\text{m}$  (3,6%) e indica que esta estación tendría la menor capacidad de inmovilización de metales en su superficie por adsorción sobre la superficie de las partículas más finas del sedimento.

### 3.5.2. Caracterización de sedimentos: pH, Conductividad eléctrica (CE) y potencial redox (Eh), campañas de primavera y verano

En la Tabla 13 se muestra los valores de pH, CE y Eh (*in situ*) obtenidos en la campaña de primavera y verano, en muestras de sedimentos.

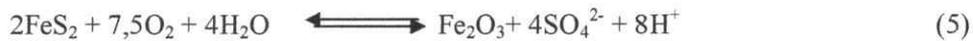
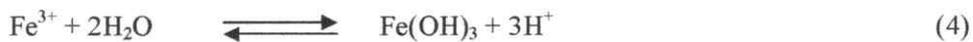
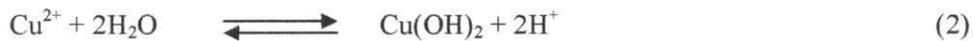
**Tabla 13. Determinación de pH, CE y Eh, campañas de primavera y verano.**

Estación de muestreo	pH Primavera	pH Verano	CE Primavera (dS m <sup>-1</sup> )	CE Verano (dS m <sup>-1</sup> )	Eh Primavera (mV)	Eh Verano (mV)
E1	8,10	8,63	0,31	0,13	130,33	112,67
E2	6,70	6,60	1,42	1,47	-49,67	-251,67
E3	7,67	7,47	0,64	1,96	-8,00	-189,33
E4	7,80	7,53	1,44	1,99	-188,00	-79,67
E5	7,30	7,47	0,96	3,15	-210,00	-223,33
E6	7,53	7,93	1,21	1,39	-210,00	-224,00

Nota: el Eh medido *in situ*, con 3 repeticiones por sitio, para que la medida fuese representativa a la estación de muestreo.

La Tabla 13 mues que en términos generales, entre ambas campañas de muestreo no se aprecia una diferencia importante de pH, al igual que el comportamiento del agua (punto 3.1), que presenta un pH alcalino, sustentado por la presencia de iones como  $\text{HCO}_3^-$  y apoyado por procesos de hidrólisis de minerales primarios y secundarios en el sedimento que mantienen el pH alcalino en el sistema acuático debido al potencial de neutralización de la roca.

Este comportamiento alcalino no está presente en la estación E2, donde el pH fue siempre entre 6,6-6,7 lo que se puede deber a la presencia de metales ácidos como Fe y Al y/o debido a efectos de drenaje ácido de rocas (DAR) que se producen en sectores mineros. El DAR se fundamenta en el drenaje superficial o subterráneo de hidrogeniones generados por la oxidación de sulfuros en presencia de agua, en particular la oxidación de pirita ( $\text{FeS}_2$ ) que proporciona  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Otros sulfuros también generan acidez indirecta al producirse la hidrólisis de sus sulfatos [71]. Las siguientes ecuaciones ejemplifican este proceso de acidez:



Esto significa que en sectores con actividad minera, existe riesgo de generar puntos de mayor acidez, lo que indicaría una solubilización de metales (por causa del pH ácido) aumentando el riesgo de disponibilidad y tal vez contaminación de metales en el sector. Se deja fuertemente establecido que este proceso de DAR no es importante en la cuenca del Choapa, incluyendo el sector de la minera Los Pelambres [72], y tampoco existe evidencia clara de contaminación por metales pesados en la cuenca, exceptuando el sector de río Cuncumén el cual presenta altos contenidos de metales.

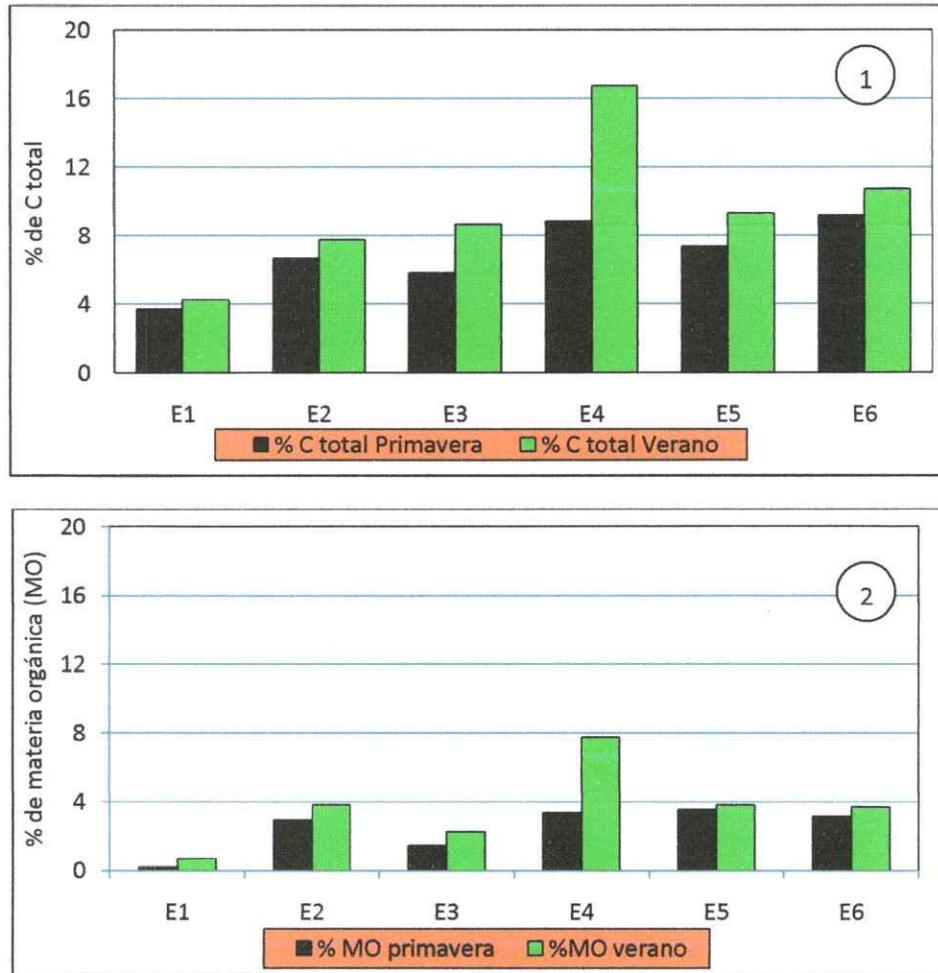
La Tabla 16 también muestra la conductividad eléctrica (CE) en las estaciones de muestreo e indica que las estaciones con actividad minera (E2, E4) presentan CE prácticamente constantes en ambas campañas, lo que implica una descarga constante de iones solubles en el sedimento o

condiciones físicas y químicas poco variables entre ambas campañas de muestreo. El resto de la cuenca tiene un comportamiento distinto en ambas campañas, siendo la campaña de primavera la que presenta menor CE comparada con la campaña de verano, debido a diferencias de caudal entre ambas campañas -alto y bajo caudal, respectivamente- y posible influencia de remoción de material por efecto de pendiente (zonas ritrónicas y potámicas).

El Eh muestra que, exceptuando la estación E1, el comportamiento de la cuenca fue Eh negativo (ambiente reductor), debido principalmente a las condiciones de pendiente que generan poca remoción de material desde el lecho del río a la columna, proporcionando condiciones anóxicas en el sedimento, además de permitir acumulación de materia orgánica y compuestos sulfurados. La estación E1, tiene una alta tasa de remoción de material, por lo que genera condiciones óxicas en esta estación de muestreo.

### **3.5.3. Contenido de Carbono total (C total) en sedimentos, campañas de primavera y verano**

La Figura 17 muestra los contenidos de C total expresado en porcentaje en ambas campañas de muestreo.



**Figura 18. Porcentaje (%) de carbono total y materia orgánica, campañas de primavera y verano.**

La Figura 18 (1) indica que la campaña de verano presenta el mayor contenido de C total debido a la condición de bajo caudal que favorece la acumulación y degradación de materia orgánica, como también el efecto de la pendiente de la cuenca, en donde las estaciones del sector medio-ritrónico y potámico (E3, E4, E5 y E6) presentan la mayor acumulan de C total. La materia orgánica fácilmente oxidable también presenta el mismo comportamiento (Figura 18 (2)).

En general, la presencia de materia orgánica (MO) en el sedimento, puede producir una disminución del pH (por presencia de ácidos húmicos y ácidos fúlvicos de la MO) y una disminución del Eh, generando una redisolución de los óxidos de Fe, Mn y Al presentes en el sedimento con la consecuente liberación de metales que estaban asociados a esos componentes del sedimento.

#### 3.5.4. Contenido de silicatos en sedimentos, campañas de primavera y verano

La Tabla 14 muestra los contenidos de silicatos en ambas campañas.

Tabla 14. Contenido de silicatos en sedimentos.

Muestra	Silicatos, campaña primavera (%)	Silicatos, campaña verano (%)
E1	78,60	78,60
E2	78,90	78,90
E3	78,30	78,30
E4	50,60	49,18
E5	66,70	67,89
E6	69,80	68,88

Se puede apreciar que el contenido de silicatos no se ve afectado por la variación de caudal entre las campañas de primavera y verano.

La presencia de silicatos en el sedimento proporciona sitios de adsorción para los elementos trazas metálicos, por lo tanto, todas las estaciones de muestreo poseen superficies de adsorción por minerales silicatados que representan una superficie >50% del total de la composición del sedimento, siendo mayor el contenido en estaciones de mayor pendiente (E1-E3).

### **3.5.5. Óxidos de Hierro, Manganeso y Aluminio en sedimentos**

La importancia de la presencia de óxidos de Fe, Mn y Al en el sedimento, se debe a que éstos actúan como superficie de adsorción de metales, donde su comportamiento en el sistema acuático depende tanto del pH como del Eh. La capacidad de estos óxidos de formar superficies de adsorción se debe principalmente al punto de carga cero (PCZ), característica que define si éstos tienen superficie de adsorción de aniones o cationes, por ejemplo, si la composición del sedimento fuese óxidos de Fe como: ferridrita el PZC es 8,0, óxidos de Al el PCZ es 8,5 y óxidos de Mn el PCZ es 2,3, y según las condiciones de pH del sistema, la principal superficie de adsorción sería aniónica proporcionada por los óxidos de Fe y Al, según la distribución de los óxidos en el sistema. Los resultados de los contenidos de óxidos de Fe, Mn y Al se muestran a continuación. La Figura 19 muestra el contenido de óxidos de Fe, Mn y Al presentes en las estaciones de muestreo.

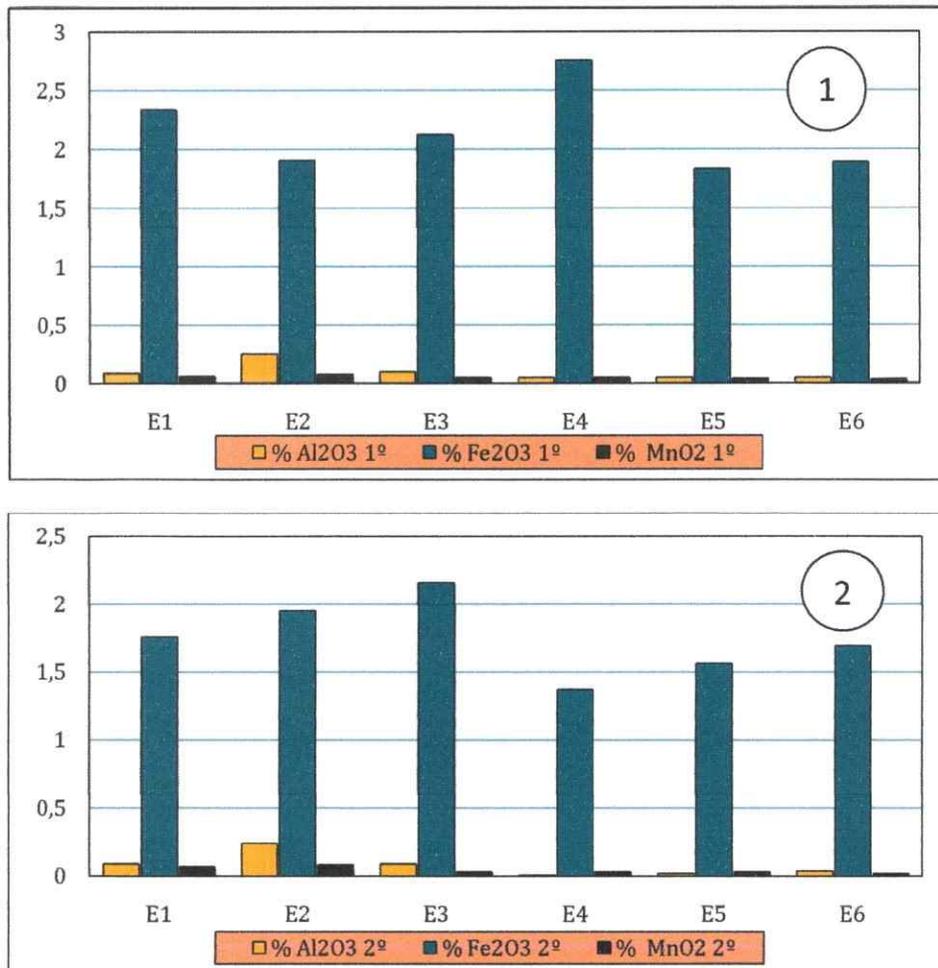


Figura 19. Contenido de óxidos de Fe, Mn y Al  
1. Campaña de primavera; 2. Campaña de verano.

La Figura 19 muestra que en términos generales, los óxidos de Fe ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) predominan en la cuenca, y debido a que estos óxidos normalmente tienen un PCZ  $>7$ , su carga superficial es preponderantemente positiva, por lo tanto, actúan como adsorbentes de aniones presentes en el sistema [73]. Se debe considerar que igual existe interacción de los metales con los óxidos de Al y Mn, y la escala depende de las condiciones del sistema.

### 3.5.6. Contenido de cationes ( $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Mg}^{2+}$ , $\text{K}^+$ y $\text{Na}^+$ ) en sedimento

En la Figura 20 se muestra la distribución de cationes en el sedimento, para ambas campañas de muestreo. Los resultados obtenidos se muestran en el Anexo 2.

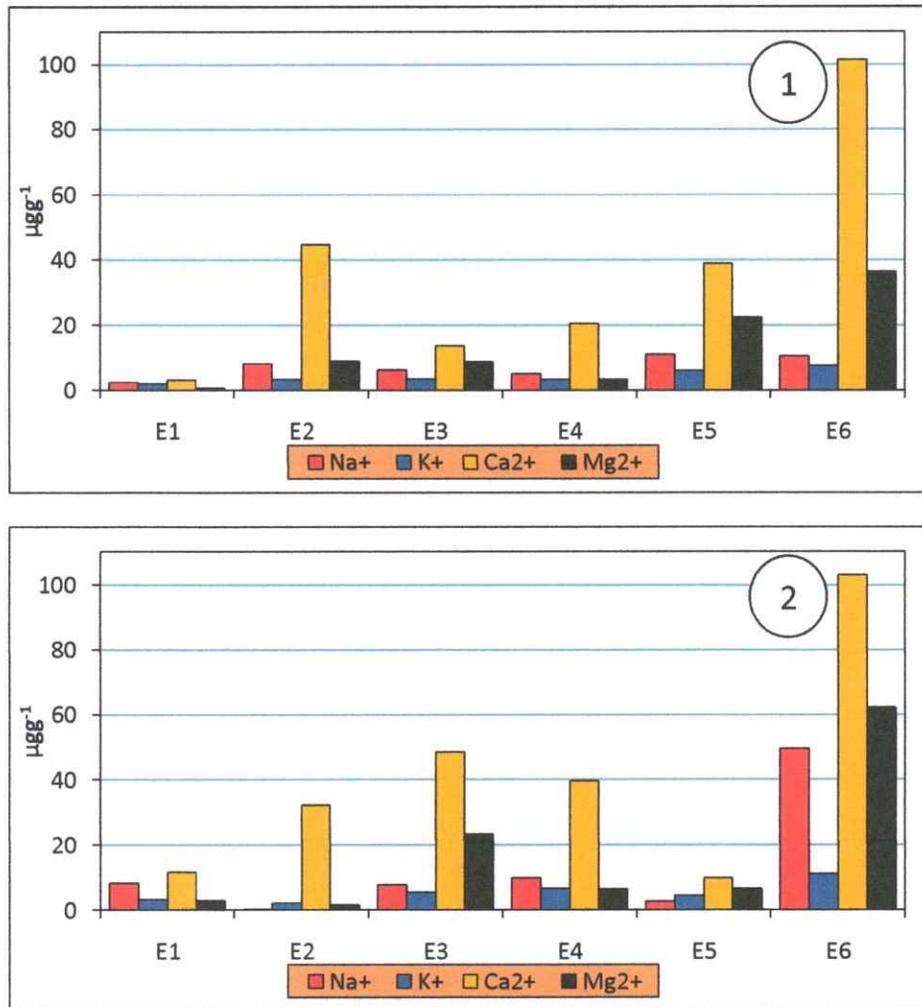


Figura 20. Contenido de cationes ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ )  
1. Campaña de primavera; 2. Campaña de verano.

La Figura 20 indica que, en ambas campañas de muestreo, la estación E1 tiene una distribución distinta al resto de la cuenca, donde no hay predominio de alguna de las especies presentes. En el resto de la cuenca,  $\text{Ca}^{2+}$  representa entre un 40-90% de la distribución total de los cationes. El comportamiento de la estación E1 (Choapa en Cuncumén) se puede deber a las condiciones de alta pendiente y alta capacidad de mezcla entre el sedimento y la columna de agua, que podría generar una distribución más homogénea en esta estación de muestreo, independiente si se encuentra en condición de alto o bajo caudal. Las estaciones E2-E6 tienen los contenidos mayores de cationes (por ejemplo; 39 y 101  $\mu\text{g g}^{-1}$  de  $\text{Ca}^{2+}$ ), esto se puede deber a que la pendiente de la cuenca permite que entorno a estas estaciones de muestreo haya una alta tasa de sedimentación, generando acumulación de sales en el sedimento. Además existen aportes antrópicos de cationes solubles como los procedentes de actividades urbanas, agrícolas, pecuarias y actividad minera no metálica (Caliza). Adicionalmente, la cuenca presentó un aumento de concentración de sales en la campaña de verano, destacando las estaciones E3, E4 y E6 con los mayores contenidos de estos cationes. Este efecto se puede deber a la acumulación de sales por la baja de caudal de la campaña de verano y también por efecto de las condiciones de disminución de pendiente (estaciones E3, E4 y E6), además de los aportes antrópicos antes mencionados.

En términos generales, exceptuando la estación E1 (3-5  $\mu\text{g g}^{-1}$  de  $\text{Ca}^{2+}$ ), la cuenca muestra que el  $\text{Ca}^{2+}$  es el catión predominante, debido a la formación mineral  $\text{CaSO}_4$  [74] que rodea a estas zonas de muestreo.

### 3.5.7. Contenido de aniones ( $\text{Cl}^-$ , $\text{NO}_3^-$ , $\text{SO}_4^{2-}$ , $\text{CO}_3^{2-}$ ) en sedimento

La Figura 21 muestra la distribución de aniones en el sedimento, para ambas campañas de muestreo. Los resultados obtenidos se muestran en el Anexo 2.

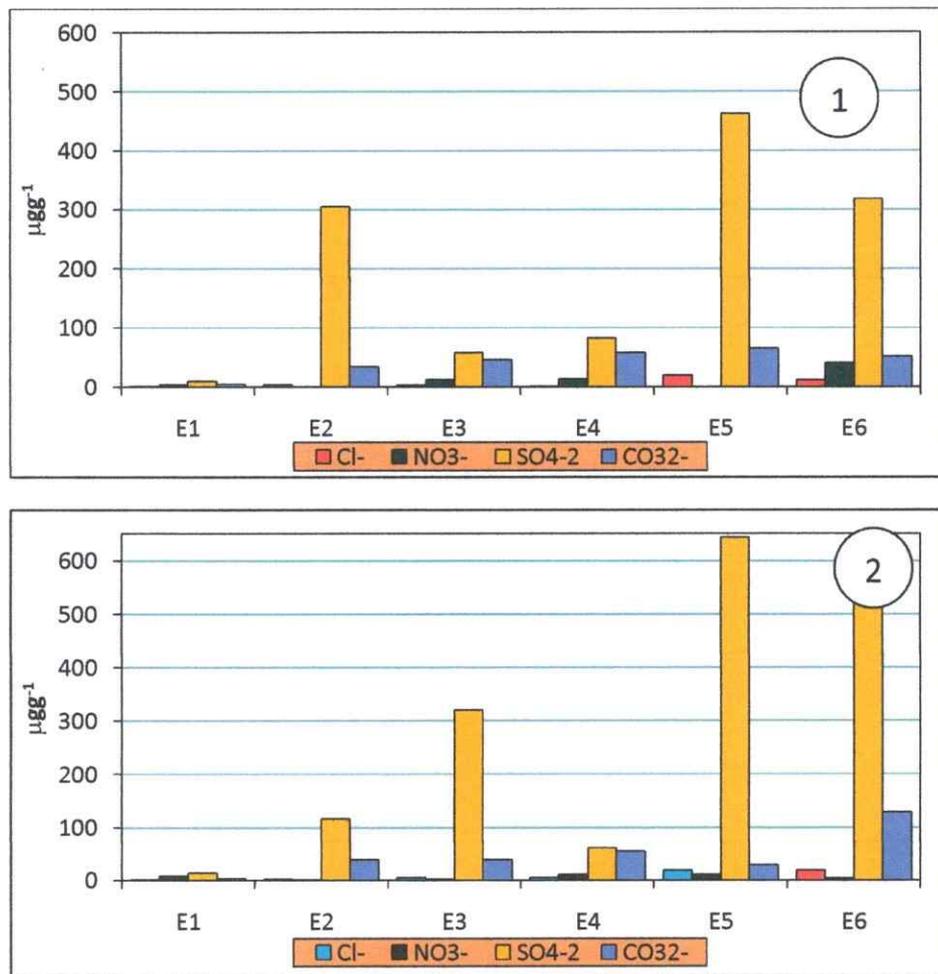


Figura 21. Contenido de aniones ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ )  
1. Campaña de primavera; 2. Campaña de verano.

La Figura 21 indica que en toda la cuenca y en ambas campañas, el anión predominante fue  $\text{SO}_4^{2-}$ , con un 50-90% de representación de la distribución total de aniones en el extracto de saturación del sedimento.

En la campaña de primavera, las estaciones E2 y E5 muestran que el contenido de  $\text{NO}_3^-$  se encuentra bajo el límite de detección ( $<4,66 \text{ mg L}^{-1}$ ), y coincide con las estaciones tributarias del río Choapa, lo que implica que el  $\text{NO}_3^-$  de la cuenca sólo está presente en el río Choapa, tal vez por la actividad agrícola ejercida en la zona. En cambio, en la campaña de verano, el contenido de  $\text{NO}_3^-$  en la cuenca en esta campaña sólo está presente en las campañas E1, E4 y E5, estaciones que presentan actividades agrícolas, como también un aumento de la actividad urbana causada por la época estival.

Además, la cuenca presentó un aumento del contenido de sales solubles debido al aumento del contenido de iones por la disminución de caudal (periodo de estiaje), destacando las estaciones E3, E5 y E6 con los mayores contenidos de iones solubles.

En términos generales, para ambas campañas la composición principal de aniones de la cuenca fue sulfato, que puede ser de origen minero para algunas estaciones de muestreo (E2 y E4) y origen litogénico ( $\text{CaSO}_4$ ) [74] para el resto de la cuenca.

### **3.5.8. Balance de masa para cationes y aniones, campaña de primavera y verano**

La Tabla 15 muestra los valores obtenidos en el balance de masa, para las campañas de primavera y verano.

**Tabla 15. Balance de masa, campaña de primavera y verano.**

Estaciones de muestreo	$\Sigma$ Cationes (meq Kg <sup>-1</sup> ) (1)	$\Sigma$ Aniones (meq Kg <sup>-1</sup> ) (1)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (meq Kg <sup>-1</sup> ) (1)	$\Sigma$ Cationes (meq Kg <sup>-1</sup> ) (2)	$\Sigma$ Aniones (meq Kg <sup>-1</sup> ) (2)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (meq Kg <sup>-1</sup> ) (2)
E1	0,37	0,47	0,22	1,26	0,50	0,29
E2	3,41	8,14	6,35	1,79	3,77	2,42
E3	1,76	3,03	1,20	4,81	8,12	6,68
E4	1,60	3,70	1,70	2,80	3,37	1,27
E5	4,43	12,36	9,63	12,68	15,04	13,39
E6	8,73	9,35	6,63	12,70	15,74	10,91

Nota: (1) Campaña de primavera; (2) Campaña de verano.  
Cationes (Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>); Aniones (Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>).

Como se puede observar en la Tabla 15, en ambas campañas, el contenido de los aniones excede la concentración de los cationes. Las diferencias de contenidos iónicos encontrados, indican que algunos de estos aniones podrían estar formando sales solubles con otras especies metálicas, por ejemplo, Pb, Cd, Cu, Zn, etc. Además, las diferencias con el contenido de cationes, se puede deber a la presencia de otros metales como Cd, Cu, Zn, que se encuentran en la cuenca y que no están siendo contabilizados en este balance.

La tabla también indica que el anión que contribuye al aumento de meq Kg<sup>-1</sup> de aniones es el SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, cuya procedencia se debería a la oxidación de minerales sulfurados, por ejemplo, CuS, FeS, o de minerales propios de éste sistema acuático (CaSO<sub>4</sub>).

La Tabla 13 (pág. 76) señala que la conductividad eléctrica (CE) de las estaciones de muestreo, no coincide con el contenido iónico de las estaciones (Tabla 15), es decir, las estaciones con mayor contenido iónico, no son las estaciones con mayor CE, como la estación E5. Esto se puede deber a que la (CE) está relacionada con las concentraciones de iones libres y en la cuenca puede existir una alta concentración de iones unidos al sedimento que no contribuyen a la conductividad.

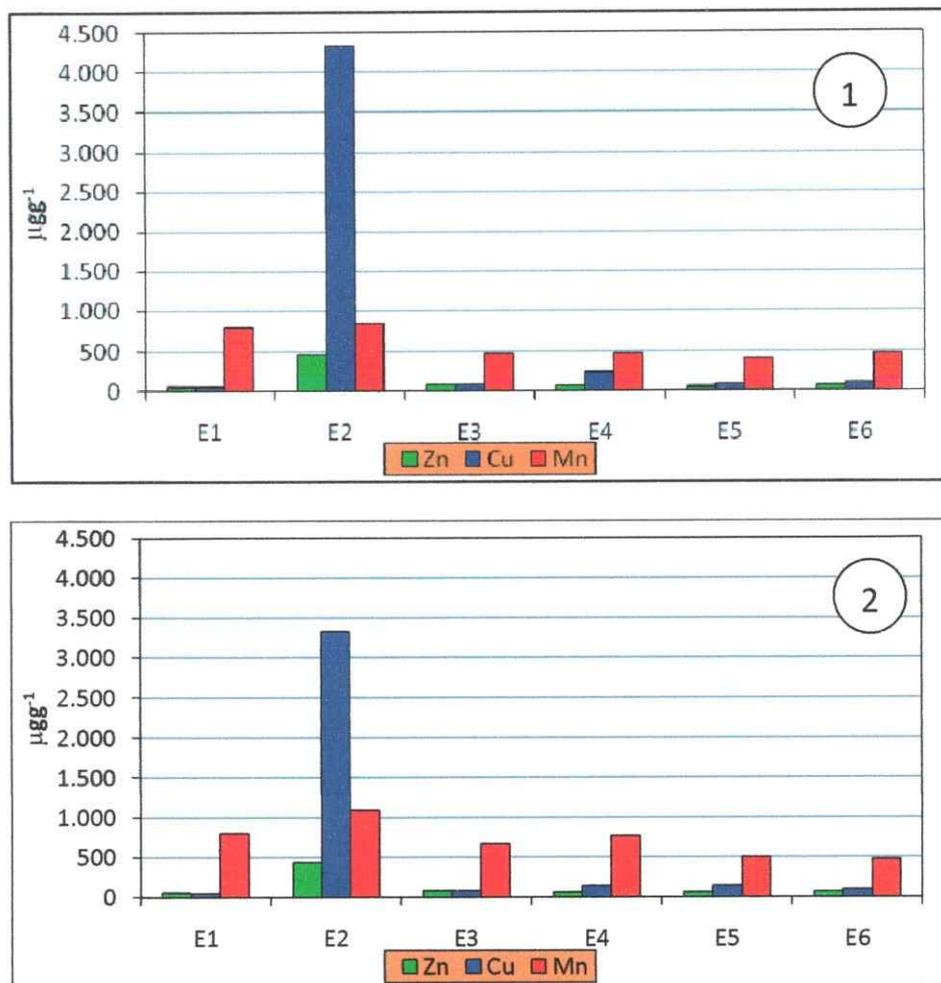
### **3.6. Elementos trazas metálicos (ETM's) totales y solubles en sedimentos**

A continuación se muestra el comportamiento de los elementos trazas metálicos (ETM's) totales y disueltos en sedimento: Cd, Cr, Cu, Mn y Zn, por campaña y estación de muestreo.

Los resultados ETM's se encuentran en el Anexo 3.

#### **3.6.1. Elementos trazas metálicos totales (Cd, Cr, Cu, Mn, Ni y Zn), en sedimento**

Las figuras 22 y 23 muestran los resultados obtenidos en metales totales en las campañas de primavera y verano, resultados que están subdivididos por contenido de metales, para Cu, Zn y Mn ( $0-4440 \mu\text{g g}^{-1}$ ) y Cd, Cr y Ni ( $0-18\mu\text{g g}^{-1}$ ), representativamente. Los resultados obtenidos se muestran en el Anexo 3.



**Figura 22. Contenido metales totales Zn, Cu y Mn ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) en sedimento  
1. Campaña de primavera; 2. Campaña de verano.**

La Figura 22 muestra que en ambas campañas, la estación E2 (río Cuncumén) tiene el mayor contenido de metales como Zn y Cu, y estos contenidos de metales no parecen ser trasladados hacia el resto de la cuenca, en cambio, el Mn que está presente en contenidos de  $\approx 790 \mu\text{g g}^{-1}$  en la estación E1, se desplaza por toda la cuenca en concentraciones  $\approx 470 \mu\text{g g}^{-1}$ .

Este comportamiento se puede deber a que por ejemplo, el Cu presente en la estación E2 se encuentre precipitado como sulfuro, carbonato o formando complejos y coloides con la materia

orgánica, debido a las condiciones químicas y físicas del sistema acuático, como disminución de la pendiente, caudal, pH alcalino y Eh reductor. Estas condiciones no favorecen la movilidad de metales en el sedimento, como tampoco el intercambio de metales hacia la columna de agua. El mismo efecto puede ocurrir para Zn, que se encuentra en alto contenido en la estación E2, 445  $\mu\text{g g}^{-1}$ , pero en el resto de la cuenca no supera los 77  $\mu\text{g g}^{-1}$  en ambas campañas de muestreo.

El Mn por el contrario, bajo las condiciones de pH alcalino de la cuenca y Eh reductor, se encuentra principalmente como su forma soluble, lo que permite que este metal tenga una mayor movilidad en la columna de agua, desplazándose fácilmente a través de la cuenca. Los contenidos de Mn también indican que este metal es mayoritariamente de origen natural en el río Choapa, aunque existen antecedentes [75] de descargas mineras de Mn no controladas, en el sector del río Cuncumén (estación E2).

Para ambas campañas no se aprecia en la cuenca la influencia minera debido a descargas mineras de Mn no controladas, en el sector del río Cuncumén (estación E2).

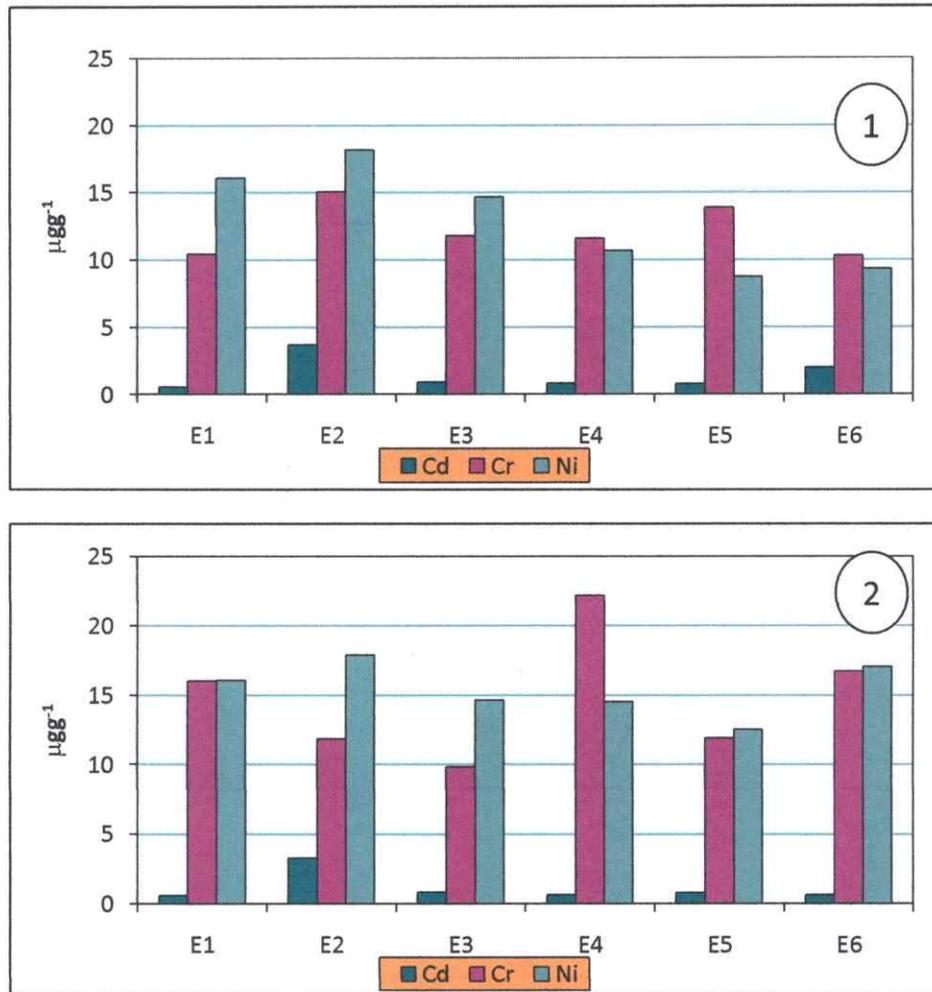


Figura 23. Contenido de metales totales Cd, Cr y Ni ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) en sedimento  
1. Campaña de primavera; 2. Campaña de verano.

La Figura 23 muestra que el Cd, Cr y Ni se encuentran en bajas concentraciones en ambas campañas de muestreo, y aunque están presentes en toda la cuenca, la mayoría de estos metales no supera los contenidos geológicos (Ni  $80 \mu\text{g g}^{-1}$ , Cd  $0,2 \mu\text{g g}^{-1}$ ) [76, 77].

El Cadmio en ambas campañas de muestreo fue el único metal que superó los contenidos geológicos en la estación E2 (contenido de  $3,71 \mu\text{g g}^{-1}$ ) lo que indica que en este punto existe una algún tipo de descarga directa o indirecta, por ejemplo, como producto de la extracción de

minerales secundarios como  $\text{CaCO}_3$  o la explotación de rocas sedimentarias, dado a que ambas son fuentes de Cd en el medio ambiente.

En la campaña de verano se manifestó un leve aumento de las concentraciones de metales, debido a condiciones físicas del sistema –disminución de caudal-, aunque los contenidos no difirieron mayormente.

### **3.6.2. Elementos trazas metálicos solubles (Cd, Cr, Cu, Mn, Ni y Zn), en sedimento**

Las figuras 24 y 25 muestran los resultados obtenidos en las campañas de primavera y verano, resultados que están subdivididos por contenido de metales, para Cu, Zn y Mn ( $0-1600 \mu\text{g g}^{-1}$ ) y Cd, Cr y Ni ( $0-5 \mu\text{g g}^{-1}$ ), respectivamente. Los resultados obtenidos se muestran en el Anexo 3.

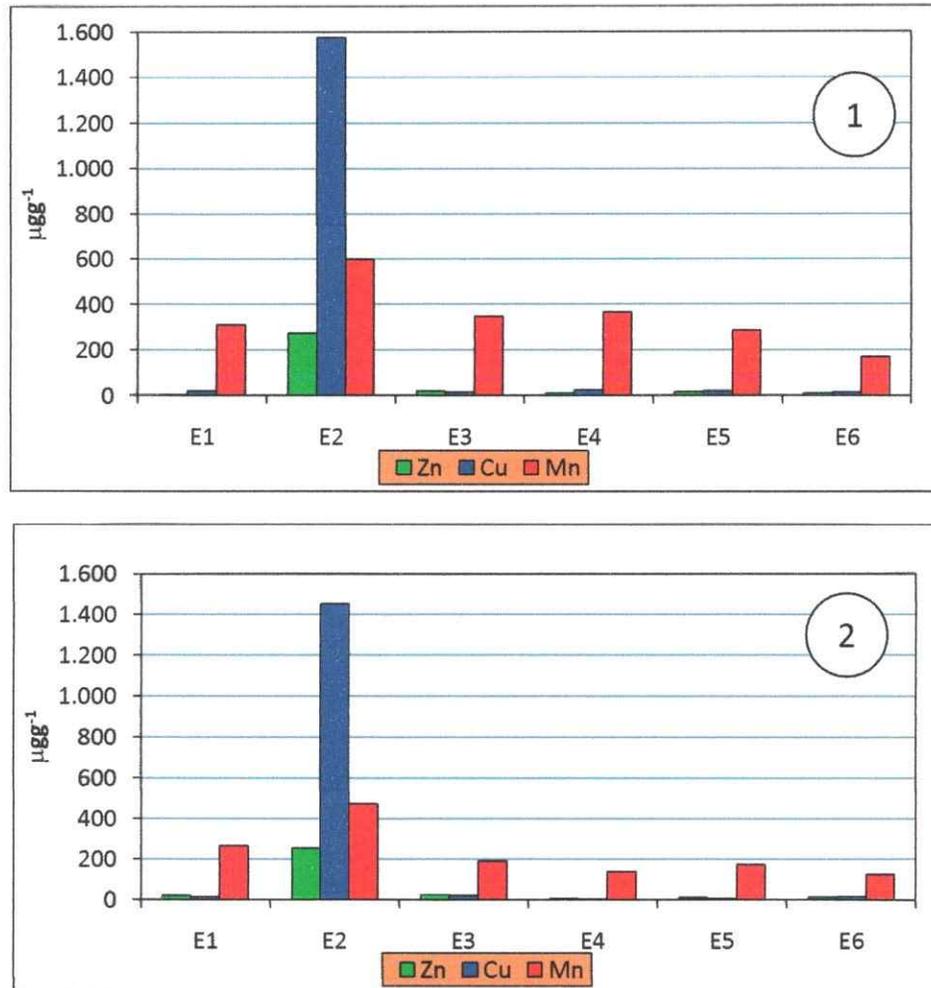


Figura 24. Contenido de metales solubles Zn, Cu y Mn solubles ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) en sedimento 1. Campaña de primavera; 2. Campaña de verano.

La Figura 24 muestra el contenido de metales solubles en ambas campañas de muestreo e indica que la estación E2 (río Cuncumén) tiene los contenidos mayores de Cu, Zn y Mn soluble, esto se puede deber a que este sitio de muestreo recibe descargas difusas de relaves mineros que podrían generar aportes de estos metales en el sedimento.

El resto de la cuenca muestra alta concentración de Mn soluble por razones de pH y Eh explicados en el punto anterior, que permiten que el Mn se encuentre como  $Mn^{2+}$  (ión soluble), este ión representa más del 70% de este metal en la campaña de primavera presente en los sitios de muestreo, lo que favorece el transporte del Mn a través de la cuenca y en la campaña de verano representa el 20%. La disminución de solubilidad de este metal en la cuenca -comparado con la campaña anterior- se puede deber a la formación de complejos con la materia orgánica debido al aumento de éste mostrado en la Figura 18.

En términos generales, los contenidos de Mn encontrados en ambas campañas, también indican que este metal es de origen litogénico y que el aporte de Mn de actividades mineras no se ve reflejado en las estaciones de muestreo río abajo (E3, E4, E5 y E6).

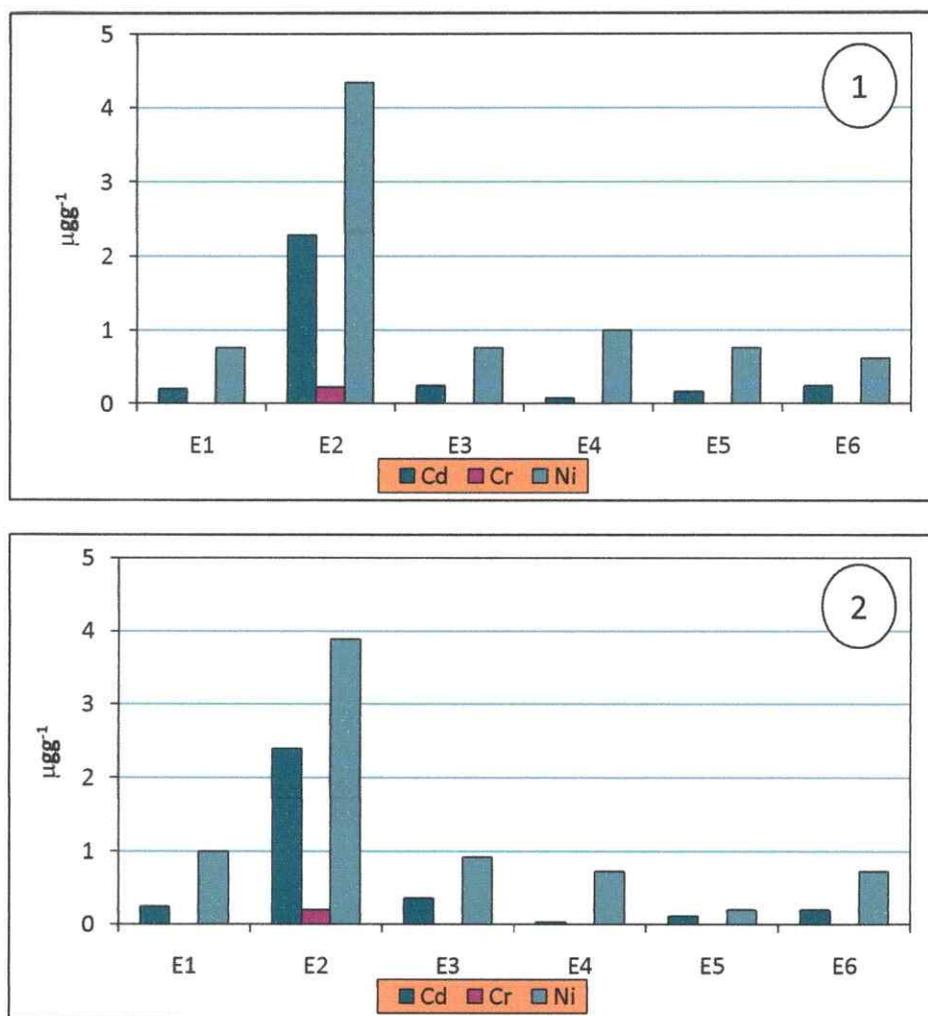


Figura 25. Contenido de metales solubles Cd, Cr y Ni ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) en sedimento  
1. Campaña de primavera; 2. Campaña de verano.

La Figura 25 muestra los contenidos de metales de Cd, Cr y Ni en la cuenca, e indica que en ambas campañas de muestreo los valores son muy bajos y no superan  $1,0 \mu\text{g g}^{-1}$ , excepto en E2 donde los contenidos de Cd ( $2,40 \mu\text{g g}^{-1}$ ), Ni  $4,34(\mu\text{g g}^{-1})$  y Cr ( $0,22 \mu\text{g g}^{-1}$ ) muestran la mayor concentración de estos metales de características tóxica en la cuenca, pero no muestran movilidad aparente hacia las otras estaciones de muestreo.

### 3.6.3. Macroelementos totales presentes en el agua superficial (Fe y Al)

La Figura 26 muestra los contenidos de metal total de Fe y Al en ambas campañas de muestreo.

Los resultados obtenidos se muestran en el Anexo 3.

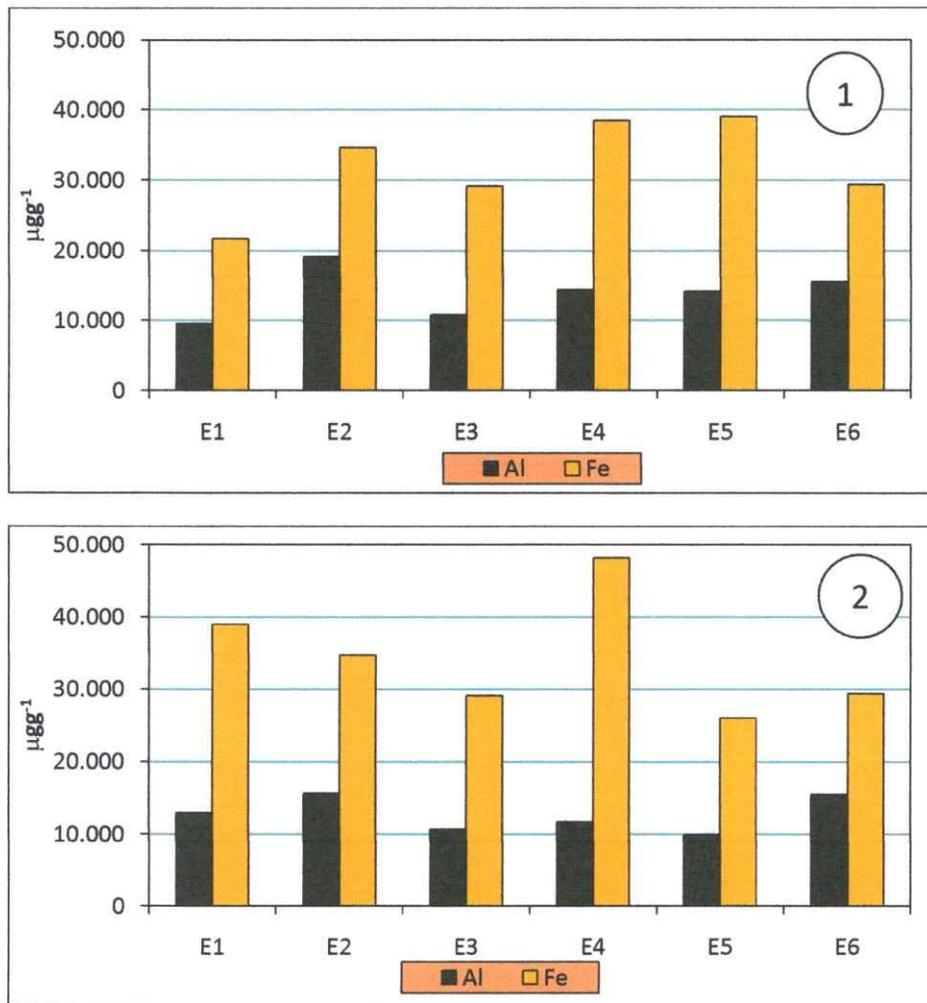
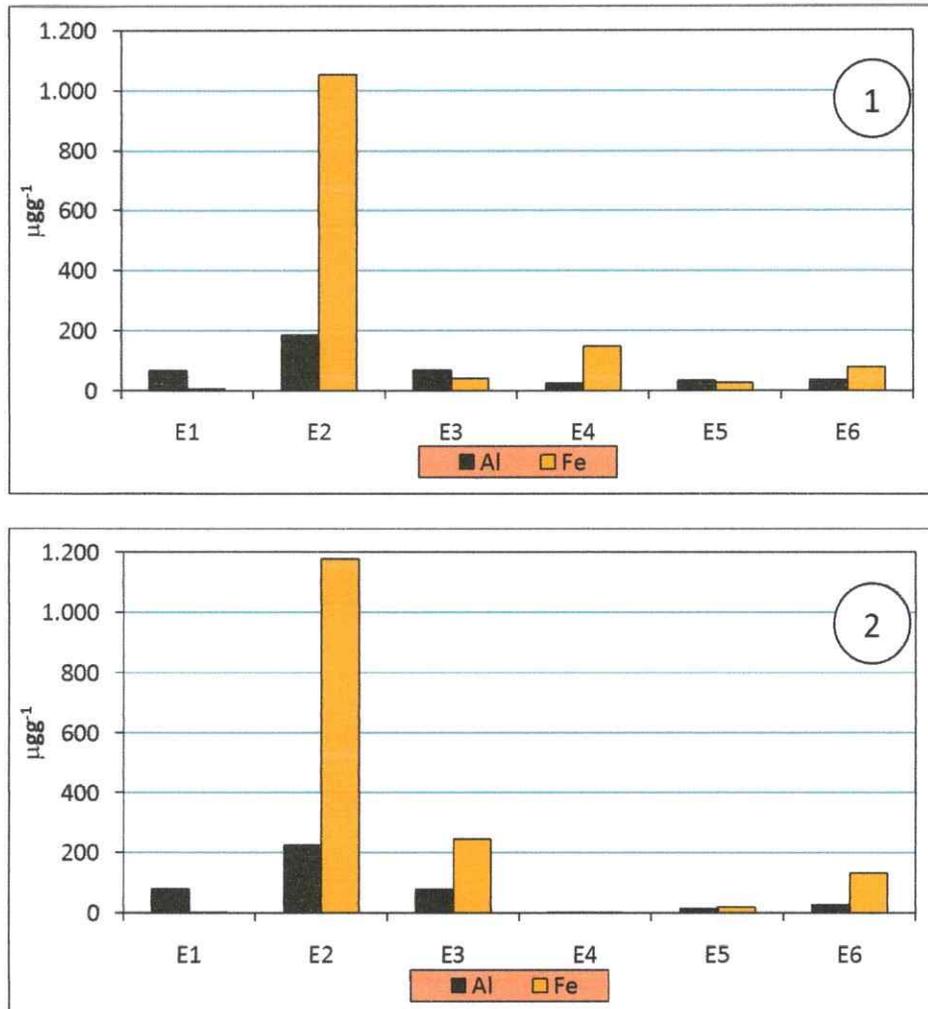


Figura 26. Contenido de Al y Fe totales (µg g<sup>-1</sup>) en sedimento  
1. Campaña de primavera; 2. Campaña de verano.

La Figura 26 muestra que la distribución de Fe y Al en la cuenca es similar, indicando que el sedimento puede actuar como reservorio y fuente de estos metales en el sistema acuático y que sus contenidos aparentemente son de origen natural.

#### **3.6.4. Macroelementos solubles (Fe y Al), en sedimentos fluvial**

La Figura 27 muestra los contenidos de metal soluble de Fe y Al en ambas campañas de muestreo. Los resultados obtenidos se muestran en el Anexo 3.



**Figura 27. Contenido de Al y Fe ( $\mu\text{gg}^{-1}$ ) en sedimento  
1. Campaña de primavera; 2. Campaña de verano.**

El contenido de metales solubles mostrado en la Figura 27, para ambas campañas de muestreo es muy bajo y no supera el 3% de Fe y el 1% de Al en la distribución total de metales presentes en la cuenca, lo que implica que estos metales son muy poco solubles, poco móviles y difícilmente pasarán a la columna de agua, favorecido por las condiciones de pH alcalino de la cuenca que permite que estos metales (Fe, Al) se encuentren formando por ejemplo, compuestos como óxidos y hidróxidos insolubles.

### 3.6.5. Evaluación de metales solubles en sedimento por normativas de calidad internacional

Para determinar el riesgo ambiental de los metales pesados depositados en el sedimento, se contrastaron los contenidos de metales solubles con la Norma Canadiense [78]. La Tabla 16 muestra los valores de referencia de la norma de sedimentos expresados en  $\mu\text{g g}^{-1}$ .

**Tabla 16. Concentración metales en  $\mu\text{g g}^{-1}$ , referencias de la Norma Canadiense.**

Cd	Zn	Cr	Cu	Ni
0,60	123,00	37,30	35,70	100,00

*Nota: Fe, Al y Mn no se encuentran establecidos por la Norma Canadiense, "Canadian Sediment Guidelines for the Protection of Aquatic Life"*

Las tablas 17 y 18 muestran los contenidos obtenidos para metales solubles en los sedimentos para las campañas de primavera y verano, respectivamente.

**Tabla 17. Resultados de metales solubles, campaña de primavera.**

Estación de muestreo	Cd soluble	Zn soluble	Cr soluble	Cu soluble	Ni soluble
E1	0,20	0,69	<LD	20,15	0,76
E2	2,28	274,23	0,22	1574,81	4,34
E3	0,24	20,92	<LD	16,82	0,76
E4	0,08	11,65	<LD	26,42	1,00
E5	0,16	18,80	<LD	20,34	0,76
E6	0,24	12,77	<LD	15,51	0,62

*Nota: los valores marcados con color indican valor sobre la norma canadiense*

**Tabla 18. Resultados de metales solubles, campaña de verano.**

Estación de muestreo	Cd soluble	Zn soluble	Cr soluble	Cu soluble	Ni soluble
E1	0,24	18,90	<LD	13,00	1,00
E2	2,40	254,04	0,20	1451,69	3,89
E3	0,36	24,70	<LD	18,77	0,92
E4	0,04	4,18	<LD	2,96	0,72
E5	0,12	9,61	<LD	5,52	0,20
E6	0,20	13,52	<LD	14,57	0,72

Nota: los valores marcados con color indican valor sobre la norma canadiense

Las tablas 17 y 18 muestran que Cd y Zn en E2 (río Cuncumén) para la campaña de primavera y verano se encuentran fuera de norma, lo que indica riesgo ambiental para la vida acuática producto de la actividad minera de esta zona.

### 3.7. Fraccionamiento de metales pesados en sedimentos, campañas de primavera y verano

El método de fraccionamiento utilizado en este estudio, corresponde al método Community Bureau of Reference (BCR), fraccionamiento que consta de cuatro fracciones de extracción, definidas a en la Tabla 19. Los resultados obtenidos se muestran en el Anexo 3.

**Tabla 19. Fraccionamiento BCR.**

Fracción	Definición
<i>F1</i>	Metales solubles, intercambiables y unidos a carbonatos
<i>F2</i>	Reducible
<i>F3</i>	Oxidable
<i>Residual</i>	Residual

Nota: la fracción residual, no corresponde al método BCR, pero se utiliza para explicar la fracción litogénica del sistema

Los resultados obtenidos en el fraccionamiento BCR para los sedimentos de la cuenca del Choapa, se muestran en las figuras 28 a la 34, divididas por distribución de metal y por campaña de muestreo:

### 3.7.1. Distribución de Cadmio en sedimentos, campañas de primavera y verano

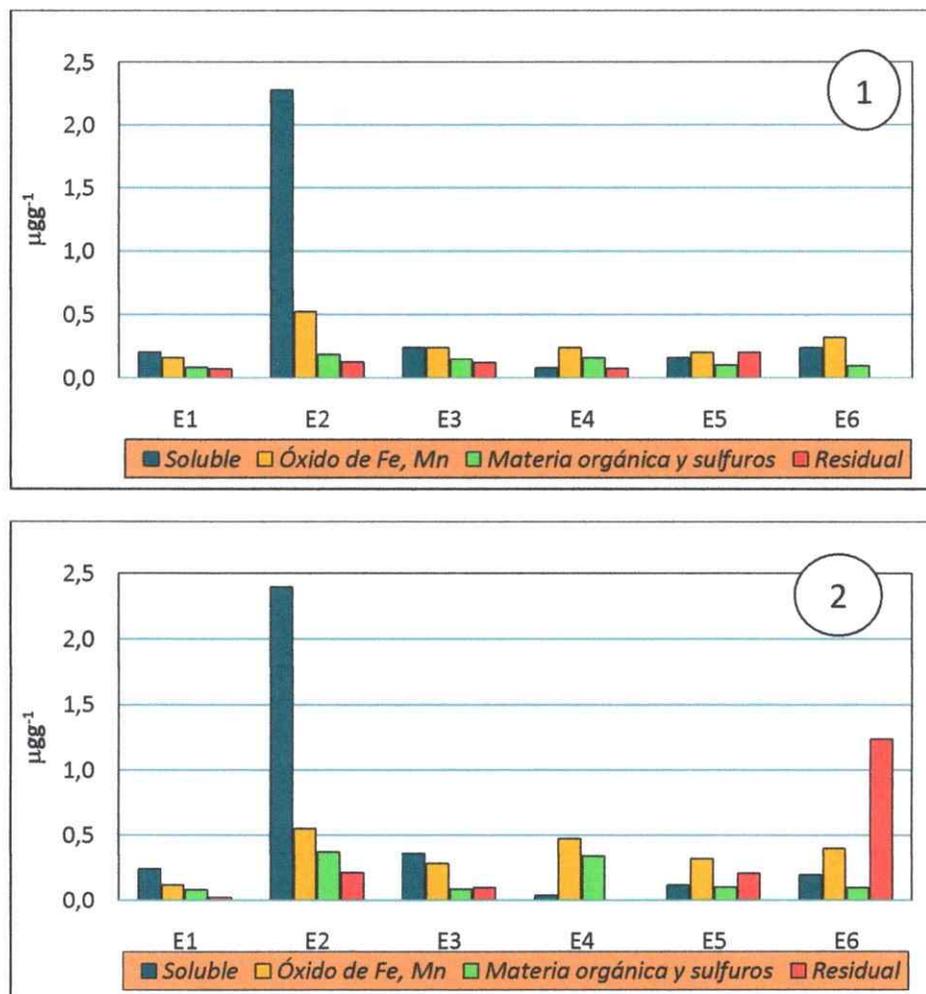


Figura 28. Distribución de Cd ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ), fracciones de extracción BCR, 1. Campaña de primavera; 2. Campaña de verano.

La Figura 28 muestra el comportamiento del fraccionamiento BCR en ambas campañas de muestreo e indica que la distribución de Cd en la mayoría de los sitios favoreció las fracciones solubles, intercambiables y unidas a carbonatos junto con la fracción unida a óxidos de Fe y Mn representando por sobre el 50% de la distribución total del Cd presente en la cuenca, excepto la estación E2 en ambas campañas y la estación E6 en la campaña de verano. Este comportamiento se debe a las condiciones de pH alcalino  $<8$  que presenta el sedimento de la cuenca y que fomenta la presencia de formas solubles de Cd como  $Cd^{2+}$ ,  $CdSO_4$ , o formando teóricamente especies hidroxiladas como  $CdOH^+$ . La figura también indican que en la estación E2, la fracción soluble, intercambiable y unida a carbonato está fuertemente presente en ambas campañas, representado el 74%-primavera-, 68% -verano-, lo cual implica que la fuente de Cd en este punto de muestreo es de origen antrópico, como descargas directas o difusas procedentes de subproductos de actividad minera como Cu, Zn y Pb o derivadas de actividades agrícolas como aplicación de plaguicidas y fertilizantes fosforados que contienen Cd en niveles trazas [79].

### 3.7.2. Distribución de Zinc en sedimentos, campañas de primavera y verano

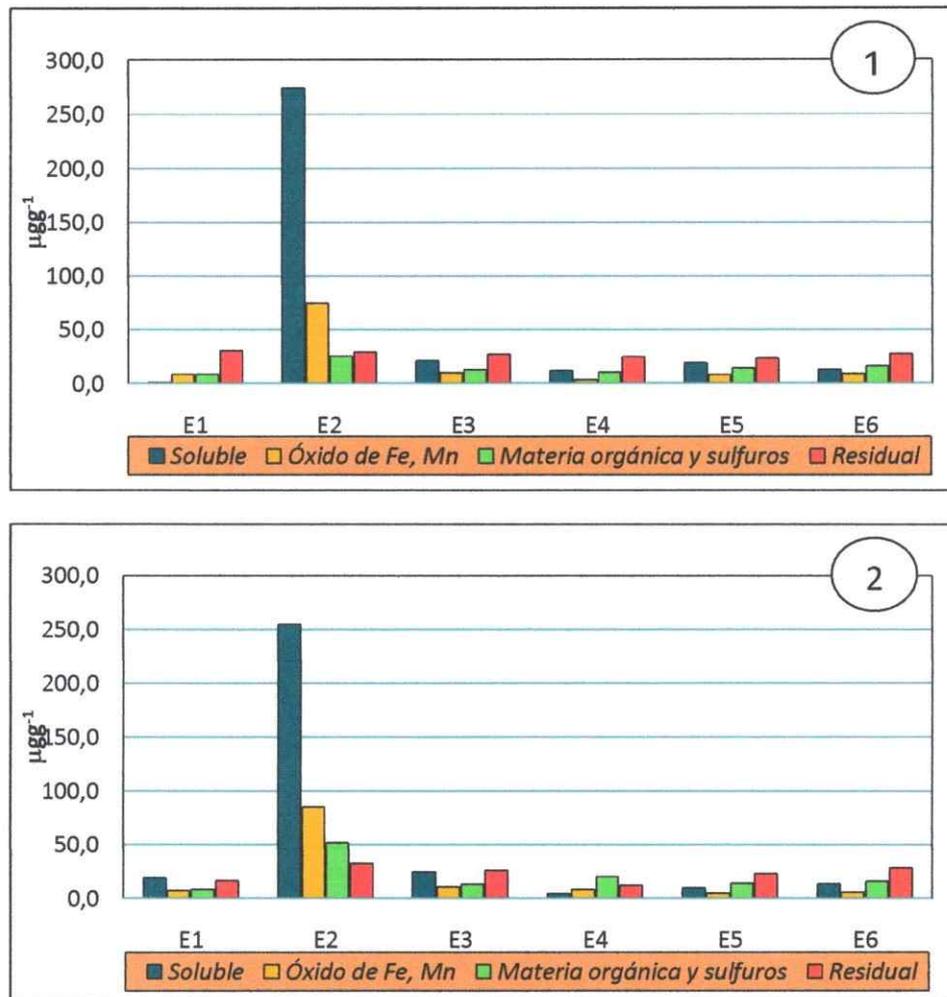


Figura 29. Distribución de Zn ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ), fracciones de extracción BCR, 1. Campaña de primavera; 2. Campaña de verano.

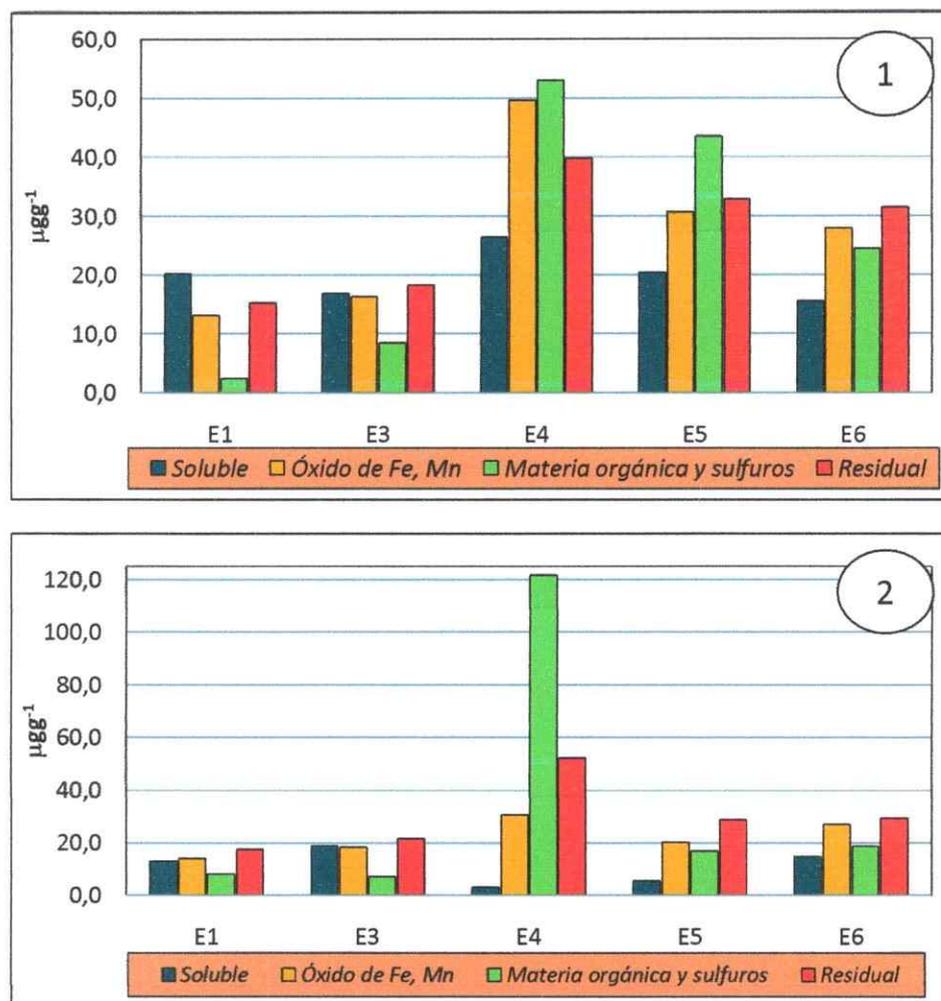
La Figura 29 muestra la distribución de Zn en ambas campañas muestreo e indican -exceptuando la estación E2, que el Zn presente en la cuenca se encuentra principalmente unido a la fracción residual (entre un 27-63% de la distribución total), demostrando el origen natural mineral de Zn presente en la cuenca. Además, las fracciones de la extracción BCR que implican posible movilidad de metales según condiciones de pH y Eh del sistema, son las fracciones solubles,

intercambiables y unidos a carbonatos, a óxidos de Fe y Mn y a la materia orgánica y sulfuros, que representan entre un 70-30% del total de Zn presente en la cuenca, que debido a las condiciones de pH 7-8 del sedimento, podría presentarse como especies de  $Zn^{2+}$ ,  $ZnSO_4$ , y especies precipitadas como  $ZnCO_3$  y  $Zn(OH)_2$ , las cuales pueden estar distribuidas en las fracciones antes mencionadas.

La estación E2 para ambas campañas, muestra que la fracción soluble, intercambiable y unida a carbonato representa >60% del total de Zn presente en la estación de muestreo y que por condiciones de  $pH > 7$  la especie predominante de Zn es  $Zn^{2+}$ . El origen del Zn presente puede ser de origen antrópico (minero principalmente), como también litogénico. La distribución presente en esta estación de muestreo, permitiría eventualmente mayor movilidad del Zn hacia la columna de agua.

### **3.7.3. Distribución de Cobre en sedimentos, campañas de primavera y verano**

Las figuras que representan la distribución de Cu en el sedimento están subdivididas por campañas en dos figuras, una para el comportamiento de la cuenca en general pero que excluye la estación E2 de forma de representar las estaciones sin influencia minera y, otra que sólo muestra las estaciones de muestreo E2 con influencia minera, esta separación por estación permitió analizar con mayor profundidad el comportamiento de este metal en el sedimento.

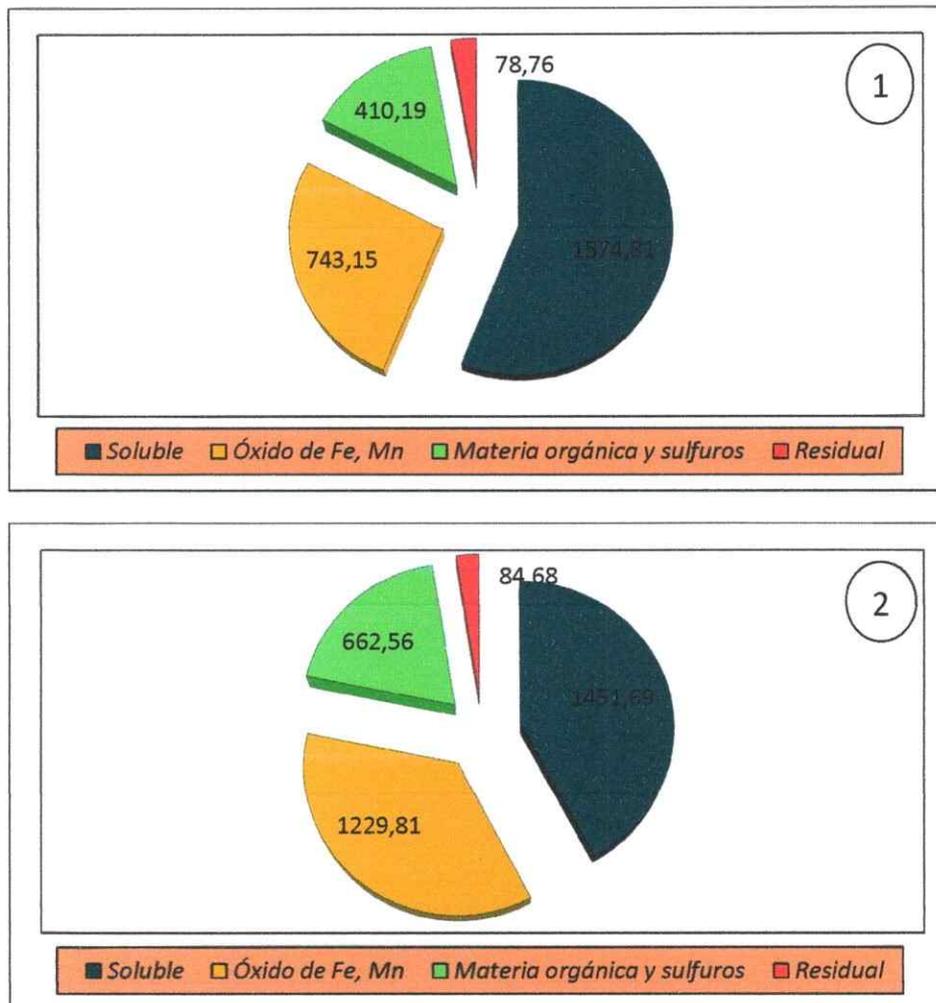


**Figura 30. Distribución de Cu ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ), fracciones de extracción BCR Comportamiento cuenca, sin influencia minera (excluyendo la estación E2)  
1. Campaña de primavera; 2. Campaña de verano.**

La Figura 30 muestra la distribución de las estaciones de muestreo excluyendo la estación E2. Esta figura indica que el contenido de Cu en el resto de la cuenca no supera el 6% del contenido total presentado en la estación E2 (Figura 32). La distribución de Cu en las estaciones de muestreo E1, E3, E4, E5 y E6 muestra que fracciones unidas a óxidos de Fe y Mn y a la materia orgánica y sulfuros representan alrededor del 60% del Cu presente, por lo tanto estas fracciones podrán pasar a la columna dependiendo de las condiciones de Eh del sedimento, estado que

puede estar condicionado, por ejemplo por las características de caudal. Según las condiciones de pH 7-8 del sedimento, las especies de Cu presentes en el sistema pueden ser formas hidróxiladas como  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ , como sales solubles y formando precipitados de sulfuros y carbonatos, o bien formando complejos y coloides con la materia orgánica

En la campaña de verano, particularmente en la estación E4, la fracción unida a la materia orgánica representa el 60% del total de Cu presente en esta estación de muestreo, condición beneficiada por la disminución de caudal y formación de materia orgánica, que permitió una mayor superficie de adsorción.



**Figura 31. Distribución de Cu ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ), fracciones de extracción BCR Comportamiento cuenca, principalmente estación E2 (río Cuncumén)  
1. Campaña de primavera: 2. Campaña de verano.**

La Figura 31 muestra la distribución de Cu en el sedimento en ambas campañas. La campaña de primavera refleja en primer lugar, el alto contenido de Cu en la estación E2 que son reflejo de las descargas directas y difusas procedentes de la actividad minera ( $2807 \mu\text{g g}^{-1}$  de Cu). Según condiciones de pH y Eh en la estación E2, el Cu debería presentarse mayoritariamente como especie precipitada, como CuS o como parte de minerales primarios o secundarios de Cu, pero, esta estación muestra que el 56% del Cu total se encuentra en la fracción soluble, intercambiable

y unida a carbonatos (formas solubles como  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{CuOH}^+$ ,  $\text{CuSO}_4$ , etc) afirmando que la presencia de Cu es principalmente debido a descargas directa en esta estación de muestreo.

En la campaña de verano el comportamiento de la distribución de Cu en el sedimento en la campaña de verano, y al igual que la campaña de primavera el alto contenido de Cu en la estación E2 demuestran existencia de descargas directas y difusas procedentes de la actividad minera, además de un aumento del contenido de Cu a  $3428 \mu\text{g g}^{-1}$  (18% mayor que la campaña de primavera) debido probablemente a la disminución de caudal que permite mayor acumulación de este metal.

Las condiciones de pH y Eh de esta estación tampoco muestran variación importante, por lo tanto, las especies posibles presentes serían  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{CuOH}^+$ ,  $\text{CuSO}_4^-$ , confirmando fuentes antrópicas de Cu en esta estación.

### 3.7.4. Distribución de Cromo en sedimentos, campañas de primavera y verano

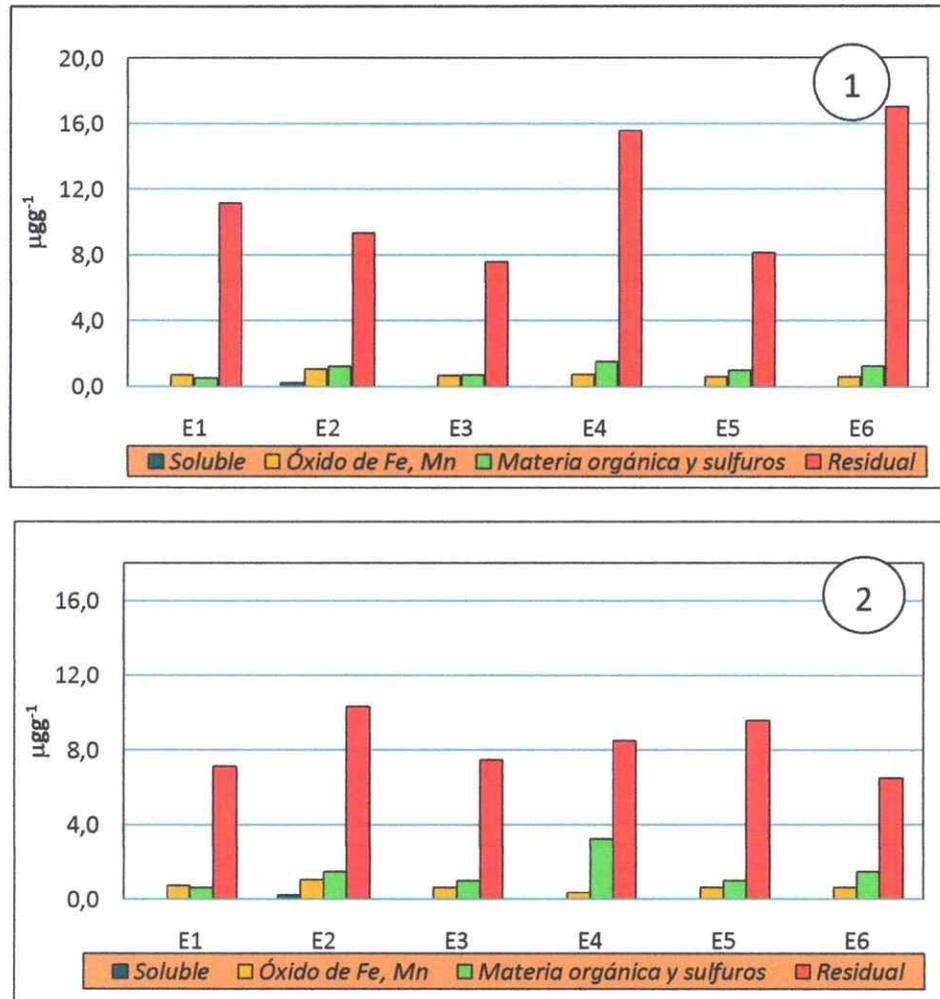


Figura 32. Distribución de Cr ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ), fracciones de extracción BCR, 1. Campaña de primavera; 2. Campaña de verano.

La Figura 32 muestra la distribución de Cr en ambas campañas, e indica que para toda la cuenca, independiente de la campaña de muestreo, la fracción predominante es la fracción residual, con un 70-90% del total de Cr presente en la cuenca, lo que implica que el Cr presente en todas las estaciones de muestreo es de origen mineral como por ejemplo: rocas calizas asociadas a la

mineralogía de la cuenca. y que puede estar presente formando óxidos e hidróxidos poco solubles como  $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{CrOH}^{2+}$  según condiciones de pH 7-8 en el sedimento.

También destaca la fracción unida a la materia orgánica y sulfuros que representan entre un 10-20% de la distribución total, el Cr presente en esta fracción se puede encontrar adsorbido a partículas coloidales que debido a las condiciones de pH alcalino y ambiente reductor, muestra una tendencia a reaccionar con moléculas orgánicas poco solubles lo que no permite que este metal se encuentre en sus formas solubles en el sedimento del río [80].

### 3.7.5. Distribución de Manganeso en sedimentos, campañas de primavera y verano

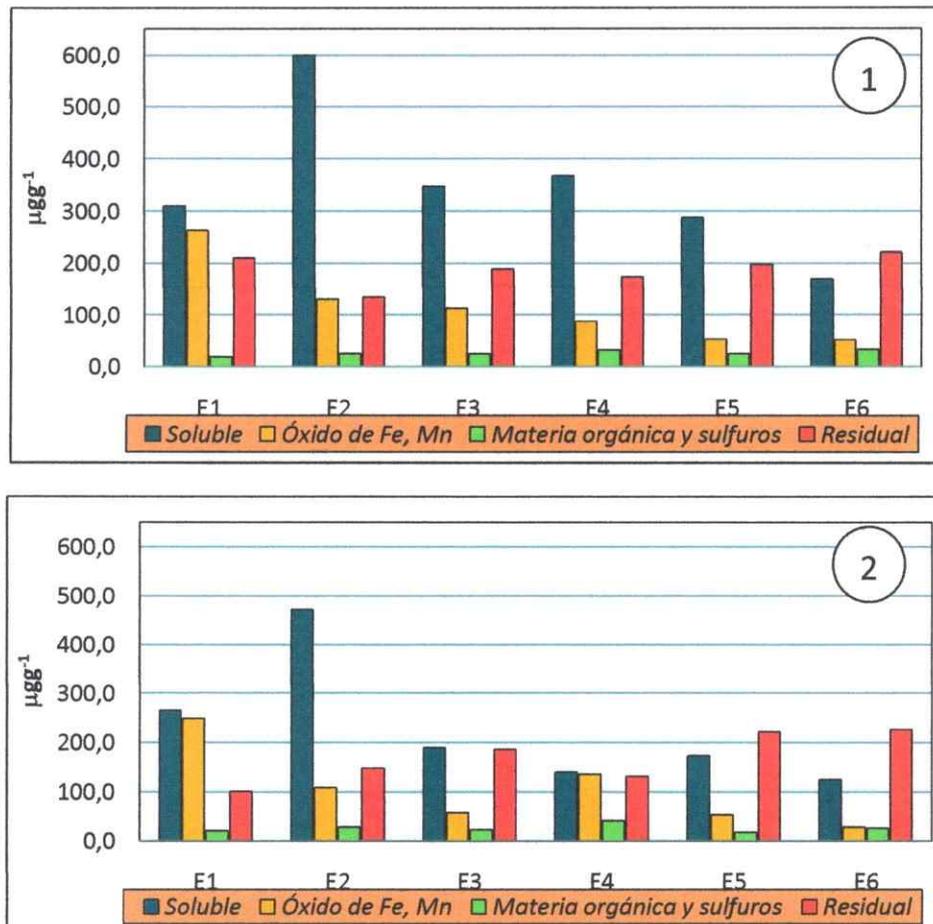


Figura 33. Distribución de Mn ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ), fracciones de extracción BCR, 1. Campaña de primavera; 2. Campaña de verano.

La Figura 33 indica que la distribución de Mn muestra aportes importantes como Mn asociado en la fracción soluble, intercambiable y unido a carbonatos (30-60% del Mn presente) que por las condiciones de  $\text{pH} < 8$  se encuentra posiblemente formando especies solubles de  $\text{Mn}^{2+}$ , como sales solubles -por ejemplo  $\text{MnSO}_4$ . Esta fracción es importante ya que representa la fracción de Mn que podría pasar eventualmente a la columna de agua. La distribución entre ambas campañas

también sugiere que el contenido de Mn es similar en toda la cuenca (excluyendo a la estación E2) lo que indicaría fuentes de origen natural. La estación E2 muestra una fracción soluble significativa ( $\approx 68\%$  para ambas campañas), lo que puede indicar descargas directas y difusas de actividad minera en esta estación de muestreo.

### 3.7.6. Distribución de Níquel en sedimentos, campañas de primavera y verano

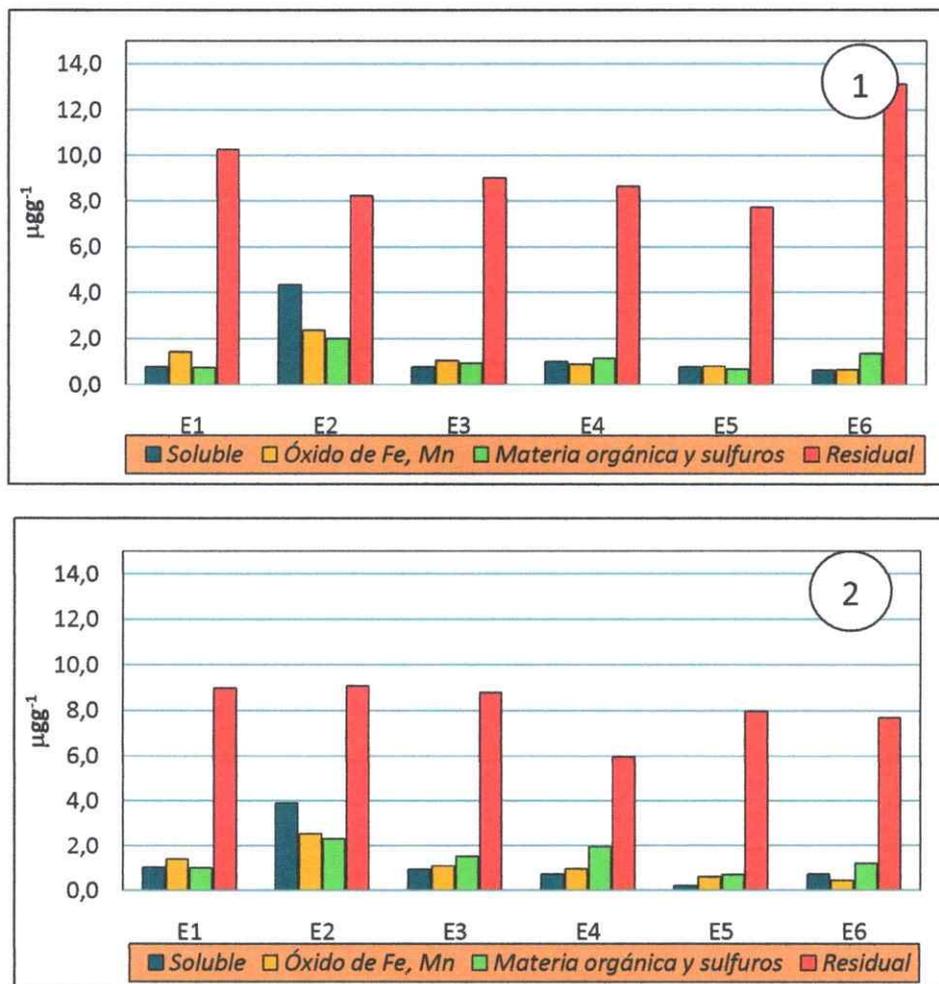


Figura 34. Distribución de Ni ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ), fracciones de extracción BCR, 1. Campaña de primavera; 2. Campaña de verano.

La Figuras 34 indica que el Ni presente en ambas campañas de muestreo o preferentemente natural (fracción residual), mostrando entre un 40-80% lo que define su característica principalmente litogénica. Este metal (Ni) proviene principalmente de procesos de meteorización de distintos tipos de minerales primarios. El Ni se presenta en la naturaleza generalmente como Ni(O) y Ni(II) en formas de óxidos y sulfuros principalmente, y según las condiciones del sistema también se presenta como especie precipitada (Ni(OH)<sub>2</sub>).

### **3.7.7. Discusión general resultados aplicación método de extracción secuencial BCR para metales presentes en el sedimento**

Además del comportamiento de cada metal analizado por extracción secuencial BCR, también existen algunas desventajas importantes en el uso de este tipo de metodologías para determinar la distribución de metales en el sedimento. Las principales desventajas son [81, 82, 83]:

1. **Problemas metodológicos:** el principal problema con la utilización de este protocolo es la falta de validación para suministrar resultados analíticos fiables. Para evitar este problema, en este estudio se realizó la extracción secuencial BCR un material de referencia y se determinó en forma paralela el contenido total de metales, para obtener el porcentaje de recuperación del método utilizado. Los resultados obtenidos se muestran en el Anexo 3.
  
2. **Selectividad de los reactivos:** se entiende por selectividad, la capacidad de un reactivo para atacar una única fracción del material sólido, permaneciendo las restantes fracciones son indiferentes a dicho ataque. El problema de la selectividad de los reactivos es que según varios autores [84] no se ha catalogado ningún reactivo

totalmente específico y los reactivos que son empleados comúnmente en este tipo de metodología, no son totalmente selectivos, es decir, no son capaces de solubilizar una única fracción de los sólidos [85]. Esto provoca que no exista una manera absoluta e inequívoca de extracción de la fracción del sólido que es atacada en cada una de las fases del protocolo aplicado.

3. **Redistribución elemental:** el problema conocido como redistribución elemental (también denominado “readsorción”) tiene lugar cuando elementos trazas liberados en una etapa de un esquema de extracción secuencial se asocian a otra fracción del material sólido, previamente a la recuperación de la solución reactiva. Este proceso puede enmascarar la asociación real de los elementos traza con las fracciones sólidas de los materiales analizados, complicando la correcta interpretación de los resultados obtenidos. La redistribución elemental depende tanto de las características de los metales traza como de la naturaleza metodológica de los procedimientos de extracción. Se ha observado que para algunos metales traza su influencia es aparentemente insignificante, mientras que en el caso de otros puede llegar a ser importante, como ocurre con el Pb [86].

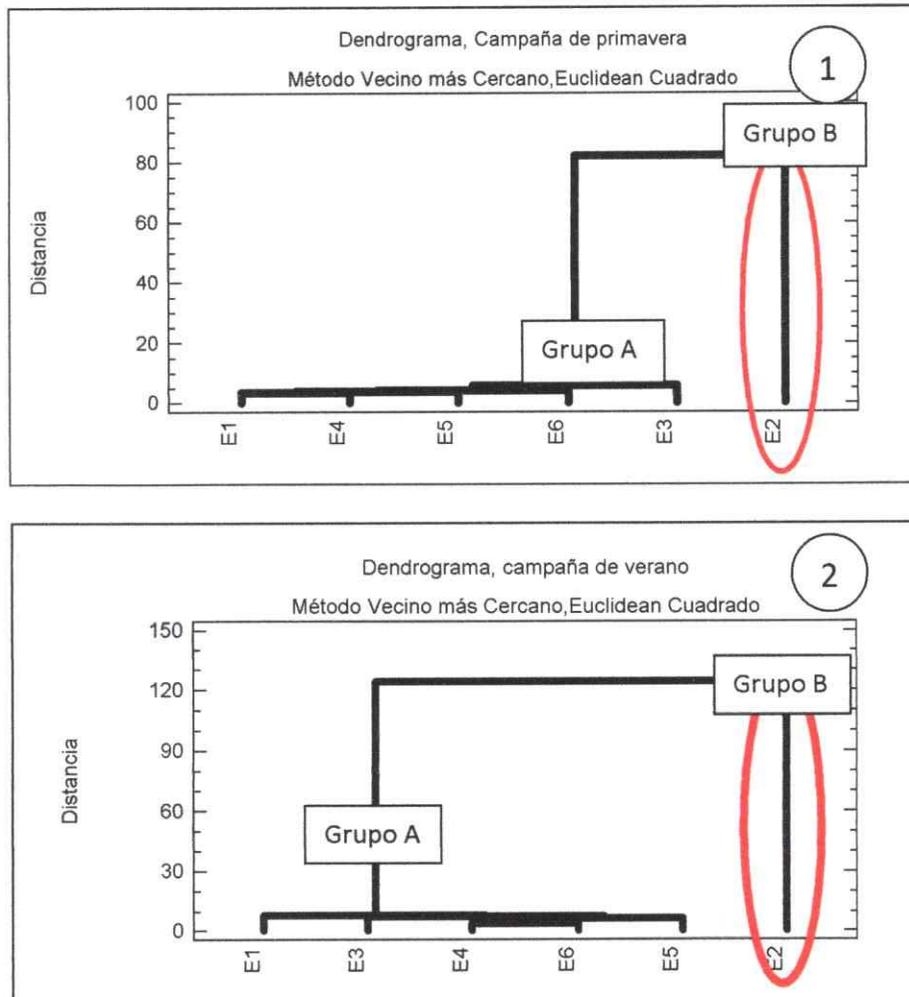
Estas desventajas sumadas a otras, como dificultades de precisión, problemas de análisis por condiciones experimentales y tratamientos previo de las muestras sólidas, son algunos de los conflictos existentes al trabajar con este tipo de extracción sucesiva, pero, de todas formas según varios autores [87, 88], la extracción secuencial BCR sigue siendo una forma confiable de determinar distribución de metales en el sedimento.

### **3.8. Análisis estadístico de parámetros químicos en sedimento fluvial**

#### **3.8.1. Análisis de Cluster, representación de jerarquía de resultados de sedimento fluvial, campañas de primavera y verano**

Las siguientes figuras muestran los dendogramas que corresponden a la jerarquía de parámetros para la cuenca del río Choapa basado en la distancia euclidiana de los parámetros químicos del sedimento fluvial.

- **Análisis de Cluster, campaña de primavera y campaña de verano**



**Figura 35. Análisis de jerarquía, (Cluster)**  
**1. Campaña de primavera; 2. Campaña de verano**

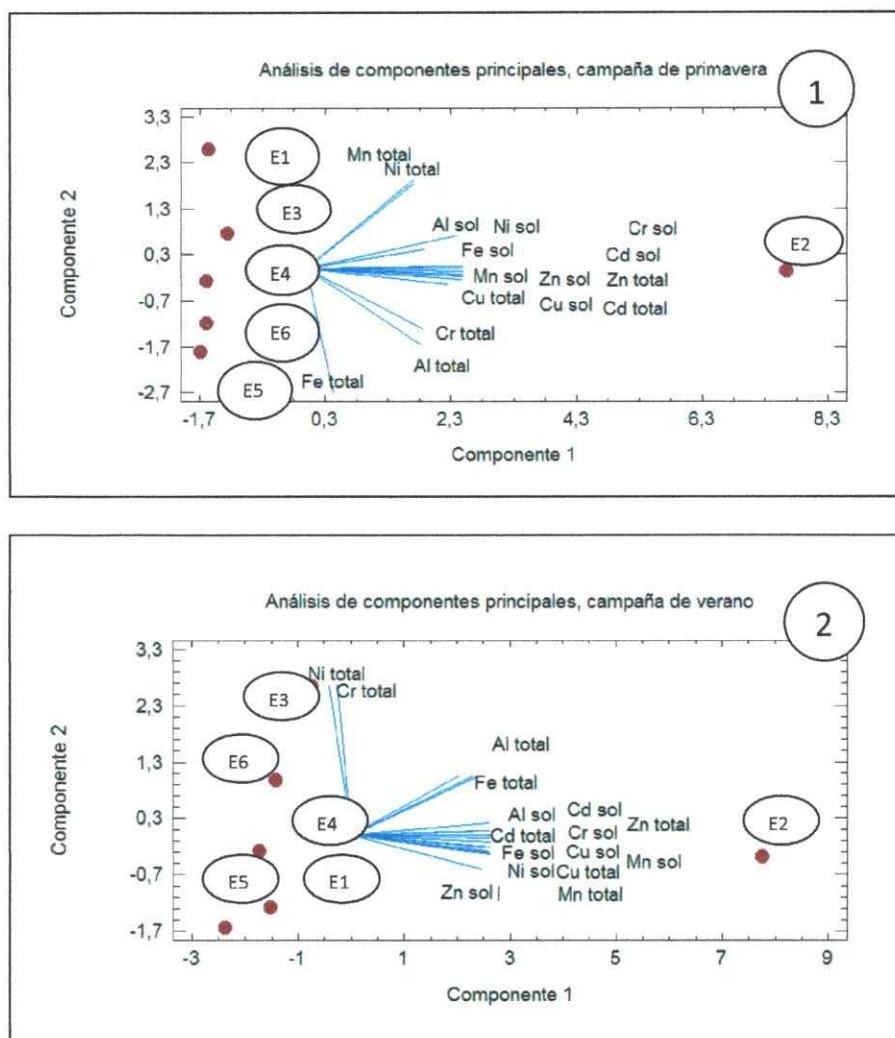
La Figura 35 señala que existen dos grupos principales que conforman la jerarquía de los sitios de muestreo en la cuenca para ambas campañas de muestreo.

- Grupo A: estaciones E1, E3, E4, E5, E6, muestran ser sitios próximos en distancia, lo que implica que este grupo tiene características y composición semejantes.
- Grupo B: estación E2, es el punto más distante, lo que implica que su comportamiento diferente del resto de la cuenca, debido a la influencia minera generada en esta zona de muestreo.

### **3.8.2. Análisis de componentes principales (ACP) para resultados de sedimento fluvial, campañas de primavera y verano**

La siguiente figura muestra los ACP, para las campañas de primavera y de verano.

• **Análisis de componentes principales, campaña de primavera y campaña de verano**



**Figura 36. Análisis de componentes principales (ACP)**  
**1. Campaña de primavera; 2. Campaña de verano.**

El análisis de componentes principales muestra que para ambas campañas, la mayoría de los parámetros están correlacionados entre sí, y que están agrupados principalmente en torno a la estación de muestreo E2 (río Cuncumén), lo que implica que este punto de muestreo contiene la mayor información de metales de la cuenca.

Para cada campaña se escogieron dos componentes principales, debido a que estas componentes representan la mayor variabilidad de la varianza. Para la campaña de primavera estas componentes representan un 91,54% del total de la varianza acumulada y para la campaña de verano representan el 91,55% del total de la varianza acumulada. Los resultados obtenidos se encuentran en el Anexo 5.

### **3.9. Aspectos biológicos e hidrodinámicos para la cuenca del río Choapa**

En el estudio “*Diagnóstico y clasificación de los cursos de agua según objetivos de calidad, Cuenca del Choapa*”, se definieron las características físicas, químicas, biológicas e hidrodinámicas principales de esta cuenca.

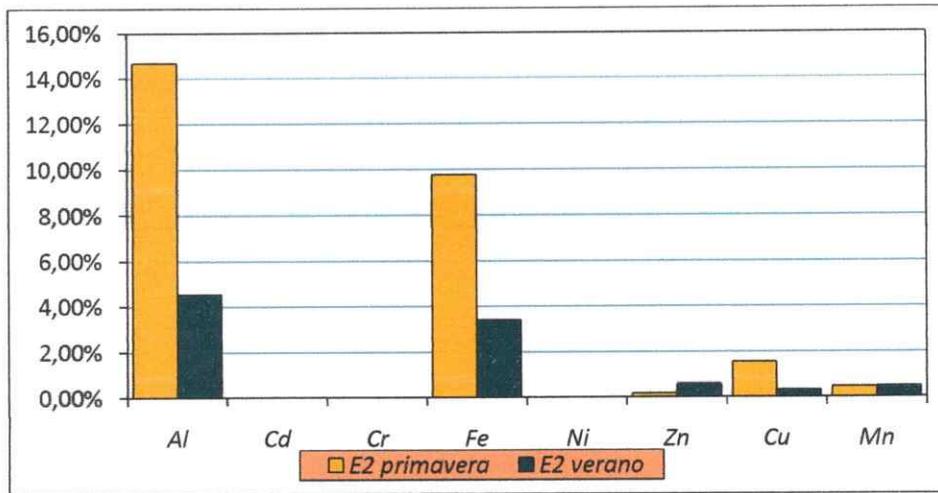
En este trabajo, el análisis biológico se realizó utilizando el índice *Ch* IBF, indicador que se determina por el tipo de familias bentónicas encontradas en las estaciones de muestreo. El procedimiento de este bioindicador se encuentra descrito en el Anexo 7. Los resultados encontrados con estos bioindicadores muestran que no existe una mala calidad ambiental en toda la cuenca debido a las descargas involuntarias de metales procedentes de la actividad minera.

Las condiciones hidrodinámicas encontradas en este estudio están descritas en el Anexo 6, e indican que toda la cuenca tiene similar posibilidad de transferencia de masa desde el sedimento hacia la columna de agua, y ésta corresponde a períodos cortos de tiempo y movilidad de espacios pequeños (unos pocos cientos de metros) lo que implica una baja movilidad de metales por este mecanismo.

Por lo tanto, el comportamiento hidrodinámico del sistema y los resultados de los ensayos biológicos (bioindicadores) en conjunto con la información mostrada en esta tesis sobre el comportamiento químico y físico del agua y del sedimento, indican que, en general no se encontró evidencia de la influencia minera procedente de la estación E2 hacia el resto de la estaciones de muestreo, esto debido a que tanto las muestras de aguas como las de sedimentos presentan una baja movilidad de elementos trazas metálicos a través de la cuenca.

Es importante destacar que la estación E2 mostró el mayor contenido de elementos trazas metálicos en ambas campañas de muestreo (primavera y verano), dado esta condición, se realizó un análisis enfocado sólo a ésta estación, para evaluar el potencial riesgo de contaminación por transferencia de metales desde el sedimento hacia la columna de agua. Para ello, se evaluó la composición del agua poral del sedimento en la estación (E2), debido a que ésta representa la posible transferencia de metales desde la fase sólida hacia la fase líquida.

En la Figura 37 se muestra la relación entre el agua poral y el agua superficial en la estación E2, definida como la razón entre el agua poral del sedimento y la presencia de metales totales en el agua superficial. Con esta fracción se trato de definir cuál es la fracción de metales en el sedimento que podría ser transferidos a la columna de agua tanto como metales disueltos, como metales unidos a los sólidos en suspensión.



**Figura 37. Fracción de movilidad mestales en agua poral/agua superficial en la estación E2.**

Esta Figura 37 muestra que metales como Al y Fe tienen hasta un 14% de transferencia desde el sedimento hacia la columna de agua, y metales de origen minero como Cu, Zn y Mn no superaron el 2%. Los contenidos de Cd encontrados en el sedimento y en el agua superficial, no manifiestan transferencia por esta vía, ya que este metal no fue detectado en el agua poral, lo que implica que la fuente de Cd en el agua superficial corresponde a un tipo de descarga directa o difusa que no tiene como fuente directa el sedimento del río. Otros metales como Cr y Ni se encuentran bajo el límite de detección.

## CAPITULO IV

### CONCLUSIONES

- Los resultados de agua superficial de todas las estaciones de muestreo en las campañas de primavera y verano (alto caudal y bajo caudal), mostraron un pH alcalino (pH 7,6-9,1) y un potencial redox ligeramente oxidante (12-170 mV), características proporcionadas principalmente por la presencia de  $\text{HCO}_3^-$  y  $\text{O}_2$  disuelto en el sistema hídrico.
- Los resultados de sedimento mostraron un comportamiento de pH similar al agua superficial, manteniendo pH alcalino (pH 7,3-8,6) en toda la cuenca, exceptuando la estación E2 (río Cuncumén) que presente un pH ligeramente ácido (pH 6,6-6,7), debido a la presencia de metales ácidos como Fe y Al.
- En el sedimento el potencial redox fue reductor (-8 hasta -250 mV) en la mayoría de los sitios de muestreo debido a la baja movilidad del sedimento por las condiciones hidrodinámicas de la cuenca (baja pendiente y baja capacidad de transporte de material). La estación E1 presentó un comportamiento diferente debido a su mayor pendiente y una tasa mayor de remoción de sedimento hacia la columna de agua, lo que permite mayor oxigenación y como consecuencia un potencial redox ligeramente oxidante (110-130 mV). Comportamiento similar en ambas campañas de muestreo.

- Se encontró una alta concentración de  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{SO}_4^{2-}$  tanto en agua como en sedimento, esto se debe a las características de la franja metalogénica que según estudios mineralógicos de esta cuenca está compuesta principalmente por  $\text{CaSO}_4$ .
- Tanto en la fase líquida como en la fase sólida del sistema acuático del río Choapa se encontró principalmente Zn, Cd, Mn y Cu, lo cual implica, que la cuenca tiene una influencia tanto natural como minera, dependiendo de la estación de muestreo, siendo la estación E1 (Choapa en Cuncumén) con influencia principalmente litogénica y la estación E2 (río Cuncumén) con influencia mayoritariamente minera.
- La extracción secuencial BCR en sedimentos, indica que en términos generales, los metales que podrían presentar mayor riesgo ambiental son: Cu, Cd, Mn y Zn ya que se encuentran en fracciones que pueden pasar a la columna de agua (fracciones solubles e intercambiables, unida a óxidos y materia orgánica) dependiendo de las condiciones químicas del sistema hídrico; como pH y Eh.
- La extracción secuencial BCR mostró que Ni y Cr se encuentran principalmente en la fracción residual indicando su origen mineral y por ende, su escasa probabilidad de pasar a la columna de agua.
- Los resultados del análisis de clúster mostraron que en la estación E2 la similitud fue menor al 50%, comparado con el resto de la cuenca (similitud sobre el 70%).

- El Análisis de Componentes Principales (ACP) indica que los componentes del agua y del sedimento presentan similar comportamiento, mostrando que los metales de características antrópicas como Cu, Mn, Cr, Ni, Cd se encuentran asociados a la estación E2, sitio con alta actividad minera.
- Las características físicas y químicas, principalmente el contenido de elementos trazas metálicos encontrados en el agua y en el sedimento de la cuenca mostraron que en general no hay evidencia de influencia minera procedente de la estación E2 hacia el resto de las estaciones de muestreo. Para confirmar estos resultados un estudio de bioindicadores en esta cuenca mostró que no hay una mala calidad ambiental del agua superficial, como la norma de calidad secundaria de las guías de CONAMA (páginas 67 y 68) que indican que el contenido de metales presentes en el agua no generan problemas ambientales.
- Por último, la baja capacidad de transporte de metales desde la estación E2 hacia el resto de las estaciones de muestreo se debe básicamente al pH alcalino de las fases sólidas y líquidas de este sistema que aporta especies poco solubles y/o especies precipitadas, y a las condiciones hidrodinámicas del sistema acuático como pendiente y caudal que proporcionan condiciones de baja capacidad de transporte del sedimento y dilución de metales por diferencia de caudal entre las estaciones E1, E2 y E3, donde E2 tiene sólo entre un 2,22 y 3,33% del caudal de las estaciones antes mencionadas.
- Para determinar el área real de influencia de la estación E2 en la cuenca del río Choapa, se debería acotar el área de estudio a puntos más cercanos a la estación E2, sector del Cuncumén, dado que las condiciones físicas del sistema como pendiente, caudal y

condición climática (bajo transporte de sedimento aguas lluvias) no permite una alta tasa de remoción del sedimento desde la zona con descarga involuntarias de la minera Los Pelambres, hasta la estación Huentelauquén (E6).

- Sería posible inferir, que si las condiciones químicas y ambientales de la estación E2 son excedidas, la contaminación minera desde esta estación podría influenciar el resto de la cuenca.

## **CAPITULO V**

### **BIBLIOGRAFÍA**

1. **NARVAEZ J., RICHTER P., TORAL M.I. 2007.** Preliminary physical chemical characterization of river waters and sediments affected by copper mining activity in central Chile. Application of multivariate analysis. *J. Chil. Chem. Soc.* Vol. 52(3). Pp 1261-1265.
2. **GONZÁLEZ, S. 1991.** Upper critical level of copper to alfalfa, in ten Chilean soils. *Water Air and Soil Pollution* Vol. 57-58. Pp 201-208.
3. **ARAYA, C. 2006.** Determinación de Metales pesados en los sedimentos de los Ríos Elquí y Cachapoal. Seminario de título para optar a Químico Ambiental, Facultad de Ciencias, Universidad de Chile. Financiamiento Proyecto SAG N° C373. Pp 14-42.
4. **ROBINA L., FORMOSO M., PIRES C. 2002.** Metais pesados nos sedimentos de corrente, como indicadores de risco ambiental-vale do rio dos sinos, RS. *Revista do Instituto Geológico, São Paulo*, Vol. 23(2). 35pp.
5. **NARVAEZ FERNANDEZ J. 2005.** Especiación y movilidad de arsénico en sistemas agua-sedimento de ríos de la VI Región de Chile. Universidad de Chile. Tesis doctoral. 17pp.
6. **DIRECCIÓN GENERAL DE AGUAS (DGA). 1996.** Análisis del efecto del material particulado en aguas de riego I-IX Región. Antecedentes preliminares. Universidad de

- Chile. Facultad de Ciencias. Departamento de Ciencias Ecológicas. República de Chile. Ministerio de Obras Públicas Pp 46-48.
7. **ROBINA L., FORMOSO M., PIRES C. 2002.** Metais pesados nos sedimentos de corrente, como indicadores de risco ambiental-vale do rio dos sinos, RS. Revista do Instituto Geológico, São Paulo, Vol. 23(2). 37pp.
  8. **ORGANIZACIÓN DE LAS NACIONES UNIDAS PARA LA AGRICULTURA Y LA ALIMENTACIÓN (FAO).** 1997. Lucha contra la contaminación agrícola de los recursos hídricos. Capítulo 1. <http://www.fao.org/docrep/W2598S/W2598S00.htm>, en línea agosto de 2007.
  9. **URE, A.M., QUEVAUVILLER, PH., MUNTAU, H., AND GRIEPINK, B.** 1993. Speciation of heavy metals in soils and sediments. An account of the improvement and harmonization of extraction techniques undertaken under the auspices of the BCR of the Commission of the European Communities. *International J. Environ. Analytical Chemistry* Vol. 51. Pp 135-151.
  10. **HONDZO M.** 1998. "Dissolved oxygen transfer at the sediment-water interface in a turbulent flow", *Water Resources Res.*, Vol. 34(12). Pp 3525-3534.
  11. **STEINBERGER, N. AND HONDZO, M.** 1999. "A semi-analytical model for dissolved oxygen mass transfer coefficient at the sediment-water interface", *Journal. Hydraulic Engineering*, Vol. 125(2). Pp 192-200.
  12. **HUETTEL, M. AND WEBSTER, I.T.** 2001. "The Benthic Boundary Layer. Transport processes and biogeochemistry", Oxford University Press, Vol. 144.
  13. **NIÑO, Y., LÓPEZ F. Y GARCÍA M.** 2003. "Threshold for Particle Entrainment into Suspension". *Sedimentology*. Vol. 50. Pp 247-263.

14. **ALLOWAY, B.J. 1995.** Cap. 2: Soil process and the behavior of the heavy metals. En Alloway, B.J. (ed.). Heavy metals in soils. Blackie Academic and Professional, London, 2da. edición. Pp.11-37.
15. **GONZÁLEZ M., S. 1994.** Capítulo 11. Estado de la conservación de suelos en Chile. En CONAMA (ed.). Perfil Ambiental de Chile. Secretaría Técnica, CONAMA, Santiago. Pp. 199-234.
16. **GONZÁLEZ M., S. 1994.** Geoquímica de elementos trazas en Chile. En González, S. (ed.). Impacto ambiental de los elementos traza metálicos en Chile. INIA-INACAP-U. de Chile. Santiago. Pp.10-29.
17. **ROSAS RODRIGUEZ, H. 2001.** Estudio de la contaminación por metales pesados en la cuenca del Llobregat. Introducción. UPC. Capítulo 1. Introducción. <http://www.tesisenxarxa.net/TDX-0712101-075103/index.html>, en línea de agosto 2007.
18. **BARUAH, N.K., KOTOKY, P., BHATTA CHARYYA, K.G. BORAH, G.C. 1996.** Metal speciation in Jhanji River sediments. The Science of the total Environment. Vol. 193. Pp 1-12.
19. **SALOMONS, W. 1995.** Environmental impact of metals derived from minion activities: processes, predictions, prevention. Journal Geochemical Exploration. Vol. 52. Pp 5-23.
20. **USERO J., MORILLO J., GRACIA I. 1997.** Contaminación por metales en sedimentos acuáticos. Tecnología del agua Vol. 166. Pp 44-50.
21. **WOOD J. M. 1989.** Transport bioaculation and toxicity of elements in microorganisms under environmental stress. In. Prac. Int. Conf. Heavy Metals in the Environments Genove. Vol. U-K. Pp 1-12.

22. **WELCOMME, K.L. 1980.** Cuencas fluviales. Evaluación de las pesquerías y las poblaciones icticas de los ríos. FAO, Doc. Téc. Pesca, 202:36 p. <http://www.fao.org/docrep/003/X6853S/X6853S00.HTM>, en línea agosto 2007.
23. **HENDER R., LAMBERT G. 1996.** Methods in Stream Ecology.
24. **ROSAS RODRIGUEZ, H. 2001.** Estudio de la contaminación por metales pesados en la cuenca del Llobregat. Cap. 5. Metales Pesados y componentes mayoritarios en sedimentos. UPC. <http://www.tesisenxarxa.net/TDX-0712101-075103/index.html>, en línea agosto de 2007.
25. **STUMM W., MORGAN, J. 1995.** Aquatic Chemistry: chemical equilibria and rates in natural waters. Cap. 7. Precipitation and Dissolution. 3rd ed. Pp 389-420.
26. **BURRIEL F. LUCENA C. ARRBAS S. HERNÁNDEZ J. 1989.** Química Analítica Cualitativa. Cap. X. Propiedades analítica y reactivos de los elementos metálicos y de sus cationes. Pp 418-735.
27. **CALAMANO W., HONG J., FÖRSTNER U. 1993.** Bending and mobilization of heavy metals in contaminated sediments affected by pH and redox potencial. Water Science Technology. 28(8-9). Pp 223-235.
28. **RAO GADDE R., LAITENEN H. 1974.** Studies of heavy metal adsorption by hydrous iron and manganese oxides. Analytical Chemistry. Vol. 46. Pp 2022-2026.
29. **SINGH S.K., SUBRAMANAIN V. 1984.** Hydrous Fe and Mn oxides-scavenger of heavy metals in the aquatic environment. CRC. Rev. Environ control. Vol. 14. Pp 33-90.
30. **YOUNG L. B., HERVEY H. H. 1992.** The relative importance of manganese and iron oxides and organic matter in the sorption of trace metals by superficial lake sediments. Geochimica Cosmochimica. Vol. 56. Pp 1175-1186.

31. **CRISTMANA R.T., GJESSING. 1983.** Aquatic and terrestrial humic materials. Ann Arbor Science.
32. **DIRECCIÓN GENERAL DE AGUAS (DGA). 2004.** Diagnóstico y clasificación de los cursos y cuerpos de agua según objetivos de calidad. Cuenca del río Choapa..
33. **HENDER R., LAMBERT G. 1996.** Methods in Stream Ecology.
34. **FIELD AND LABORATORY METHODS FOR GENERAL ECOLOGY. 1997.**
35. **STUMM W., MORGAN, J. 1995.** Aquatic Chemistry: chemical equilibria and rates in natural waters. Cap. 10. Trace metals; Cycling, Regulation, and Biological Role. 3rd ed. 658 pp.
36. **ROSAS RODRIGUEZ, H. 2001.** Estudio de la contaminación por metales pesados en la cuenca del Llobregat. Cap. 5. Metales Pesados y componentes mayoritarios en sedimentos. UPC. <http://www.tesisenxarxa.net/TDX-0712101-075103/index.html>, en línea agosto de 2007.
37. **RAURET, G., LÓPEZ-SANCHEZ, J.F., SAHUQUILLO, A., BARAHONA, E., LACHICA, M., URE, A.M., DAVIDSON, C.M., GÓMEZ, A., LÜCK, D., BACON, J., YLI-HALLA, M., MUNTAU, H., AND QUEVAUVILLER, PH. 2000.** Application of a modified BCR sequential extraction procedure for the determination of extractable trace metal contents in a sewage sludge amended soil reference material (CRM 483), complemented by three-year stability study of acetic acid and EDTA extractable metal content. J. Environ. Monit. Vol. 2. Pp 228-233.
38. **GLEYZES C., TALLIER S., ASTRUC M. 2002.** Fractionation studies of trace elements in contaminated soils and sediments: a review of sequential extraction procedures. Trends in analytical chemistry. Vol. 21 (6,7). Pp 451-465.

39. **DIRECCIÓN GENERAL DE AGUAS (DGA). 2004.** Diagnóstico y clasificación de los cursos y cuerpos de agua según objetivos de calidad. Características químicas y físicas de la cuenca. Cuenca del río Choapa.
40. **DIRECCIÓN GENERAL DE AGUAS (DGA). 2004.** Diagnóstico y clasificación de los cursos y cuerpos de agua según objetivos de calidad. Características morfológicas de la cuenca. Cuenca del río Choapa.
41. **MINERA LOS PELAMBRES. 2006.** Informe Monitoreo Calidad de Aguas Minera los Pelambres Semestre II. 182pp.
42. **HUERTA DIAZ, M. 2006.** Geoquímica de sedimentos. Capítulo 06. Sulfuros de Hierro. <http://www.ens.uabc.mx/iio/persogeo.htm>. en línea agosto de 2007.
43. **EL CIUDADANO. 2009.** Minera los Pelambres, responsable de Nuevo derrame tóxico en el río Choapa. <http://www.elciudadano.cl/2009/08/04/minera-los-pelambres-responsable-de-nuevo-derrame-toxico-en-el-rio-choapa/>. En línea septiembre de 2009.
44. **WELCOMME, R.L. 1980.** Cuencas fluviales. Formas de sistemas fluviales. FAO, Doc. Téc. Pesca, 202:25 p. <http://www.fao.org/docrep/003/X6853S/X6853S00.HTM>, en línea agosto 2007.
45. **NCh 411/6 Of.97. 1997.** Calidad del agua – Muestreo – Parte 6: Guía para el muestreo de ríos cursos de agua.
46. **SIMPSON A., GRAEME E., BATLEY, CHASLTON A., SHARYAN J. 2005.** Handbook for sediment quality assessment.
47. **APHA (1998).** Standard Methods for the Examination of Water Wastewater. 20 th ed. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation. Washington.

48. **MEHRA, O. P. Y JACKSON, M. L. 1960.** Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. *Clay Clay Miner.* Vol. 7. Pp 317-327.
49. **KOLTHOFF I. M., SANDELL E. B., MEEHAN E. J. 1979.** Análisis Químico Cuantitativo. 5º Ed. Buenos Aires. 243pp.
50. **RAURET G. LÓPEZ-SANCHEZ J.F., SAHUQUILLO A., BARAHONA E., URE A., MUNTAU H., QUEVAUVILLER. 2000.** Indicative values for extractable contents (mass fractions) of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn in a sewage sludge amended soil (CMR 483) following the modified BCR-sequential extraction (three-step) procedure. Addendum to EUR-report 17127 EN.
51. **MILLER J. M., MILLER J. C. 2002.** Estadística y Quimiometría para Química Analítica. 4ª Ed. Madrid. Cap. 8. Análisis multivariante. Pp 221-232.
52. **STUMM W., MORGAN, J. 1995.** Aquatic Chemistry: chemical equilibria and rates in natural waters. Cap. 4. Dissolved Carbon Dioxide. 3rd ed. Pp 148-204.
53. **YURTSEVER Y. 2009.** Isótopos Ambientales en el Ciclo Hidrológico. OIEA, Sección de Hidrología Isotópica, División de Ciencias Físicas y Químicas, Wagramerstrasse. IGME. Temas: Guías y manuales. ISBN: 84-7840-465-1. Química del ácido carbónico del agua. Pp.101-111.
54. **OYARZÚN R. 2009.** Acidity neutralization potencial of silicate mineras: a neglected factor in acid drainage assessment of sulfide metallic deposits. Universidad de La Serena, Chile y Centro de Estudios Avanzados en Zonas Áridas (CEAZA), Chile, presentación congreso GEOMIN, Antofagasta 2009. Pp 7-11.
55. **D&G S.A. Sociedad Minera. 2007.** Descripción Geológica de la cuenca del Choapa. Extracción de oro, proyecto El Espino.

- <http://www.exploratorresources.com/Operations/ElEspino/Geology/default.aspx>. en línea agosto 2009.
55. **MANAHAN, S.E. 1991.** Environmental Chemistry. En Lewis Publishers (eds.) pp. 235-296. Chelsea, MI.
56. **COMISION NACIONAL DEL MEDIO AMBIENTE (CONAMA). 2004.** Guía CONAMA para el establecimiento de las normas secundarias de calidad ambiental para aguas continentales superficiales y marinas. Pp 1-13.
57. **GUSTAFSSON, J.P. 2001.** Modeling the acid-base properties and metal complexation of humic substances with the Stockholm Humic Model. *J. Colloid Interface Sci.* 244, 102-112.
58. **GUSTAFSSON, J.P. 2003.** Modelling molybdate and tungstate adsorption to ferrihydrite. *Chemical Geology* 200, 105-115.
59. **GUSTAFSSON, J.P. AND BHATTACHARYA, P. 2007.** Geochemical modelling of arsenic adsorption to oxide surfaces. In: Bhattacharya, P., Mukherjee, A.B., Bundschuh, J., Zevenhoven, R., Loeppert, R.H. (Eds.) Arsenic in soil and groundwater environment. Trace metals and other contaminants in the environment, Vol. 9. Pp. 159-206. Elsevier.
60. **GUSTAFSSON, J.P. AND KLEJA, D.B. 2005.** Modeling salt-dependent proton binding by organic soils with the NICA-Donnan and Stockholm Humic models. *Environ. Sci. Technol.* 39, 5372-5377.
61. **GUSTAFSSON, J.P. AND VAN SCHAIK, J.W.J. 2003.** Cation binding in a mor layer: batch experiments and modelling. *European Journal of Soil Science* 54, 295-310.
62. **GUSTAFSSON, J.P., DÄSSMAN, E. AND BÄCKSTRÖM, M. 2009.** Towards a consistent geochemical model for prediction of uranium(VI) removal from groundwater by ferrihydrite. *Applied Geochemistry*, in press.

63. **GUSTAFSSON, J.P., LUMSDON, D.G. AND SIMONSSON, M. 1998.** Aluminium solubility characteristics of spodic B horizons containing imogolite-type materials. *Clay Minerals* 33, 77-86.
64. **GUSTAFSSON, J.P., PECHOVA, P. AND BERGGREN, D. 2003.** Modeling metal binding to soils: The role of natural organic matter. *Environ. Sci. Technol.* 37, 2767-2774.
65. **BURRIEL MOTI, F., ARRIBAS JIMENO S., LUCENO CONDE F. 2003.** Química analítica cualitativa. Capítulos XIX y XX. 740-903.
66. **FÖRSTNER, U. 1989.** Contaminated Sediments. In lecture notes in Earth Sciences. S. Bhattacharj et al (eds). Spring-Verlag, Berlin Heidelberg, hermany, pp 1-157.
67. **USERO, J., MORILLO, J., GRACIA, I. 1997.** Contaminación por metales en sedimentos acuáticos. *Tecnología del Agua.* 166, 44-50.
68. **TUY, H. T.T., TOBSCHALL, H.I. AN, PU. 2000.** Trace element distribution in aquatic sediment of Danang Halan area Vietnam. *Environ Geology* 39 (7) 733-740.
69. **LEDIN, M. 2000.** Accumulation of metals by microorganisms — processes and importance for soil systems. *Earth-Science Reviews* 51: 1-31.
70. **OYARZÚN R. 2009.** Acidity neutralization potencial of silicate mineras: a neglected factor in acid drainage assessment of sulfide metallic deposits. Universidad de La Serena, Chile y Centro de Estudios Avanzados en Zonas Áridas (CEAZA), Chile, presentación congreso GEOMIN, Antofagasta 200. Pp 2, 14, 15.
71. **OYARZÚN J., MATURANA H., OYARZÚN R. 2009.** Potencial de Neutralización de Minerales de Silicatos: Un Factor Subestimado en la Evaluación del Drenaje Ácido. Cap. 4. Geometalurgia y Mineralogía. 51 pp.
73. **HINGSTON, J.F. POSNER, A.M. Y QUIRK, J.P. 1971.** Competitive adsorption of negatively charged ligands on oxide surfaces. *Discuss. Faraday Soc.*, 52: 334-342.

74. **D&G S.A. Sociedad Minera. 2007.** Descripción Geológica de la cuenca del Choapa. Extracción de oro, proyecto El Espino. <http://www.exploratorresources.com/Operations/ElEspino/Geology/default.aspx>. en línea agosto 2009.
75. **BECH, N. 2001.** Plan de Manejo Ambiental de la cuenca del Choapa. Programa integrado de Gobernabilidad y Descentralización – Región de Coquimbo - Unión Europea – Gobierno de Chile.
76. **CAMUS P. y J. ROSENBLITT. 2000.** Desarrollo y medio ambiente en la cuenca del Choapa. Un enfoque histórico. Scripta Nova. Revista Electrónica de Geografía y Ciencias Sociales. Universidad de Barcelona. ISSN 1138-9788.
77. **SALOMONS, W. & FÖRSTNER, U. 1984.** Metals in Hydrocycle. Sprig-Verlag, New -York berlin Heilderlberg. 340 pp.
78. **Canadian Sediment Guidelines for the Protection of Aquatic Life**
79. **LEGRET, M. (1993).** Speciation of heavy metals in sewage sludge-amended soil. En: Proceedings of the Workshop on the sequential extraction of trace metals in soil and sediments. Int. J. Environ Anal Chem. 51: 161-165.
80. **FÖRSTNER, U. 1993.** Metal speciation. General concepts and application. En: Proceedings of the Workshop on the sequential extraction of trace metals in soil and sediments. Int. J. Environ Anal Chem. 51: 5-23.
81. **TESSIER, A., CAMPBELL, P.G.C., BISSON, M. 1979.** Sequential extraction procedure for speciation of particulate trace metal. Analytical chemistry 51: 844-851.
82. **LÓPEZ-SANCHES, J.F. 1993.** Comparison of two sequential extraction procedures for trace metal partitioning in sediments. En: Proceedings of the Workshop on the sequential extraction of trace metals in soil and sediments. Int. J. Environ Anal Chem. 51: 122-135.

83. **ROSENTAL, R., EAGLE, G.A., ORREN, M.J. 1986.** Trace metal distribution in different chemical fraction of nearshore marine sediments. *Est. coast Shelf Science* 22: 303-324.
84. **McCARTY, D. K., MOORE, J. N. Y MARCUS, W. A. 1998.** Mineralogy and trace element association in an acid mine drainage iron oxide precipitate; comparison of selective extractions. *Applied Geochem.*, 13: 165-176.
85. **JONES, K. C., PETERSON. P.J. Y DAVIES, B. D. 1984.** Estracion of silver from soils and its determination by atomicadsorption spectrometry. *Geoderma*, 33: 157-158.
86. **RAKSASATAYA M., LANGDON A.G. y KIM, N. D. 1996.** Assesment of the extent of lead redistribution during sequential extraction by two diferent methods. *Analyt Chim. Acta* 332: 1-14.
87. **FIGUEROA, R., C VALDOVINOS, E. ARAYA & O. PARRA. 2003.** Macroinvertebrados bentónicos como indicadores de calidad de agua del sur de Chile. *Revista Chilena de Historia Natural* 76: 275-285.
88. **FERREIRA, D., TOUSSET, N., RIDAME, C., AND TUSSEAU-VUILLEMIN, M. 2008.** More than inorganic copper is bioavailable to aquatic mosses at environmentally relevant concentrations. *Environmental Toxicology and Chemistry*, Vol. 27, No. 10, pp. 2108–2116.
89. **USERO, J., MORILLO, J., GRACIA, I. 1997.** Contaminación por metales en sedimentos acuáticos. *Tecnología del Agua*. 166: 44-50.
90. **CRESPO, C. 1998.** *Mecánica de suelos y cimentaciones*. Editorial Noriega Limusa, México, pp 641.

**ANEXOS**

## ANEXO 1

### RESULTADOS DE AGUA SUPERFICIAL

A continuación se muestran los resultados de metales totales y disueltos en agua superficial para las campañas de primavera y verano.

#### A1.1. Límite de detección para muestras de agua superficial.

Parámetro	Cu	Cr	Fe	Mn	Cd	Ni	Zn	Al
Unidad	$\mu\text{g L}^{-1}$							
LD	<3,9	<8,2	<5,8	<6,2	<1,0	<5,2	<4,6	<19,0

#### A1.2. Contenidos de metales totales en las campañas de primavera y verano.

##### Primavera

Estación de muestreo	Cu	Cr	Fe	Mn	Ni	Zn	Al	Cd
$\mu\text{g L}^{-1}$								
E1	<LD	<LD	167,0	23,3	<LD	<LD	291,0	1,1
E2	115,0	<LD	32,0	60,4	<LD	9,3	52,9	2,7
E3	<LD	<LD	75,3	10,2	<LD	<LD	126,0	1,8
E4	<LD	<LD	61,9	8,19	<LD	<LD	67,1	1,8
E5	<LD	<LD	21,3	26,3	<LD	<LD	<LD	2,2
E6	<LD	<LD	66,4	3,9	<LD	<LD	70,0	1,6

##### Verano

Estación de muestreo	Cu	Cr	Fe	Mn	Ni	Zn	Al	Cd
$\mu\text{g L}^{-1}$								
E1	9,6	<LD	180,0	35,7	<LD	21,6	360,9	<LD
E2	60,3	<LD	22,1	66,2	<LD	33,4	33,9	<LD
E3	<LD	<LD	55,5	<LD	<LD	16,2	99,3	<LD
E4	<LD	<LD	12,7	3,92	<LD	21,0	<LD	<LD
E5	4,4	<LD	21,2	31,3	<LD	23,8	<LD	<LD
E6	<LD	<LD	41,0	2,63	<LD	14,9	41,5	<LD

### A1.3. Contenidos de metales disueltos en las campañas de primavera y verano.

#### Primavera

Estación de muestreo	Cu	Cr	Fe	Mn	Ni	Zn	Al	Cd
$\mu\text{g L}^{-1}$								
E1	<LD	<LD	10,9	8,1	<LD	<LD	36,0	1,2
E2	30,9	<LD	6,0	47,4	<LD	<LD	18,8	2,6
E3	<LD	<LD	9,2	5,3	<LD	<LD	21	1,9
E4	<LD	<LD	7,3	4,0	<LD	<LD	<LD	1,8
E5	<LD	<LD	13,0	13,5	<LD	<LD	13,9	2,2
E6	<LD	<LD	11,4	2,2	<LD	<LD	8,7	1,9

#### Verano

Estación de muestreo	Cu	Cr	Fe	Mn	Ni	Zn	Al	Cd
$\mu\text{g L}^{-1}$								
E1	6,4	<LD	28,6	16,0	<LD	14,4	77,1	<LD
E2	33,7	<LD	54,0	91,8	<LD	30,6	59,8	<LD
E3	4,4	<LD	7,5	<LD	<LD	16,1	<LD	<LD
E4	18,0	<LD	6,2	3,6	<LD	20,2	<LD	<LD
E5	6,1	<LD	11,0	22,9	<LD	22,8	<LD	<LD
E6	6,9	<LD	17,7	2,6	<LD	15,7	19,4	<LD

### A1.3. contenido de aniones y cationes disueltos

A continuación se presentan los resultados de aniones y cationes disueltos en agua superficial, campañas de primavera y verano.

#### Primavera

Estaciones de muestreo	Na <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	K <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> + HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
$\mu\text{g L}^{-1}$							
E1	9,5	26,8	4,5	2,7	14,4	36,0	53,2
E2	38,7	70,7	6,1	3,1	19,1	147,0	91,8
E3	4,8	38,1	7,4	3,0	19,1	80,0	64,1
E4	7,3	43,3	10,9	3,4	38,3	98,0	38,8
E5	20,7	73,8	25,6	3,3	43,1	122,0	66,9
E6	7,6	37,2	10,9	3,4	33,5	36	74,4

**Verano**

Estaciones de muestreo	Na <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	K <sup>+</sup>	Cl	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> + HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
µg L <sup>-1</sup>							
E1	10,4	32,2	5,4	4,7	9,9	111,0	93,4
E2	14,1	67,5	7,4	5,5	9,9	236,0	160,9
E3	15,3	33,9	7,7	5,3	9,9	109,0	112,4
E4	36,0	50,0	16,0	5,9	14,9	130,0	68,1
E5	74,4	80,5	30,4	5,8	34,6	188,0	117,4
E6	29,6	46,0	13,5	6,0	24,7	121,0	130,5

## ANEXO 2

### VALIDACIÓN DEL MÉTODO PARA ANIONES Y CATIONES SOLUBLES POR IE- HPLC EN MUESTRAS DE SEDIMENTOS

La extracción de aniones y cationes solubles en sedimentos, se realizó por medio de un extracto de saturación de muestras de sedimentos.

La validación del método de aniones solubles se hizo para la estación E3 (Salmanca), en ambas campañas de muestreo. Los parámetros analíticos obtenidos para esta validación se muestran a continuación.

- Límite de detección y límite de cuantificación

Tabla A2.1. Límite de detección y límite de cuantificación.

Parámetro analítico del método	Validación sales solubles							
	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>
	mg L <sup>-1</sup>							
Límite de detección	0,43	0,23	0,28	0,17	0,31	1,93	0,32	0,76
Límite de cuantificación	1,22	0,30	0,87	0,44	0,33	4,66	0,46	2,24

- Recuperación de cationes solubles (extracto de saturación)

**Tabla A2.2. Contenido de cationes en el extracto de saturación.**

Contenido de cationes extracto de saturación	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>
Área	503.449	167.011	3.037.829	13.069.000
	966.594	142.675		10.946.801
	782.955	174.836	2.768.077	11.907.820
	788.588	129.010		9.465.327
	107.383			
Promedio	760.396	144.183	2.902.953	11.347.237
Desviación estándar	±191.349	±27.602	±190.743	±1.525.413
Concentración total (mg L <sup>-1</sup> )	5,60	1,24	6,69	46,31

**Tabla A2.3. Adición estándar cationes solubles (10 mg L<sup>-1</sup>).**

Adición estándar, 10 mg L <sup>-1</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>
Área	1.421.300	232.435	3.334.000	1.427.968
	1.110.307	224.665	3.689.003	1.385.245
	1.850.221	223.740	2.986.026	1.412.067
Promedio	1.460.609	226.947	3.336.343	1.408.427
Desviación estándar	±371.520	±4.775	±351.494	±21.593
Concentración total (mg L <sup>-1</sup> )	16,27	12,86	11,53	57,29
Recuperación (%)	107	116	48	110

**Tabla A2.4. Adición estándar cationes solubles (20 mg L<sup>-1</sup>).**

Adición estándar, 20 mg L <sup>-1</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>
Área	371.953	78.951	981.855	1.667.747
	341.369	80.133	1.322.185	1.569.429
	396.342	73.740	1.247.775	
Promedio	369.888	77.608	1.183.938	1.618.588
Desviación estándar	±27.545	±3.402	±178.920	±69.521
Concentración total (mg L <sup>-1</sup> )	26,76	22,75	27,62	65,87
Recuperación (%)	106	108	105	98

- Recuperación de aniones solubles (extracto de saturación)

**Tabla A2.5. Contenido de aniones en el extracto de saturación.**

Contenido de aniones, extracto de saturación	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
Área	600.952	18.722	24.391.312
	885.704	21.516	26.093.637
	961.133	19.670	29.625.893
Promedio	815.930	19.969	26.703.614
Desviación estándar	±189.958	±1.421	±2.670.068
Concentración total (mg L <sup>-1</sup> )	45,78	1,43	2.820,75

**Tabla A2.6. Adición estándar aniones solubles (10 mg L<sup>-1</sup>).**

Adición estándar, 10 mg L <sup>-1</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
Área	1.036.794	67.121	
	958.311	51.173	16.183.582
	1.078.097	58.005	16.283.582
Promedio	1.024.401	58.766	16.233.582
Desviación estándar	±60.847	±8.001	±70.711
Concentración total (mg L <sup>-1</sup> )	57,55	11,39	2831,27
Recuperación (%)	118	99	105

**Tabla A2.6. Adición estándar aniones solubles (50 mg L<sup>-1</sup>).**

Adición estándar, 50 mg L <sup>-1</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
Área	1.582.245	27.840	8.873.035
	1.856.672	22.699	9.349.411
	1.879.175	24.585	8.976.265
Promedio	1.772.697	25.041	9.066.237
Desviación estándar	±165.320	±2.601	±250.609
Concentración total (mg L <sup>-1</sup> )	99,81	49,74	2873,54
Recuperación (%)	108	97	106

## ANEXO 3

### RESULTADOS DE METALES EN SEDIMENTOS, EXTRACCIÓN SECUENCIAL BCR

A continuación se muestran los contenidos de metales obtenidos en la extracción secuencial BCR en muestras de sedimentos para las campañas de primavera y verano, por estación de muestreo. En cada tabla se presentan las cuatro fracciones de la extracción secuencial, contenido total de metales y % de recuperación de metales por metal.

#### A3.1. Límite de detección muestras de sedimentos.

	Cd	Zn	Cr	Cu	Ni	Al	Mn	Fe
mg L <sup>-1</sup>	0,00077	0,00156	0,00543	0,0033	0,00458	0,00207	0,00015	0,00105

#### A3.2. Resultados de metales en extracción secuencial BCR y resultados de metales totales en sedimentos fluviales por estación de muestreo, campaña de primavera.

E1	<i>Fración soluble, intercambiable y unida a carbonatos</i>	<i>Fración reducible</i>	<i>Fración oxidable</i>	<i>Fración residual</i>	<i>Total</i>	<i>Recuperación (%)</i>
<b>Metales</b>	<b>µg g<sup>-1</sup></b>					
<b>Cd</b>	0,20	0,16	0,08	0,07	0,57	90,16
<b>Zn</b>	0,69	8,42	8,37	30,18	53,13	89,70
<b>Cr</b>	0,00	0,70	0,50	11,18	16,03	77,22
<b>Cu</b>	20,15	13,13	2,35	15,22	42,43	119,85
<b>Ni</b>	0,76	1,40	0,73	10,25	16,05	81,82
<b>Al</b>	67,97	1771,29	938,93	8341,91	12915,22	86,10
<b>Mn</b>	309,88	263,31	19,18	209,84	793,33	101,12
<b>Fe</b>	6,48	1225,51	387,59	32362,75	38981,88	87,17

<b>E2</b>	<i>Fracción soluble, intercambiable y unida a carbonatos</i>	<i>Fracción reducible</i>	<i>Fracción oxidable</i>	<i>Fracción residual</i>	<i>Total</i>	<i>Recuperación (%)</i>
<b>Metales</b>	$\mu\text{g g}^{-1}$					
<b>Cd</b>	2,28	0,52	0,18	0,12	3,22	96,31
<b>Zn</b>	274,23	73,93	24,98	28,77	429,51	93,58
<b>Cr</b>	0,22	1,08	1,23	9,34	11,87	99,88
<b>Cu</b>	1574,81	743,15	410,19	78,76	3325,05	84,42
<b>Ni</b>	4,34	2,36	2,00	8,24	17,88	94,69
<b>Al</b>	185,87	3917,27	1271,49	8834,83	15665,04	90,71
<b>Mn</b>	599,59	130,33	24,35	134,32	1087,72	81,69
<b>Fe</b>	1053,18	2792,08	817,57	23285,94	34657,90	80,64

<b>E3</b>	<i>Fracción soluble, intercambiable y unida a carbonatos</i>	<i>Fracción reducible</i>	<i>Fracción oxidable</i>	<i>Fracción residual</i>	<i>Total</i>	<i>Recuperación (%)</i>
<b>Metales</b>	$\mu\text{g g}^{-1}$					
<b>Cd</b>	0,24	0,24	0,15	0,12	0,80	93,33
<b>Zn</b>	20,92	9,85	12,83	27,11	77,13	91,67
<b>Cr</b>	0,00	0,66	0,70	7,57	9,81	91,06
<b>Cu</b>	16,82	16,24	8,47	18,27	78,10	76,58
<b>Ni</b>	0,76	1,04	0,93	9,03	14,64	80,30
<b>Al</b>	69,52	1810,01	1271,91	8967,50	10747,88	112,76
<b>Mn</b>	347,62	112,90	24,57	188,58	659,99	102,07
<b>Fe</b>	40,68	2351,41	565,12	29913,17	29157,35	112,73

E4	<i>Fracción soluble, intercambiable y unida a carbonatos</i>	<i>Fracción reducible</i>	<i>Fracción oxidable</i>	<i>Fracción residual</i>	<i>Total</i>	<i>Recuperación (%)</i>
<b>Metales</b>	$\mu\text{g g}^{-1}$					
<b>Cd</b>	0,08	0,24	0,16	0,07	0,59	93,53
<b>Zn</b>	11,65	3,10	10,14	24,73	56,80	87,38
<b>Cr</b>	0,00	0,74	1,53	15,58	22,19	80,42
<b>Cu</b>	26,42	49,63	52,96	39,75	142,82	118,17
<b>Ni</b>	1,00	0,88	1,14	8,65	14,55	80,18
<b>Al</b>	24,59	715,57	849,92	9567,00	11697,01	95,38
<b>Mn</b>	367,78	87,37	31,25	173,41	766,66	86,06
<b>Fe</b>	149,03	3391,96	924,56	52132,12	48166,74	117,50

E5	<i>Fracción soluble, intercambiable y unida a carbonatos</i>	<i>Fracción reducible</i>	<i>Fracción oxidable</i>	<i>Fracción residual</i>	<i>Total</i>	<i>Recuperación (%)</i>
<b>Metales</b>	$\mu\text{g g}^{-1}$					
<b>Cd</b>	0,16	0,20	0,10	0,20	0,76	86,60
<b>Zn</b>	18,80	7,61	14,02	23,02	59,03	107,50
<b>Cr</b>	0,00	0,62	1,00	8,14	11,94	81,75
<b>Cu</b>	20,34	30,71	43,56	32,80	136,11	93,62
<b>Ni</b>	0,76	0,80	0,67	7,73	10,53	94,53
<b>Al</b>	34,09	1778,40	1296,01	7492,62	9915,88	106,91
<b>Mn</b>	287,74	52,57	24,39	197,90	499,27	112,68
<b>Fe</b>	25,70	2911,38	839,23	25825,35	26057,04	113,60

E6	<i>Fracción soluble, intercambiable y unida a carbonatos</i>	<i>Fracción reducible</i>	<i>Fracción oxidable</i>	<i>Fracción residual</i>	<i>Total</i>	<i>Recuperación (%)</i>
<b>Metales</b>	$\mu\text{g g}^{-1}$					
<b>Cd</b>	0,24	0,32	0,10	0,00	0,60	108,56
<b>Zn</b>	12,77	8,57	16,04	27,25	62,80	102,92
<b>Cr</b>	0,00	0,62	1,27	17,06	16,75	113,14
<b>Cu</b>	15,51	28,00	24,45	31,45	90,10	110,34
<b>Ni</b>	0,62	0,64	1,33	13,11	17,08	91,95
<b>Al</b>	35,62	2350,35	1541,38	11367,49	15496,75	98,70
<b>Mn</b>	169,48	51,78	32,93	221,50	470,63	101,08
<b>Fe</b>	80,66	3823,32	1025,25	31118,78	30390,71	118,62

**A3.3. Resultados de metales en extracción secuencial BCR y resultados de metales totales en sedimentos fluviales por estación de muestreo, campaña de primavera.**

<b>E1</b>	<i>Fracción soluble, intercambiable y unida a carbonatos</i>	<i>Fracción reducible</i>	<i>Fracción oxidable</i>	<i>Fracción residual</i>	<i>Total</i>	<i>Recuperación (%)</i>
<b>Metales</b>	$\mu\text{g g}^{-1}$					
<b>Cd</b>	0,24	0,12	0,08	0,03	0,55	85,27
<b>Zn</b>	18,90	7,10	8,15	16,51	53,13	95,35
<b>Cr</b>	<LD	0,74	0,61	7,13	10,42	81,34
<b>Cu</b>	13,00	14,14	8,06	17,49	48,43	108,80
<b>Ni</b>	1,00	1,40	0,99	8,97	15,05	82,17
<b>Al</b>	79,99	1191,88	915,03	6874,50	9516,48	95,22
<b>Mn</b>	265,97	248,60	20,79	101,20	793,33	80,24
<b>Fe</b>	1,84	1145,89	216,59	20155,42	21656,60	99,37

<b>E2</b>	<i>Fracción soluble, intercambiable y unida a carbonatos</i>	<i>Fracción reducible</i>	<i>Fracción oxidable</i>	<i>Fracción residual</i>	<i>Total</i>	<i>Recuperación (%)</i>
<b>Metales</b>	$\mu\text{g g}^{-1}$					
<b>Cd</b>	2,40	0,55	0,37	0,21	3,71	95,17
<b>Zn</b>	254,04	85,05	51,45	32,07	445,42	94,88
<b>Cr</b>	0,20	1,05	1,48	10,34	15,04	86,87
<b>Cu</b>	1451,69	1229,81	662,56	84,68	4261,02	80,47
<b>Ni</b>	3,89	2,54	2,31	9,05	18,19	97,80
<b>Al</b>	224,66	4153,76	1490,98	10485,92	19109,15	85,59
<b>Mn</b>	471,29	108,06	28,17	148,79	836,71	90,39
<b>Fe</b>	1178,15	3348,97	820,80	24558,32	34657,90	86,29

E3	<i>Fracción soluble, intercambiable y unida a carbonatos</i>	<i>Fracción reducible</i>	<i>Fracción oxidable</i>	<i>Fracción residual</i>	<i>Total</i>	<i>Recuperación (%)</i>
<b>Metales</b>	$\mu\text{g g}^{-1}$					
Cd	0,36	0,28	0,09	0,10	0,89	93,04
Zn	24,70	10,48	12,87	25,92	77,13	95,90
Cr	<LD	0,62	0,99	7,48	10,77	84,37
Cu	18,77	18,23	7,18	21,61	78,10	84,24
Ni	0,92	1,08	1,52	8,78	14,64	83,98
Al	78,27	1956,87	1568,26	8899,71	10747,88	116,33
Mn	189,70	56,93	22,09	185,46	475,19	95,58
Fe	244,73	3212,86	854,63	27780,41	29157,35	110,07

E4	<i>Fracción soluble, intercambiable y unida a carbonatos</i>	<i>Fracción reducible</i>	<i>Fracción oxidable</i>	<i>Fracción residual</i>	<i>Total</i>	<i>Recuperación (%)</i>
<b>Metales</b>	$\mu\text{g g}^{-1}$					
Cd	0,04	0,47	0,34	<LD	0,83	103,41
Zn	4,18	8,19	20,06	12,01	52,80	84,17
Cr	<LD	0,34	3,22	8,50	11,58	104,16
Cu	2,96	30,51	121,56	52,26	231,43	89,56
Ni	0,72	0,95	1,95	5,95	10,64	90,04
Al	1,04	434,91	1676,19	11225,32	14395,90	92,65
Mn	139,97	135,36	41,64	131,55	467,66	95,91
Fe	1,48	5645,12	2054,43	33776,02	38533,39	107,64

E5	<i>Fracción soluble, intercambiable y unida a carbonatos</i>	<i>Fracción reducible</i>	<i>Fracción oxidable</i>	<i>Fracción residual</i>	<i>Total</i>	<i>Recuperación (%)</i>
<b>Metales</b>	$\mu\text{g g}^{-1}$					
Cd	0,12	0,32	0,10	0,21	0,79	94,96
Zn	9,61	5,02	13,96	22,91	46,89	109,82
Cr	<LD	0,62	0,97	9,58	13,82	80,84
Cu	5,52	20,12	16,78	28,74	81,66	87,13
Ni	0,20	0,60	0,70	7,97	8,73	108,39
Al	13,63	1502,80	1167,49	12530,97	14156,02	107,48
Mn	172,26	53,38	17,51	221,58	399,42	116,35
Fe	18,71	3127,50	838,43	38430,16	39085,56	108,52

E6	<i>Fracción soluble, intercambiable y unida a carbonatos</i>	<i>Fracción reducible</i>	<i>Fracción oxidable</i>	<i>Fracción residual</i>	<i>Total</i>	<i>Recuperación (%)</i>
<b>Metales</b>	$\mu\text{g g}^{-1}$					
<b>Cd</b>	0,20	0,40	0,10	1,23	2,01	96,07
<b>Zn</b>	13,52	5,73	15,74	28,34	62,80	100,84
<b>Cr</b>	<LD	0,62	1,47	6,52	10,31	83,55
<b>Cu</b>	14,57	27,09	18,58	29,36	90,10	99,44
<b>Ni</b>	0,72	0,44	1,20	7,68	9,32	107,81
<b>Al</b>	26,55	2208,03	1708,83	11627,44	15497,67	100,47
<b>Mn</b>	125,37	28,33	25,83	226,40	470,63	86,25
<b>Fe</b>	133,68	4226,39	1192,45	30205,45	29390,71	121,66

#### A3.4. Contenidos de metales en el material de referencia: GBW 08301, China National

Analysis Center for Iron & Steel.

	<b>Cd</b>	<b>Zn</b>	<b>Cr</b>	<b>Cu</b>	<b>Ni</b>	<b>Mn</b>	<b>Fe</b>
<b>Total experimental</b>	2,33	226	84	51	30	932	34096
<b>Total real</b>	2,45	251	90	53	32	975	39400
<b>Recuperación (%)</b>	95%	90%	93%	96%	92%	96%	87%

## ANEXO 4

### RESULTADOS DE ÓXIDOS DE Fe, Mn y Al EN SEDIMENTOS

Tabla A4.1. Óxidos de Fe, Mn y Al, campaña de primavera.

Estación de muestreo	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	MnO <sub>2</sub> (%)
E1	0,09	2,33	0,06
E2	0,25	1,90	0,08
E3	0,1	2,12	0,05
E4	0,05	2,75	0,05
E5	0,05	1,83	0,04
E6	0,05	1,89	0,03

Tabla A4.2. Óxidos de Fe, Mn y Al, campaña de verano.

Estación de muestreo	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	MnO <sub>2</sub> (%)
E1	0,09	1,76	0,07
E2	0,24	1,95	0,08
E3	0,09	2,16	0,03
E4	0,01	1,37	0,03
E5	0,02	1,56	0,03
E6	0,04	1,69	0,02

## ANEXO 5

### RESULTADOS DE ANÁLISIS DE COMPONENTES PRINCIPALES

Las siguientes tablas muestran la variabilidad de la varianza para los análisis de componentes principales en las campañas de primavera y verano en muestras de agua superficial y sedimento fluvial.

**Tabla A5.1. Análisis de Componentes Principales, agua superficial, campaña de primavera.**

---

Componente		Porcentaje de Acumulado	
Número	Autovalor	Varianza	Porcentaje
1	7,09198	64,473	64,473
2	2,8466	25,878	90,351
3	0,855644	7,779	98,129
4	0,132374	1,203	99,333
5	0,073399	0,667	100,000
6	6,36433E <sup>-16</sup>	0,000	100,000
7	1,40469E <sup>-16</sup>	0,000	100,000
8	1,22935E <sup>-16</sup>	0,000	100,000
9	0,0	0,000	100,000
10	0,0	0,000	100,000

**Tabla A5.2. Análisis de Componentes Principales, agua superficial, campaña de verano.**

---

Componente		Porcentaje de Acumulado	
Número	Autovalor	Varianza	Porcentaje
1	5,70778	51,889	51,889
2	4,19845	38,168	90,057
3	0,767937	6,981	97,038
4	0,248037	2,255	99,293
5	0,0778017	0,707	100,000
6	3,77734E <sup>-16</sup>	0,000	100,000
7	3,25636E <sup>-16</sup>	0,000	100,000
8	1,84597E <sup>-16</sup>	0,000	100,000
9	0,0	0,000	100,000
10	0,0	0,000	100,000

---

**Tabla A5.3. Análisis de Componentes Principales, sedimento fluvial, campaña de primavera.**

Componente		Porcentaje de Acumulado	
Número	Autovalor	Varianza	Porcentaje
1	14,0409	78,005	78,005
2	2,42925	13,496	91,501
3	1,05595	5,866	97,367
4	0,331218	1,840	99,207
5	0,14266	0,793	100,000
6	1,89056E <sup>-15</sup>	0,000	100,000
7	4,18071E <sup>-16</sup>	0,000	100,000
8	3,79715E <sup>-16</sup>	0,000	100,000
9	3,50220E <sup>-16</sup>	0,000	100,000
10	3,07290E <sup>-16</sup>	0,000	100,000

**Tabla A5.4. Análisis de Componentes Principales, sedimento fluvial, campaña de verano.**

---

Componente Número	Porcentaje de Acumulado		
	Autovalor	Varianza	Porcentaje
1	14,6986	81,659	81,659
2	2,49468	13,859	95,518
3	0,483813	2,688	98,206
4	0,203561	1,131	99,337
5	0,119382	0,663	100,000
6	1,18717E <sup>-15</sup>	0,000	100,000
7	4,00347E <sup>-16</sup>	0,000	100,000
8	2,98820E <sup>-16</sup>	0,000	100,000
9	2,51922E <sup>-16</sup>	0,000	100,000
10	2,32433E <sup>-16</sup>	0,000	100,000

---

## **ANEXO 6**

### **ASPECTOS HIDRODINÁMICOS DEL SISTEMA**

- **Aspecto físicos (hidrodinámicos)**

La importancia de los aspectos hidrodinámicos considerados con este estudio, tienen relación con la tasa de transporte de sedimento en la columna de agua, de esta forma, tener un parámetro cuantitativo que indica posible movilidad de contaminantes orgánicos e inorgánicos por el lecho del río.

- **Descripción de los sitios de medición según características físicas e hidrológicas**

Las características físicas del río Choapa y de los ríos afluentes en los tramos asociados a los distintos sitios de medición se presentan en la Tabla A6.1, en donde se especifican los anchos esperados en cada uno de los tramos, además de la pendiente de fondo del lecho correspondiente. En la tabla se incorporan, además, el rango de caudales máximos, mínimos y medios esperados en ellos, según los registros fluviométricos de las estaciones de la Dirección General de Aguas (DGA) cercanas.

**Tabla A6.1. Características físicas e hidrológicas de los sitios de muestreo.**

Estación	Pendiente (%)	Ancho máx. (m)	Ancho medio (m)	Ancho min (m)	Q max (m <sup>3</sup> s <sup>-1</sup> )	Q medio (m <sup>3</sup> s <sup>-1</sup> )	Q min (m <sup>3</sup> s <sup>-1</sup> )
E1	3,0	35	20	20	60	10,0	2,0
E2	5,0	5	2	0,5	2	0,5	0,1
E3	1,0	60	30	10	90	11	0,6
E4	1,5	65	25	15	55	7,6	0,3
E5	2,0	40	20	10	15	1,5	0,1
E6	0,3	200	80	30	75	11	0,5

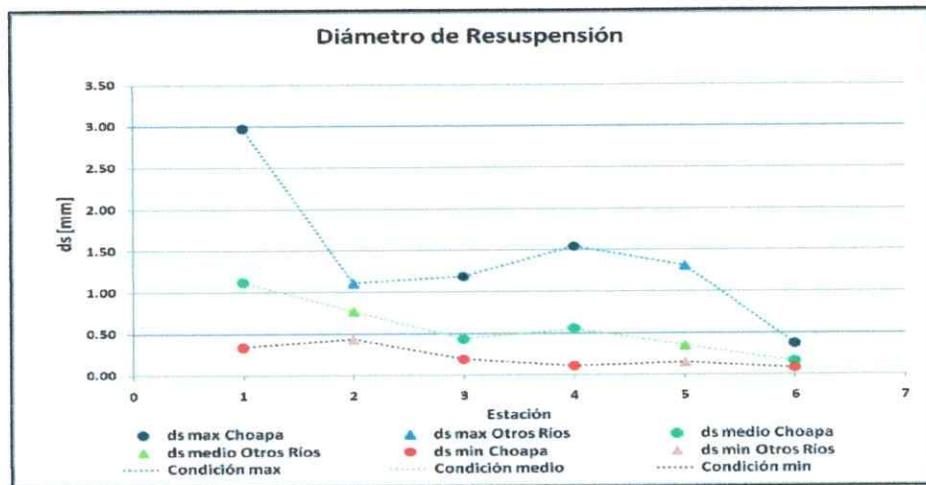
Nota: Q indica caudal en m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup> del río.

Es importante mencionar que, si bien tanto la información topográfica y geométrica del cauce en estudio como la información fluviométrica utilizada tienen un carácter aproximado, ellas se consideran suficientes como para caracterizar cuantitativamente, y con un grado de precisión acorde con los objetivos del estudio, los parámetros hidráulicos e hidrodinámicos del río Choapa que se relacionan con el transporte y transferencia de metales en los sedimentos del sistema. En la Tabla A6.1 se muestra que en la zona ritrónica (estaciones E1 y E2) escurren en un terreno con alta pendiente (sobre 3%) y anchos de cauce de pequeña y mediana magnitud (del orden de las decenas de metros), los que aumentan hacia la zona del valle. Así, en la zona ritrónica se generan escurrimientos de agua con alta velocidad característicos de los ríos de alta montaña, con una alta capacidad de arrastre de material sedimentario.

Las estaciones E3 hasta E6, zona medio ritrónica y potámica, muestran características similares entre sí, con pendientes de menor magnitud (del orden del 2% o inferiores) y anchos considerablemente mayores (superiores a los 50 metros). En esta zona se presentan escurrimientos de menor velocidad, con lo que se genera una disminución y/o pérdida de la capacidad de arrastre del material sedimentario transportado desde la zona ritrónica del río. Es por esto, como se observan en este tramo de la cuenca, grandes depósitos de material sedimentario, los que producen un carácter trezado al río, con pocos cauces activos durante los períodos de bajo caudal.

- **Análisis de transporte de sedimentos**

El transporte de sedimento se analizó la capacidad transporte de sedimento en suspensión, analizando el parámetro de “capacidad de resuspensión” de sedimentos desde el lecho.



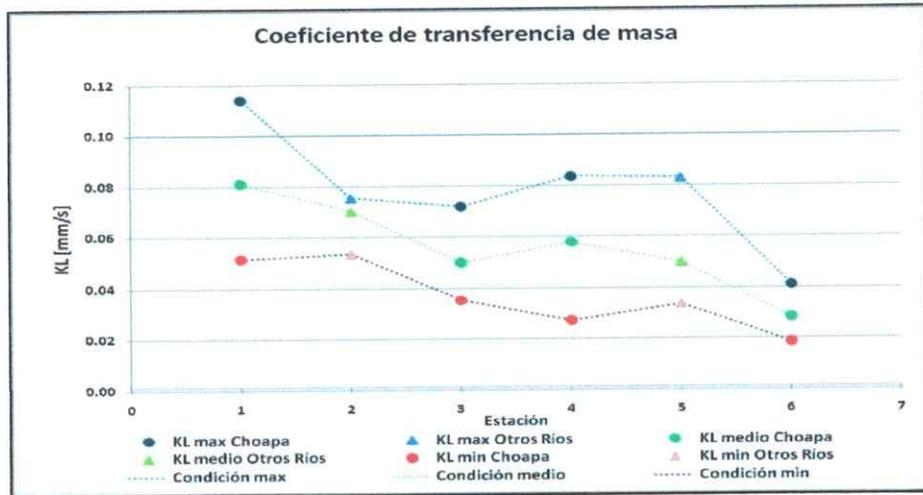
**Figura A6.1. Tamaño máximo para la resuspensión estimado en las estaciones de muestreo.**

Para analizar esta capacidad se determinó el máximo tamaño de partícula capaz de ser incorporado en suspensión desde el lecho en cada uno de las estaciones consideradas en el estudio. Los valores estimados para los distintos caudales considerados se presentan en la Figura 7. En ella se observa que el tamaño máximo a ser resuspendido disminuye hacia aguas abajo. Los tamaños a ser resuspendidos se encuentran en el rango entre los 3 mm o superior en el sector alto del río (estaciones E1 y E2), hasta valores de entre 0,25 a 1,5 mm en el sector bajo (estaciones E3 a E6).

Para el proceso de desorción de solutos desde las partículas fina del sedimento se hará importante la resuspensión, ya que son estas partículas que al mantenerse en suspensión, podrían transferir solutos a la columna de agua si las condiciones químicas así lo permiten.

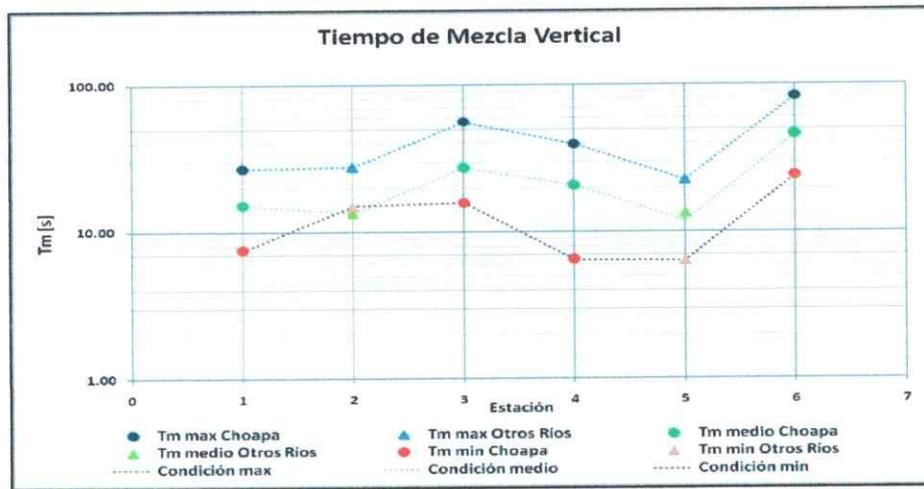
- **Análisis del intercambio de masa**

La transferencia de masa entre los sedimentos del lecho y la columna de agua y su posterior mezcla es cuantificada a través de dos parámetros característicos; coeficiente de transferencia de masa (Figura A6.2) y tiempo de mezcla vertical (Figura A6.3). El primero representa la capacidad de transferencia de masa disuelta en el agua intersticial de los sedimentos del lecho hacia la columna de agua, dependiendo de las condiciones del flujo de cada estación de muestreo, básicamente de la velocidad de corte y altura de escurrimiento. Para este análisis se hizo el supuesto de un coeficiente de difusión molecular  $D = 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ , el que corresponde, aproximadamente, a un valor típico para la difusión de metales como Cu en agua [89]. Los valores del coeficiente de transferencia (Figura A6.2) están en el rango entre  $0,12 \text{ mm s}^{-1}$  y  $0,019 \text{ mm s}^{-1}$  aproximadamente, disminuyendo hacia aguas del sector potámico y aumentando con el caudal.



**Figura A6.2. Coeficiente de transferencia de masa estimado por estación de muestreo.**

El tiempo de mezcla vertical mide la escala temporal en la cual, dadas las condiciones del escurrimiento en la zona, cual flujo es capaz de mezclar completamente en la columna los aportes de masa provenientes desde los sedimentos. El rango de valores estimados de esta escala de tiempo para los distintas estaciones de muestreo, se presenta en la Figura A6.2. A diferencia de lo estimado, los tiempos de mezcla en el sector ritrónico del río son comparables con los de las zonas potámicas, que son inferior a los dos minutos.



**Figura A6.3. Tiempo de mezcla vertical estimado por estación de muestreo.**

De los resultados mostrados en las figuras A6.2 y A6.3 es posible concluir que, se tiene una capacidad de incorporación de masa desde los sedimentos similar para todo el río. Esto se debe a la mezcla de condiciones presentes en ambos sectores (ritrónico y potámico), tiene pendientes medias en todo el río, bajos caudales y cauces estrechos en la zona ritrónica, y por el contrario, mayores caudales y cauces más amplios en la zona potámica, obteniéndose condiciones de flujo similares. Además el flujo tiene capacidad de transferir solutos disueltos en los intersticios de los sedimentos hacia la columna de agua en toda su extensión, si el gradiente de concentraciones así lo permite, los solutos serían eficientemente mezclados en la columna de agua en escalas temporales y espaciales relativamente pequeñas (pocos minutos y pocos cientos de metros).

## **ANEXO 7**

### **ASPECTOS BIOLÓGICOS DEL SISTEMA**

- **Aspecto biológico**

Uno de los análisis realizados para el estudio de la cuenca del río Choapa, fue la búsqueda de bioindicadores con el fin de establecer organismos cuya presencia, ausencia o distribución estuviese asociada a un factor o a una combinación de factores ambientales particularmente significativa o relevante. Los organismos bioindicadores tienen interés científico en la investigación ecológica y aplicación en el análisis ambiental, por ejemplo en estudios de contaminación.

En este anexo se mostrara un ejemplo de análisis biológico que fue destinado a determinar bioindicadores en la cuenca; índice biótico a nivel de familia de la biota presente en los diferentes sitios de muestreo.

- **Índices Bióticos de Familia (*Ch* IBF)**

Los índices bióticos a nivel de familia se basan en la Integridad Biológica (IB), que implica la capacidad de un ecosistema acuático para soportar y mantener un balance integrado de la comunidad de organismos existentes con una cierta composición, diversidad y organización

funcional entre los sistemas físicos, químicos y biológicos, comparable al del hábitat natural de una región.

Para obtener el Índice Biótico de Familia (IBF), se realizó el cálculo cuantitativo (*Ch* IBF) [88] para las campañas de primavera y verano. El cálculo del índice se basa en los valores de tolerancia de las familias y se interpreta como el rango de clases de calidad (*Ch* IBF). La ecuación 1 muestra el cálculo del índice IBF.

#### **Ecuación 1. Cálculo de IBF**

***Enfoque Biótico***

Donde:

N = Abundancia total

ni = Número índice Familia

ti = Puntaje de tolerancia de taxa, 0-10

La Tabla A7.1 muestra los valores de puntaje de tolerancia para las familias encontradas en la cuenca, y corresponden al coeficiente *ti* de la ecuación 1.

**Tabla A7.1. Valores de tolerancia de Taxa.**

Clase	Orden	Familia	Puntaje
<i>Insecta</i>	<i>Odonata</i>	<i>Aeshnidae</i>	5
		<i>Lestidae</i>	9
	<i>Plecoptera</i>	<i>Diamphipnoidae</i>	0
	<i>Ephemeroptera</i>	<i>Baetidae</i>	4
		<i>Caenidae</i>	7
		<i>Leptophlebiidae</i>	2
	<i>Trichoptera</i>	<i>Hydrobiosidae</i>	0
		<i>Hydropsychidae</i>	4
		<i>Hydroptilidae</i>	4
	<i>Coleoptera</i>	<i>Elmidae</i>	4
		<i>Hydrophilidae</i>	8
	<i>Diptera</i>	<i>Tipulidae</i>	3
		<i>Chironomidae</i>	7
		<i>Athericidae</i>	2
		<i>Simuliidae</i>	6
<i>Ceratopogonidae</i>		6	
<i>Hemiptera</i>	<i>Corixidae</i>	5	
<i>Crustacea</i>	<i>Amphipoda</i>	<i>Hyalellidae</i>	8
<i>Gastropoda</i>	<i>Basommatophora</i>	<i>Physidae</i>	8
		<i>Empididae</i>	6
<i>Oligochaeta</i>	<i>Haplotaxida</i>	<i>Naididae</i>	8
<i>Turbellaria</i>	<i>Tricladida</i>	<i>Planariidae</i>	4

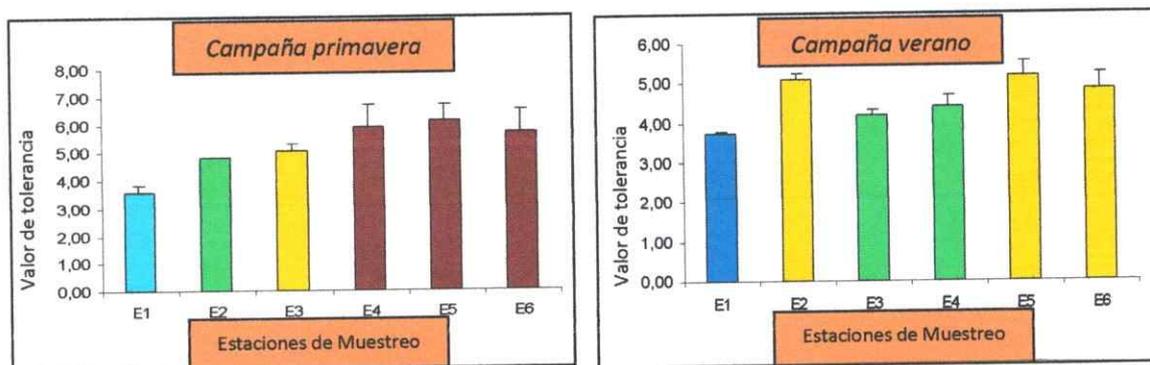
La Tabla A7.2 muestra los rangos de clase de calidad definidos para el índice IBF e identifican siete tipos de clases, desde Clase I (calidad excelente para la biota), hasta Clase VII (calidad muy mala para la biota).

**Tabla A7.2. Rangos de Clase de calidad según el índice IBF.**

Clase	Ch IBF	Calidad	Color
<b>I</b>	0,00-3,65	Excelente	<b>Turquesa</b>
<b>II</b>	3,66-4,15	Muy Buena	<b>Azul</b>
<b>III</b>	4,16-4,90	Buena	<b>Verde</b>
<b>IV</b>	4,91-5,65	Regular	<b>Amarillo</b>
<b>V</b>	5,66-6,40	Relativamente Mala	<b>Café</b>
<b>VI</b>	6,41-7,15	Mala	<b>Naranja</b>
<b>VII</b>	7,16-10,00	Muy Mala	<b>Rojo</b>

Nota: Se especifica la clase de calidad con el color que corresponde a esa clase

La Figura A7.1 muestra los resultados obtenidos en la aplicación del índice *Ch* IBF para ambas campañas de muestreo.



**Figura A7.1. Índice Biótico ChIBF por estación de muestreo.**

Al aplicar el índice *Ch* IBF para la campaña de primavera se observó que el río presentó desde excelente calidad a relativamente mala. De esta forma, los sitios en el sector ritrónico presentaron calidad excelente en la estación E1 (sector limpio de la cuenca), y calidad buena estación E2 (Río Cuncumén; tributario al río Choapa). A partir de la estación E3 la calidad disminuyó de regular hasta relativamente mala en la zona más potámica (estaciones E4, E5 y E6). Las familias encontradas en la cuenca fueron:

- en la estación E1 Leptophlebiidae con un 21% -representante de aguas limpias-,
- en las estaciones del sector medio ritrónico y potámico, las familias más representantes fueron aquellas que indican un cierto grado de contaminación orgánica, - Chironomidae con un 37% en E4, Physidae con un 50% en E5 y Hyalellidae con un 44% en E6-.

La Figura A7.1 también muestra la aplicación del índice *Ch* IBF para la campaña de verano y se observó que el río presentó índices de calidad buena hasta calidad regular. La calidad de las

aguas presentó un *Ch* IBF de buena calidad para la estaciones E1, E3 y E4. Los tributarios del río Choapa (estaciones E2 y E5) mostraron un *Ch* IBF de calidad regular junto a al estación del sector potámico E6. Las familias encontradas en la cuenca fueron:

- en la estación E1 Leptophlebiidae con un 11%,
- en las estaciones más potámicas los mayores representantes fueron familias que indican un cierto grado de contaminación orgánica, estas fueron Planariidae con un 56% en la estación E5 y 64% en la estación E6.

Para el análisis biológico también se efectuaron bioensayos en las campañas de otoño e invierno (campañas no consideradas en este trabajo), los bioensayos se realizaron con la especie *sp. Daphnia*, y se obtuvo que en los ensayos agudos realizados con el fin de evidenciar efectos letales en muestras obtenidas de las estaciones E1 (Choapa en Cuncumén), E4 (Puente Negro) y E6 (Huentelauquén), no se encontró evidencia de efectos de inmovilización y toxicidad significativa en ninguna de estas estaciones de muestreo.