

UCH-FC ✓  
DOC-12  
N238  
C-1

**UNIVERSIDAD DE CHILE  
FACULTAD DE CIENCIAS**



**ESPECIACIÓN Y MOVILIDAD DE ARSÉNICO EN SISTEMAS  
AGUA-SEDIMENTO DE RÍOS DE LA VI REGIÓN DE CHILE**

Tesis presentada a la Universidad de Chile para optar al grado de

**Doctor en Química**

**Jessica Fabiola Narváez Fernández**



Directores de Tesis: Dr. Pablo Richter Duk  
Prof. María Inés Toral Ponce



Santiago, Chile  
Julio, 2005



**UNIVERSIDAD DE CHILE**

Facultad de Ciencias

Departamento de Química

**ESPECIACIÓN Y MOVILIDAD DE ARSÉNICO EN  
SISTEMAS AGUA-SEDIMENTO DE RÍOS DE LA VI  
REGIÓN DE CHILE**

Tesis entregada a la Universidad de Chile en cumplimiento parcial de los requisitos  
para optar al grado de

**Doctor en Química**

**Jessica Fabiola Narváez Fernández**



Directores de Tesis: Dr. Pablo Richter Duk  
Prof. María Inés Toral Ponce

Santiago, Chile  
Julio, 2005

**FACULTAD DE CIENCIAS  
UNIVERSIDAD DE CHILE**

**INFORME DE APROBACIÓN  
TESIS DE DOCTORADO**

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

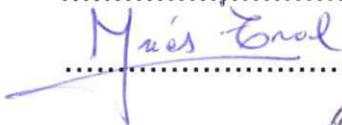
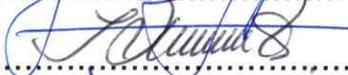
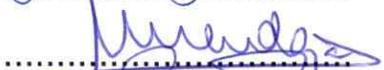
**JESSICA FABIOLA NARVÁEZ FERNÁNDEZ**

Ha sido aprobada por la Comisión de Evaluación de Tesis como requisito para optar al grado de Doctor en Química, en el examen de Defensa de Tesis rendido el día 26 de Julio del 2005.

Directores de Tesis:

Dr. Pablo Richter Duk

Prof. María Inés Toral Ponce

  
.....  
  
.....  
  
  
.....  
  
.....  
  
.....  
  
.....  
  
.....

Comisión de Evaluación de la Tesis:

Dra. Eugenia Spodine Spiridonova (Presidenta)

Dra. Aida Inés Ahumada Torres

Dr. Jorge Mendoza Crisosto

Dr. Hugo Pinochet Cancino

Dra. María Soledad Ureta Zañartu



***A las tres mujeres más importantes en mi vida,  
a mi sobrinita, mi futuro amor, y a Alejandro.***

---



Yo, Jessica Narváez Fernández, nací en Santiago el 12 de Febrero de 1977. Curse la educación básica y media en la ciudad de Rancagua, lugar donde viví felizmente junto a mi madre Sandra, a mi hermana Andrea y a mi abuela Sari, hasta 1995. En este año ingresé a la carrera de Química Ambiental de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Chile, por lo que me trasladé nuevamente a Santiago, obteniendo la Licenciatura en Ciencias Ambientales con mención en Química y mi título profesional en el año 2001. En este mismo año, ingresé al Doctorado en Química de la Universidad de Chile, y durante estos más de 4 años en el programa he podido comprender que las metas se alcanzan con perseverancia y esfuerzo, y que la familia y los amigos, son el pilar fundamental para lograr estas metas.

---



---

## **Agradecimientos**

Comenzaré agradeciendo a todos aquellos que financiaron el desarrollo de esta Tesis. A CONICYT, por la beca de Doctorado, la cual me permitió sobrevivir durante todos estos años, por la beca de Apoyo a la realización de Tesis Doctoral (AT-403001), por la beca de Término de Tesis Doctoral y por la beca de Asistencia a Congreso en el Extranjero, la cual me permitió conocer algo de este mundo y experimentar el miedo de hablar en inglés. A la Universidad de Chile, por la beca de Financiamiento Parcial de Tesis de Postgrado (PG-0202 y PG-0204) y a los proyectos FONDECYT 1030005 del Dr. Pablo Richter y 1020692 de la Profesora María Inés Toral.

Al centro nacional del medio ambiente (CENMA), por brindarme la posibilidad de disponer de todos los equipos necesarios para la realización de esta Tesis.

A la Agencia de Cooperación Internacional del Japón (JICA), por brindar los recursos económicos necesarios para el equipamiento del CENMA.

A mi Director de Tesis, el Dr. Pablo Richter, por haberme enseñado que el real aprendizaje es a costa de errores y que es más satisfactorio lo que se gana a costa de desveladas y dolores de cabeza. Además, le agradezco por su confianza y su amistad.

En particular, agradezco a la profesora María Inés Toral, por enseñarme el lado apasionante de la ciencia y por sobre todo, por su cariño y paciencia.

A toda la comisión examinadora, por enriquecer mi trabajo. En especial, a la profesora Inés Ahumada, por su ayuda en ciertos temas conflictivos.

A los integrantes del Laboratorio de Bioelectroquímica de la Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas, por hacerme partícipe de sus almuerzos diarios y de las reuniones sociales.

A mis compañeros del Laboratorio de Química Analítica de la Facultad de Ciencias, por los momentos de esparcimiento.

A los integrantes del Laboratorio de Química Analítica y Ambiental de la Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas, que me aceptaron como uno más de los suyos.

---

A todos los funcionarios del CEPEDQ, por su simpatía y ayuda en las cosas cotidianas.

A todas las personas que trabajan en el CENMA, por ayudarme en las distintas etapas de mi Tesis y por facilitarme sus equipos.

A mi madre, la mujer más esforzada y tierna que conozco. Por su fuerza y dedicación durante toda mi crianza. A mi Sari (mi abuela, aunque no le guste), por su amor incondicional y su alegría de vivir. A mi hermana, por ser mi mejor amiga y por darme la alegría de tener una sobrinita.

No puedo dejar de agradecer a mi abuelito Victor, por ser mi figura paterna durante mi niñez. A mi abuelita Elba, que ya no está a mi lado para rezar en mi lugar, y por supuesto, agradezco a mi tía Rosa, por quererme tal cual soy.

A mi gran amiga Malu, por escucharme y comprenderme en todos los momentos difíciles.

Y en especial, agradezco a Alejandro, por enseñarme que la lucha por los logros es constante, por hacerme reír en todos aquellos momentos de oscuridad y por sobre todo, por su cariño.





## TABLA DE CONTENIDO

	<b>Página</b>
Índice de Tablas.....	xi
Índice de Figuras.....	xiii
Lista de Abreviaciones.....	xvii
Resumen.....	xviii
Summary.....	xxi

### **CAPITULO I**

#### **Introducción**

1.1. Introducción general.....	1
1.2. Aspectos químico-analíticos relacionados con la especiación de arsénico.....	3
1.3. Aspectos químico-ambientales relacionados con el arsénico.....	7
1.4. Situación del arsénico en Chile y las razones que motivaron el estudio.....	18
1.5. Fundamentos de la metodología aplicada.....	20
1.6. Hipótesis de trabajo.....	22
1.6.1. Hipótesis global.....	22
1.6.2. Hipótesis derivadas.....	23
1.7. Objetivos.....	24
1.7.1. Objetivo general.....	24
1.7.2. Objetivos específicos.....	24



## CAPITULO II

### Materiales y Métodos

2.1. Reactivos y disoluciones.....	26
2.1.1. Preservación de muestras de agua de río en terreno.....	26
2.1.2. Determinación de micro y macroelementos en muestras de agua y sedimentos.....	26
2.1.3. Determinación de materia orgánica en muestras de sedimentos.....	27
2.1.4. Determinación de óxidos de Fe, Al y Mn en muestras de sedimentos.....	27
2.1.5. Especiación de arsénico en muestras de agua y extractos de sedimentos.....	28
2.1.6. Procedimiento de extracción secuencial de arsénico en muestras de sedimentos.....	30
2.2. Instrumentos, aparatos y materiales.....	31
2.2.1. Toma de muestra de aguas y sedimentos.....	31
2.2.2. Determinación de micro y macroelementos en muestras de agua y sedimentos.....	31
2.2.3. Especiación de arsénico en muestras de agua y extractos de sedimentos.....	32
2.2.4. Procedimiento de extracción secuencial de arsénico en muestras de sedimentos.....	34
2.2.5. Determinación de otros parámetros en muestras de agua y sedimentos.....	34
2.3. Procedimientos.....	35
2.3.1. Especiación de arsénico por HG-CT-ICP/OES con previa eliminación en continuo de la interferencia de cobre.....	35
2.3.1.1. Optimización de las variables del sistema analítico: HG-CT-ICP/OES.....	35
2.3.1.2. Optimización de las variables asociadas a la técnica de remoción en continuo de la interferencia de cobre para la especiación de arsénico por HG-CT-ICP/OES.....	35
2.3.1.3. Validación de la metodología analítica para la especiación de arsénico en muestras de agua y extractos de sedimentos con altos niveles de cobre.....	36
2.3.1.4. Procedimiento general para la especiación de arsénico en muestras de agua y extractos de sedimentos.....	36
2.3.2. Toma de muestra de aguas y sedimentos de ríos de la VI Región de Chile.....	38
2.3.2.1. Periodicidad del muestreo.....	38
2.3.2.2. Tipos de muestra extraídas en cada punto.....	40
2.3.2.2.1. Aguas de río.....	40



2.3.2.2.2.	Sólidos suspendidos.....	40
2.3.2.2.3.	Sedimentos de río.....	40
2.3.2.3.	Tratamiento de muestras en terreno.....	41
2.3.2.3.1.	Aguas de río.....	41
2.3.2.3.2.	Sólidos suspendidos.....	41
2.3.2.3.3.	Sedimentos de río.....	42
2.3.2.4.	Conservación de las muestras.....	42
2.3.2.4.1.	Conservación de las muestras durante el traslado al laboratorio.....	42
2.3.2.4.2.	Conservación de las muestras en el laboratorio.....	42
2.3.2.5.	Lavado de material de muestreo.....	42
2.3.3.	Caracterización físico-química y especiación de arsénico en muestras de agua y sedimentos de río.....	43
2.3.3.1.	Muestras de agua de río.....	43
2.3.3.1.1.	Determinación de la concentración total de micro y macroconstituyentes en muestras de agua de río por ICP-OES.....	43
2.3.3.1.2.	Determinación de aniones ( $\text{SO}_4^{2-}$ , $\text{Cl}^-$ , $\text{NO}_3^-$ , $\text{NO}_2^-$ , $\text{PO}_4^{3-}$ ) y cationes ( $\text{Na}^+$ , $\text{K}^+$ , $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Mg}^{2+}$ , $\text{NH}_4^+$ ) en muestras de agua de río, por cromatografía iónica.....	43
2.3.3.1.3.	Determinación de carbono orgánico total (COT) en muestras de agua de río, por el método de combustión infrarroja.....	44
2.3.3.1.4.	Determinación de la demanda química de oxígeno (DQO) en muestras de agua de río, por el método de flujo cerrado colorimétrico.....	44
2.3.3.1.5.	Especiación de arsénico en muestras de agua de río.....	44
2.3.3.2.	Determinación de la concentración total de micro y macroconstituyentes en sólidos suspendidos por ICP-OES.....	45
2.3.3.3.	Muestras de sedimentos de río.....	45
2.3.3.3.1.	Tratamiento de las muestras de sedimentos de río.....	45
2.3.3.3.2.	Determinación de la concentración total de micro y macroconstituyentes en muestras de sedimentos de río por ICP-OES.....	46
2.3.3.3.3.	Determinación de nitrógeno y azufre en muestras de sedimentos de río, por análisis elemental.....	47
2.3.3.3.4.	Determinación de la materia orgánica (% M.O.) en muestras de sedimentos de río, por el método de Walkley-Black.....	47



2.3.3.3.5.	Determinación del contenido de óxidos de Fe, Mn y Al en muestras de sedimentos de río, por procedimiento de Mehra-Jackson (citrato-buffer bicarbonato y ditionito).....	47
2.3.3.3.6.	Determinación de la estabilidad de las especies de arsénico en distintos agentes extractantes utilizados en el procedimiento de extracción simple.....	47
2.3.3.3.7.	Procedimiento de extracción simple de arsénico y sus especies en muestras de sedimentos de río.....	48
2.3.3.3.8.	Efecto de la concentración de HCl, utilizado como agente extractante de las especies de arsénico desde sedimentos.	49
2.3.3.3.9.	Especiación de arsénico en muestras de sedimentos de río	49
2.3.3.3.10.	Procedimiento de extracción secuencial (PES) para las distintas fracciones de arsénico presentes las muestras de sedimentos (especiación operacional).....	49
2.3.4.	Análisis estadístico.....	50

## **CAPITULO III**

### **Resultados y Discusión**

3.1.	Especiación de arsénico por HG-CT-ICP/OES con previa eliminación en continuo de la interferencia de cobre.....	51
3.1.1.	Optimización de las variables del sistema analítico: HG-CT-ICP/OES.....	51
3.1.2.	Optimización de las variables asociadas a la técnica de remoción en continuo de la interferencia de cobre para la especiación de arsénico por HG-CT-ICP/OES.....	52
3.1.2.1.	Tipo de fase sólida (resina) utilizada para la remoción de cobre	53
3.1.2.2.	Efecto de la longitud de la microcolumna (masa de resina) y de la concentración de cobre en la muestra.....	54
3.1.2.3.	Efecto del caudal de muestra.....	58
3.1.2.4.	Efecto del pH de la muestra.....	59
3.1.2.5.	Efecto del volumen de muestra que circula a través de la microcolumna.....	60
3.1.2.6.	Tipo y concentración de agente eluyente o regenerador de resina.....	61
3.1.3.	Validación de la metodología analítica para la especiación de arsénico en muestras de agua y extractos de sedimentos con altos niveles de cobre.....	63
3.2.	Caracterización físico-química y especiación de arsénico en muestras de agua y sedimentos de río.....	65
3.2.1.	Mediciones de terreno.....	65
3.2.2.	Caracterización físico-química y especiación de arsénico en muestras de agua de río.....	69



3.2.2.1.	Determinación de la concentración total de micro y macroconstituyentes en muestras de agua de río.....	69
3.2.2.2.	Determinación de aniones ( $\text{SO}_4^{2-}$ , $\text{Cl}^-$ , $\text{NO}_3^-$ , $\text{NO}_2^-$ , $\text{PO}_4^{3-}$ ) y cationes ( $\text{Na}^+$ , $\text{K}^+$ , $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Mg}^{2+}$ , $\text{NH}_4^+$ ) en muestras de agua de río.....	77
3.2.2.3.	Determinación de carbono orgánico total (COT) y de la demanda química de oxígeno (DQO) en muestras de agua de río.....	80
3.2.2.4.	Especiación de arsénico en muestras de agua de río.....	82
3.2.3.	Determinación de la concentración total de micro y macroconstituyentes en sólidos suspendidos.....	90
3.2.4.	Caracterización físico-química y especiación de arsénico en muestras de sedimentos de río.....	91
3.2.4.1.	Determinación de la concentración total de micro y macroconstituyentes en muestras de sedimentos de río.....	91
3.2.4.2.	Determinación de nitrógeno y azufre en muestras de sedimentos de río.....	103
3.2.4.3.	Determinación de la materia orgánica (% M.O.) en muestras de sedimentos de río.....	105
3.2.4.4.	Determinación del contenido de óxidos de Fe, Mn y Al en muestras de sedimentos de río.....	107
3.2.4.5.	Determinación de la estabilidad de las especies de arsénico en distintos agentes extractantes utilizados en el procedimiento de extracción simple.....	111
3.2.4.6.	Procedimiento de extracción simple de arsénico y sus especies en muestras de sedimentos de río.....	113
3.2.4.7.	Efecto de la concentración de HCl, utilizado como agente extractante de las especies de arsénico desde sedimentos.....	120
3.2.4.8.	Especiación de arsénico en muestras de sedimentos de río.....	124
3.2.4.9.	Procedimiento de extracción secuencial (PES) de arsénico en muestras de sedimentos.....	131
3.3.	Análisis estadístico.....	136
3.3.1.	Aguas de río filtradas.....	137
3.3.1.1.	Análisis de componentes principales (ACP).....	137
3.3.1.2.	Análisis de cluster (AC).....	140
3.3.2.	Estratos superficiales de sedimentos de río.....	142
3.3.2.1.	Análisis de componentes principales (ACP).....	142
3.3.2.2.	Análisis de cluster (AC).....	145
3.3.3.	Aguas filtradas y estratos superficiales de sedimentos de río.....	147
3.3.3.1.	Análisis de componentes principales (ACP).....	147



---

3.3.3.2. Análisis de cluster (AC).....	151
--	-----

## **CAPITULO IV**

<b>Conclusiones</b> .....	153
---------------------------	-----

<b>Bibliografía</b> .....	159
---------------------------	-----

### **Anexos**

<b>Anexo 1:</b> Concentraciones totales de micro y macroconstituyentes en muestras de agua de río filtradas y sin filtrar.....	171
<b>Anexo 2:</b> Concentraciones de aniones y cationes en muestras de agua de río.....	176
<b>Anexo 3:</b> Contenidos de carbono total (CT), carbono inorgánico (CI), carbono orgánico total (COT) y DQO en muestras de agua de río.....	180
<b>Anexo 4:</b> Concentraciones totales de micro y macroconstituyentes en sólidos suspendidos colectados en filtros.....	183
<b>Anexo 5:</b> Concentraciones totales de micro y macroconstituyentes en muestras de sedimentos de río.....	188
<b>Anexo 6:</b> Contenidos de nitrógeno y azufre en muestras de sedimentos de río, expresados como porcentajes.....	193
<b>Anexo 7:</b> Contenidos de materia orgánica en muestras de sedimentos de río, expresados como porcentajes.....	197
<b>Anexo 8:</b> Estabilidad de As(III), As(V), MMA y DMA en distintos agentes extractantes.....	201
<b>Anexo 9:</b> Concentraciones de arsénico total en las distintas etapas del procedimiento de extracción secuencial.....	203



## ÍNDICE DE TABLAS

	<b>Página</b>
<b>Tabla 1.</b> Propiedades del arsénico.....	1
<b>Tabla 2.</b> Tipos de arsinas generadas y sus correspondientes puntos de ebullición...	21
<b>Tabla 3.</b> Condiciones de operación para el sistema de especiación de arsénico.....	52
<b>Tabla 4.</b> Porcentaje de recuperación de las especies de arsénico As(III), As(V), MMA y DMA con diferentes concentraciones de cobre.....	62
<b>Tabla 5.</b> Propiedades analíticas del método propuesto para la especiación de arsénico.....	63
<b>Tabla 6.</b> Mediciones de terreno en aguas de río (muestreo preliminar, primer muestreo y segundo muestreo).....	66
<b>Tabla 7.</b> Concentración de las distintas especies de arsénico en muestras de agua de río. Muestreo preliminar.....	82
<b>Tabla 8.</b> Concentración de las distintas especies de arsénico en muestras de agua de río. Primer muestreo.....	83
<b>Tabla 9.</b> Concentración de las distintas especies de arsénico en muestras de agua de río. Segundo muestreo.....	84
<b>Tabla 10.</b> Contenido de Fe, Al y Mn en muestras de sedimentos de río, expresados como óxidos. Muestreo preliminar.....	108
<b>Tabla 11.</b> Contenido de Fe, Al y Mn en muestras de sedimentos de río, expresados como óxidos. Primer muestreo.....	109
<b>Tabla 12.</b> Contenido de Fe, Al y Mn en muestras de sedimentos de río, expresados como óxidos. Segundo muestreo.....	109
<b>Tabla 13.</b> Estabilidad de las especies de arsénico presentes en el extracto de sedimento del punto 5 (estrato 0-10 cm), muestreo preliminar, utilizando HCl 1 mol/l como agente extractante.....	122
<b>Tabla 14.</b> Estabilidad de las especies de arsénico presentes en el extracto diluido (1:10) de sedimento del punto 5 (estrato 0-10 cm), muestreo preliminar, utilizando HCl 1 mol/l como agente extractante.....	123
<b>Tabla 15.</b> Concentración de las distintas especies de arsénico en muestras de sedimentos de río. Muestreo preliminar.....	124
<b>Tabla 16.</b> Concentración de las distintas especies de arsénico en muestras de sedimentos de río. Primer muestreo.....	125
<b>Tabla 17.</b> Concentración de las distintas especies de arsénico en muestras de sedimentos de río. Segundo muestreo.....	126

---

<b>Tabla 18.</b>	Análisis de componentes principales. Autovectores y autovalores de las distintas variables determinadas en las muestras de agua de río filtradas.	138
<b>Tabla 19.</b>	Análisis de componentes principales. Autovectores y autovalores de las distintas variables determinadas en las muestras de estratos superficiales de sedimentos de río.....	143
<b>Tabla 20.</b>	Análisis de componentes principales. Autovectores y autovalores del conjunto de variables determinadas en las muestras de agua de río filtradas-estratos superficiales de sedimentos de río.....	148





## ÍNDICE DE FIGURAS

	<b>Página</b>
<b>Figura 1.</b> Transformaciones biológicas del arsénico en sistemas acuáticos.....	10
<b>Figura 2.</b> Acoplamiento analítico: Eliminación de la interferencia de cobre-HG-CT-ICP/OES.....	33
<b>Figura 3.</b> Mapa y estaciones de muestreo: Río Coya, Cachapoal y Tinguiririca.....	39
<b>Figura 4.</b> Efecto de la longitud de la microcolumna y de la concentración de cobre en las muestras en la retención de cobre.....	55
<b>Figura 5.</b> Efecto de la longitud de la microcolumna y de la concentración de cobre en las muestras en la co-retención de As(V).....	56
<b>Figura 6.</b> Efecto de la concentración de cobre en la muestra en la co-retención de As(V), utilizando una microcolumna de 20 cm de longitud.....	56
<b>Figura 7.</b> Posible interacción entre As(V) y el complejo Cu-Muromac A-1.....	57
<b>Figura 8.</b> Efecto del caudal de muestra en la retención de cobre y en la co-retención de As(V).....	58
<b>Figura 9.</b> Efecto del pH de la muestra en la retención de cobre y en la co-retención de As(V).....	59
<b>Figura 10.</b> Efecto del volumen de muestra que circula a través de la microcolumna en la retención del cobre y en la co-retención de As(V).....	60
<b>Figura 11.</b> Determinación de arsénico total en muestras de agua de río. Muestreo preliminar.....	70
<b>Figura 12.</b> Determinación de arsénico total en muestras de agua río. Primer muestreo.....	70
<b>Figura 13.</b> Determinación de arsénico total en muestras de agua de río. Segundo muestreo.....	71
<b>Figura 14.</b> Determinación de cobre total en muestras de agua de río. Muestreo preliminar.....	73
<b>Figura 15.</b> Determinación de cobre total en muestras de agua de río. Primer muestreo.....	73
<b>Figura 16.</b> Determinación de cobre total en muestras de agua de río. Segundo muestreo.....	74

<b>Figura 17.</b>	Determinación de la concentración de arsénico total en muestras de agua de río filtradas y sin filtrar, en función del periodo de muestreo.....	75
<b>Figura 18.</b>	Determinación de la concentración de cobre total en muestras de agua de río filtradas y sin filtrar, en función del periodo de muestreo.....	76
<b>Figura 19.</b>	Concentraciones normalizadas de $\text{SO}_4^{2-}$ , As total y Cu total, en función del punto de muestreo. Primer muestreo.....	79
<b>Figura 20.</b>	Diagrama de potencial redox (Eh) vs pH para especies de arsénico en el sistema As-O <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O a 25°C.....	85
<b>Figura 21.</b>	Concentración de las distintas especies de arsénico ( $\mu\text{g/l}$ ), en la muestra de agua sin filtrar del A) punto 2 (río Coya) y del B) punto 6 (río Cachapoal). Primer muestreo.....	86
<b>Figura 22.</b>	Determinación de la concentración As(V) en muestras de agua de río filtradas y sin filtrar, en función del periodo de muestreo.....	88
<b>Figura 23.</b>	Determinación de la concentración As(III) en muestras de agua de río filtradas y sin filtrar, en función del periodo de muestreo.....	89
<b>Figura 24.</b>	Determinación de arsénico total en muestras de sedimentos de río. Muestreo preliminar.....	92
<b>Figura 25.</b>	Determinación de arsénico total en muestras de sedimentos de río. Primer muestreo.....	92
<b>Figura 26.</b>	Determinación de arsénico total en muestras de sedimentos de río. Segundo muestreo.....	93
<b>Figura 27.</b>	Correlación entre las concentraciones de arsénico total en los estratos superficiales de sedimentos y las concentraciones de arsénico total en las muestras de agua de río filtradas. Primer muestreo.....	96
<b>Figura 28.</b>	Correlación entre las concentraciones de arsénico total en los estratos superficiales de sedimentos y las concentraciones de arsénico total en las muestras de agua de río sin filtrar. Primer muestreo.....	96
<b>Figura 29.</b>	Determinación de cobre total en muestras de sedimentos de río. Muestreo preliminar.....	98
<b>Figura 30.</b>	Determinación de cobre total en muestras de sedimentos de río. Primer muestreo.....	98
<b>Figura 31.</b>	Determinación de cobre total en muestras de sedimentos de río. Segundo muestreo.....	99
<b>Figura 32.</b>	Determinación de la concentración de arsénico total en muestras de sedimentos de río, en función del periodo de muestreo.....	100
<b>Figura 33.</b>	Determinación de la concentración de cobre total en muestras de sedimentos de río, en función del periodo de muestreo.....	101
<b>Figura 34.</b>	Determinación de azufre en muestras de sedimentos de río, en función del periodo de muestreo.....	104

<b>Figura 35.</b>	Mecanismo propuesto por Grossl y col. para la adsorción de As(V) sobre goetita.....	108
<b>Figura 36.</b>	Determinación de la concentración de As total y de las especies de arsénico extraídas con distintos agentes extractantes (mg/kg), en la muestra de sedimento del punto 5 (0-10 cm). Muestreo preliminar.....	114
<b>Figura 37.</b>	Determinación de la concentración de As total y de las especies de arsénico extraídas con distintos agentes extractantes (mg/kg), en el material de referencia certificado (CRM 320, [As]: $76,7 \pm 3,4$ mg/kg).....	115
<b>Figura 38.</b>	Efecto del pH en la extracción de As(V) desde el sedimento del punto 5 (0-10 cm).....	118
<b>Figura 39.</b>	Efecto del pH en la extracción de As(III) desde el sedimento del punto 5 (0-10 cm).....	118
<b>Figura 40.</b>	Determinación de la concentración de arsénico total y de las especies de arsénico extraídas desde el sedimento del punto 5 (0-10 cm), utilizando HCl como extractante a tres concentraciones.....	120
<b>Figura 41.</b>	Determinación de la concentración de arsénico total y de las especies de arsénico extraídas desde el material de referencia certificado (CRM 320, [As]: $76,7 \pm 3,4$ mg/kg), utilizando HCl como extractante a tres concentraciones.....	121
<b>Figura 42.</b>	Concentración de As total no extraído, de As total extraído y de las distintas especies de arsénico extraídas con HCl 1 mol/l (mg/kg), en el estrato superficial del sedimento del A) punto 2 (río Coya) y del B) punto 6 (río Cachapoal). Primer muestreo.....	128
<b>Figura 43.</b>	Determinación de la concentración As(V) en muestras de sedimentos de río, en función del periodo de muestreo.....	130
<b>Figura 44.</b>	Determinación de la concentración As(III) en muestras de sedimentos de río, en función del periodo de muestreo.....	130
<b>Figura 45.</b>	Extracción secuencial de arsénico en muestras de sedimentos (resultados expresados en porcentaje de As total). Muestreo preliminar..	132
<b>Figura 46.</b>	Extracción secuencial de arsénico en muestras de sedimentos (resultados expresados en porcentaje de As total). Primer muestreo.....	132
<b>Figura 47.</b>	Extracción secuencial de arsénico en muestras de sedimentos (resultados expresados en porcentaje de As total). Segundo muestreo....	133
<b>Figura 48.</b>	Distribución de las variables determinadas en las muestras de agua de río filtradas, en el espacio definido por (A) Componente 1 y componente 2, (B) Componente 1 y componente 3, (C) Componente 2 y componente 3.....	139
<b>Figura 49.</b>	Dendograma de las variables determinadas en las muestras de agua de río filtradas.....	141
<b>Figura 50.</b>	Distribución de las variables determinadas en las muestras de estratos superficiales de sedimentos de río, en el espacio definido por (A) Componente 1 y componente 2, (B) Componente 1 y componente 3, (C) Componente 2 y componente 3.....	144



---

<b>Figura 51.</b>	Dendograma de variables determinadas en las muestras de estratos superficiales de sedimentos de río.....	146
<b>Figura 52.</b>	Distribución de las variables determinadas en las muestras de aguas filtradas y estratos superficiales de sedimentos de río, en el espacio definido por (A) Componente 1 y componente 2, (B) Componente 1 y componente 3, (C) Componente 2 y componente 3.....	149
<b>Figura 53.</b>	Dendograma de variables determinadas en las muestras de aguas filtradas y estratos superficiales de sedimentos de río.....	151



## LISTA DE ABREVIACIONES

Abreviación	Español	Inglés
<b><i>Técnicas</i></b>		
<b>AAS</b>	Espectroscopía de absorción atómica	Atomic absorption spectroscopy
<b>AFS</b>	Espectroscopía de fluorescencia atómica	Atomic fluorescence spectroscopy
<b>CT</b>	Trampa fría (preconcentración criogénica)	Cold trap (cryogenic preconcentration)
<b>FAAS</b>	Espectroscopía de absorción atómica de llama	Flame atomic absorption spectroscopy
<b>GC</b>	Cromatografía de gases	Gas chromatography
<b>GFAAS</b>	Espectroscopía de absorción atómica con horno grafito	Graphite furnace atomic absorption spectroscopy
<b>HG</b>	Generación de hidruros	Hydride generation
<b>HPLC</b>	Cromatografía líquida de alta eficiencia	High performance liquid chromatography
<b>ICP</b>	Plasma acoplado inductivamente	Inductively coupled plasma
<b>ICP-OES</b>	Plasma acoplado inductivamente-Espectroscopía de emisión óptica	Inductively coupled plasma-Optic emission spectroscopy
<b>MS</b>	Espectrometría de masas	Mass spectrometry
<b>XAFS</b>	Espectroscopia de absorción de rayos X de estructura fina	X-ray absorption fine structure spectroscopy
<b><i>Compuestos</i></b>		
<b>DMA</b>	Dimetilarsinato	Dimethylarsinate
<b>DMAA</b>	Ácido dimetilarsínico	Dimethylarsinic acid
<b>MMA</b>	Monometilarsoniato	Monomethylarsonate
<b>MMAA</b>	Ácido monometilarsonico	Monomethylarsonic acid

## RESUMEN

En la presente Tesis se desarrolló y optimizó una metodología analítica, la cual permitió la determinación de diferentes formas químicas de arsénico (As(III), As(V), MMA (monometilarsoniato) y DMA (dimetilarsinato)) en muestras de agua y sedimentos de río, con precisión y exactitud, y sin sufrir las interferencias provocadas por las altas concentraciones de cobre, elemento habitual en matrices medioambientales contaminadas por los procesos mineros.

El método analítico de especiación, se basó en un acoplamiento entre los sistemas de generación de hidruros (HG), preconcentración criogénica en línea (Cold Trap, CT) y plasma acoplado inductivamente (ICP), utilizando como detector la espectroscopía de emisión óptica (OES). La interferencia de cobre fue removida previo al proceso de HG mediante una extracción en fase sólida, haciendo uso de una microcolumna en línea con resina quelante de iminodiacetato.

Una vez optimizada la metodología de especiación de arsénico se procedió a su validación, la cual proporcionó las siguientes propiedades analíticas para las especies As(III), As(V), MMA y DMA: límites de detección entre  $2,1 \times 10^{-2}$  y  $2,2 \times 10^{-1}$   $\mu\text{g/l}$ ; repetibilidad y reproducibilidad, expresadas como desviación estándar relativa, entre 1,5 y 3,9%, y entre 1,7 y 5,4%, respectivamente; y porcentajes de recuperación entre 97 y 103%.

Adicionalmente, el método desarrollado en la presente Tesis fue aplicado en la determinación de las especies de arsénico en sistemas aguas-sedimentos de ríos de la VI Región de Chile, específicamente en sistemas acuáticos impactados por la Fundición de Cobre Caletones (Minera El Teniente), como son el río Coya y el Cachapoal, los cuales han sido sometidos por décadas a contaminación por arsénico a través de emisiones líquidas y gaseosas derivadas de los procesos mineros del cobre. Además de la especiación de arsénico, tanto las muestras de agua como de sedimentos fueron caracterizadas físico-químicamente a través de la determinación de la concentración total de micro y macroconstituyentes y del contenido orgánico, entre otros.

Con este fin, durante el desarrollo de esta Tesis se efectuaron tres muestreos, durante: Otoño del 2003, Invierno del 2003 y Otoño del 2004. Además, con el propósito de obtener información representativa respecto al grado de contaminación que sufren los sistemas acuáticos en estudio, el plan de muestreo consideró la selección de: 4 puntos en el río Coya, 4 puntos en el río Cachapoal y un punto en el río Tinguiririca (línea base).

Los análisis físico-químicos realizados en las muestras obtenidas en los tres muestreos, indicaron que las concentraciones de arsénico presentes en las muestras de sedimentos fueron notoriamente superiores a las determinadas en las muestras de agua de río, lo cual fue atribuido a los procesos de adsorción y/o co-precipitación del arsénico presente en las aguas, principalmente con los óxidos metálicos hidratados. Además, los resultados de estos análisis evidenciaron que las concentraciones de arsénico determinadas en las muestras de agua de río sin filtrar fueron considerablemente superiores que las determinadas en las muestras de agua filtradas. Por lo tanto, se sugirió que la transferencia del arsénico desde el río Coya al Cachapoal se basó principalmente en un proceso de transporte a través de los sólidos suspendidos en las aguas.

Específicamente, los resultados obtenidos en los análisis físico-químicos y de especiación de arsénico realizados en las muestras de agua de río, indicaron que las concentraciones de As total y sus especies,  $\text{SO}_4^{-2}$ ,  $\text{NO}_3^-$ , y de la mayor parte de los micro y macroconstituyentes determinados, fueron mayores en las muestras de agua del río Coya que en las aguas del río Cachapoal, confirmándose la elevada contaminación del río Coya por los vertidos de riles mineros. Las más altas concentraciones de As total, de sus especies, y de los metales pesados determinados en las muestras de agua, se determinaron en el río Coya entre Sewell y Caletones (punto 2), estableciéndose que las principales descargas de riles mineros vertidos al cauce de este río se realizaron en los alrededores de la fundición de cobre Caletones.

En el caso de las muestras de sedimentos, se observaron las mismas tendencias que en las aguas, ya que las mayores concentraciones de los analitos determinados las presentaron las muestras de sedimentos del río Coya, en especial, los sedimentos del punto 2. Además, se propuso que sólo elementos como Na, K, Ca, Mg, P, Al y Si tienen un origen natural en los sistemas acuáticos estudiados, ya que no se encontraron diferencias en las concentraciones de estos elementos entre

un río y otro. Por el contrario, elementos tales como As, Cu, Fe, Mo, Zn, B, Ni, Co y Pb provendrían principalmente de los residuos mineros vertidos en las aguas del río Coya, ya que sus concentraciones variaron notoriamente entre puntos y entre muestreos.

A pesar de no conocerse el caudal de los riles vertidos al cauce del río Coya, ni la variabilidad de su composición en el tiempo, las variaciones en las concentraciones de As total, As(V), As(III), MMA, DMA y de todos los elementos determinados en las muestras de agua y sedimentos, entre los tres muestreos realizados, se podrían explicar en principio por los cambios en los niveles de caudal de los ríos muestreados. Por lo tanto, debido a que los caudales de los ríos Coya y Cachapoal aumentaron durante el primer muestreo (Invierno del 2003), se presentó una disminución en las concentraciones de los elementos analizados en las muestras de agua y sedimentos correspondientes a este muestreo, en comparación con el muestreo preliminar y el segundo muestreo. Además, no se observaron diferencias en las concentraciones de arsénico y de otros elementos entre Otoño del 2003 y Otoño del 2004.

Mediante el procedimiento de extracción simple para la posterior especiación de arsénico en sedimentos, se determinó que el HCl 1 mol/l presentó el mayor rendimiento de extracción de las especies de arsénico desde esta matriz. El As(V) fue la especie de As predominante en las muestras de sedimentos.

Por otra parte, a través del procedimiento de extracción secuencial aplicado a las muestras de sedimentos, se determinó que la mayor parte del arsénico se encontró preferentemente unido a los óxidos de Fe y Al amorfos y cristalizados, y a la fracción residual (sulfuros y/o minerales primarios y secundarios).

El análisis de componentes principales efectuado al conjunto de variables determinadas en muestras de agua y sedimentos, indicó correlación entre los metales y metaloides aportados a los ríos por la actividad minera, y las mediciones de terreno capaces de revelar, en una primera aproximación, la presencia de contaminación en un sistema acuático. Por su parte, el análisis de cluster reveló la existencia de 2 grupos entre los distintos puntos de muestreo analizados. El primer grupo consistió en aquellos puntos de muestreo no impactados y los no impactados directamente por los vertidos mineros, y el segundo grupo estuvo compuesto por los puntos de muestreo directamente impactados por las actividades mineras del cobre.

## SUMMARY

An analytical methodology was developed and optimized to permit the precise and exact determination of different chemical forms of arsenic (As(III), As (V), MMA (monomethylarsonate), and DMA (dimethylarsinate)) in river water and sediment samples without the interferences caused by high concentrations of copper, a usual element in environmental matrices contaminated by mining processes.

The speciation analytical method was based on the coupling of hydride generation (HG) systems, online cryogenic preconcentration (Cold Trap (CT)) and inductively coupled plasma (ICP), using optical emission spectroscopy (OES) as a detector. Copper interference was removed prior to the HG process, by solid-phase extraction, using an online microcolumn with iminodiacetate chelating resin.

Once the arsenic speciation methodology was optimized, its validation gave the following analytical properties for the species As(III), As(V), MMA, and DMA: detection limits from  $2,1 \times 10^{-2}$  to  $2,2 \times 10^{-1}$ ; repeatability and reproducibility expressed as relative standard deviation from 1,5 to 3,9% and 1,7 to 5,4% respectively; and recovery percentages from 97 to 103%.

In addition, the method herein developed was applied to determine arsenic species in water and sediments from rivers in the VI Region, Chile, specifically from water systems impacted by Caletones copper smelter (El Teniente Mining Company), as in the case of the Coya river and the Cachapoal river, which for decades have been subjected to arsenic contamination from liquid and gas emissions resulting from copper mining processes. In addition to arsenic speciation, both water and sediment samples were physicochemically characterized through the determination of total concentration of micro- and macroconstituents as well as of organic contents, among others.

To this end, three sampling activities were carried out during the development of this study in: fall, 2003; winter, 2003; fall, 2004. In addition, in order to obtain representative information on the degree of contamination suffered by the water systems under study, the sampling schedule included the selection of 4

sites at the Coya river, 4 sites at the Cachapoal river and 1 site at the Tinguiririca river (baseline).

Physicochemical analyses carried out on the samples obtained in the three sampling activities indicated that arsenic concentrations present in the sediment samples were markedly higher than those determined in river water, which was attributed to the processes of sorption and/or co-precipitation of the arsenic present in the water, mainly with hydrated metal oxides. In addition, the results of these analyses showed that arsenic concentrations determined in unfiltered river water were considerably higher than those determined in filtered water. Thus, it was suggested that arsenic transfer from the Coya river to the Cachapoal river was mainly due to a process of transport through solids suspended in the water.

Specifically, the results obtained in physicochemical and speciation analyses carried out on the samples of river water indicated that concentrations of total As and As species,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ , and most of the determined micro- and micronutrients were higher in water from the Coya river than in water from the Cachapoal river, which confirms the high contamination of the Coya river by liquid industrial residues. The highest concentrations of total As, As species, and heavy metals determined in water samples were found in the Coya river between Sewell and Caletones (site 2), and it was shown that the main liquid residue discharge occurred around Caletones Copper smelter.

Sediment samples showed the same tendency as water samples since the highest concentrations of the determined analytes were found in the sediment samples from the Coya river, especially sediments from site 2. In addition, it was proposed that only elements such as Na, K, Ca, Mg, P, Al, and Si come from natural sources in the water systems under study as no differences were found in the concentrations of these elements between one river and the other. On the contrary, elements such as As, Cu, Fe, Mo, Zn, B, Ni, Co, and Pb would come mainly from mining residues poured into the Coya river water, since their concentrations varied markedly at the different sites and sampling periods.

Although the flow rate of liquid industrial residues poured into the Coya riverbed and the variation of their composition along time were unknown, the variations at the three sampling periods in the concentrations of total As, As(V), As(III), MMA, DMA; and of all the elements determined in the water and sediment samples could be accounted for by changes in flow level rate in the sampled rivers.

Thus, as the flow rate of the Coya and Cachapoal rivers increased by the time of the first sampling (winter, 2003), there was a decrease in the concentration of the elements under analysis in this period, compared with the preliminary and second sampling. In addition, there were no differences in the concentrations of arsenic and other elements between fall, 2003, and fall, 2004.

It was determined, by means of simple extraction for further speciation of arsenic in sediments, that 1 mol/l HCl gave the best yield of extraction of arsenic species from this matrix. As(V) was the predominant As species in the sediment samples.

On the other hand, by sequential extraction applied to the sediment samples it was determined that most arsenic was preferably bound to amorphous and crystalline Fe and Al oxides and to the residual fraction (sulfides and/or primary and secondary minerals).

Principal components analysis performed on the set of variables determined in water and sediment samples pointed to correlation of the metals and metalloids supplied by mining activities to field measurements that can reveal, in a first approximation, the presence of contamination in a water system. Cluster analysis, in turn, revealed the existence of 2 groups in the various sampling sites, the first group consisting of unimpacted sampling sites and the sites not directly impacted by mining liquid residues, and the second group consisting of the sampling sites directly impacted by copper mining activities.

---

*CAPITULO I*

*INTRODUCCIÓN*

---

## CAPITULO I

### INTRODUCCIÓN

#### 1.1. Introducción General

El arsénico (As) es un metaloide perteneciente al grupo VB de la Tabla Periódica. Sus propiedades físico-químicas han sido determinadas desde comienzos del siglo pasado, por razones económicas, medioambientales y de salud pública. Algunas de las propiedades del arsénico se presentan en la Tabla 1.

**Tabla 1.** Propiedades del arsénico [1].

Número atómico	33
Masa atómica (g/mol)	74,92
Configuración electrónica	[Ar]3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>3</sup>
Electronegatividad	2,18
Radio atómico (Å)	1,39
Radio covalente (Å)	1,19
Densidad (g/ml)	5,72
Estados de oxidación	-3, 0, +3, +5

El arsénico se encuentra distribuido en diversas matrices medioambientales como aire, agua, sedimentos y suelos, así como también en matrices biológicas, vegetales y animales. Este metaloide es considerado como uno de los elementos más comunes en la corteza terrestre, alcanzando una concentración promedio de 2 mg/kg [2].

La presencia de arsénico en el medioambiente, se debe a fuentes naturales y antropogénicas. Las fuentes naturales de arsénico más importantes son la volatilización a baja temperatura y la acción volcánica, mientras que la explotación y

fundición de minerales metalíferos, la quema de combustibles fósiles y las actividades agrícolas, son las principales fuentes antropogénicas que contribuyen a la contaminación por arsénico del aire, aguas y suelos [3].

El metaloide arsénico existe generalmente en los sistemas medioambientales en diferentes formas químicas, tales como arseniato (As(V)), arsenito (As(III)), monometilarsoniato (MMA,  $(\text{CH}_3\text{AsO}_2\text{OH}^-)$ ) y dimetilarsinato (DMA,  $((\text{CH}_3)_2\text{AsOO}^-)$ ), las cuales están presentes en diferentes concentraciones y exhiben distintas solubilidades [4]. Arsenito y arseniato son las especies de arsénico inorgánico más comunes en los sistemas agua-sedimentos [5]. Bajo condiciones reductoras, la forma de arsénico dominante es el arsenito, mientras que arseniato es generalmente la forma estable en ambientes oxigenados. Además, arsenito es más móvil que arseniato en sedimentos, debido a que en el rango de pH habitual de estas matrices medioambientales (pH 5,0-8,0), el arsenito se encuentra en su forma molecular ( $\text{H}_3\text{AsO}_3$ ) [5], lo cual disminuye su capacidad de interacción con los componentes de la matriz de los sedimentos.

Considerando que la movilidad, disponibilidad, toxicidad y situaciones de riesgo medioambiental del arsénico dependen fundamentalmente de su forma química [6-11], resulta insuficiente determinar sólo la concentración de arsénico total en las matrices medioambientales o biológicas [4], sino que es esencial realizar la especiación de este elemento.

La Especiación Química según la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC), es definida como un proceso analítico destinado a determinar las distintas formas químicas de un determinado elemento. Por lo tanto, el objetivo de la especiación de elementos traza no es sólo identificar el grado de oxidación de los analitos en los compuestos inorgánicos, sino que también determinar la naturaleza y concentración de las diferentes formas organometálicas.

## **1.2. Aspectos químico-analíticos relacionados con la especiación de arsénico**

Para determinar las diferentes especies de arsénico presentes en los distintos compartimentos de un ecosistema, en función de los cambios que experimentan las variables ambientales pertinentes, se requiere desarrollar métodos analíticos que garanticen la calidad de la información generada, y capaces de distinguir y cuantificar las diferentes formas químicas en que los elementos están presentes en una variedad de muestras. Por lo tanto, un pilar fundamental para una investigación de esta naturaleza es disponer de un buen método analítico de especiación de arsénico, que permita determinar y cuantificar las especies de interés con un buen nivel de precisión y exactitud, sin sufrir serias interferencias.

En la actualidad, se cuenta con una variedad de técnicas instrumentales que permiten la determinación de arsénico total, siendo las técnicas espectroscópicas las más ampliamente utilizadas. Algunas de estas técnicas pueden ser empleadas como detectores específicos de elementos cuando son acopladas a técnicas de separación cromatográfica, permitiendo realizar la determinación de arsenito (As(III)), arseniato (As(V)), monometilarsoniato (MMA) y dimetilarsinato (DMA), que son las principales especies de arsénico presentes en las aguas naturales y sedimentos [12-14].

Los métodos analíticos mayoritariamente utilizados para la especiación de arsénico se basan principalmente en el acoplamiento de HPLC con los siguientes sistemas de detección: GFAAS [15], FAAS [16,17], ICP-MS [17-20], AFS [21] e ICP-OES [22-24]. Desafortunadamente, algunos de estos métodos presentan ciertas desventajas para la especiación de As(III)/As(V). Por ejemplo, la detección con FAAS carece de la sensibilidad requerida para la mayoría de las aplicaciones medioambientales. La técnica de GFAAS no permite el flujo de la muestra a través del detector, y por lo tanto se requiere coleccionar las fracciones después del HPLC. El detector ICP-MS, es altamente sensible pero presenta interferencias entre As y  $\text{ArCl}^+$  (ambos con  $m/z$  de 75) y, además, no es todavía un instrumento estándar en la mayoría de los laboratorios [12,14].

La reacción de generación de hidruros (HG) mediante la adición de  $\text{NaBH}_4$ , ha sido también ampliamente utilizada para determinar especies de arsénico a niveles traza, debido principalmente a la alta sensibilidad y selectividad obtenida. Variando

cada una de las concentraciones del medio de reacción o el tiempo de reacción, es posible efectuar la especiación de arsénico inorgánico [4,25-28]. En algunos casos, también es posible determinar simultáneamente las especies metiladas de arsénico [29-31]. El empleo de HPLC junto con HG, ha figurado por ser un método de rutina sensible para la especiación de este metaloide, el cual requiere instrumentación estándar, siendo los acoplamientos de HPLC-HG-ICP-MS [32,33] y de HPLC-HG-AFS [34-36], los más utilizados en el último tiempo para la determinación de As(III), As(V), MMA y DMA en matrices medioambientales.

Adicionalmente, es posible realizar la especiación de arsénico mediante la reacción de HG acoplada a una preconcentración criogénica (Cold Trap, CT) de las arsinas, las cuales se volatilizan secuencialmente a través de un detector espectroscópico, permitiendo la determinación de As(III), As(V), MMAA y DMAA con alta sensibilidad y a un bajo costo [11,37-41]. Los detectores espectroscópicos más utilizados para la especiación de arsénico mediante HG-CT son: AAS [11,37-40] e ICP-OES [41]. Los límites de detección obtenidos para las diferentes especies varían en el rango de 20 a 60 ng/l.

Por otra parte, es conocido que la presencia de elementos traza en una muestra interfiere en el proceso de generación de hidruros para la especiación de arsénico, sobre todo si estos elementos se encuentran presentes a niveles de concentración relativamente altos respecto de los analitos [4]. Esta interferencia es particularmente importante para la generación de arsinas desde las especies de arsénico metiladas [26].

En este contexto, el efecto de la presencia de elementos traza en la especiación de arsénico ha sido analizado [4,11,26-29,38] y minimizado mediante la aplicación de agentes enmascarantes [26,28,29]. Una alternativa más simple y de menor requerimiento de tiempo para evitar la interferencia de los elementos traza, es la retención selectiva de éstos en resinas de intercambio iónico, ya sea en un sistema batch [4,38] o en un sistema de flujo continuo [11]. Sin embargo, el uso de resinas de intercambio iónico no ha sido estudiado sistemáticamente [4,11,38], ni tampoco se han empleado estas resinas para la remoción de cobre en un sistema de flujo continuo [11], considerando que un sistema de esta naturaleza es muy fácilmente acoplable en una misma configuración, empleando una microcolumna reutilizable [42].

La interferencia de cobre es particularmente importante en muestras medioambientales contaminadas por actividades mineras, en las cuales la razón de concentraciones As/Cu pueden alcanzar valores cercanos a 100 [43]. Por lo tanto, un problema analítico relevante que debe ser considerado en las matrices ambientales de nuestro país para la determinación de las especies de arsénico, es la alta concentración de cobre y de otros metales pesados.

De esta forma, resulta imperativo desarrollar una metodología separativa que permita extraer el cobre de las muestras, previo al proceso de generación de arsinas, más aún si la especiación de arsénico se efectúa en muestras ambientales altamente contaminadas con cobre. Si la especiación de arsénico se realiza sin la remoción de cobre previo al proceso de generación de arsinas, se produce un precipitado fino de color oscuro, correspondiente a cobre metálico, luego de la adición de  $\text{NaBH}_4$ . Este hecho causa severas desventajas desde el punto de vista analítico, tales como la co-precipitación de las especies de arsénico, la adsorción de las arsinas volátiles formadas [44] y la obstrucción de la frita de vidrio de la celda de reacción. Estos fenómenos impiden en un cierto grado, el transporte de las arsinas desde la celda de reacción al sistema de preconcentración criogénica y reducen la señal de las especies de arsénico en la determinación siguiente, debido a un efecto de memoria [45].

Respecto a las matrices sólidas, las mayores dificultades en los análisis de especiación de arsénico en suelos y sedimentos radican en la elección del medio de extracción, debido a que se pueden presentar cambios en la forma química de las especies de arsénico durante este proceso. Diferentes agentes extractantes han sido utilizados para este propósito, los cuales no modifican o sólo modifican levemente las formas químicas durante la extracción [46].

De acuerdo a lo anterior, Pansar-Kallio y Manninen [47] utilizaron agua y  $\text{NaHCO}_3$  como agentes extractantes de As(III) y As(V) desde muestras de suelos, encontrando que el rendimiento óptimo para la extracción fue obtenido en condiciones muy ácidas (pH 1,0) o muy alcalinas (pH 13,0), y que la estabilidad del As(III) a altos valores de pH fue menor. Por su parte, Demesmay y Ollé [48], emplearon ácido ortofosfórico y oxalato de amonio como agentes extractantes, aplicando además microondas, para la determinación de arsénico inorgánico y de especies metiladas en sedimentos. Sin embargo, debido a limitaciones analíticas no fueron capaces de explorar completamente las posibilidades de este extractante.

Asimismo, Vergara Gallardo y col. [36], combinaron la extracción ácida (ácido ortofosfórico) con microondas para determinar As(III), As(V), MMA y DMA, en un material de referencia certificado, a través de HPLC-HG-AFS. Por otra parte, Takamatsu [49], determinó As(III), As(V), MMA y DMA en suelos contaminados, utilizando HCl 1 M como agente extractante del arsénico biodisponible o móvil. Además, Bissen y Frimmel [46] emplearon una serie de agentes extractantes para determinar As(III), As(V), MMA y DMA en suelos contaminados.

Desafortunadamente, no existe un material de referencia de una matriz medioambiental para la especiación de arsénico con los niveles de As(III), As(V), MMA y DMA certificados, por lo tanto, la mayoría de los datos reportados fueron obtenidos mediante el análisis de materiales de referencia certificados para su contenido de arsénico total, con el propósito de validar el método y permitir que las inter-comparaciones con otros laboratorios sean efectuadas en el futuro, pues estas muestras están disponibles en todo el mundo. Las especies de arsénico contenidas en los materiales de referencia, pudieron haber sido modificadas por los tratamientos energéticos a los cuales han sido sometidas estas muestras durante su preparación, por lo que la oxidación de As(III) a As(V) parece ser altamente probable. Por consiguiente, es de interés aplicar el procedimiento optimizado a muestras de sedimento o suelo "reales", con el fin de demostrar su validez general.

Por otra parte, para predecir la movilidad del arsénico en los sedimentos y su transporte en el medioambiente, es necesario cuantificar el arsénico unido a éstos y evaluar la asociación con sus distintos componentes [50]. En este contexto, los procedimientos de extracción secuencial pueden ser útiles para predecir los cambios en la labilidad del arsénico presente en variadas fases sólidas, como resultado de la remediación o de la alteración del suelo por factores ambientales.

Por lo tanto, con el propósito de determinar la distribución del arsénico en las distintas fracciones de sedimento (fácilmente intercambiable, unido a óxidos metálicos amorfos, óxidos metálicos cristalinos, materia orgánica, etc.), se han desarrollado una serie de procedimientos de extracción secuencial utilizando diversos agentes extractantes, en función del tipo de asociación entre el arsénico y la fase sólida [50-53]. El método de Tessier y col. [54] constituye una base para muchos de los procedimientos de extracción secuencial. Sin embargo, éste fue diseñado para la extracción de metales [51]. Específicamente, Wenzel y col. [51] elaboró y probó un procedimiento de extracción secuencial para arsénico en suelos,

escogiendo reactivos comúnmente utilizados para la extracción secuencial de metales, además de Se y P, encontrando que la mayor parte del arsénico se encontró principalmente asociado a óxidos de Fe y Al amorfos o levemente cristalinos. Esta misma tendencia fue observada por otros investigadores [50,52,53].

### **1.3. Aspectos químico-ambientales relacionados con el arsénico**

Desde una perspectiva ambiental, el arsénico es un elemento traza, el cual ha cobrado históricamente una gran notoriedad, debido a las propiedades tóxicas de algunas de sus especies. En este contexto, su rango de toxicidad incluye desde sus compuestos orgánicos más inocuos, hasta la especie inorgánica  $AsH_3$ , que es la más tóxicas [55]. Por lo tanto, dado que los compuestos de arsénico inorgánico son más tóxicos que las formas orgánicas [56,57], la toxicidad de las especies de este elemento sigue el orden:  $AsH_3 > As(III) > As(V) > MMA > DMA$ . Además, en sistemas biológicos, principalmente en organismos marinos, es posible encontrar arsénico en moléculas complejas de alto peso molecular, tales como arsenobetaina (AsB), arsenocolina (AsC) y arsenoazúcares, las cuales son consideradas no tóxicas [2].

La alta toxicidad del arsénico conlleva a problemas que afectan la salud humana. Los estudios epidemiológicos han demostrado un significativo incremento en el riesgo de cáncer al pulmón, a la piel, a la vejiga y al hígado, los cuales están asociados con los altos niveles de arsénico en el agua potable de ciertas regiones del mundo [58]. Concretamente, la ingesta crónica de arsénico inorgánico deriva en variadas afecciones a la piel, incluyendo keratosis, hiperpigmentación y cáncer [59]. Por su parte, los compuestos órganoarsenicales, tales como MMA y DMA, son más rápidamente eliminados en la orina que el arsénico inorgánico, debido a su menor metabolización en el organismo [58].

La toxicidad de este metaloide ha sido ampliamente demostrada y constituye un severo problema para la salud del hombre en las numerosas áreas del planeta donde se ha detectado contaminación por arsénico, sea ésta de origen natural o antropogénica, incluyendo regiones de Argentina, Bangladesh, China, Chile, India, México y Taiwan [43,59-67].

Específicamente en Chile, por las condiciones geológicas propias del terreno en ciertas regiones y también por la actividad antropogénica, se registran situaciones de presencia de arsénico ambiental por sobre los niveles considerados "normales" en la literatura. En este contexto, los requisitos señalados por la Norma Chilena de calidad del agua para diferentes usos [68], establece que las concentraciones máximas aceptables de arsénico en aguas de riego es 0,1 mg/l; en tanto que la Norma Chilena para agua potable [69] disminuye la concentración máxima aceptable a 0,05 mg/l. Por su parte, la Agencia de Protección del Medioambiente de los Estados Unidos (US EPA), ha disminuido recientemente el nivel de concentración máximo para arsénico en el agua potable desde 0,05 mg/l a 0,01 mg/l [70], lo cual concuerda con los límites establecidos por la Unión Europea [71] y con las recomendaciones de la Organización Mundial de la Salud [72]. Según estudios previos [2,43,66], los niveles de arsénico y cobre determinados en las aguas de ciertas regiones de Chile, sobrepasan con creces los niveles establecidos, tanto para aguas de riego como para agua potable.

La movilidad del arsénico en un sistema agua-sedimento se relaciona fundamentalmente con su forma química. En este sentido, se ha encontrado que la movilidad de las especies sigue el orden:  $\text{As(III)} > \text{MMAA} = \text{DMAA} > \text{As(V)}$  [73]. Además, existen otros factores que juegan importantes roles en el control de la movilización del arsénico en un sistema acuático como: el potencial redox, el pH, la actividad biológica, la presencia y el contenido de óxidos de Fe, Al y Mn, el contenido de materia orgánica, la presencia de otros aniones que compiten por los sitios de retención y el tamaño de las fracciones del sedimento [74].

En este contexto, el **potencial redox** ( $E_h$ ) y el **pH** definen las especies de arsénico presentes, su solubilidad, y su distribución en los sedimentos de ríos contaminados. Además, son importantes parámetros para la evaluación del destino de las especies de arsénico en las aguas de río.

Bajo condiciones oxidantes, la especie predominante es el As(V), la cual existe como un oxianión ( $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ ,  $\text{HAsO}_4^{2-}$  o  $\text{AsO}_4^{3-}$ ). A los valores de pH habituales de los sistemas acuáticos (pH 6,0-11,0), prevalece la especie  $\text{HAsO}_4^{2-}$ , mientras que en el rango de pH 2,0-6,0,  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  llega a ser dominante. Las especies  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  y  $\text{AsO}_4^{3-}$  podrían estar presentes en condiciones extremadamente ácidas y alcalinas, respectivamente [6,75].

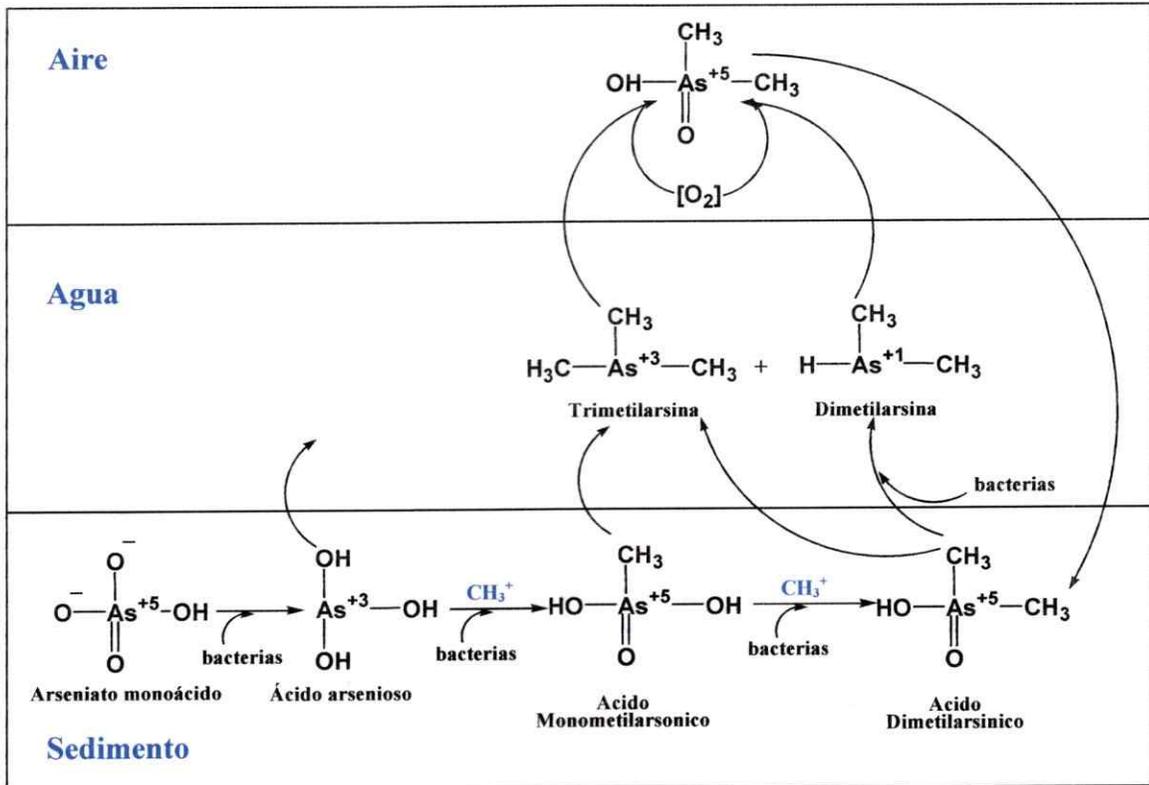
Por el contrario, en ambientes reductores, es decir, con  $Eh < 100$  mV, As(III) es termodinámicamente estable y existe como  $H_3AsO_3$ ,  $H_2AsO_3^-$  y  $HAsO_3^{2-}$ . A  $pH < 9,0$ , predominará la especie  $H_3AsO_3$ , mientras que  $H_2AsO_3^-$  es encontrada en el rango de  $pH$  alcalino ( $pH 9,0-12,0$ ). Además, en ambientes fuertemente reducidos, es posible encontrar As elemental y  $AsH_3$  [76-78].

Conjuntamente, debido a que las transformaciones redox del arsénico son relativamente lentas, tanto As(V) como As(III) son frecuentemente encontrados en los sedimentos o suelos [79]. Sin embargo, el As(III) puede oxidarse a As(V) en presencia de microorganismos, en sistemas con  $Eh > 100$  mV [76].

Por otra parte, el arsenito presente en un río puede ser oxidado a arseniato mediante la **actividad biológica** desarrollada en el sistema [9,80,81]. En este plano, el arsénico inorgánico presente en los sistemas acuáticos puede experimentar metilación, la cual es producida por la actividad biológica como un mecanismo de detoxificación. La metilación transforma los compuestos de arsénico inorgánico en compuestos órganoarsenicales como MMA y DMA. Estas especies podrían resultar de la excreción directa de algas o microbios, o de la degradación de compuestos arsenicales excretados o de órganoarsenicales celulares más complejos [82-84].

Si bien la actividad biológica en las aguas puede ser despreciable, no ocurre lo mismo en los suelos y sedimentos, donde la metilación bacteriana juega un rol importante en la movilización y distribución de las especies de arsénico, ya que ésta permite la liberación del elemento retenido en los sedimentos, incrementando el contenido de arsénico en la columna de agua [85]. En este contexto, en los sedimentos de río puede producirse la transformación microbiana del arseniato a DMA, lo cual podría acelerar la movilización del arsénico en un sistema acuático [86]. Por el contrario, la desmetilación microbiana del MMA y del DMA a arseniato [87-90], resultará en la remoción de arseniato por inmovilización en los sedimentos.

Por otra parte, las reacciones microbianas ocurridas en las aguas y sedimentos de río con potenciales redox negativos (ambientes anóxicos), podrían producir especies volátiles tal como las alquilarsinas, las cuales podrían perderse fácilmente desde el cuerpo de agua hacia la atmósfera [91,92]. Las transformaciones biológicas experimentadas por el arsénico en los sistemas acuáticos, se resumen en el siguiente esquema:



**Figura 1.** Transformaciones biológicas del arsénico en sistemas acuáticos.

La actividad biológica de los sistemas acuáticos y su incidencia en la especiación de arsénico, fue estudiada por Faust y col. [88], los cuales determinaron los niveles y formas de este metaloide presentes en el agua y los sedimentos del río Maurice (New Jersey, Estados Unidos), el cual ha sido contaminado por la industria química local. Faust y col. [88] encontraron que en un punto de muestreo aguas abajo de la fuente de contaminación, las concentraciones de arsénico total en el agua del río y en los sedimentos fueron de 2,2 mg/l y 515 mg/kg, respectivamente. Además, observaron que el agua de río contenía una alta concentración de As(V) y menores cantidades de MMA, DMA y As(III), indicando un medioambiente aeróbico. El MMA junto con el DMA contribuyeron con un 15% del arsénico total, lo que evidenció metilación microbológica en los sedimentos.

Adicionalmente, para entender la movilidad del arsénico en el medioambiente, se requiere comprender los mecanismos por los cuales este metaloide se une a los sedimentos. La literatura disponible enfatiza la complejidad de los mecanismos de

transporte de este metaloide entre las fases agua/sedimento, siendo la adsorción uno de los mecanismos más importantes [93-95].

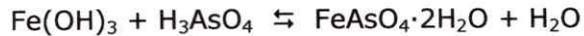
En este contexto, se ha determinado que los óxidos metálicos hidratados, particularmente los óxidos de hierro, manganeso y aluminio, bajo condiciones oxidantes, constituyen una zona activa significativa para la inmovilización de arsénico en los sistemas acuáticos [93-97]. Los óxidos metálicos hidratados se presentan en los sedimentos recubriendo parcialmente los minerales silicatados, lo que permite a estos óxidos producir actividades químicas y físicas mayores a sus actividades propias [93,98].

Según algunos autores [94,96,99,100], la adsorción del arsénico sobre **óxidos de hierro hidratados** presentes en las superficies de los sedimentos y la co-precipitación del arsénico con estos óxidos, son los principales mecanismos para la acumulación de este metaloide en los sedimentos durante las interacciones sedimento-agua, por lo tanto, son los principales factores que controlan su movilización.

En lo que respecta a adsorción, las especies de arsénico pueden fácilmente ser adsorbidas en los óxidos de hierro hidratados, los que tienen un alto PCZ (punto de carga cero, pH al cual la carga superficial neta es cero) [101]. Específicamente, el PCZ de la goetita (óxido de hierro cristalino) es de 7,7 y el de la ferridrita (óxido de hierro amorfo) es de 8,0 [94]. El tener una carga superficial neta positiva en la mayoría de los ambientes geológicos (pH 5,0-8,0), permite a los óxidos de hierro adsorber preferentemente aniones, como As(V) en la forma de  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ ,  $\text{HAsO}_4^{2-}$ , y  $\text{H}_3\text{AsO}_3$ . En general, el As(III) es más móvil que el As(V), ya que este último es mayormente adsorbido sobre los óxidos de hierro hidratados [102,103]. Por lo tanto, la forma química del arsénico y el pH del sistema son factores importantes que afectan la inmovilización del arsénico en los óxidos de hierro.

En este ámbito, Pierce y Moore [103] analizaron la influencia del pH en el proceso de adsorción de As(V) y As(III) en óxidos de hierro amorfos, observando que el As(V) alcanza la máxima adsorción a pH cercano a 4,0 y el As(III) a pH cercano a 7,0. Por su parte, Manning y Goldberg [104] estudiaron el efecto del pH en la adsorción de arsénico sobre goetita, observando que la máxima adsorción fue en el rango de pH de 3,0 a 7,0. Otros autores han encontrado que tanto As(III) como As(V) son retenidos por los óxidos de hierro amorfos a través de un

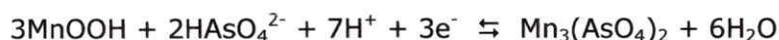
mecanismo de adsorción de esfera interna [103,105]. Además, el As(V) también puede ser inmovilizado por co-precipitación con óxidos de hierro hidratados, conduciendo finalmente a la formación del mineral escorodita ( $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) [106,107], de acuerdo a la siguiente reacción:



En Chile, la explotación de los minerales sulfurados en la gran minería del cobre, libera al medio ambiente grandes cantidades de anhídrido sulfuroso, arsénico y otros metales (Cu, Fe, Zn, Co, Ni y Mo), los cuales han contaminado por muchos años ecosistemas acuáticos y terrestres, tal como los ríos Coya y Cachapoal [108-110]. Esta misma situación se ha descrito en ciertos ecosistemas de Norteamérica, tal como en el caso de West Squaw Creek, un curso de agua en California [111] y con el río Blackfoot en Montana, un ecosistema de río montañoso que es afectado río arriba por aportes de efluentes mineros ácidos [112]. Aparentemente en ambos sistemas acuíferos, los sedimentos contaminados están asociados con óxidos de hierro hidratados, ya que un precipitado color rojo-naranja correspondiente a este óxido, se ubica en todo el cauce. En la corriente superior, el pH ácido del agua (pH 2,0-6,5) mantiene los metales móviles en solución más que precipitados o adsorbidos en la fase sólida, excepto el arsénico, el cual es casi completamente retenido en los sedimentos de los tramos superiores de estos dos ríos. Al disminuir el pH, los óxidos de hierro hidratados aumentan las cargas positivas [113], y dado que el arsénico se encuentra principalmente en forma aniónica ( $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ ), éste es retenido efectivamente tanto por los sólidos suspendidos como por los sedimentos. De este modo, el arsénico disuelto se presenta en concentraciones muy bajas en la fase acuosa de ambos ríos. Se podría resaltar en estos dos sistemas que, aunque la adsorción y la co-precipitación son procesos efectivos en disminuir las concentraciones de arsénico desde las aguas, de igual forma este elemento es transferido aguas abajo de estos ríos a través de los sólidos suspendidos en las aguas. Por ejemplo, mientras sólo una pequeña porción del arsénico es movilizadada y transportada en la fase disuelta ( $< 50 \mu\text{g/l}$ ), la cantidad determinada en los sólidos suspendidos es muy superior (100-2000 mg/kg), y la mayoría de estos sólidos suspendidos son transportados por la corriente del río [114].

Por otra parte, las especies de arsénico también pueden ser inmovilizadas mediante la adsorción y co-precipitación con **óxidos de manganeso hidratados**. En lo que respecta a adsorción, los óxidos de manganeso tienen un PZC de aproximadamente 2,3 [115], por lo que presentan una carga superficial neta negativa al pH de la mayoría de los sedimentos de río (pH 5,0-8,0). Esto sugiere que los óxidos de manganeso hidratados no podrían adsorber especies aniónicas de arsénico. Sin embargo, la carga superficial de los óxidos de manganeso hidratados puede variar por la adsorción de otros cationes divalentes [116,117], lo que conduce a una disminución de la carga superficial negativa, adquiriendo finalmente una carga superficial neta positiva [118]. Este mecanismo otorga a los óxidos de manganeso hidratados, la habilidad para remover As(V) y As(III) desde las aguas.

Por su parte, el As(V) podría también ser incorporado a los sedimentos por co-precipitación con óxidos de manganeso hidratados, a través de la siguiente reacción [11]:



Lo establecido precedentemente con relación a la inmovilización de arsénico por óxidos de hierro y manganeso, es válido en condiciones oxidantes. Sin embargo, bajo condiciones reductoras, el arsénico adsorbido en los óxidos de hierro y manganeso es fácilmente movilizado, debido a la reducción del hierro a  $\text{Fe}^{2+}$  y del manganeso a  $\text{Mn}^{2+}$  [116,117], lo cual conlleva a un aumento de la movilidad de este metaloide en el sistema acuático.

Conjuntamente, se ha determinado que en adición a los óxidos de hierro y manganeso, los **óxidos de aluminio hidratados** también regulan la movilización de arsénico en los sistemas acuáticos [98,119-123]. Además, las especies  $\text{Al}(\text{OH})_x$  adsorbidas sobre la fracción arcilla de los sedimentos, son también responsables de la capacidad de adsorción de arsénico por parte de este tipo de óxidos [122].

El mecanismo de inmovilización de este elemento por los óxidos de aluminio es análogo al de los óxidos de hierro. El PZC del  $\text{Al}(\text{OH})_3$  amorfo es de 8.5 [121], por lo que debido a su elevado punto isoeléctrico, los óxidos de aluminio son considerados adsorbentes extremadamente eficientes [123]. En el rango de pH ácido, la superficie de los óxidos de aluminio hidratados es positiva, por lo tanto, la

adsorción de las especies aniónicas es facilitada por atracción coulombica. De esta forma, y al igual que en el caso de los óxidos de hierro, la adsorción de As(V) y As(III) sobre los óxidos de aluminio, depende fuertemente del pH del sistema.

En este contexto, Anderson y col. [121], estudiaron el efecto del pH de la solución en la adsorción de arseniato sobre óxidos de aluminio amorfos. Asimismo, Gupta y Chen [123] analizaron este mismo efecto, reemplazando los óxidos de aluminio amorfos por alúmina. Ambos grupos de investigadores observaron que la adsorción de As(V) aumentó a medida que disminuyó el pH de la solución, presentándose la máxima adsorción en el rango de pH de 3,0 a 7,0. Un comportamiento similar fue encontrado para la adsorción de arsenito sobre óxidos de aluminio amorfos [124] y alúmina [123], donde la máxima adsorción en el rango de pH de 7,0 a 8,0. La adsorción de As(V) sobre alúmina fue mayor que la adsorción de As(III) [123]. Además, la adsorción de As(V) sobre óxidos de aluminio amorfos, no presenta alteraciones al variar la fuerza iónica, lo que indica la formación de complejos de esfera interna, mientras que el As(III), presenta un decrecimiento en la adsorción sobre óxidos de aluminio amorfos al variar la fuerza iónica, lo que indica la formación de complejos superficiales de esfera externa [95].

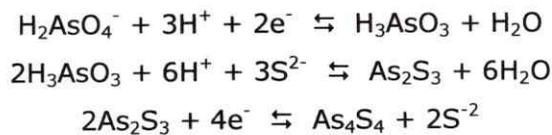
La importancia de los óxidos de aluminio y de hierro en la inmovilización de arsénico en sedimentos, se comprobó en el estudio realizado por Crecelius y col. [125]. En este estudio se determinó que las concentraciones de este elemento en los sedimentos de Puget Sound (Washington, Estados Unidos), río ubicado en los alrededores de una fundición de cobre, variaron desde unos pocos mg/kg a 10.000 mg/kg. Además, se observó que entre un 20-50% del arsénico presente en estos sedimentos está unido a óxidos de aluminio y hierro amorfos.

Por otra parte, además de la capacidad de los óxidos metálicos para inmovilizar arsénico, los **sulfuros** también juegan un importante papel en su movilización a través de la precipitación en los sedimentos contaminados [126].

En un río contaminado, donde los sedimentos superficiales están en un ambiente oxidante, mientras que las capas sumergidas inferiores se encuentran en un ambiente reductor, las concentraciones de las especies de arsénico presentes, estarán controladas por el potencial redox [127].

La degradación biológica de la materia orgánica es la que normalmente impulsa la reducción de los sedimentos. En este contexto, la presencia de sulfuro en

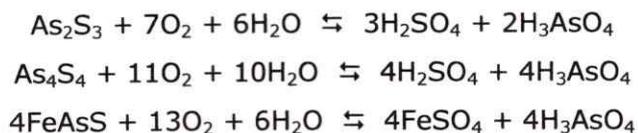
los sedimentos reducidos produce que el arsénico se mueva desde una fase donde los óxidos hidratados son las especies predominantes, a una fase reductora rica en sulfuros. En esta zona reducida, los bajos potenciales redox permiten que los minerales de hierro sean parcialmente reducidos a  $\text{Fe}^{2+}$ , mientras que el manganeso es parcialmente reducido a  $\text{Mn}^{2+}$ . Cuando se produce la reducción, el arsénico adsorbido y el co-precipitado en los óxidos de hierro y manganeso es liberado al agua intersticial [99,126], sin embargo, podría disminuir su concentración en la fase líquida al precipitar como sulfuro y depositarse en los sedimentos [99,127]. La formación de los sulfuros es acompañada por la reducción del As(V) a As(III), siendo esta última la forma de arsénico predominante en las aguas intersticiales [126]. La formación de sulfuros de arsénico ocurre a través de las siguientes reacciones:



Asimismo, bajo condiciones reductoras y en presencia de sulfato, se podrían formar minerales sulfurados de arsénico-hierro [128]. Específicamente, este metaloide podría co-precipitar con sulfuros de hierro como arsenopirita ( $\text{FeAsS}$ ), la que tiene una baja solubilidad en agua y es altamente estable en medio reductor [129].



Sin embargo, bajo condiciones oxidantes la situación de estabilidad de la  $\text{FeAsS}$ ,  $\text{As}_4\text{S}_4$  (rejalgar) y  $\text{As}_2\text{S}_3$  (oropimente) se revierte, ya que estas especies son fácilmente oxidadas en condiciones aeróbicas [130]. La oxidación de estos sulfuros involucra las siguientes reacciones:



Por lo tanto, las perturbaciones físicas producidas en los sedimentos como dragado, tormentas, tifones o inundaciones podrían remover los sedimentos inferiores a un medioambiente oxidante, produciéndose la oxidación de los sulfuros [131,132]. Este proceso permite la liberación de grandes cantidades de arsénico y de otros elementos traza, como cobre y hierro, hacia el agua; lo que constituye una fuente de contaminación secundaria. Las bacterias quimiolitotróficas también colaboran en este proceso, aumentando la movilización de este metaloide [126].

Otro factor de importancia que ha sido descrito en el proceso de movilización del arsénico en los sistemas acuáticos, es el contenido de **materia orgánica** presente en los sedimentos, especialmente de sustancias húmicas como son los ácidos húmicos y fúlvicos, que constituyen las fracciones más activas de la materia orgánica.

Las propiedades ácido-base, adsorptivas, y complejantes de las sustancias húmicas, tienen un fuerte efecto sobre la inmovilización de ciertos elementos en el medioambiente acuático, siendo los grupos amino los sitios activos de mayor retención de estos elementos [133]. De acuerdo a algunos autores [134,135], los ácidos húmicos presentes en los sedimentos pueden contribuir más a la retención de arsénico que las arcillas y que algunos óxidos hidratados.

En relación con lo anterior, se ha observado que los sedimentos orgánicos tienen una afinidad más fuerte y una mayor capacidad de sorción de arsénico que los sedimentos arenosos, ya que se cree que el cuarzo presente en la arena no permite que ésta se recubra de óxidos hidratados o que ocurra cualquier otro mecanismo físico de adsorción [88,89].

La capacidad de retención de arsénico por parte de la materia orgánica fue analizada por Lund y Fobian [136], quienes encontraron una buena correlación entre su concentración y el contenido de carbono orgánico presente en suelos. Por su parte, Chen y col. [137] observaron que alrededor del un 11% del arsénico disuelto en las aguas subterráneas de una región de Taiwan altamente contaminada, se encontró en la forma coloidal, lo cual fue atribuido a la presencia de ácido húmico en las aguas.

Mientras los ácidos húmicos presentan una fuerte retención de arsénico, los ácidos fúlvicos forman complejos metálicos solubles en agua, manteniendo los iones metálicos en solución, lo que implica una mayor movilidad en el sistema. En este

contexto, los ácidos fúlvicos están particularmente involucrados en la solubilización y en el transporte del hierro, por lo que su presencia puede incrementar la movilidad del arsénico mediante su liberación desde los óxidos de hierro [133].

Por lo tanto, la presencia de los óxidos metálicos hidratados, de los sulfuros y de la materia orgánica, es de gran importancia medioambiental, ya que estas sustancias actúan como importantes zonas activas para la inmovilización de este elemento en los sedimentos y como medio de transporte en el ambiente.

Por otra parte, se debe considerar también como un efecto relevante la competición entre el arsénico y otros iones por los sitios de adsorción (zonas activas de inmovilización) presentes en los sistemas acuáticos naturales. Es conocido que fosfato y arseniato son análogos, por lo que presentan un comportamiento fisicoquímico similar en los sedimentos, y compiten directamente por los mismos sitios de adsorción sobre la superficie de las partículas del sedimento [98,103,104,120]. En este contexto, cabe señalar que los aniones polivalentes, particularmente el **fosfato**, son muy fácilmente adsorbidos sobre los óxidos de Fe, Mn y Al hidratados [100], los cuales constituyen las principales zonas activas de inmovilización de arsénico en los sedimentos [93-97]. Por lo tanto, la retención de As(V) y de As(III) está estrechamente sujeta a la competición con fosfato, el cual es conocido también por desplazar el metaloide retenido en los ácidos húmicos [134].

El efecto de competición entre el fosfato y el arseniato en los sistemas acuáticos, ha sido analizado por Clement y Faust [138], quienes observaron que durante las interacciones agua-sedimento, la concentración de fosfato presente en el sistema es un factor significativo en la liberación del arsénico desde los sedimentos, ya que en presencia de fosfato ( $3 \times 10^{-3}$  mol/l), el arsénico fue sustancialmente liberado a las aguas superficiales. Por tal motivo, aportes de fosfato a los ríos contaminados pueden también promover una mayor movilidad de las especies de este metaloide.

Finalmente, el **tamaño de las fracciones de sedimento** es también un factor de gran relevancia en la química de retención de elementos traza [139], ya que la concentración de los elementos asociados con la fase sólida se incrementa rápidamente con la disminución del tamaño de las partículas, de acuerdo al siguiente orden: arcilla (2-0,45  $\mu\text{m}$ ) > limo (20-2  $\mu\text{m}$ ) > arenas finas (200-20  $\mu\text{m}$ )

[140-144]. En este contexto, se ha observado que el arsénico tiende a asociarse preferentemente a las fracciones granulométricas más finas (arcilla y limo) [144].

El incremento de la superficie específica por unidad de peso de material al disminuir el tamaño de la partícula, es por lo tanto un factor determinante de la mayor probabilidad que poseen las partículas finas, en comparación con las partículas gruesas, para asociarse con el arsénico. Un ejemplo de esto fue observado por Brook y Moore [145], quienes encontraron que las concentraciones de arsénico presentes en los sedimentos contaminados del río Clark Fork (Montana, Estados Unidos), aumentaron notoriamente al disminuir el tamaño de las partículas.

#### **1.4. Situación del arsénico en Chile y las razones que motivaron el estudio**

Los altos niveles de arsénico en nuestro país se presentan por una parte, en zonas con concentraciones naturalmente altas de este elemento, ubicadas en la macroregión norte de Chile [2,66] y por otra, en zonas con actividad minera, principalmente relacionadas con fundiciones de cobre [43].

En este ámbito, se destaca que Chile es el mayor productor de cobre del mundo, siendo la actividad extractiva de minerales de cobre y su proceso de refinamiento, una fuente importante de contaminación por arsénico. Específicamente en la VI Región de Chile, el proceso extractivo del cobre efectuado en la Fundición de cobre Caletones (Minera El Teniente), coproduce grandes cantidades de arsénico en forma de trióxido de arsénico, el cual es emitido a la atmósfera, contaminando suelos y aguas superficiales de las localidades cercanas, como Coya, e indirectamente, a Machalí y Rancagua.

Además, cabe señalar que en el procesamiento del cobre realizado en las instalaciones correspondientes a la Minera El Teniente, se efectúa un proceso oxidativo con el fin de lograr la disolución del cobre a partir de minerales sulfurados, denominado lixiviación. En este proceso, también se disuelven cantidades apreciables de minerales como la arenopirita ( $\text{FeAsS}$ ), la calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ) y la pirita ( $\text{FeS}_2$ ) [146], generando un variado número de especies de hierro, cobre y arsénico en solución, lo que se conoce como riles, los que son vertidos desde hace décadas al cauce del río Coya. Tal acción, altera aún más la composición físico-

química del río Coya, el cual presenta uno de los mayores niveles de contaminación en el país. Adicionalmente, el río Coya confluye aguas abajo con el río Cachapoal, transfiriéndole parte de su carga contaminante. Producto de lo anterior, Codelco-Chile, División El Teniente, está implementando un plan de descontaminación ambiental enfocado a reducir cualquier efecto negativo derivado de la producción del cobre, asegurando de este modo que tanto su producción como el posterior uso, sean sustentables ambientalmente en el futuro. En el caso de las emisiones atmosféricas, Codelco-Chile mantiene planes de manejo y control destinados a lograr la captura o control de los contaminantes regulados como arsénico, dióxido de azufre y material particulado, emitidos por las fundiciones, operaciones mineras y otros procesos. Por otra parte, se están realizando esfuerzos para reducir y recircular los residuos líquidos, eliminando su descarga, con el fin de minimizar su impacto ambiental.

En este contexto, los ríos de la VI Región de Chile, específicamente los ríos Coya y Cachapoal, han sido sometidos por muchos años a contaminación por arsénico a través de emisiones gaseosas y líquidas derivadas de los procesos mineros de cobre. Según análisis previos [43], los niveles de arsénico y cobre en las aguas del río Coya son muy superiores al resto del país ( $As = 0,35$  mg/l y  $Cu = 9,9$  mg/l), y más aún en sedimentos ( $As = 1.318$  mg/kg y  $Cu = 45.485$  mg/kg), siendo el  $As(V)$ , la especie predominante en estos sistemas acuáticos. Además, se han informado vertidos accidentales de toneladas de ácido sulfúrico en el río Coya [147], lo cual obviamente tiene una clara incidencia en la movilización de los elementos presentes en los sedimentos de este río hacia el río Cachapoal.

Estos antecedentes indican el alto riesgo ambiental de los ríos Coya y Cachapoal, ya que en los sistemas acuáticos, parte del arsénico disuelto en agua se adhiere a los sólidos en suspensión, los cuales terminan depositándose en los sedimentos. Dependiendo de las condiciones químicas que imperen en la interfase sedimento-agua, las especies de este metaloide pueden ser movilizadas hacia la fase líquida. Desde allí, el arsénico es transportado a través de la cadena trófica, llegando inevitablemente al ser humano a través del consumo de alimentos y agua. Por lo tanto, es necesario dimensionar en nuestro país las diferentes interacciones adsorción-desorción en que están involucradas las especies de arsénico en las interfases generadas entre los componentes aire, suelo, agua y sedimento, las cuales están condicionadas por la composición fisicoquímica de cada componente

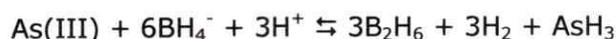
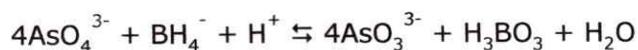
(presencia de: materia orgánica, óxidos de hierro, aluminio, manganeso, sulfuros, metales traza, oxígeno, etc.).

Además, es reconocido internacionalmente que la problemática ambiental del arsénico y sus especies, con los consecuentes flujos y movilidad característicos de cada especie, no ha sido suficientemente abordada desde la perspectiva científica, en particular en la VI Región de Chile [2], por lo que se carece de información relevante para el conocimiento de la distribución y transporte de este metaloide en ecosistemas acuíferos afectados por fundiciones de cobre. De esta forma, en nuestro país se requiere profundizar en esta problemática, con el fin de entender el comportamiento del arsénico y su impacto en el medioambiente.

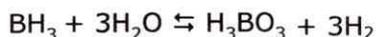
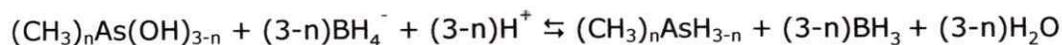
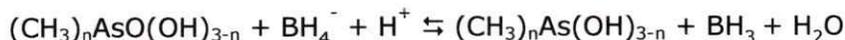
### 1.5. Fundamentos de la metodología aplicada

Basados en los antecedentes bibliográficos expuestos, uno de los principales objetivos de esta Tesis fue desarrollar un método analítico para la especiación de arsénico en muestras de agua y sedimentos con altos contenidos de cobre, con el propósito de determinar As(V), As(III), MMA y DMA. Esta metodología consistió en el acoplamiento de HG-CT-ICP-OES, incorporando previo al proceso de generación de arsinas (HG), una microcolumna empacada con resina quelante iminodiacetato (Muromac A-1) en una misma configuración de flujo continuo, con el propósito de eliminar la interferencia del cobre. En la reacción de generación de hidruros (HG), se empleó borohidruro de sodio ( $\text{NaBH}_4$ ) como agente reductor, el que permitió convertir las especies de arsénico orgánico e inorgánico en sus arsinas correspondientes. Las reacciones involucradas en el proceso de HG son indicadas a continuación:

➤ Arsénico inorgánico



➤ Compuestos órganoarsenicales



Luego, las arsinas generadas fueron retenidas mediante un proceso de adsorción y preconcentradas en un sistema de preconcentración criogénica (Cold trap, CT) a  $-190^\circ\text{C}$  con nitrógeno líquido ( $\text{N}_2$ ). Posteriormente las diferentes arsinas fueron desprendidas de la columna en función de sus puntos de ebullición (Tabla 2), para luego ser determinadas por ICP-OES.

**Tabla 2.** Tipos de arsinas generadas y sus correspondientes puntos de ebullición.

Forma Molecular	pKa	Arsina	PE[°C]
As(III), ácido arsenioso, $\text{H}_3\text{AsO}_3$	9,23 12,1 13,4	$\text{AsH}_3$	-55
As(V), ácido arsénico, $\text{H}_3\text{AsO}_4$	2,22 6,98 11,5	$\text{AsH}_3$	-55
MMAA $\text{CH}_3\text{AsO}(\text{OH})_2$	4,19 8,77	$\text{CH}_3\text{AsH}_2$	2
DMAA $(\text{CH}_3)_2\text{AsO}(\text{OH})$	6,19	$(\text{CH}_3)_2\text{AsH}$	55

Considerando los  $\text{pK}_a$  de las distintas arsinas (Tabla 2), cabe señalar que al trabajar con pH ácido (pH 1,0), es posible determinar As inorgánico total, MMA y DMA. Esto se debe a que las condiciones ácido-base de cada una de las especies de As, junto a las propiedades reductoras sistema, permiten que el  $\text{NaBH}_4$  reduzca

todas las especies de arsénico a As (-III), generándose así: AsH<sub>3</sub> (desde As (III) y As (V)), CH<sub>3</sub>AsH<sub>2</sub> y (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>AsH. Por el contrario, cuando se trabaja con pH cercano a la neutralidad (pH 6,0) y considerando las propiedades anteriormente mencionadas, sólo es posible la reducción de las especies de As (III). De este modo, es factible conocer las concentraciones de cada una de las especies de arsénico consideradas en la presente Tesis, logrando así la especiación de arsénico.

Se destaca que durante el desarrollo de esta Tesis, se optimizaron todas las variables relacionadas con el método propuesto, se realizó la determinación de los parámetros analíticos y la validación del método para matrices ambientales con contenidos de arsénico y altos niveles de cobre. Una vez estandarizada la metodología, ésta fue aplicada en la determinación de As(V), As(III), MMA y DMA en muestras de aguas y sedimentos de los ríos Coya y Cachapoal, junto con caracterizar físico-químicamente estas muestras.

## **1.6. HIPOTESIS DE TRABAJO**

### **1.6.1. Hipótesis Global**

- Se propone que el desarrollo y optimización de un método analítico basado en el acoplamiento HG-CT-ICP/OES, permitirá determinar con calidad garantizada las diferentes especies de arsénico (As(III), As(V), MMA, DMA) en la columna de agua y en los sedimentos.
- Se espera que las características físico-químicas de la interfase sedimento-agua, modulen fuertemente la forma química en que se encuentra el arsénico y en consecuencia, su movilidad y distribución entre ambas fases.

### 1.6.2. Hipótesis Derivadas

- La interferencia de cobre previo el proceso de generación de arsinas, será eliminada mediante una extracción en fase sólida utilizando una resina quelante de iminodiacetato.
- Los niveles de las distintas especies de arsénico presentes en las aguas de los sistemas acuíferos sometidos a estudio, serán menores que las concentraciones de arsénico presentes en los sedimentos de dichos sistemas, debido a los procesos de adsorción y/o co-precipitación del arsénico con los óxidos hidratados, o bien, a la presencia de materia orgánica.
- Al disminuir el pH (río Coya aguas arriba), aumentará la movilidad del As(III), y el As(V) permanecerá inmovilizado en el sedimento sobre un amplio rango de pH.
- Los niveles de arsénico inorgánico serán notoriamente superiores a las concentraciones de especies organoarsenicales, debido a la escasa actividad microbiológica relacionada con la metilación de especies arsenicales desarrollada en los sistemas acuíferos en estudio.
- A medida que el río Cachapoal se aleja de la unión con el río Coya (río Cachapoal aguas abajo), disminuirá la concentración de arsénico, producto de la inmovilización de este metaloide en los sedimentos.
- En el caso de la distribución de arsénico en los sedimentos, se espera que los niveles de este metaloide sean mayores en los primeros centímetros de la columna sedimentaria, producto de fenómenos ascendentes.
- Asimismo, se prevé que As(V) sea la especie predominante en los primeros estratos de sedimentos y que As(III) predomine al incrementar la profundidad.

## **1.7. OBJETIVOS**

### **1.7.1. Objetivos Generales**

Desarrollar y optimizar una metodología analítica que permita determinar las diferentes formas químicas en que se encuentra normalmente el arsénico en el medioambiente (As(III), As(V), monometilarsoniato ( $\text{CH}_3\text{AsO}_2\text{OH}^-$ ) y dimetilarsinato ( $(\text{CH}_3)_2\text{AsOO}^-$ )).

Aplicar la metodología desarrollada en la determinación de las especies de arsénico en sistemas agua-sedimentos de ríos de la VI Región de Chile, específicamente en sistemas acuáticos impactados por la Fundición de Cobre Caletones (Minera El Teniente), como son el río Coya y el río Cachapoal.

Caracterizar físico-químicamente las aguas y sedimentos de estos ríos, con el propósito de obtener información representativa respecto al grado de contaminación que sufren los sistemas acuáticos seleccionados.

### **1.7.2. Objetivos Específicos**

- Implementar el acoplamiento HG-CT-ICP/OES, para la determinación de arsénico total y especiado a nivel de As(III), As(V), MMA, DMA. Optimizar el sistema y determinar propiedades analíticas tales como: límite de detección, límite de cuantificación, sensibilidad, precisión y exactitud.
- Implementar y optimizar las variables asociadas a la técnica de separación en continuo de la interferencia de cobre.
- Validar la metodología propuesta mediante la preparación de muestras sintéticas o material de referencia.

- Determinar los parámetros fisicoquímicos de las aguas y sedimentos en estudio.
- Determinar los niveles totales de arsénico en las muestras de agua y sedimentos de los sistemas acuíferos de la VI Región.
- Seleccionar y optimizar los protocolos de extracción del arsénico y sus especies desde los sedimentos.
- Realizar la especiación de arsénico en aguas y en extractos de sedimentos de los sistemas acuíferos de la VI Región.
- Determinar la distribución vertical de arsénico en sedimentos.
- Implementar y optimizar el procedimiento de extracción secuencial para las distintas fracciones de arsénico presentes en los sedimentos.
- Establecer una correlación entre las especies de arsénico encontradas en agua y sedimento y la composición físico-química del entorno de cada punto de muestreo.

---

*CAPITULO II*

*MATERIALES Y MÉTODOS*

---

## **CAPITULO II**

### **MATERIALES Y MÉTODOS**

#### **2.1. REACTIVOS Y DISOLUCIONES**

##### **2.1.1. Preservación de muestras de agua de río en terreno**

Reactivos utilizados para la preservación de muestras de agua de río inmediatamente después de su recolección:

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

##### **2.1.2. Determinación de micro y macroelementos en muestras de agua y sedimentos**

Reactivos y disoluciones utilizadas en la determinación de elementos totales en muestras de agua y extractos de sedimentos por ICP-OES:

- ♦ HNO<sub>3</sub> al 0,1% v/v. La disolución se preparó disolviendo 1 ml de HNO<sub>3</sub> concentrado p.a. (Merck) en agua desionizada y se aforó a 1 l.
- ♦ HNO<sub>3</sub> concentrado 65%, Suprapur® (Merck).
- ♦ HF concentrado 40%, p.a. (Merck).
- ♦ Agua desionizada 18,3 MΩ, pH 6,0.
- ♦ ICP multielement standard: cat # QCS-26 (High Purity Standard, USA), que incluye los elementos a determinar.

- ◆ Material de referencia certificado de agua de lago con elementos traza en baja concentración (CRM-TM-23.2, National Water Research Institute, Canadá).
- ◆ Material de referencia certificado de suelo, Sandy Soil B (CRM-SA-B, High Purity Standard, USA).

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

Disoluciones utilizadas en la determinación del porcentaje de materia orgánica en sedimentos de río por el método de Walkley-Black [148]:

- ◆ Dicromato de potasio 1,0 mol/l. La disolución se preparó disolviendo 49 g de  $K_2Cr_2O_7$  (Merck) en agua desionizada y se aforó a 1 l.
- ◆ Sulfato ferroso 0,5 mol/l. La disolución se preparó disolviendo 139 g de  $FeSO_4 \times 7H_2O$  (Mallinckrodt Analytical Reagent) en agua desionizada y se aforó a 1 l.
- ◆ Ferroína. El indicador se preparó disolviendo 3,0 g de  $C_{12}H_8N_2 \times 10H_2O$  (Merck) + 1,4 g de  $FeSO_4 \times 7H_2O$  en agua desionizada y se aforó a 200 ml.

### **2.1.4. Determinación de óxidos de Fe, Al y Mn en muestras de sedimentos**

Reactivos y disoluciones utilizadas en la determinación del contenido de óxidos de Fe, Al y Mn en sedimentos de río por el método de Mehra-Jackson [149]:

- ◆ Ditionito de sodio ( $Na_2S_2O_4$ ), Merck.
- ◆ Disolución de citrato de sodio 0,27 mol/l + bicarbonato de sodio 0,11 mol/l. La disolución se preparó disolviendo 79 g de  $C_6H_5Na_3O_7 \times 2H_2O$  (Merck) + 9,2 g de  $NaHCO_3$  (Merck) en agua desionizada y se aforó a 1 l.
- ◆ Disolución saturada de cloruro de potasio. La disolución se preparó disolviendo 200 g de KCl en agua desionizada tibia y se aforó a 1 l.

- ◆ ICP multielement standard: cat # QCS-26 (High Purity Standard, USA), que incluye Fe, Al y Mn.

### **2.1.5. Especiación de arsénico en muestras de agua y extractos de sedimentos**

Reactivos y disoluciones utilizadas para la especiación de arsénico en presencia de cobre:

- ◆ Agua desionizada 18,3 M $\Omega$ , pH 6,0 (NANOpure ultrapure water system; Barnstead, Dubuque, IA, USA).
- ◆ Disolución stock de As(III) (1000 mg/l). La disolución se preparó disolviendo 1,3 g de As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Aldrich Chemical Company) en agua desionizada con 4,0 g de NaOH y se aforó a 1 l.
- ◆ Disolución stock de As(V) (1000 mg/l). La disolución se preparó a partir de un Tritrisol de la especie (Merck) y se aforó a 1 l con agua desionizada.
- ◆ Disolución stock de MMA (100 mg/l). La disolución se preparó disolviendo 0,05 g de (CH<sub>3</sub>)AsO(OH)<sub>2</sub> (Tri Chemical Laboratory Inc.) en agua desionizada y se aforó a 0,5 l.
- ◆ Disolución stock de DMA (100 mg/l). La disolución se preparó disolviendo 0,05 g de (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>AsOOH (Tri Chemical Laboratory Inc.) en agua desionizada y se aforó a 0,5 l.
- ◆ Disolución stock de CuCl<sub>2</sub> (1000 mg/l). La disolución se preparó a partir de un Tritrisol del compuesto (Merck) y se aforó a 1 l con agua desionizada.
- ◆ Acetato de amonio 0,1 mol/l. La disolución se preparó disolviendo 7,7 g de CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub> (Merck) en agua desionizada y se aforó a 1 l.
- ◆ Borohidruro de sodio al 5% p/v. La disolución se preparó disolviendo 5,0 g de NaBH<sub>4</sub> (Merck) en 100 ml de NaOH al 0,25% v/v. Este reactivo se preparó diariamente, al momento de usar.
- ◆ Ácido clorhídrico 2 mol/l. La disolución se preparó disolviendo 17 ml de HCl concentrado p.a. (Merck) en agua desionizada y se aforó a 100 ml.
- ◆ Hidróxido de sodio 2 mol/l. La disolución se preparó disolviendo 80 g de NaOH (Merck) en agua desionizada y se aforó a 1 l.

- ◆ Tampón ácido cítrico/citrato (0,38 mol/l) pH 6,0. El tampón se preparó disolviendo 80 g de ácido cítrico monohidratado (Mallinckrodt Analytical Reagent) en NaOH 5 mol/l hasta pH 6,0 y se aforó a 1 l con agua desionizada.
- ◆ Ácido clorhídrico 1 mol/l (pH 0). La disolución se preparó disolviendo 82 ml de HCl concentrado p.a. (Merck) en agua desionizada y se aforó a 1 l.
- ◆ Ácido orto-fosfórico 1 mol/l (pH 1,1). La disolución se preparó disolviendo 67 ml de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> Suprapur® (Merck) en agua desionizada y se aforó a 1 l.
- ◆ Oxalato de amonio 0,3 mol/l (pH 3,0). La disolución se preparó disolviendo 43 g de (HN<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O (Merck) en agua desionizada y se aforó a 1 l.
- ◆ Bicarbonato de sodio 0,3 mol/l (pH 8,0). La disolución se preparó disolviendo 25 g de NaHCO<sub>3</sub> (Merck) en agua desionizada y se aforó a 1 l.
- ◆ Carbonato de sodio 0,3 mol/l (pH 11). La disolución se preparó disolviendo 32 g de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (Merck) en agua desionizada y se aforó a 1 l.
- ◆ Ácido nítrico 1 mol/l. La disolución se preparó disolviendo 69 ml de HNO<sub>3</sub> concentrado p.a. (Merck) en agua desionizada y se aforó a 1 l.
- ◆ Ácido sulfúrico 1 mol/l. La disolución se preparó disolviendo 54 ml de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado p.a. (Merck) en agua desionizada y se aforó a 1 l.
- ◆ Material de referencia certificado de un agua de lago con baja concentración de elementos traza (CRM-TM-23.2, National Water Research Institute, Canadá).
- ◆ Material de referencia certificado de sedimento de río contaminado por actividad industrial (CRM 320; BCR, Community Bureau of Reference, Bélgica), con contenido de arsénico total: 76,7 ± 3,4 mg/kg.
- ◆ Resinas catiónicas: Dowex W50 X2-100 (Sigma Company) y Sephadex C-25 (Sigma Company).
- ◆ Resinas quelantes: Chelex 100, 50-100 mesh (Bio-Rad Lab) y Muromac A-1, 20-50 mesh (Muromachi Technos).
- ◆ Cloruro de sodio comercial (NaCl, sal gruesa).
- ◆ Hidróxido de sodio (NaOH), Merck.
- ◆ Nitrógeno líquido (N<sub>2</sub>) AGA.
- ◆ Gas helio, 99,995% (AGA), gas argón, 99,995% (AGA) y gas nitrógeno, 99,99% (AGA).

### 2.1.6. Procedimiento de extracción secuencial de arsénico en muestras de sedimentos

Reactivos y disoluciones utilizadas en el procedimiento de extracción secuencial de arsénico en sedimentos de río, propuesto por Wenzel y col. [51]:

- ◆ Sulfato de amonio 0,05 mol/l. Esta disolución se preparó disolviendo 6,6 g de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  (Merck) en agua desionizada y se aforó a 1 l.
- ◆ Fosfato ácido de amonio 0,05 mol/l. Esta disolución se preparó disolviendo 5,8 g de  $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$  (Merck) en agua desionizada y se aforó a 1 l.
- ◆ Tampón de oxalato de amonio 0,2 mol/l (pH 3,25). Este tampón se preparó disolviendo 28 g de  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \times \text{H}_2\text{O}$  (Merck) en agua desionizada, se ajustó pH con una disolución saturada de ácido oxálico (Merck) y se aforó a 1 l.
- ◆ Tampón de oxalato de amonio 0,2 mol/l + ácido ascórbico 0,1 mol/l (pH 3,25). Este tampón se preparó disolviendo 28 g de  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \times \text{H}_2\text{O}$  (Merck) + 18 g de  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$  (Mallinckrodt Baker) en agua desionizada, se ajustó pH con una disolución saturada de ácido oxálico (Merck) y se aforó a 1 l.
- ◆  $\text{HNO}_3$  concentrado 65%, Suprapur® (Merck).
- ◆  $\text{H}_2\text{O}_2$  30%, p.a. (Merck).
- ◆ Agua desionizada 18,3 M $\Omega$ , pH 6,0.

Todas estas muestras fueron mantenidas a 4°C.

## **2.2. INSTRUMENTOS, APARATOS Y MATERIALES**

### **2.2.1. Toma de muestra de aguas y sedimentos**

Instrumentos y materiales utilizados para la recolección de muestras de agua y sedimentos de río:

- ◆ Para la determinación de las coordenadas de los puntos de muestreo, se utilizó un equipo GPS (Magellan color track).
- ◆ Las mediciones de terreno en aguas de río (pH, conductividad, potencial redox, O<sub>2</sub>, etc.), fueron determinados mediante una sonda multiparámetros (Hydrolab).
- ◆ Los materiales utilizados en la toma de muestra fueron los siguientes: frascos plásticos de 1 l, bolsas plásticas con sello superior, poruñas o espátulas plásticas, "cores" (tubos de PVC de 20 cm de largo, con un corte longitudinal), filtros de membrana con tamaño de poro de 0,45 μm (Arquimed), sistema de filtración, 3 cajas refrigerantes (cooler) con ice pack y papel pH para la determinación del pH de las aguas de río al momento de su preservación ácida.

### **2.2.2. Determinación de micro y macroelementos en muestras de agua y sedimentos**

Equipos, aparatos y materiales utilizados para la determinación de arsénico total y de otros elementos totales en muestras de agua y sedimentos de río:

- ◆ ICP-OES (OPTIMA 3300 XL, Perkin Elmer)
- ◆ Horno microondas (Milestone MLS 1200 mega)
- ◆ Agitador Retsch AS200 control
- ◆ Mortero de ágata
- ◆ Tamiz de acero inoxidable de 230 mesh (apertura 63 μm)
- ◆ Placa calefactora/agitadora (04644 Series Digital)
- ◆ Papel filtro 5 B (Advantec MFS)
- ◆ Matraces de aforo de 25 ml
- ◆ Embudos de vidrio

### 2.2.3. Especiación de arsénico en muestras de agua y extractos de sedimentos

La configuración del método analítico desarrollado y optimizado para la especiación de arsénico en muestras de agua y extractos de sedimentos de río, fue:

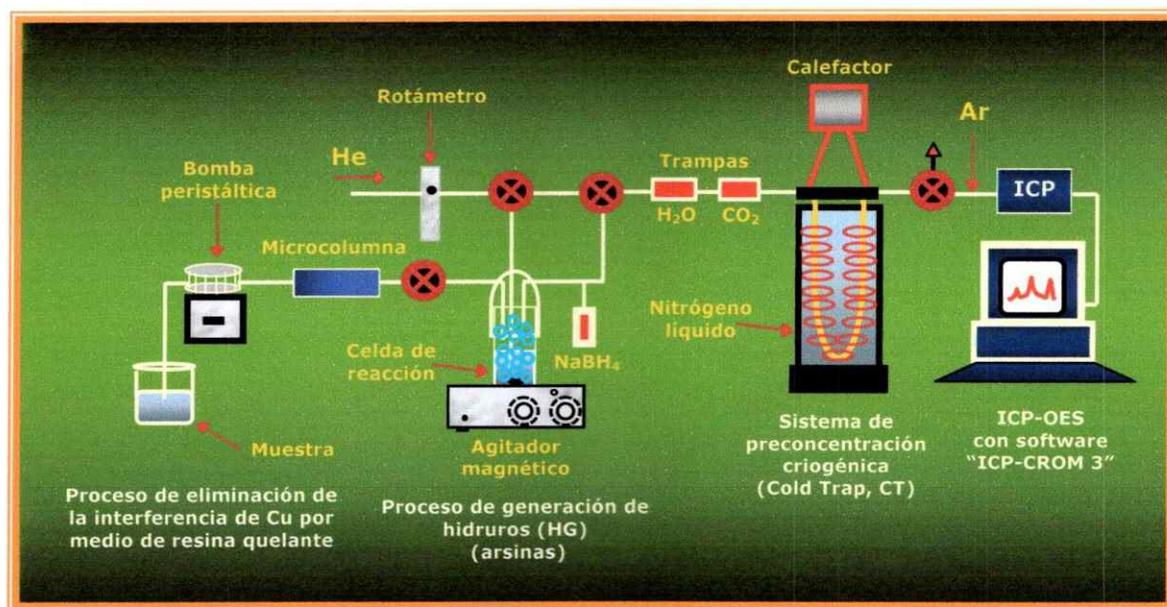
- a) Un sistema de eliminación de la interferencia de cobre, constituido por: una bomba peristáltica (Gilson, MINIPULS 3, Anachem, Luton, UK) que permitió transportar las muestras y el eluyente en forma alternada a través de la microcolumna, una microcolumna de Tygon (20 cm de longitud, 3 mm de diámetro interno) empacada con resina y una válvula de paso reguladora del volumen de muestra.
- b) Una unidad de generación de hidruros (HG), constituida por: una celda de reacción de vidrio de 30 ml, acoplada a un sistema de burbujeo de helio regulado por un rotámetro, un agitador magnético, un depósito de  $\text{NaBH}_4$ , una jeringa de 3 ml para la inyección del agente reductor, magnetos y 2 válvulas que controlaron el paso de helio y el transporte de las arsinas hacia el sistema Cold Trap.
- c) Un sistema de preconcentración criogénica (Cold Trap, CT), constituido por:
  - ◆ Una trampa de agua, conformada por un refrigerante de 27 cm de longitud inmerso en una cubeta con hielo y NaCl. El objetivo de esta trampa fue retener el agua generada en el sistema HG, por lo cual se debió mantener la temperatura de ésta alrededor de los  $-20^\circ\text{C}$ .
  - ◆ Una trampa de  $\text{CO}_2$ , conformada por una columna de 5 cm x 0,8 cm diámetro, empacada con lentejas de hidróxido de sodio (NaOH). Esta trampa se ubicó después de la trampa de agua y su objetivo fue capturar el  $\text{CO}_2$  capaz bloquear la corriente de helio en la trampa criogénica.
  - ◆ Un tubo en U de cuarzo, empacado hasta la mitad con un soporte sólido Cromosorb W AW-DWCS 60/80 mesh OV-3 (15%) (Supelco, Bellfonte, PA, USA), recubierto con dimetildiclorosilano (DMDCS). Sobre el soporte se

depositó 10 a 15% de la fase estacionaria (silicone oil DC-550, 5% Carboxmax 20 mol/l o 10% SE-30).

- ◆ Una cubeta o Dewar rellena con nitrógeno líquido, utilizado en la preconcentración de las arsinas dentro de la trampa criogénica.
- ◆ Un sistema de calentamiento del tubo en U, compuesto por alambre de nícrón recubriendo al tubo en U y por un transformador (Slidac), el cual permitió variar la temperatura del tubo entre  $-190^{\circ}\text{C}$  y  $60^{\circ}\text{C}$  en menos de tres minutos.

d) Un espectrómetro de emisión óptica con plasma de argón acoplado inductivamente (ICP-OES), Optima 3300 XL, Perkin Elmer, utilizado como sistema de detección, el cual incluía un software (ICP-Crom3) que permitió controlar la operación del instrumento, la transmisión de datos y su almacenamiento.

En la Figura 2 se ilustra el acoplamiento del sistema analítico utilizado en la especiación de arsénico.



**Figura 2.** Acoplamiento analítico: Eliminación de la interferencia de cobre-HG-CT-ICP/OES.

Otros materiales utilizados en la especiación de arsénico en las muestras de sedimentos fueron:

- ◆ Agitador magnético (04644 Series Digital)
- ◆ Vasos precipitados de 250 ml

#### **2.2.4. Procedimiento de extracción secuencial de arsénico en muestras de sedimentos**

Aparatos y materiales utilizados en el procedimiento de extracción secuencial de arsénico en sedimentos de río:

- ◆ Agitador recíproco (Kika Labortechnik)
- ◆ Baño termoregulado Precision All Stainless, modelo 186
- ◆ Centrífuga Beckman GS-15, con tubos de 50 ml
- ◆ Horno microondas (Milestone MLS 1200 mega)
- ◆ Papel filtro 5B (Advantec MFS)
- ◆ Embudos de vidrio

#### **2.2.5. Determinación de otros parámetros en muestras de agua y sedimentos**

Instrumentos y materiales empleados en la determinación de otros parámetros de interés en las muestras de agua y sedimentos de río:

- ◆ Cromatógrafo iónico DIONEX 120
- ◆ TOC-5000 A, Shimadzu
- ◆ Espectrofotómetro (HACH, DR4000)
- ◆ Analizador Elemental (Carlo Erba, CHNS-O EA1108)
- ◆ Papel filtro 5 B (Advantec MFS)
- ◆ Embudos de vidrio
- ◆ Vasos precipitados de 250 ml
- ◆ Buretas de 50 ml

## **2.3. PROCEDIMIENTOS**

### **2.3.1. Especiación de arsénico por HG-CT-ICP/OES con previa eliminación en continuo de la interferencia de cobre**

#### **2.3.1.1. Optimización de las variables del sistema analítico: HG-CT-ICP/OES**

Con el fin de optimizar las condiciones en el proceso de especiación, se empleó el método de optimización univariable. Las variables optimizadas fueron las siguientes:

- a) Flujo de argón
- b) Flujo de helio
- c) Volumen de NaBH<sub>4</sub> al 5%
- d) Volumen de HCl 2 mol/l
- e) Tiempo de preconcentración
- f) Optimización del volumen de tampón cítrico/citrato (0,38 mol/l)

#### **2.3.1.2. Optimización de las variables asociadas a la técnica de remoción en continuo de la interferencia de cobre para la especiación de arsénico por HG-CT-ICP/OES**

En la optimización de las variables del proceso de eliminación de la interferencia de cobre, se utilizó también el método de optimización univariable. Las variables fueron optimizadas con una solución enriquecida con 50 µg/l de As(III), As(V), MMA, DMA y diferentes concentraciones de cobre, las que variaron entre 1 y 100 mg/l.

En esta etapa se estudió:

- a) Tipo de fase sólida (resina)
- b) Efecto de la longitud de la microcolumna (masa de resina)
- c) Efecto de la concentración de cobre en la muestra
- d) Efecto del caudal de muestra
- e) Efecto del pH de la muestra
- f) Efecto del volumen de muestra que circula a través de la microcolumna
- g) Tipo y concentración de agente eluyente o regenerador de resina

#### **2.3.1.3. Validación de la metodología analítica para la especiación de arsénico en muestras de agua y extractos de sedimentos con altos niveles de cobre**

Para la validación del método de especiación de arsénico se determinaron los siguientes parámetros analíticos:

- a) Curvas de calibración
- b) Límites de detección y límites de cuantificación
- c) Repetibilidad
- d) Reproducibilidad
- e) Porcentaje de recuperación

#### **2.3.1.4. Procedimiento general para la especiación de arsénico en muestras de agua y extractos de sedimentos**

Utilizando las variables seleccionadas, el procedimiento de especiación de arsénico desarrollado en la presente Tesis fue el siguiente:

Inicialmente, se lavó y se activó la resina quelante Muromac A-1 con NaOH 2 mol/l y HCl 2 mol/l, y se enjuagó con agua desionizada, hasta pH 6,0. Luego, la resina quelante se empaquetó en la microcolumna de tygon, sellando los extremos de la microcolumna con esponja sintética. Posteriormente, se regeneró la resina

mediante la circulación de una disolución de  $\text{HNO}_3$  1 mol/l. Seguidamente, se agregó a la microcolumna una disolución de acetato de amonio 0,1 mol/l (pH 4,5) durante 10 minutos y con un caudal de 5 ml/min.

Una vez activada la resina, se realizó el **proceso de eliminación de la interferencia de cobre**, se ajustó el pH de las muestras de agua de río (filtradas o sin filtrar) o de los extractos de sedimentos diluidos (1:10), a pH 4,5 con acetato de amonio 0,1 mol/l. Posteriormente, las muestras fueron conducidas a través de una microcolumna de 20 cm de longitud (3 mm diámetro interno), empacada con 0,84 g de resina quelante Muromac A-1, utilizando una bomba peristáltica (Gilson, MINIPULS 3) con un caudal de 5 ml/min. Si la concentración de cobre en las muestras superó los 20 mg/l, se descartaron los primeros 200 ml de muestra pasados a través de la microcolumna. Una vez retenido el cobre en la resina, se regeneró nuevamente haciendo circular  $\text{HNO}_3$  1 mol/l a través de la microcolumna por un periodo de 2 minutos, con un caudal de 5 ml/min.

Luego, se realizó el **proceso de generación de arsinas** (HG), se insertó en línea 5 ml de la muestra libre de cobre en una celda de reacción de 30 ml. Se adicionó 3 ml de HCl 2 mol/l (pH 1,0) o 10 ml de tampón ácido cítrico/citrato (0,38 mol/l) pH 6,0, dependiendo de las especies de arsénico a determinar. Las muestras se llevaron a un volumen final de 20 ml con agua desionizada. Posteriormente, se inyectó a la celda 1 ml de  $\text{NaBH}_4$  al 5% (en 0,25% de NaOH), para transformar los compuestos de arsénico orgánico e inorgánico en sus arsinas correspondientes.

En una etapa posterior, se efectuó la **preconcentración criogénica** y la separación de las arsinas. Con este propósito, las arsinas generadas en el proceso de HG se transportaron a un sistema Cold Trap (CT) mediante la acción del gas carrier (He), el se burbujeó dentro de la muestra colocada dentro de la celda de reacción. El flujo de He (9 l/min) se controló por un rotámetro. En este sistema, las arsinas fueron preconcentradas durante 3 minutos a  $-190^\circ\text{C}$  dentro de un tubo en U inmerso en nitrógeno líquido, el cual contenía un soporte sólido que permitió la retención de las arsinas. Una vez ocurrida la preconcentración, se eluyeron las arsinas desde el soporte sólido mediante desorción térmica provocada por la remoción del tubo en U desde el nitrógeno líquido y aplicación de calor. Así, una por una las arsinas fueron volatilizadas de acuerdo a sus puntos de ebullición, separadas y transportadas a un **ICP-OES**, utilizado como sistema de detección.

Cuando el proceso de HG se realizó a pH 1,0 (3 ml de HCl 2 mol/l), se determinó As inorgánico, MMA y DMA. Por otra parte, si el proceso de HG se efectuó a pH 6,0 (10 ml de tampón ácido cítrico/citrato (0,38 mol/l)), sólo fue posible la reducción de As(III). Por lo tanto, mediante la aplicación del método: HG-CT-ICP/OES, con previa eliminación de la interferencia de cobre, fue posible conocer la concentración de cada una de las 4 especies de arsénico consideradas en este estudio.

Usando un software diseñado especialmente por Pelkin Elmer (ICP Crom 3), se obtuvo los cromatogramas digitales y se integró las áreas de las diferentes especies de arsénico. Luego, se construyó una curva de calibración, graficando las áreas de cada señal versus la concentración de los estándares (entre 1 y 50 µg/l). De este modo, se obtuvieron las concentraciones de As(V), As(III), MMA y DMA presentes en las muestras mediante la interpolación en cada curva de calibración, considerando el factor de dilución correspondiente.

### **2.3.2. Toma de muestra de aguas y sedimentos de ríos de la VI Región de Chile**

#### **2.3.2.1. Periodicidad del muestreo**

Se estableció un programa de muestreo, en el cual se seleccionó 9 puntos: 4 puntos de muestreo en el río Coya, 4 puntos de muestreo en el río Cachapoal y 1 punto de muestreo en el río Tinguiririca (línea base). Los puntos de muestreo seleccionados, se indican en la Figura 3.

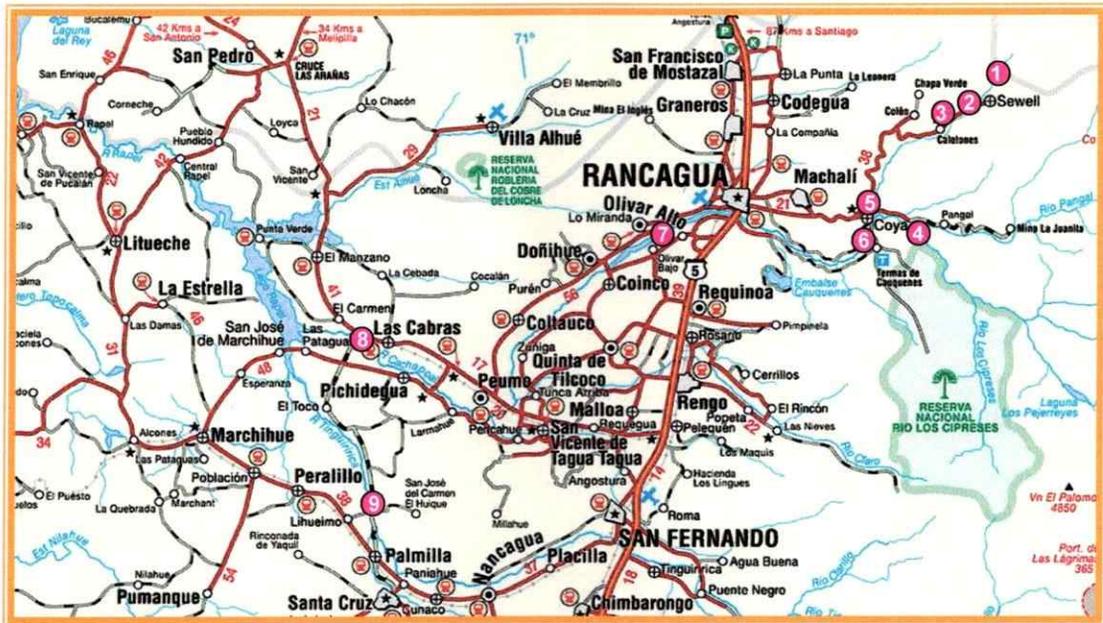


Figura 3. Mapa y estaciones de muestreo (●): Río Coya, Cachapoal y Tinguiririca.

- **Punto 1:** río Coya antes de Sewell (bocatoma Coya Baja).
  - **Punto 2:** río Coya entre Sewell y Caletones (después de ADID 71).
  - **Punto 3:** río Coya en Caletones (después de río Sapos).
  - **Punto 4:** río Cachapoal antes de la unión con el río Coya.
  - **Punto 5:** río Coya antes de la unión con el río Cachapoal.
  - **Punto 6:** río Cachapoal inmediatamente después de la unión con el río Coya.
  - **Punto 7:** río Cachapoal pasado Rancagua (a la altura de Lo Miranda).
  - **Punto 8:** río Cachapoal en Las Cabras (puente Codao).
  - **Punto 9:** río Tinguiririca en El Huique (antes de Santa Cruz).
- ◆ Se realizó un **muestreo preliminar** en Otoño del 2003 (14 de Abril), el cual consideró los puntos de muestreo 4, 5 y 6.
  - ◆ El **primer muestreo** se realizó en Invierno del 2003, el cual consideró los puntos de muestreo 1-9: puntos de muestreo: 1, 2 y 3 (18 de Agosto), puntos de muestreo: 4, 5, 6 y 7 (27 de Agosto) y puntos de muestreo: 8 y 9 (1 de Septiembre).
  - ◆ El **segundo muestreo** se realizó en Otoño del 2004, el cual consideró los puntos de muestreo 4, 5, 6 y 8: puntos de muestreo: 4, 5 y 6 (28 de Abril) y punto de muestreo N° 8 (9 de Mayo).

- ♦ La periodicidad de los muestreos fue planificada en base a comparar los resultados obtenidos en distintas estaciones del año (análisis estacional).

### **2.3.2.2. Tipos de muestra extraídas en cada punto**

#### **2.3.2.2.1. Aguas de río**

En cada punto de muestreo se extrajo 4 l de agua de río, las cuales se recolectaron, almacenaron y transportaron en frascos plásticos de 1 l.

#### **2.3.2.2.2. Sólidos suspendidos**

En cada punto de muestreo se realizó la filtración de 1 l de agua de río mediante filtros de 0,45  $\mu\text{m}$ , los cuales retuvieron los sólidos suspendidos en las aguas de río. Estos filtros se transportaron en bolsas plásticas selladas y debidamente rotuladas.

#### **2.3.2.2.3. Sedimentos de río**

En cada punto de muestreo se tomó alrededor de 1 kg de sedimento superficial mediante una poruña plástica. Estas muestras de sedimentos fueron transportadas al laboratorio en bolsas plásticas con sello superior.

Debido a la conformación rocosa de algunas zonas de los ríos Coya, Cachapoal y Tinguiririca, sólo en ciertos puntos de muestreo se logró extraer sedimentos en profundidad mediante la utilización de un "core", obteniendo los estratos de sedimentos: 0-10 cm y 10-20 cm. Estos estratos se separaron en terreno y se guardaron en bolsas plásticas separadas.

Cada bolsa se rotuló en terreno, especificando el punto de muestreo y el tipo de muestra (profundidad o características del lugar muestreado).

### **2.3.2.3. Tratamiento de muestras en terreno**

#### **2.3.2.3.1. Aguas de río**

Las muestras de agua de río extraídas en cada punto de muestreo fueron tratadas en terreno mediante el siguiente protocolo:

- ◆ 1 l de agua de río se filtró en terreno. De este volumen, 500 ml de agua se transportaron al laboratorio sin preservar para efectuar la especiación de arsénico y la determinación de aniones y cationes por cromatografía iónica. Los otros 500 ml se preservaron con  $\text{HNO}_3$  concentrado para la determinación de la concentración total de arsénico y de otros elementos por ICP-OES.
- ◆ 1 l de agua de río sin filtrar, se preservó con  $\text{HNO}_3$  concentrado para la determinación de la concentración total de arsénico y de otros elementos por ICP-OES.
- ◆ 1 l de agua de río sin filtrar, se preservó con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado para la determinación de COT y DQO.
- ◆ 1 l de agua de río sin filtrar y sin preservar, se utilizó para la especiación de arsénico.

Cada botella se rotuló en terreno, especificando el punto de muestreo y el tratamiento aplicado.

#### **2.3.2.3.2. Sólidos suspendidos**

Los sólidos suspendidos retenidos en los filtros obtenidos en cada punto de muestreo, fueron tratados en el laboratorio.

### **2.3.2.3.3. Sedimentos de río**

Considerando que las reacciones redox de las especies de arsénico presentes en sedimentos ocurren a velocidades suficientemente lentas, este tipo de muestra no se preservó en terreno.

### **2.3.2.4. Conservación de las muestras**

#### **2.3.2.4.1. Conservación de las muestras durante el traslado al laboratorio**

Las muestras de agua de río, de sedimentos de río y los filtros de membrana, se transportaron al laboratorio en coolers con ice pack, para mantener las muestras a 4 °C.

#### **2.3.2.4.2. Conservación de las muestras en el laboratorio**

Una vez en el laboratorio, las muestras de agua, filtros y sedimentos fueron mantenidas en una cámara fría (4°C) hasta la realización de los diversos análisis.

#### **2.3.2.5. Lavado de material de muestreo**

Todo el material utilizado en el muestreo se lavó con HNO<sub>3</sub> al 10% v/v y se enjuagó con agua desionizada. En cada sitio de muestreo, los frascos plásticos utilizados en la toma de muestra de aguas de río se enjuagaron 3 veces con el agua de río a muestrear, para finalmente tomar la muestra.

### **2.3.3. Caracterización físico-química y especiación de arsénico en muestras de agua y sedimentos de río**

#### **2.3.3.1. Muestras de agua de río**

##### **2.3.3.1.1. Determinación de la concentración total de micro y macroconstituyentes en muestras de agua de río por ICP-OES**

Las concentraciones totales de elementos en las muestras de agua de río filtradas y sin filtrar (preservadas con  $\text{HNO}_3$ ), se determinaron directamente en el equipo ICP-OES, sin ningún procedimiento previo, utilizando un multiestándar de calibración (QCS-26, High Purity Standard).

La cuantificación de la concentración total de elementos en las muestras de agua de río se realizó utilizando una curva de calibración. Los controles de calidad utilizados fueron: un blanco cada 5 muestras, un duplicado cada 5 muestras y una muestra de un material de referencia certificado de un agua de lago (CRM-TM-23.3) en cada corrida de análisis.

##### **2.3.3.1.2. Determinación de aniones ( $\text{SO}_4^{2-}$ , $\text{Cl}^-$ , $\text{NO}_3^-$ , $\text{NO}_2^-$ , $\text{PO}_4^{3-}$ ) y cationes ( $\text{Na}^+$ , $\text{K}^+$ , $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Mg}^{2+}$ , $\text{NH}_4^+$ ) en muestras de agua de río, por cromatografía iónica**

Para esta determinación, se utilizó las muestras de agua de río sin preservar y filtradas a  $0,45 \mu\text{m}$ .

El equipo utilizado fue un cromatógrafo iónico (DIONEX 120). Para la determinación de aniones, se utilizó una columna AS14 DIONEX y  $\text{NaCO}_3/\text{NaHCO}_3$  (3,5 mM/1,0 mM) como eluyente. En el caso de la determinación de cationes, se utilizó una columna CS12 DIONEX y  $\text{H}_2\text{SO}_4$  22 mM como eluyente.

#### **2.3.3.1.3. Determinación de carbono orgánico total (COT) en muestras de agua de río, por el método de combustión infrarroja**

Para la determinación del COT, se utilizó muestras de agua de río sin filtrar y preservadas con ácido sulfúrico. El equipo utilizado fue un analizador de carbono orgánico total (Shimadzu, TOC-5000A), el cual permitió determinar el contenido de COT por la diferencia entre el carbono total (CT) y el carbono inorgánico (CI).

#### **2.3.3.1.4. Determinación de la demanda química de oxígeno (DQO) en muestras de agua de río, por el método de flujo cerrado colorimétrico**

Para la determinación de la DQO, se utilizó muestras de agua de río sin filtrar y preservadas con  $H_2SO_4$ .

El método utilizado para esta determinación, se basó en la oxidación de la materia orgánica con  $K_2Cr_2O_7$  en medio ácido en un digestor (HACH). Luego, la cuantificación se realizó por espectrofotometría (HACH, DR4000).

#### **2.3.3.1.5. Especiación de arsénico en muestras de agua de río.**

Para la especiación de arsénico en las muestras de agua de río, se utilizó el procedimiento descrito en el punto 2.3.1.4. En el caso de las muestras de agua sin filtrar, se adicionó 10 ml de HCl 2 mol/l, se agitó la suspensión durante 1 hora, para luego efectuar la especiación de arsénico.

La cuantificación de las especies de arsénico en las muestras de agua de río se realizó mediante una curva de calibración y los controles de calidad utilizados fueron: un blanco cada 5 muestras, un duplicado cada 5 muestras y una muestra de un material de referencia certificado de un agua de lago (CRM-TM-23.3) en cada corrida de análisis.

### 2.3.3.2. Determinación de la concentración total de micro y macroconstituyentes en sólidos suspendidos por ICP-OES

Los filtros de membrana obtenidos en cada punto de muestreo (por la filtración de 1 l de agua de río), se secaron al aire por 5 días. Posteriormente, se efectuó una digestión ácida por microondas de cada filtro, para lo cual se adicionó el filtro seco, 6 ml de HNO<sub>3</sub> concentrado y 2 ml de HF concentrado en vasos de teflón del horno microondas. Luego se aplicó el siguiente programa de digestión:

Paso	Tiempo (min)	Potencia (W)
1	5	250
2	5	400
3	10	250
Venteo	5	0

Una vez efectuada la digestión, se evaporaron los ácidos. El residuo se disolvió en agua desionizada y se aforó a 25 ml.

La cuantificación de la concentración total de elementos presentes en cada filtro de membrana se realizó utilizando una curva de calibración. Los controles de calidad utilizados fueron un blanco cada 5 muestras y una muestra de referencia (QCS-26, High Purity Standard) en cada corrida de análisis.

### 2.3.3.3. Muestras de sedimentos de río

#### 2.3.3.3.1. Tratamiento de las muestras de sedimentos de río

Luego de llegadas al laboratorio, las muestras compuestas de sedimentos de río se secaron al aire por 5 días y se homogeneizaron.

Una fracción de cada muestra de sedimento se molió mediante un molino de bolas (molino recíproco) durante 3 minutos a 580 rpm, hasta conseguir un tamaño de partícula  $\leq 250 \mu\text{m}$ . Este tamaño de partícula se utilizó en la determinación de la materia orgánica [144].

Posteriormente, una fracción de cada muestra se tamizó a 63  $\mu\text{m}$  utilizando un tamiz de acero inoxidable de 230 mesh, un agitador Retsch AS200 control por un periodo de 10 minutos y una amplitud de 1,05 mm. Este tamaño de partícula se utilizó en la determinación de elementos totales y en la especiación de arsénico en muestras de sedimentos de río [140-144].

Además, 1 g de cada muestra de sedimento molido se llevó a la estufa a 105 °C por 24 horas, con el fin de calcular el factor de humedad correspondiente a cada una de las muestras.

Las muestras de sedimento fueron almacenadas a temperatura ambiente al interior de envases de polietileno de alta densidad.

#### **2.3.3.3.2. Determinación de la concentración total de micro y macroconstituyentes en muestras de sedimentos de río por ICP-OES**

Para la determinación de elementos totales en las muestras de sedimentos se utilizó una digestión ácida por microondas. Para este procedimiento, se adicionó 0,3 g de sedimento (< 63  $\mu\text{m}$ ), 6 ml de  $\text{HNO}_3$  concentrado y 2 ml de HF concentrado en vasos de teflón del horno microondas. Posteriormente se aplicó el siguiente programa de digestión:

<b>Paso</b>	<b>Tiempo (min)</b>	<b>Potencia (W)</b>
1	5	250
2	5	400
3	10	250
Venteo	5	0

Una vez efectuada la digestión, se evaporaron los ácidos. El residuo se disolvió en agua desionizada y se aforó a 25 ml.

La cuantificación de la concentración total de cada elemento en las muestras de sedimentos de río se realizó mediante una curva de calibración. Los controles de calidad utilizados fueron un blanco cada 5 muestras, un duplicado cada 5 muestras

y una muestra de un material de referencia certificado de un suelo arenoso (CRM-SA-B) en cada corrida de análisis.

#### **2.3.3.3.3. Determinación de nitrógeno y azufre en muestras de sedimentos de río, por análisis elemental**

La determinación de los porcentajes de nitrógeno y azufre por análisis elemental se realizó utilizando un equipo Analizador Elemental EA1108.

#### **2.3.3.3.4. Determinación de la materia orgánica (% M.O.) en muestras de sedimentos de río, por el método de Walkley-Black**

En el presente estudio, el contenido de materia orgánica se determinó mediante el método de combustión húmeda de Walkley-Black [148].

#### **2.3.3.3.5. Determinación del contenido de óxidos de Fe, Mn y Al en muestras de sedimentos de río, por procedimiento de Mehra-Jackson (citrato-buffer bicarbonato y ditionito)**

Para la determinación del porcentaje de óxidos de Fe, Al y Mn, se siguió el procedimiento de Mehra-Jackson [149].

#### **2.3.3.3.6. Determinación de la estabilidad de las especies de arsénico en distintos agentes extractantes utilizados en el procedimiento de extracción simple**

En el estudio de la extracción simple de arsénico y sus especies desde las muestras de sedimentos para su posterior especiación, se utilizó distintos agentes extractantes, los cuales han sido recomendados en estudios anteriores [36,46,49].

En este contexto, se empleó:

- ◆ HCl 1 mol/l (pH 0)
- ◆ Ácido fosfórico 1 mol/l (pH 1,1)
- ◆ Oxalato de amonio 0,3 mol/l (pH 3,0)
- ◆ Agua desionizada (pH 6,0)
- ◆ Bicarbonato de sodio 0,3 mol/l (pH 8,0)
- ◆ Carbonato de sodio 0,3 mol/l (pH 11)

Con el fin de evidenciar la eventual conversión de las especies de arsénico desde una forma química a otra, la cual podría ocurrir especialmente entre As(III) y As(V), se efectuaron estudios de estabilidad de As(V), As(III), MMA y DMA utilizando distintos agentes extractantes. Para tal efecto, soluciones de los 6 extractantes mencionados anteriormente se enriquecieron con 50 µg/l de As(III), As(V), MMA y DMA, y se determinó periódicamente la concentración de cada especie en el transcurso de 4 horas.

#### **2.3.3.3.7. Procedimiento de extracción simple de arsénico y sus especies en muestras de sedimentos de río**

En este estudio, se adicionó 5 g de sedimento del punto 5 (estrato 0-10 cm, río Coya, tamaño de partícula < 63 µm) en vasos precipitados de 250 ml, adicionando 50 ml de cada agente extractante mencionado en el punto 2.3.3.3.6. Adicionalmente, se analizó un material de referencia certificado específico para este tipo de matriz (CRM 320, contenido de As total: 76,7 ± 3,4 mg/kg), manteniendo la razón sedimento:extractante de 1:10. Posteriormente, la mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 1 hora utilizando una placa calefactora/agitadora. Finalizado este periodo, se procedió a filtrar la mezcla con papel filtro.

Se efectuó una dilución de los extractos de sedimentos obtenidos en una proporción extracto:agua desionizada de 1:10, con el fin de minimizar una eventual conversión de las especies de arsénico. Luego, se realizó la determinación de arsénico total directamente por ICP/OES y la especiación de arsénico de cada uno

de los extractos obtenidos de acuerdo al procedimiento general de especiación (procedimiento 2.3.1.4.).

#### **2.3.3.3.8. Efecto de la concentración de HCl, utilizado como agente extractante de las especies de arsénico desde sedimentos**

En este estudio se empleó el mismo procedimiento señalado en el punto 2.3.3.3.7, pero en este caso la concentración de HCl se varió entre 0,3 mol/l y 3 mol/l. Este estudio fue realizado con el fin de determinar el efecto de la concentración de HCl en el procedimiento de extracción simple de las especies de arsénico desde sedimentos.

#### **2.3.3.3.9. Especiación de arsénico en muestras de sedimentos de río**

Para la especiación de arsénico en los extractos de sedimentos con HCl 1 mol/l de razón sedimento:extractante de 1:10, se diluyó los extractos en una proporción extracto:agua desionizada de 1:10 y se aplicó el método desarrollado (procedimiento 2.3.1.4.).

La cuantificación de las especies de arsénico en las muestras de sedimentos de río se realizó mediante una curva de calibración y los controles de calidad utilizados fueron: un blanco cada 5 muestras, un duplicado cada 5 muestras y una muestra de un material de referencia certificado de un sedimento contaminado (CRM 320) en cada corrida de análisis.

#### **2.3.3.3.10. Procedimiento de extracción secuencial (PES) para las distintas fracciones de arsénico presentes en las muestras de sedimentos (especiación operacional)**

Se utilizó el procedimiento de extracción secuencial propuesto por Wenzel y col. [51]. Las fracciones, reactivos y condiciones de extracción empleados en la obtención de cada etapa, fueron los siguientes:

Etapa	Fracción	Extractante	Condiciones de extracción	Relación sedimento/ extractante
I	As-sorbido no-específicamente	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 0,05 mol/l	4 horas de agitación a 20 °C	1:25
II	As-sorbido específicamente	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 0,05 mol/l	16 horas de agitación a 20 °C	1:25
III	As-unido a los óxidos de Fe y Al hidratados amorfos y levemente cristalinos	Tampón $\text{NH}_4^+$ -oxalato 0,2 mol/l pH 3,25	4 horas de agitación en oscuridad a 20 °C	1:25
IV	As-unido a los óxidos de Fe y Al cristalinos	Tampón $\text{NH}_4^+$ -oxalato 0,2 mol/l + ácido ascórbico, pH 3,25	Baño termostático a $96 \pm 3$ °C por 30 minutos. Agitación en oscuridad por 10 min	1:25
V	As-residual	Digestión en microondas con $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$	Digestión ácida	0,2:10

Para la realización de este procedimiento, se pesó 1 g de sedimento seco al aire en tubos de centrifuga de 50 ml. Posteriormente se agregaron 25 ml del extractante correspondiente a cada etapa, los que fueron adicionados en forma secuencial. Cada tubo se colocó en un agitador recíproco de acuerdo al tiempo indicado en la tabla anterior. Después de cada extracción, se centrifugó durante 15 minutos a 2500 rpm (centrífuga Beckman GS-15). Luego, el sobrenadante se filtró con papel filtro 5B, para finalmente medir los extractos directamente por ICP-OES. Las concentraciones de arsénico fueron corregidas por diferencia de peso entre cada etapa.

#### 2.3.4. Análisis estadístico

El análisis estadístico de los resultados obtenidos en las diversas determinaciones efectuadas, se realizó aplicando técnicas de análisis de multivariantes (técnicas de reconocimiento de patrones) [150-152]. Específicamente, se utilizó las técnicas de análisis de componentes principales (ACP) y análisis de clúster (AC), las cuales fueron realizadas por medio del programa estadístico Statgraphics plus versión 5.1.

---

*CAPITULO III*

*RESULTADOS Y DISCUSIÓN*

---

## **CAPITULO III**

### **RESULTADOS Y DISCUSION**

#### **3.1. Especiación de arsénico por HG-CT-ICP/OES con previa eliminación en continuo de la interferencia de cobre**

La metodología analítica desarrollada y optimizada en esta Tesis, permitió la determinación de las especies de arsénico de mayor interés medioambiental, tal como As(V), As(III), MMA y DMA, tanto en muestras de agua como en sedimentos de río con altos niveles de cobre.

Esta metodología se basó en la eliminación de la interferencia de cobre desde las muestras de agua y extractos de sedimentos mediante el empleo de una microcolumna empacada con resina quelante Muromac A-1. Posteriormente, mediante la aplicación de la reacción de generación de arsinas, las especies de arsénico orgánico e inorgánico se convirtieron en sus arsinas correspondientes, las que luego fueron transportadas al sistema de preconcentración criogénica. Finalmente, las arsinas preconcentradas y separadas de acuerdo a sus puntos de ebullición, fueron detectadas por ICP-OES.

##### **3.1.1. Optimización de las variables del sistema analítico: HG-CT-ICP/OES**

En general, el criterio de selección del valor óptimo de las variables asociadas al sistema analítico HG-CT-ICP/OES, fue la obtención de la máxima sensibilidad para la señal de cada especie de arsénico. Sin embargo, el valor óptimo del tiempo de preconcentración se seleccionó haciendo un compromiso entre la sensibilidad de la señal y la frecuencia de análisis. En la Tabla 3 se muestran los intervalos en los

cuales se estudiaron las variables y el valor seleccionado como óptimo para cada una de ellas.

**Tabla 3.** Condiciones de operación para el sistema de especiación de arsénico.

Variable	Intervalo Estudiado	Valor Seleccionado
Tiempo de integración (seg)	0,2-2,0	0,2
Flujo de argón (l/min)	0,6-1,0	0,6
Flujo de helio (l/min)	3,0-9,0	9,0
Volumen de NaBH <sub>4</sub> al 5% (ml)	0,5-1,5	1,0
Volumen de HCl 2 mol/l (ml)	1,0-5,0	3,0
Tiempo de preconcentración (min)	1,0-10	3,0
Volumen de tampón ácido cítrico/citrato (0,38 mol/l) pH 6,0 (ml)	5,0-15	10

### 3.1.2. Optimización de las variables asociadas a la técnica de remoción en continuo de la interferencia de cobre para la especiación de arsénico por HG-CT-ICP/OES

Es ampliamente conocido que la presencia de metales pesados en una muestra interfiere en el proceso de generación de hidruros para la especiación de arsénico, sobre todo si estos elementos se encuentran presentes a niveles de concentración relativamente altos respecto de los analitos [4]. En este contexto, la interferencia de cobre es particularmente importante en muestras medioambientales contaminadas por actividades mineras, como es el caso de las muestras de aguas y sedimentos de río sometidas a análisis en la presente Tesis. De esta forma, resulta imperativo desarrollar una metodología separativa que permita extraer el cobre de las muestras, previo a la especiación de arsénico.

Por consiguiente, en este estudio se incorporó un sistema de eliminación de la interferencia del cobre previo al proceso de generación de arsinas desde las muestras de agua o de los extractos de sedimentos. Las variables optimizadas en este proceso fueron:

### 3.1.2.1. Tipo de fase sólida (resina) utilizada para la remoción de cobre

El empleo de una resina previo al proceso de generación de hidruros, tuvo el propósito de llevar a cabo la extracción de cobre desde las muestras sin producir la co-retención de las especies de arsénico para su posterior especiación. En el presente estudio, se evaluó la capacidad de extracción de cobre de 2 resinas de intercambio catiónico y 2 resinas quelantes, las cuales presentan una alta capacidad de retención de cobre en sistemas batch.

La selección de la resina se efectuó sobre la base de su menor capacidad de expansión, considerando que la estructura de gel elástico de las resinas produce que éstas tiendan a expandirse o hincharse, lo cual limita su empleo en un sistema de flujo continuo. En este contexto, ambas resinas de intercambio catiónico (Dowex W50 X2-100 y Sephadex C-25), así como la resina quelante Chelex 100 presentaron altos niveles de hinchamiento, impidiendo la libre circulación de las muestras a través de la microcolumna. Por el contrario, se observó que la resina quelante Muromac A-1 no presentó problemas de expansión cuando las muestras y el eluyente fueron conducidos a través de la microcolumna, análogo a lo observado en trabajos previos [153].

A pesar que ambas resinas quelantes (Chelex-100 y Muromac A-1) poseen ácido iminodiacético  $[-CH_2-N(CH_2-COOH)_2]$  como grupo funcional, éstas difieren en sus propiedades quelantes, lo cual es producto de los diferentes tipos de materiales de soporte con que están fabricadas estas resinas y de las variaciones del espacio existente entre los grupos funcionales y el soporte polimérico [154]. Además, la resina Muromac A-1 es mejor purificada y no se hincha o encoge al modificarse su estructura original [153], lo cual está en estrecha relación con el mayor contenido de divinilbenceno de esta resina en comparación con la resina Chelex-100.

Por lo tanto, la resina quelante Muromac A-1, fue la resina seleccionada para el proceso de eliminación de la interferencia de cobre.

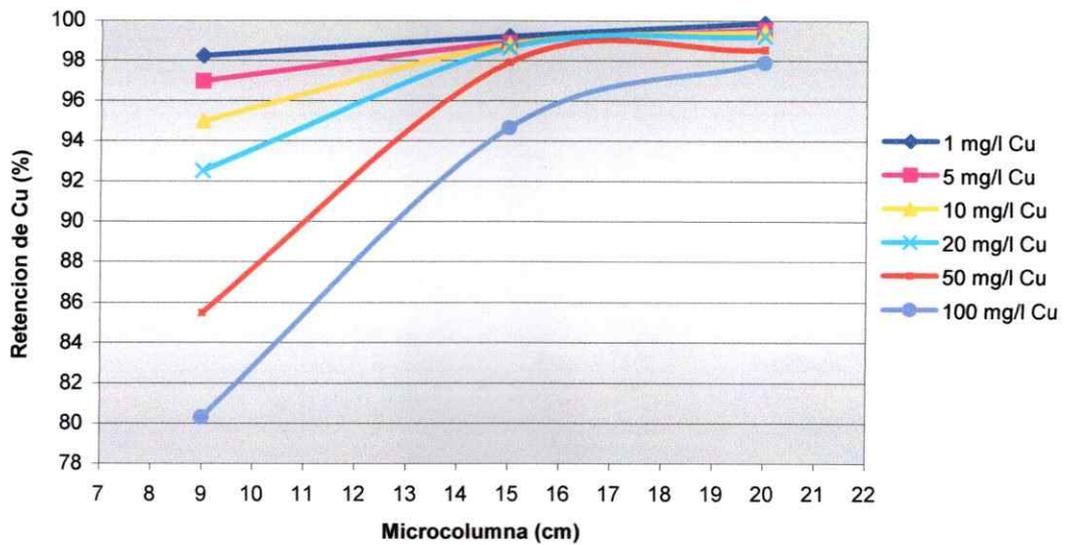
Además de cobre, otros interferentes como Fe, Zn, Mn y Ni también podrían ser eliminados por este método, considerando que estos elementos son fácilmente retenidos en resinas iminodiacetato [4,154,155].

### **3.1.2.2. Efecto de la longitud de la microcolumna (masa de resina) y de la concentración de cobre en la muestra**

En el análisis de la influencia de la longitud de la microcolumna (masa de resina) en la remoción de la interferencia del cobre, se emplearon microcolumnas de 3 mm diámetro interno y de 9 cm, 15 cm y 20 cm de longitud, empacadas con 0,38 g, 0,63 g y 0,84 g de resina quelante Muromac A-1, respectivamente.

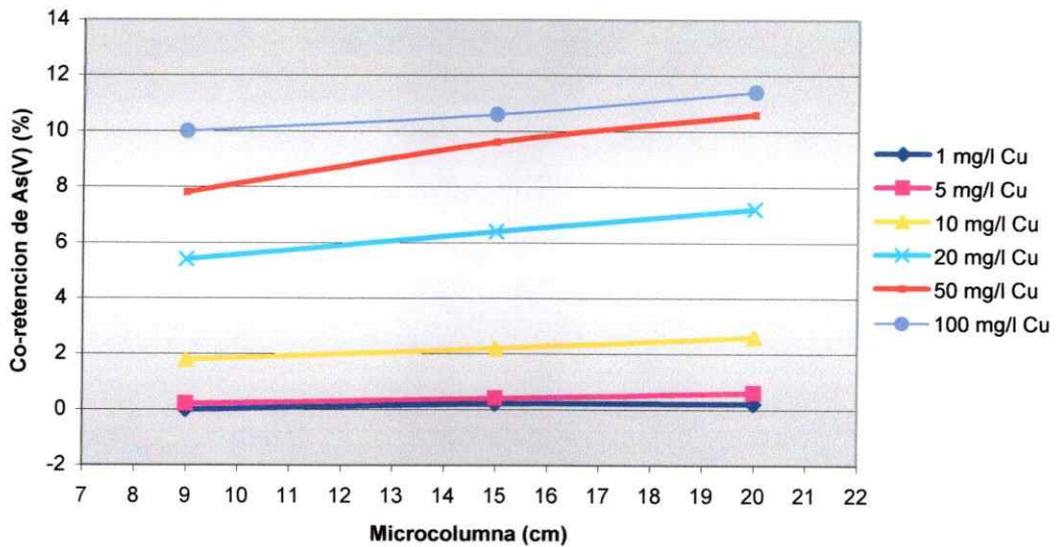
En este estudio se observó que al aumentar la longitud de la microcolumna, incrementó la retención de cobre en la resina quelante (Figura 4). Tal efecto se debió a la mayor cantidad de centros de coordinación disponibles para la quelación de este interferente. En este contexto, la microcolumna de 20 cm de longitud (0,84 g de resina quelante) retuvo alrededor de un 98% de cobre presente en las muestras, aún cuando la concentración de cobre fue de 100 mg/l.

En el análisis de la influencia de la concentración de cobre en las muestras, se observó que al aumentar la concentración de cobre, disminuyó el porcentaje de retención de este interferente en la microcolumna debido a la más rápida saturación de la resina (Figura 4). Evidentemente, este efecto fue más notorio al utilizar la microcolumna de 9 cm, ya que en este caso se contó con una menor cantidad de resina disponible para la quelación del cobre.

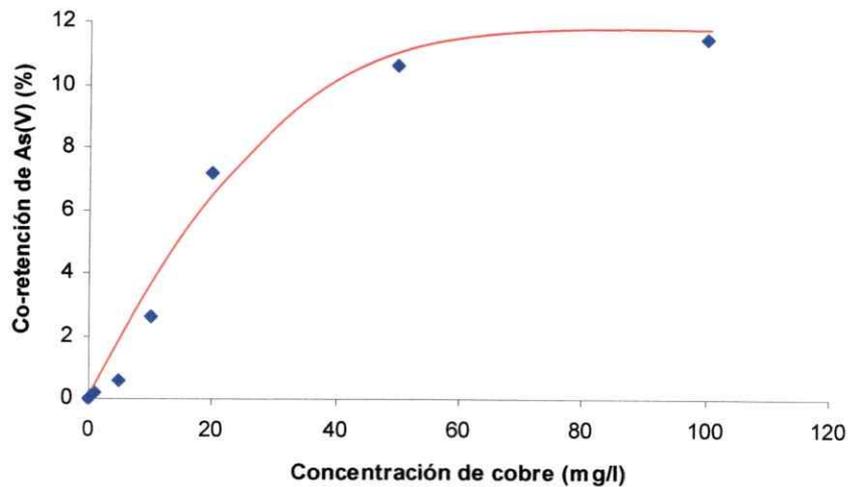


**Figura 4.** Efecto de la longitud de la microcolumna y de la concentración de cobre en las muestras en la retención de cobre. Condiciones de trabajo: [As(V)]: 50  $\mu\text{g/l}$ , resina: Muromac A-1, caudal: 5 ml/min, pH 4,5, volumen de muestra: 5 ml.

Por otro lado, se observó que al aumentar la longitud de la microcolumna, incrementó la co-retención de As(V) (Figura 5), aunque en proporciones notoriamente inferiores que el caso de la retención de cobre, siendo imperativa la presencia de cobre para la co-retención de As(V). Además, sólo se observó una co-retención significativa de As(V) en presencia de altas concentraciones de cobre (Figura 6), ya que cuando la concentración de cobre fue menor a 10 mg/l, menos de un 3% de As(V) fue co-retenido. Sin embargo, cuando la concentración de cobre fue de 100 mg/l, la co-retención de As(V) alcanzó un 11% al utilizar la microcolumna de 20 cm de longitud (Figuras 5 y 6).

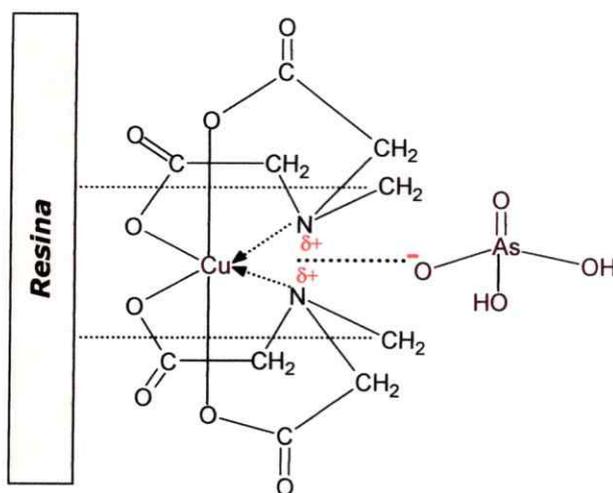


**Figura 5.** Efecto de la longitud de la microcolumna y de la concentración de cobre en las muestras en la co-retención de As(V). Condiciones de trabajo: [As(V)]: 50  $\mu\text{g/l}$ , resina: Muromac A-1, caudal: 5 ml/min, pH 4,5, volumen de muestra: 5 ml.



**Figura 6.** Efecto de la concentración de cobre en la muestra en la co-retención de As(V), utilizando una microcolumna de 20 cm de longitud. Condiciones de trabajo: [As(V)]: 50  $\mu\text{g/l}$ , resina: Muromac A-1, caudal: 5 ml/min, pH 4,5, volumen de muestra: 5 ml.

La retención de cobre por parte de la resina quelante Muromac A-1 se produciría por una interacción entre este ion interferente y el grupo iminodiacetato de la resina quelante, en una razón 1:2 (Figura 7). De acuerdo a lo anterior, se postula que la co-retención de As(V) se originaría por una modificación de la distribución de carga en los sitios activos de la resina producto de la previa quelación del cobre, lo cual favorecería la interacción electrostática entre el nitrógeno del grupo iminodiacetato enlazado al cobre y el  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  (As(V)) presente en las muestras.



**Figura 7.** Posible interacción entre As(V) y el complejo Cu-Muromac A-1.

Otra posibilidad de explicar la co-retención de As(V) en la resina, sería a través de la directa formación de un enlace covalente-coordinado con el cobre. En este supuesto, el cobre estaría interaccionando con los grupos iminodiacetato de la resina con un índice de coordinación menor a 6.

Las especies As(III), MMA y DMA no fueron co-retenidas en la microcolumna, lo cual se atribuyó a que al valor de pH de trabajo (4,5), estas especies se encontraron principalmente en forma molecular.

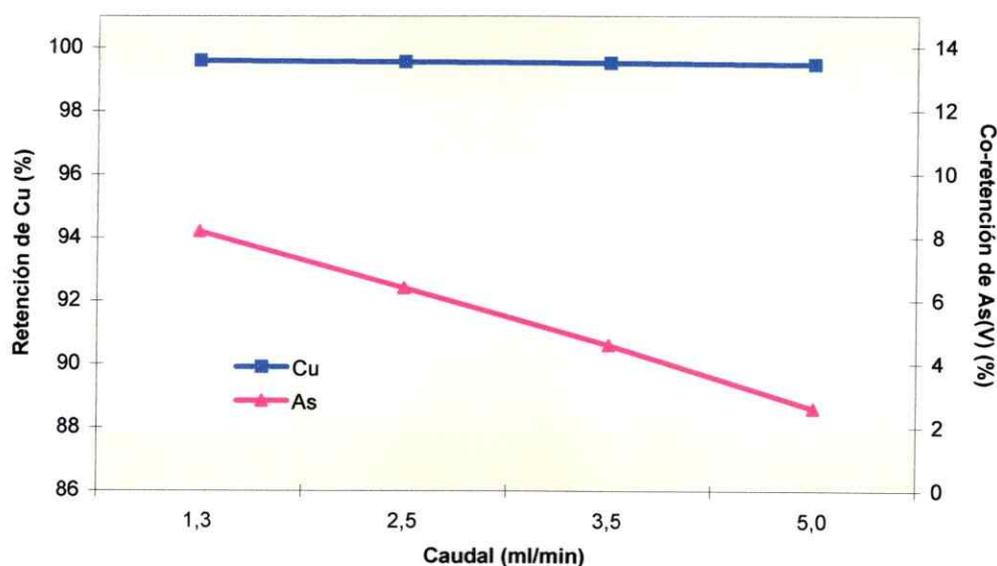
De acuerdo a los resultados anteriores, se seleccionó la microcolumna de 20 cm de longitud (0,84 g de resina) para efectuar el proceso de eliminación de la interferencia de cobre, considerando que habitualmente los niveles de cobre en los sistemas medioambientales estudiados no superan los 25 mg/l. Por lo tanto, bajo estas condiciones, alrededor de un 99% del cobre presente en las muestras será retenido.

### 3.1.2.3. Efecto del caudal de muestra

El caudal con el que la muestra circula a través de la microcolumna se estudió en el intervalo de 1,3 ml/min a 5,0 ml/min.

En este ensayo se observó que al aumentar el caudal de muestra, la retención de cobre permaneció casi constante (Figura 8), lo cual se debió tanto a la rápida quelación del cobre como a la concentración de cobre (10 mg/l) presente en la muestra.

Contrariamente, se observó una clara disminución de la co-retención de As(V) al aumentar el caudal (Figura 8), lo cual se debió probablemente a que la interacción entre el  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  (As(V)) y el nitrógeno del grupo iminodiacetato de la resina quelante fue más lenta que la quelación del cobre.



**Figura 8.** Efecto del caudal de muestra en la retención de cobre y en la co-retención de As(V). Condiciones de trabajo: [As(V)]: 50  $\mu\text{g/l}$ , [Cu]: 10 mg/l, longitud de la microcolumna: 20 cm, resina: Muromac A-1, pH 4,5, volumen de muestra: 5 ml.

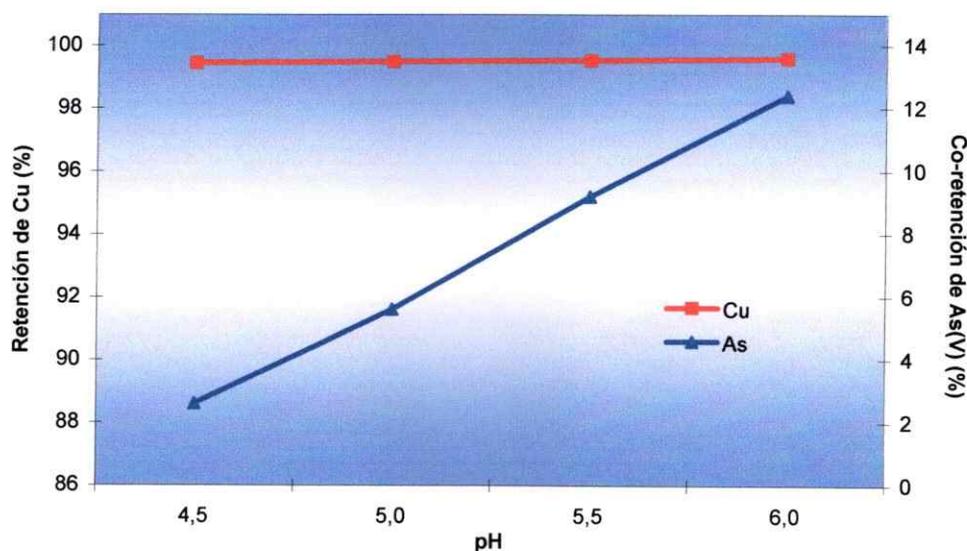
De acuerdo a los resultados obtenidos en este estudio, se seleccionó un caudal de 5 ml/min para la eliminación de la interferencia de cobre, considerando que a este caudal, la co-retención de As(V) fue muy baja (2,6%) y la retención de cobre permaneció alrededor de un 99%.

### 3.1.2.4. Efecto del pH de la muestra

El efecto del pH de la muestra en la retención del cobre en la resina quelante se estudió sólo en el intervalo de 4,5 a 6,0, de acuerdo a lo recomendado por el fabricante de la resina quelante Muromac A-1.

En este estudio se observó que dentro del intervalo de pH estudiado, la retención de cobre en la resina quelante permaneció casi constante (Figura 9).

Por el contrario, se observó que al disminuir el pH de la muestra, la co-retención de As(V) también disminuyó (Figura 9). Tal efecto se atribuyó a que al disminuir el pH, el  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  (As(V)) tendió a protonarse, desfavoreciendo la interacción electrostática entre el As(V) presente en las muestras y el nitrógeno de los grupos iminodiacetato.



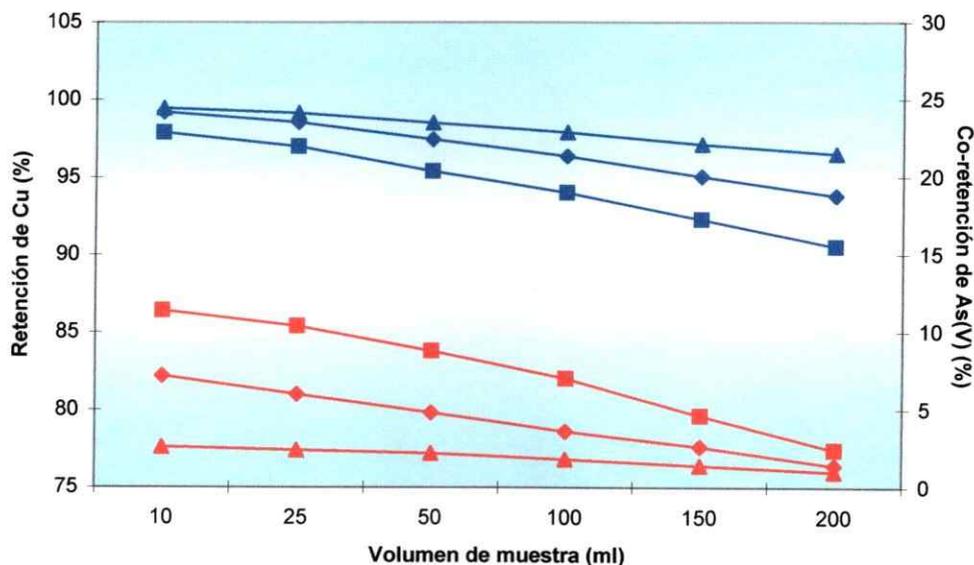
**Figura 9.** Efecto del pH de la muestra en la retención de cobre y en la co-retención de As(V). Condiciones de trabajo: [As(V)]: 50  $\mu\text{g/l}$ , [Cu]: 10  $\text{mg/l}$ , longitud de la microcolumna: 20 cm, resina: Muromac A-1, caudal: 5  $\text{ml/min}$ , volumen de muestra: 5 ml.

De acuerdo a los resultados anteriores, se seleccionó el pH 4,5 como pH de trabajo, dado que a este valor se obtuvo una mínima co-retención de As(V) y la retención de cobre permaneció alrededor de un 99%.

### 3.1.2.5. Efecto del volumen de muestra que circula a través de la microcolumna

La influencia del volumen de muestra que circula a través de la resina quelante se estudió en el intervalo de 10 a 200 ml de muestra.

En este estudio se observó que al aumentar el volumen de muestra que circula a través de la microcolumna, disminuyó la retención de cobre en la resina quelante, siendo este efecto más evidente al existir una mayor concentración de cobre en la muestra (Figura 10). Esta reducción en la retención de cobre se debió a la disminución de los sitios activos de la resina disponibles para la quelación de este ion.



**Figura 10.** Efecto del volumen de muestra que circula a través de la microcolumna en la retención del cobre (línea azul) y en la co-retención de As(V) (línea roja). Condiciones de trabajo: [As(V)]: 50  $\mu\text{g/l}$ , longitud de la microcolumna: 20 cm, resina: Muromac A-1, caudal: 5 ml/min, pH 4,5, volumen de muestra: 5 ml, [Cu]: 10 mg/l (▲), 20 mg/l (◆) y 100 mg/l (■).

Adicionalmente, la co-retención de As(V) también disminuyó al aumentar el volumen de muestra que circula a través de la microcolumna, tendiendo a cero cuando se hizo circular 200 ml de muestra (Figura 10). Este fenómeno se atribuyó al hecho de que la interacción o co-retención del As(V) en la resina ocurre sólo a

nivel superficial, por lo que la superficie de la resina alcanzó la saturación con As(V) al pasar 200 ml de una disolución enriquecida con 50 µg/l de As(V). Además, al igual que en el caso del cobre, la disminución de la co-retención de As(V) al aumentar el volumen de muestra que circula a través de la microcolumna fue más notoria al existir una mayor concentración de cobre en la muestra (Figura 10).

De acuerdo a los resultados obtenidos y con el propósito de evitar la co-retención de As(V) en la resina quelante, si las concentraciones de cobre en las muestras superaron los 20 mg/l, se descartaron los primeros 200 ml de muestra circulados a través de la microcolumna, antes de tomar la alícuota para el análisis. Con este procedimiento, el cobre se retuvo en la resina en un alto porcentaje y el As(V) pudo circular libremente a través de la microcolumna.

### **3.1.2.6. Tipo y concentración de agente eluyente o regenerador de resina**

Con el propósito de hacer reutilizable la microcolumna después de la extracción de cobre en cada muestra, se implementó un proceso de elusión de las especies retenidas en la resina quelante Muromac A-1.

De acuerdo a antecedentes bibliográficos [153,154,156], se seleccionó HNO<sub>3</sub> como agente regenerador de la resina. Para establecer la concentración óptima de elusión para este ácido, se analizó el efecto de la concentración entre 0,01 y 1 mol/l, seleccionándose la concentración de 1 mol/l, ya que con ella se logró una elusión del cobre retenido en la resina quelante en forma rápida y cuantitativa.

En resumen, las condiciones para eliminar la interferencia de cobre en muestras de agua y extractos de sedimentos de ríos previo a la especiación de arsénico, consistieron en el empleo de una microcolumna de 20 cm de longitud (0,84 g de resina), empacada con resina quelante Muromac A-1, haciendo circular las muestras a través de la microcolumna a un pH de 4,5 y con un caudal de 5 ml/min. Además, se utilizó HNO<sub>3</sub> 1 mol/l como agente regenerador de la resina, luego de la retención del cobre. Conjuntamente, si la concentración de cobre en las muestras excede los 20 mg/l, se descartaron los primeros 200 ml de muestra que circulan a través de la microcolumna, antes de tomar la alícuota de 5 ml para el análisis de especiación.

Adicionalmente, se efectuó un estudio de recuperación de las especies de arsénico bajo las condiciones seleccionadas en el proceso de eliminación de la interferencia de cobre, previo a la especiación de arsénico. Para tal efecto, se utilizó una disolución enriquecida con 50  $\mu\text{g/l}$  de As(V), As(III), MMA, DMA y distintas concentraciones de cobre, las que variaron entre 1 y 100 mg/l. Además, con el propósito de aumentar el porcentaje de recuperación del As(V) en presencia de altas concentraciones de cobre (superiores a 20 mg/l), se descartaron los primeros 200 ml de muestra circulados a través de la microcolumna, tal como se muestra en la Tabla 4.

**Tabla 4.** Porcentaje de recuperación de las especies de arsénico As(III), As(V), MMA y DMA con diferentes concentraciones de cobre. Condiciones de trabajo: [especies de As]: 50  $\mu\text{g/l}$ , longitud de la microcolumna: 20 cm, resina: Muromac A-1, caudal: 5 ml/min, pH: 4,5, volumen de alícuota: 5 ml.

Cobre (mg/l)	Recuperación (%)			
	As(V)	As(III)	MMA	DMA
1	99,8	100	99,8	100
10	97,4	99,9	99,7	99,9
20	92,8	100	99,5	99,9
20*	98,6	100	99,8	100
50	89,4	99,9	99,3	99,8
50*	98,1	100	99,7	100
100	88,6	99,9	99,0	99,6
100*	97,6	100	99,8	99,9

\* Descartando los primeros 200 ml que circulan a través de la microcolumna.

De acuerdo a los resultados obtenidos en el estudio de recuperación de las especies de arsénico, y tal como se estableció anteriormente, solo el As(V) presentó una co-retención significativa durante el proceso de eliminación de la interferencia de cobre, la cual fue más evidente al incrementar la concentración de este ion en la muestra (Tabla 4). Las otras tres especies de arsénico en estudio (As(III), MMA y DMA), no presentaron interacción con la resina quelante.

### 3.1.3. Validación de la metodología analítica para la especiación de arsénico en muestras de agua y extractos de sedimentos con altos niveles de cobre

En la Tabla 5, se muestran las propiedades analíticas obtenidas para el método de especiación de arsénico propuesto en la presente Tesis: eliminación en continuo de la interferencia de cobre-HG-CT-ICP/OES, el cual permitió la determinación de As(III), As(V), MMA y DMA.

**Tabla 5.** Propiedades analíticas del método propuesto para la especiación de arsénico.

Propiedad Analítica	As(III) pH 6,0	As(III) pH 1,0	As(V) pH 1,0	MMA pH 1,0	DMA pH 1,0
Sensibilidad	21.869	12.785	11.129	14.710	10.973
Linealidad (r)	0,9980	0,9997	0,9982	0,9967	0,9975
Límite de Detección ( $\mu\text{g/l}$ )	$2,1 \times 10^{-2}$	$3,9 \times 10^{-2}$	$4,1 \times 10^{-2}$	$9,6 \times 10^{-2}$	$2,2 \times 10^{-1}$
Límite de Cuantificación ( $\mu\text{g/l}$ )	$6,9 \times 10^{-2}$	$1,3 \times 10^{-1}$	$1,4 \times 10^{-1}$	$3,2 \times 10^{-1}$	$7,3 \times 10^{-1}$
Zona de linealidad ( $\mu\text{g/l}$ )	$6,9 \times 10^{-2}$ -50	$1,3 \times 10^{-1}$ -50	$1,4 \times 10^{-1}$ -50	$3,2 \times 10^{-1}$ -50	$7,3 \times 10^{-1}$ -50
Repetibilidad* (%CV DER)	1,5	3,4	3,8	2,3	3,9
Reproducibilidad* (%CV DER)	1,7	5,0	4,2	3,3	5,4
Recuperación** (%)	97	97	98	103	102

\* Coeficiente de variación Desviación estándar relativa al nivel de 10  $\mu\text{g/l}$ .

\*\* 10  $\mu\text{g/l}$  de cada especie en una muestra de agua del río Tinguiririca.

- ◆ Considerando que la sensibilidad del método propuesto se determinó para cada especie de arsénico mediante la pendiente de la curva de calibración correspondiente, se observó que la mayor sensibilidad se obtuvo para As(III) a pH 6,0. Tal resultado concuerda con la mayor velocidad de reacción en la formación de las arsinas provenientes de As(III). Por el contrario, la menor sensibilidad la presentó DMA, cuya arsina fue más lentamente generada y mayormente retenida en el sistema de preconcentración criogénica, siendo desorbida más lentamente desde este sistema que las otras arsinas generadas, lo cual proporcionó picos cromatográficos de menor altura y más anchos.

- ◆ La misma explicación anterior fue válida para el caso de los límites de detección y cuantificación obtenidos, ya que los menores valores de estas propiedades analíticas se obtuvieron para As(III) (pH 6,0) y el mayor límite de detección y cuantificación lo presentó DMA.
- ◆ Además, se obtuvo linealidad para todas las especies de arsénico, con coeficientes de correlación ( $r$ ) superiores a 0,99.
- ◆ Considerando que las señales obtenidas para As(III) y As(V) a pH 1,0 fueron similares entre ellas, se utilizó una única curva de calibración para la determinación de las especies de arsénico inorgánico, lo cual hizo considerablemente más rápida y fiable la determinación de estas especies.
- ◆ Además, de los resultados indicados en la Tabla 5, se puede observar que la repetibilidad varió entre un 1,5%, correspondiente a As(III) (pH 6,0), y un 3,9% para DMA. La reproducibilidad del método propuesto varió entre un 1,7%, correspondiente nuevamente a As(III) (pH 6,0), y un 5,4% para DMA.
- ◆ Por último, los porcentajes de recuperación de muestras de agua del río Tinguiririca enriquecidas con las distintas especies de arsénico consideradas en este estudio, variaron entre un 97% y un 103%.

Por lo tanto, el método propuesto en la presente Tesis para la especiación de arsénico fue exacto y preciso, proporcionando límites de detección del orden de decenas de ng/l y porcentajes de recuperación cercanos a un 100%. Las principales ventajas de la metodología analítica basada en el acoplamiento de HG-CT-ICP-OES, radican en su alta sensibilidad y selectividad. Además, esta metodología permite determinar tanto las especies de arsénico inorgánico, como las especies metiladas. Sin embargo, el acoplamiento de HG-CT-ICP-OES presenta ciertas desventajas como la necesidad de determinar separadamente As(III) de As(III + V) y el largo tiempo requerido en cada análisis, imposibilitándolo para utilizarse como análisis de rutina.

### **3.2. Caracterización físico-química y especiación de arsénico en muestras de agua y sedimentos de río**

#### **3.2.1. Mediciones de terreno**

Las mediciones de terreno en los ríos Coya (punto 1, 2, 3 y 5), Cachapoal (punto 4, 6, 7 y 8) y Tinguiririca (punto 9), se efectuaron con el propósito de obtener información relacionada con la calidad del agua de estas corrientes, identificar los puntos de mayor contaminación y observar la tendencia del caudal y de la calidad del agua en distintos períodos del año.

Los valores de las mediciones de terreno en las aguas correspondientes al muestreo preliminar (Otoño del 2003), al primer muestreo (Invierno del 2003) y al segundo muestreo (Otoño del 2004), se muestran en la Tabla 6.

**Tabla 6.** Mediciones de terreno en aguas de río (muestreo preliminar, primer muestreo y segundo muestreo). Río Coya: puntos 1, 2, 3 y 5. Río Cachapoal: puntos 4, 6, 7 y 8. Río Tinguiririca (línea base): punto 9.

Parámetros	Punto 1	Punto 2	Punto 3	Punto 4	Punto 5	Punto 6	Punto 7	Punto 8	Punto 9
Coordenadas (± 5 metros)	34° 04' 17" S 70° 22' 26" W	34° 05' 07" S 70° 23' 13" W	34° 06' 11" S 70° 26' 22" W	34° 12' 20" S 70° 31' 47" W	34° 12' 30" S 70° 31' 49" W	34° 12' 39" S 70° 32' 31" W	34° 11' 44" S 70° 50' 51" W	34° 22' 51" S 71° 14' 25" W	34° 31' 28" S 71° 22' 41" W
Caudal (l/s) <sup>a</sup>	18.800	29.600	26.810	26.500 31.900 25.900	20.600 25.170 20.100	46.000 56.700 45.700	40.000	35.200 25.600	15.800
pH (± 0,2 unidades)*	7,0	5,7	6,2	8,1 7,4 8,3	6,5 6,9 6,3	7,5 7,2 7,5	7,3	7,8 8,1	8,5
Temperatura (± 0,1 °C)	5,6	10,0	9,2	9,5 6,1 9,3	16,8 8,7 15,5	14,1 7,9 12,0	6,8	6,7 11,2	7,2
Potencial redox (± 20 mv)*	337	496	465	316 345 310	422 438 415	380 388 372	362	312 300	290
Oxígeno disuelto (± 0,2 mg/l)	11,0	7,3	10,2	9,6 11,7 9,6	8,6 10,2 8,3	9,1 11,0 9,4	11,2	11,2 9,5	10,6
Conductividad (± 10 µS/cm)	403	1.530	961	434 402 446	995 776 1.010	710 579 705	510	464 532	339
Salinidad (± 0,02 mg/l)	0,32	1,14	0,72	0,31 0,32 0,32	0,62 0,58 0,65	0,47 0,44 0,49	0,40	0,36 0,37	0,26
Sólidos totales disueltos (± 20 mg/l)	402	1.360	871	390 395 403	754 712 787	571 542 596	491	448 459	324

<sup>a</sup>Datos proporcionados por Codelco-Chile. División El Teniente.

\*Electrodo de referencia: Ag/AgCl.

Como se observa en la Tabla 6, las mediciones de terreno en los tres muestreos efectuados sugirieron que el río Coya (puntos 1, 2, 3 y 5) presentó un mayor grado de contaminación que el Cachapoal (puntos 4, 6, 7 y 8), lo cual se atribuyó al vertido de riles mineros al cauce del río Coya. Esta suposición se basó en el menor pH, mayor temperatura, mayor conductividad, salinidad y contenido de sólidos totales disueltos medidos en las aguas del río Coya en comparación con los medidos en las aguas del río Cachapoal. No obstante, todos los puntos considerados en cada muestreo presentaron potenciales redox (de reducción) positivos, y elevadas concentraciones de oxígeno disuelto, lo cual indicaría la predominancia de especies oxidadas.

Específicamente, en el primer muestreo se observó que el caudal del río Coya aumentó drásticamente en las cercanías de la fundición de cobre Caletones (punto 2), lo cual se atribuyó al aporte de una serie de afluentes existentes en el área (esteros) y en menor grado, a la descarga de riles mineros. Además, la muestra de agua del punto 2 presentó una disminución evidente de pH, un aumento de temperatura, conductividad, salinidad y del contenido de sólidos totales disueltos en comparación con la muestra de agua del punto 1, lo cual señalaría que las principales descargas de riles mineros ácidos al cauce del río Coya se efectuaron en el punto 2 o previo a este punto de muestreo.

Sin embargo, en el trayecto del río Coya (puntos 3 y 5), se produciría una atenuación de la contaminación de acuerdo a las mediciones de terreno, lo cual fue atribuido a posibles fenómenos de dilución y/o sorción de los contaminantes en los sedimentos, o bien, a la sedimentación de los sólidos en suspensión.

Además, en los tres muestreos efectuados se observó que posterior a la unión del río Coya con el Cachapoal (punto 6), se presentaría nuevamente una atenuación del nivel de contaminación del río Coya, lo cual fue atribuido a los procesos de mezcla existentes entre estos dos sistemas acuáticos. Conjuntamente, el río Cachapoal presentó un caudal superior al del Coya, lo que favorecería una mayor dilución de los contaminantes descargados al cauce del río Coya.

Por último, a medida que el río Cachapoal se acercó a su desembocadura (puntos 7 y 8), el efecto contaminante del río Coya disminuiría aún más, lo cual fue atribuido también a los procesos de dilución y/o sorción de los contaminantes en los sedimentos.

A pesar de la disminución de la contaminación a medida que el río Coya se acercó al río Cachapoal, en los tres muestreos efectuados, se observaron notorias diferencias entre las mediciones de terreno realizadas en el punto 5 (río Coya) y las realizadas en el punto 4 (río Cachapoal), lo cual ratificaría el alto grado de contaminación del río Coya, considerando que sólo existen aproximadamente 10 metros de separación entre estos dos puntos de muestreo (Figura 3).

Por otra parte, las mediciones de terreno (pH, temperatura, potencial redox, oxígeno disuelto, conductividad, salinidad y sólidos totales disueltos) correspondientes al primer muestreo indicarían en una primera aproximación, que los ríos Coya y Cachapoal no presentan contaminación en sus nacimientos. Tal afirmación se derivó de la comparación de los valores de las mediciones de terreno efectuadas en los puntos de muestreo ubicados al inicio de estos ríos (puntos 1 y 4), con las efectuadas en el agua del río Tinguiririca (línea base, punto 9).

Al comparar los caudales de los puntos 4, 5 y 6 entre los tres muestreos efectuados (Tabla 6), se observó un aumento de este parámetro en los ríos Coya y Cachapoal durante el Invierno del 2003 en comparación con el Otoño del 2003 y 2004, lo cual concordó con el régimen hidrológico de estos ríos (pluvionival). Este régimen hidrológico implica que en Invierno, los ríos presentan un régimen pluvial, con crecidas violentas debido a las precipitaciones líquidas caídas en la precordillera y en la zona intermedia de la cuenca. Por el contrario, durante la estación Primavera-Verano los ríos presentan un régimen nival, por lo que son alimentados principalmente por los deshielos cordilleranos y por el aporte de los glaciares de la alta cordillera [157]. Por lo tanto, en Invierno del primer muestre, los ríos se alimentaron principalmente por las lluvias invernales, aumentando el caudal de éstos. Contrariamente, en Otoño del muestreo preliminar y del segundo muestreo, los caudales de los ríos fueron menores debido a la disminución del agua proveniente de los deshielos y a que el periodo de lluvias aún no comenzaba.

Las variaciones de pH, temperatura, potencial redox, oxígeno disuelto, conductividad, salinidad y sólidos totales disueltos entre los tres muestreos efectuados, fueron consecuentes con las variaciones de caudal acaecidas entre el Invierno del 2003 y el Otoño del 2003 y 2004.

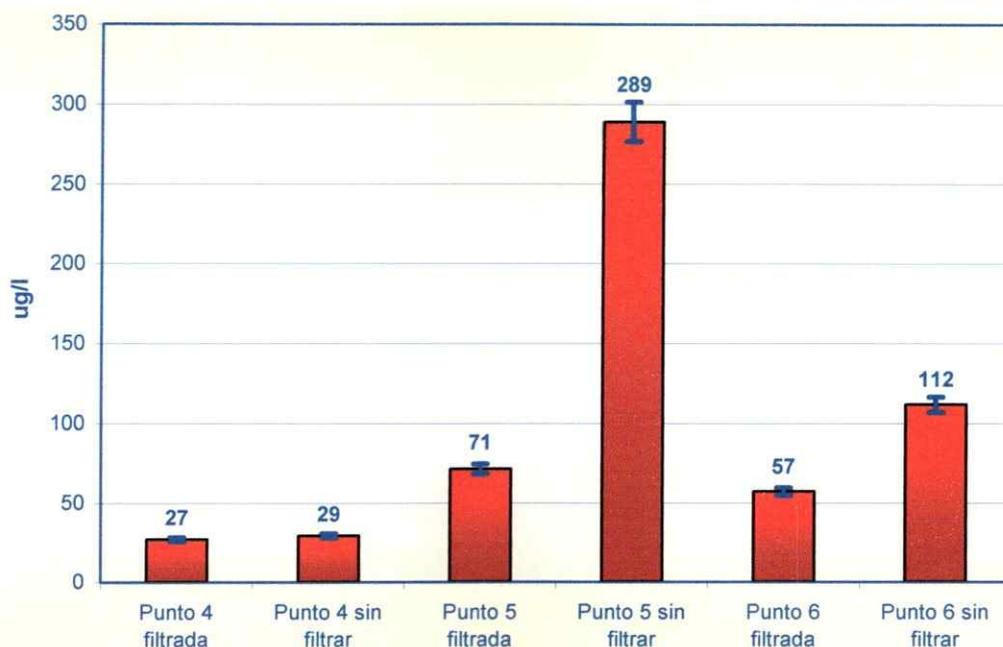
Adicionalmente, no se observaron variaciones evidentes en las mediciones de terreno entre Otoño del 2003 y Otoño del 2004, excepto de temperatura (Tabla 6).

### **3.2.2. Caracterización físico-química y especiación de arsénico en muestras de agua de río**

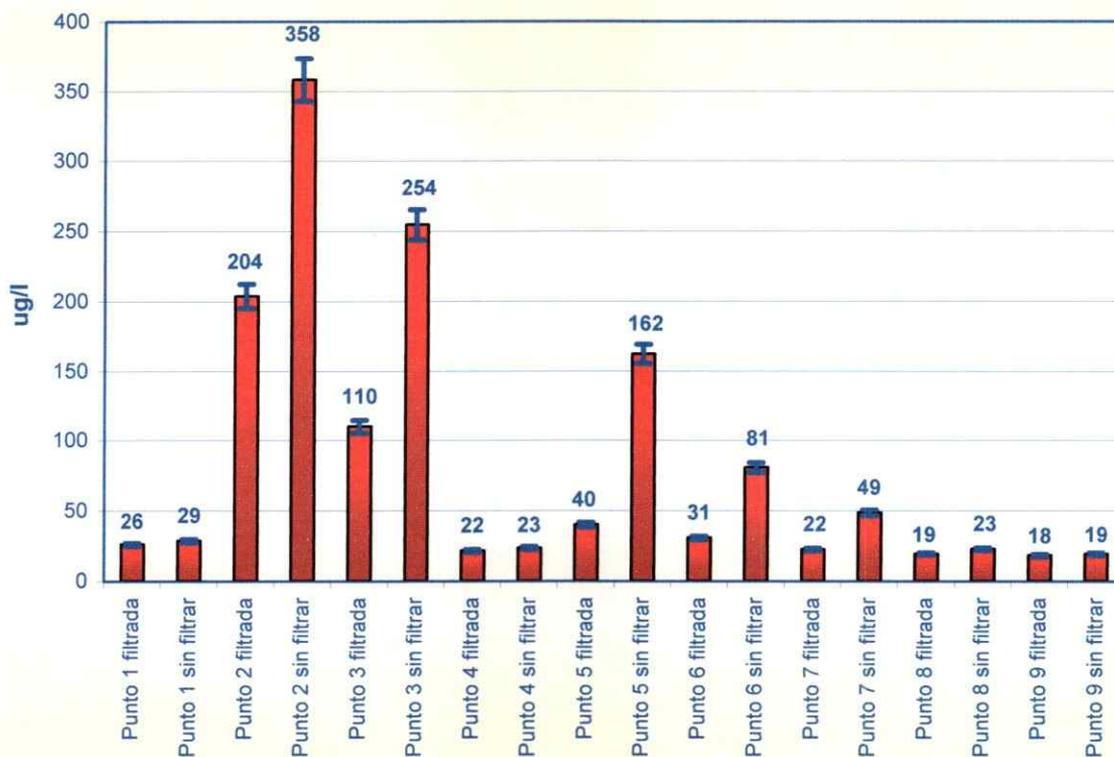
#### **3.2.2.1. Determinación de la concentración total de micro y macroconstituyentes en muestras de agua de río**

Para el control de calidad en la determinación de las concentraciones de elementos totales presentes en las muestras de agua de río, se utilizó un material de referencia certificado de un agua de lago (CRM-TM-23.2). Los porcentajes de recuperación para este material de referencia variaron entre un 97% y un 103%, encontrándose todos los elementos dentro de los intervalos de concentración especificados por el fabricante. En el caso específico del As, el valor encontrado fue de  $8,2 \pm 0,6 \mu\text{g/l}$  ( $\pm$  intervalo de confianza con  $n=3$ ) y el valor de referencia es de  $8,4 \pm 1,6 \mu\text{g/l}$ . En el caso del Cu, el valor encontrado fue de  $10,0 \pm 0,5 \mu\text{g/l}$  ( $\pm$  intervalo de confianza con  $n=3$ ) y el valor de referencia es de  $9,7 \pm 1,9 \mu\text{g/l}$ .

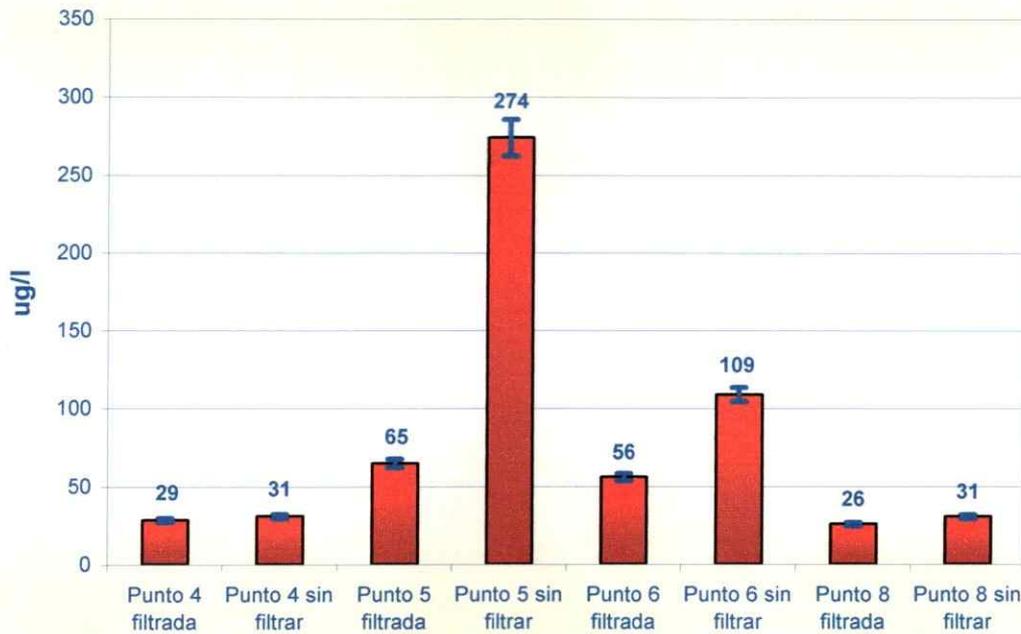
Las concentraciones de arsénico total en las muestras de agua de río (filtradas y sin filtrar) correspondientes al muestreo preliminar, al primer muestreo y al segundo muestreo, se presentan en las Figuras 11, 12 y 13, respectivamente. Además, las concentraciones totales de todos los micro y macroconstituyentes encontrados en las muestras de agua obtenidas en los tres muestreos realizados, se muestran en el Anexo 1.



**Figura 11.** Determinación de arsénico total en muestras de agua de río. Muestreo preliminar. Río Coya: punto 5. Río Cachapoal: puntos 4 y 6.



**Figura 12.** Determinación de arsénico total en muestras de agua de río. Primer muestreo. Río Coya: puntos 1, 2, 3 y 5. Río Cachapoal: puntos 4, 6, 7 y 8. Río Tinguiririca (línea base): punto 9.



**Figura 13.** Determinación de arsénico total en muestras de agua de río. Segundo muestreo. Río Coya: punto 5. Río Cachapoal: puntos 4, 6 y 8.

Como se observa en las Figuras 11, 12 y 13, las concentraciones de arsénico total determinadas en las muestras de agua obtenidas en los tres muestreos efectuados, fueron mayores en aquellas muestras de agua de río sin filtrar, lo cual sugirió que parte del arsénico presente en los ríos Coya y Cachapoal, se encontraría asociado a los óxidos metálicos o a otras sustancias constituyentes de los sólidos suspendidos. Tal hecho indicaría además, que la transferencia del arsénico entre el río Coya y el río Cachapoal, se basó fundamentalmente en un proceso de transporte a través de los sólidos suspendidos en las aguas. Esta tendencia se observó para la totalidad de los micro y macroelementos determinados en este estudio.

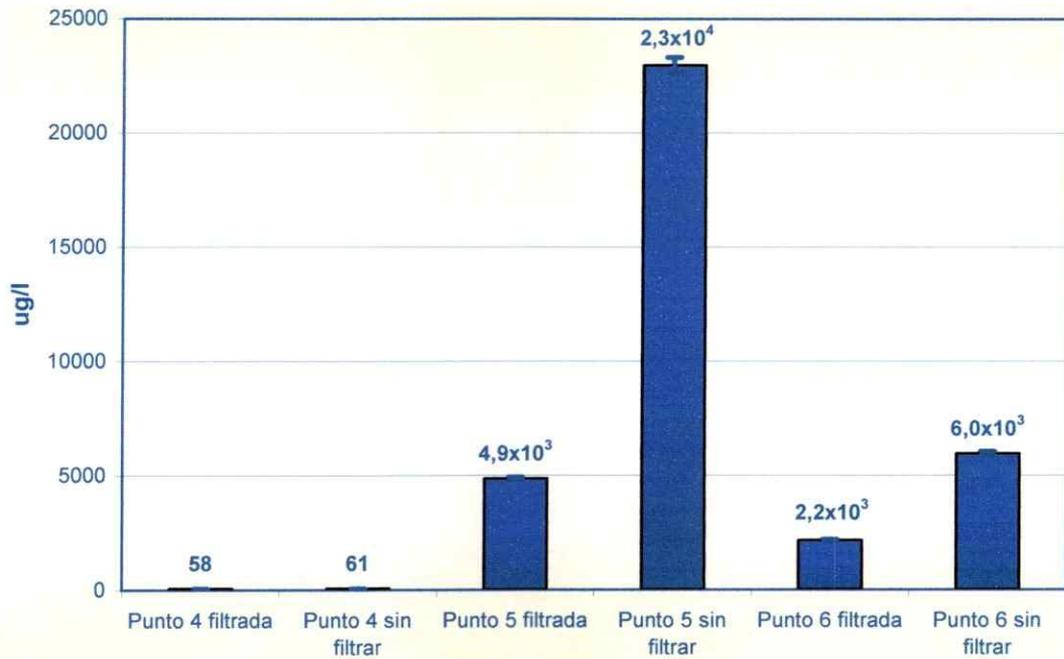
Por lo demás, los resultados presentados en las Figuras 11, 12 y 13 confirmarían lo indicado por las mediciones de terreno, dado que las mayores concentraciones de arsénico total, así como también de la mayor parte de los metales determinados en las muestras de agua, las presentaron las aguas del río Coya. Esta tendencia se advirtió en los tres muestreos efectuados. Específicamente, las muestras de agua del punto 2, primer muestreo (Figura 12), presentaron las mayores concentraciones de arsénico determinadas durante este estudio, lo cual corroboraría que fue en este punto o previo a este punto de muestreo donde se efectuaron las mayores descargas de riles mineros al cauce del río Coya. La

concentración de As total determinada en el agua sin filtrar del punto 2, fue similar a la determinada por Faust y col. [88] en el agua del río Maurice (New Jersey, Estados Unidos). Además, se destaca que las concentraciones de arsénico total de las muestras de agua sin filtrar del río Coya fueron superiores en más de un orden de magnitud a las concentraciones determinadas en las muestras de agua sin filtrar del río Cachapoal antes de la unión con el Coya (punto 4), quedando de manifiesto el alto grado de contaminación del río Coya.

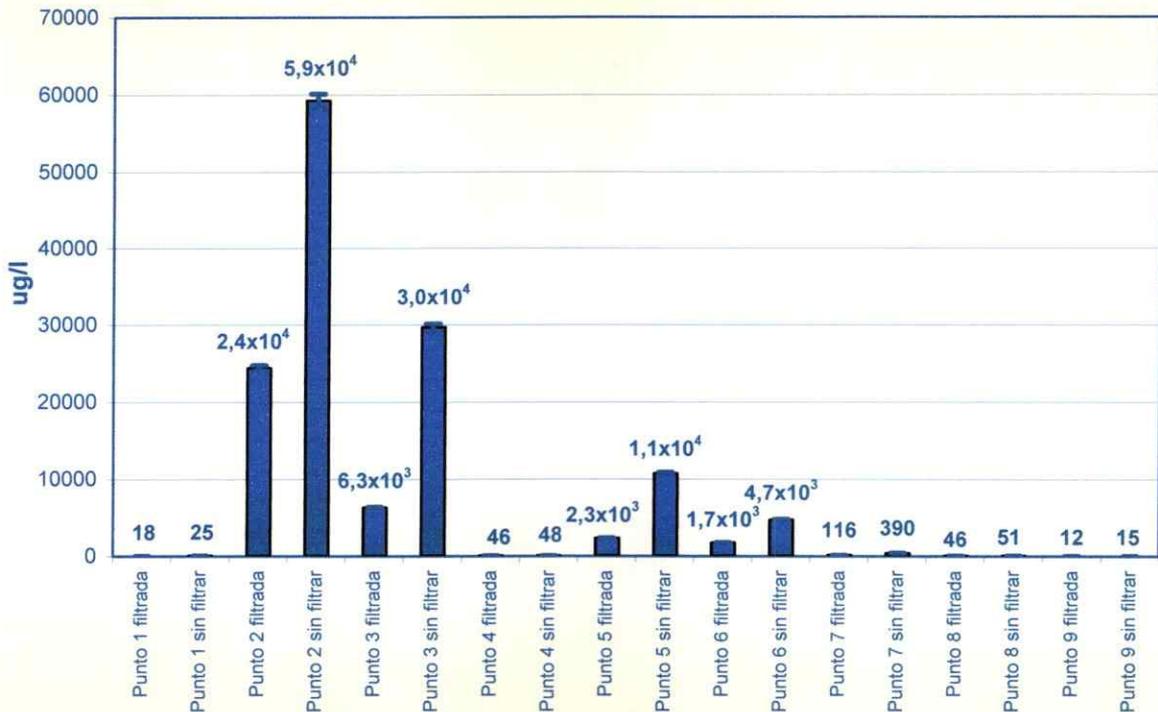
Conjuntamente, en el primer muestreo (Figura 12) se observó una disminución de la concentración de arsénico total y de los otros metales determinados (Anexo 1) aguas abajo del río Coya (a medida que éste se acercó al río Cachapoal), lo cual se atribuyó a los procesos de dilución y/o sorción de estos elementos en los sedimentos. Asimismo, en los tres muestreos efectuados se presentó un efecto de dilución de la carga contaminante del río Coya luego de la unión de éste con el río Cachapoal (punto 6), lo cual se debería a los procesos de mezcla existentes entre estos dos sistemas acuáticos. La disminución de la carga contaminante fue más evidente al ir aumentando la distancia desde la fuente contaminante (fundición de cobre Caletones), lo cual se atribuyó nuevamente a los procesos de dilución y/o sorción de los contaminantes en los sedimentos del río Cachapoal a medida que éste se acercó a su desembocadura, tal como se observa en la Figuras 12 y 13.

Por otra parte, en el primer muestreo (Figura 12) se apreció que las concentraciones de arsénico total, como también de la mayor parte de los metales determinados en las muestras de agua correspondientes al punto 1, río Coya antes de Sewell, y al punto 4, río Cachapoal antes de la unión con el Coya, fueron similares a las concentraciones determinadas en las muestras de agua del río Tinguiririca, punto 9 (línea base), lo cual ratificaría la ausencia de contaminación antropogénica en los nacimientos de los ríos Coya y Cachapoal, indicando además que el aumento en las concentraciones de metales y metaloides en estos ríos se debería esencialmente a las descargas de riles mineros al cauce del río Coya.

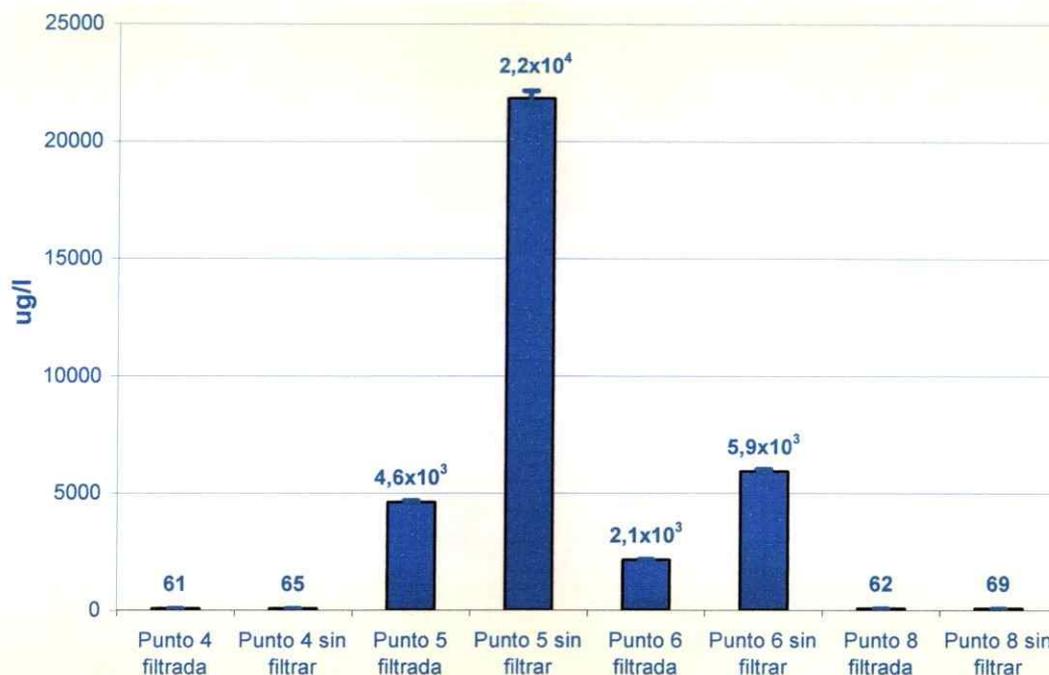
Como se mencionó anteriormente, la misma tendencia presentada por el arsénico en las muestras de agua de río, se observó para gran parte de los metales determinados. Un ejemplo representativo se muestra en las Figuras 14, 15 y 16, en las cuales se muestran las concentraciones de cobre total en las muestras de agua de río filtradas y sin filtrar correspondientes al muestreo preliminar, al primer muestreo y al segundo muestreo, respectivamente.



**Figura 14.** Determinación de cobre total en muestras de agua de río. Muestreo preliminar. Río Coya: punto 5. Río Cachapoal: puntos 4 y 6.



**Figura 15.** Determinación de cobre total en muestras de agua de río. Primer muestreo. Río Coya: puntos 1, 2, 3 y 5. Río Cachapoal: puntos 4, 6, 7 y 8. Río Tinguiririca (línea base): punto 9.



**Figura 16.** Determinación de cobre total en muestras de agua de río. Segundo muestreo. Río Coya: punto 5. Río Cachapoal: puntos 4, 6 y 8.

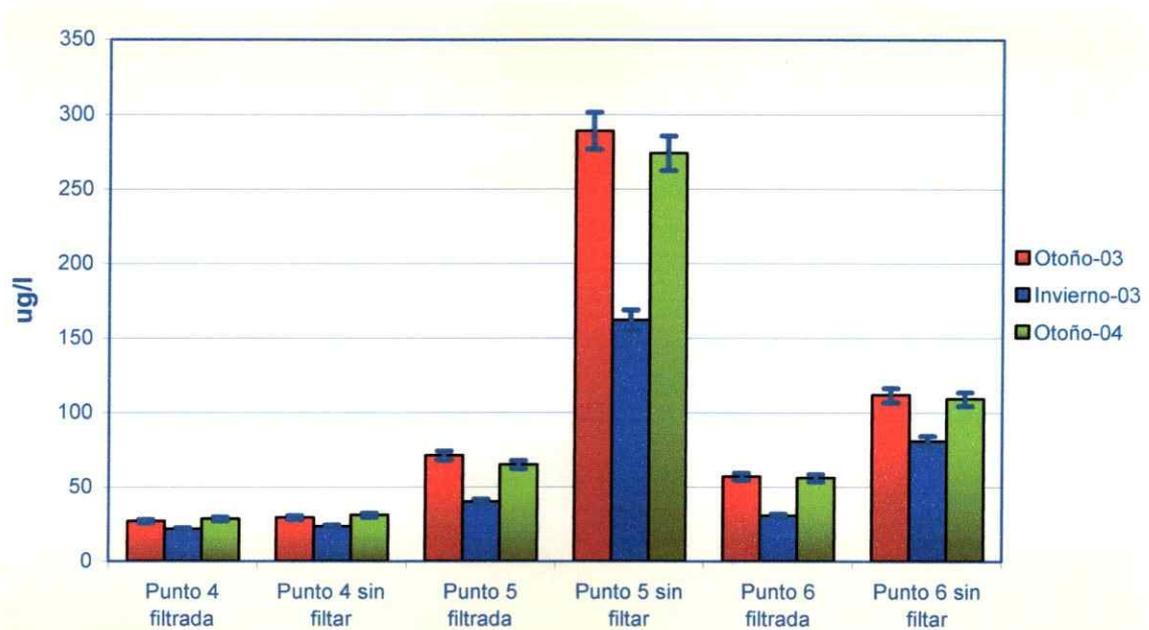
Al igual que en el caso del arsénico, en las Figuras 14, 15 y 16 se observa que en los tres muestreos realizados, las mayores concentraciones de cobre se encontraron en las muestras de agua de río sin filtrar. Además, las concentraciones de este elemento fueron superiores en las aguas del río Coya, especialmente en el punto 2 del primer muestreo (Figura 15). En este caso, las concentraciones de cobre total presentes en las muestras de agua sin filtrar del río Coya fueron mil veces más altas que las concentraciones de cobre total presentes en las muestras de agua sin filtrar del Cachapoal, quedando demostrado el alto grado de contaminación del río Coya.

Asimismo, se observó una disminución de la carga contaminante por cobre del río Coya luego de la unión de éste con el río Cachapoal (punto 6), la cual se acentuó aún más en el trayecto del río Cachapoal (Figuras 15 y 16).

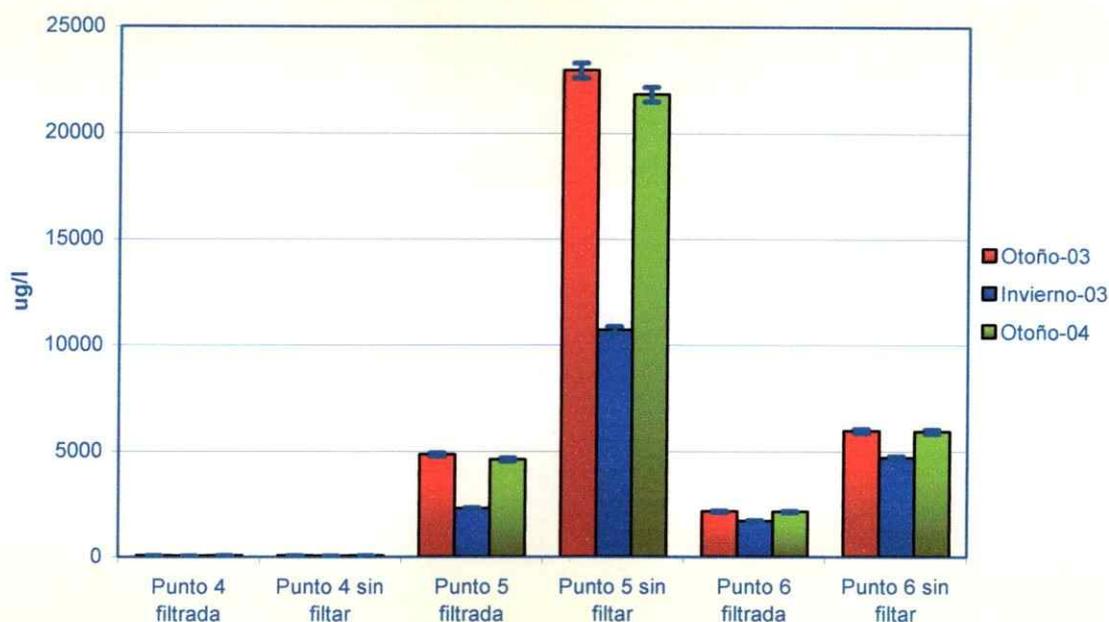
Por otra parte, en el primer muestreo (Figura 15) se observó que al igual que con arsénico, las concentraciones de cobre presentes en las muestras de agua del punto 1 y del punto 4, fueron similares a las concentraciones determinadas en las muestras de agua del punto 9, lo cual ratificaría la ausencia de contaminación

derivada de los procesos mineros del cobre en los nacimientos de los ríos Coya y Cachapoal.

Por lo demás, se analizó las variaciones de la concentración de arsénico total y cobre total en las muestras de agua de río de los puntos 4, 5 y 6, correspondientes a los tres muestreos efectuados, en función del periodo de muestreo, las cuales se señalan en las Figuras 17 y 18, respectivamente.



**Figura 17.** Determinación de la concentración de arsénico total en muestras de agua de río filtradas y sin filtrar, en función del periodo de muestreo. Río Coya: punto 5. Río Cachapoal: puntos 4 y 6.



**Figura 18.** Determinación de la concentración de cobre total en muestras de agua de río filtradas y sin filtrar, en función del periodo de muestreo. Río Coya: punto 5. Río Cachapoal: puntos 4 y 6.

A pesar de no conocerse el caudal de los riles vertidos al cauce del río Coya, ni la variabilidad de su composición en el tiempo, la variación en las concentraciones de As total y Cu total en las muestras de agua de río entre los tres muestreos realizados, se podrían explicar en principio por los cambios en los niveles de caudal de los ríos muestreados. Por lo tanto, debido a que los caudales de los ríos Coya y Cachapoal aumentaron durante el primer muestreo (Invierno del 2003), se favoreció la disminución en las concentraciones de As total (Figura 17), Cu total (Figura 18) y de los otros elementos determinados en las muestras de agua correspondientes a este muestreo (Anexo 1), en comparación con el muestreo preliminar y el segundo muestreo, lo cual se atribuyó principalmente a de los fenómenos de dilución de los elementos en las aguas, aunque no se descarta una disminución del vertido de riles mineros al cauce del río Coya durante el primer muestreo.

Además, no se observaron variaciones significativas en las concentraciones de As total (Figura 17), Cu total (Figura 18) y de los demás elementos determinados (Anexo 1) en las muestras de agua, entre Otoño del 2003 (muestreo preliminar) y Otoño del 2004 (segundo muestreo).

### **3.2.2.2. Determinación de aniones ( $\text{SO}_4^{2-}$ , $\text{Cl}^-$ , $\text{Br}^-$ , $\text{I}^-$ , $\text{NO}_3^-$ , $\text{NO}_2^-$ , $\text{PO}_4^{3-}$ ) y cationes ( $\text{Na}^+$ , $\text{K}^+$ , $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Mg}^{2+}$ , $\text{NH}_4^+$ ) en muestras de agua de río**

Las concentraciones de aniones y cationes presentes en las muestras de agua de río correspondientes al muestreo preliminar, al primer muestreo y al segundo muestreo, se muestran en el Anexo 2.

Mediante este análisis, se observó que los niveles de sulfato presentes en las muestras de agua del río Coya obtenidas en los tres muestreos efectuados, sobrepasaron las normas establecidas para este anión según los estándares nacionales de calidad del agua para diferentes usos [68], de agua potable [69] y los niveles habituales encontrados en otros sistemas acuáticos [158-162]. Específicamente, este evento se observó en las muestras de agua del punto 5 correspondientes a los tres muestreos realizados, y en los puntos 2 y 3 del primer muestreo. Particularmente, en lo que respecta al primer muestreo, se observó que las concentraciones de sulfato presentes en las muestras de agua del río Coya aumentaron notoriamente en el punto 2, en comparación con el punto 1, para luego ir disminuyendo a medida que el río Coya se acercó al río Cachapoal. Tal efecto se atribuyó a la dilución del sulfato en las aguas, siendo este fenómeno más notorio a medida que el río Cachapoal se fue acercando a su desembocadura. Los altos niveles de sulfato encontrados en las muestras de agua de los puntos 2, 3 y 5, se atribuyeron principalmente al aporte de este anión mediante los vertidos mineros efectuados al cauce del río Coya, ricos en ácido sulfúrico y sales sulfatadas.

Contrariamente, en los tres muestreos efectuados se observó que las muestras de agua del río Cachapoal antes de la unión con el Coya (punto 4), presentaron mayores concentraciones de cloruro que las muestras de agua del río Coya. Sin embargo, las concentraciones de cloruro determinadas en todos los puntos de muestreo (en los tres muestreos efectuados) fueron similares a las encontradas en otros ríos [159-162], lo cual revelaría el origen natural y la ausencia de fuentes contaminantes de este anión en los sistemas acuáticos estudiados.

En lo que respecta al nitrato, similar a lo observado con sulfato, en los tres muestreos realizados se observó que los mayores niveles de este anión los presentaron las muestras de agua del río Coya, el cual transferiría gran parte de su carga de nitrato al río Cachapoal. No obstante, los niveles de nitrato encontrados en

todos los muestreos estuvieron dentro del intervalo habitual en las aguas de río [158-162].

Los contenidos de nitrito y fosfato en las muestras de agua obtenidas en los tres muestreos, se encontraron bajo el límite de detección del método aplicado ( $2 \times 10^{-1}$  mg/l en ambos casos).

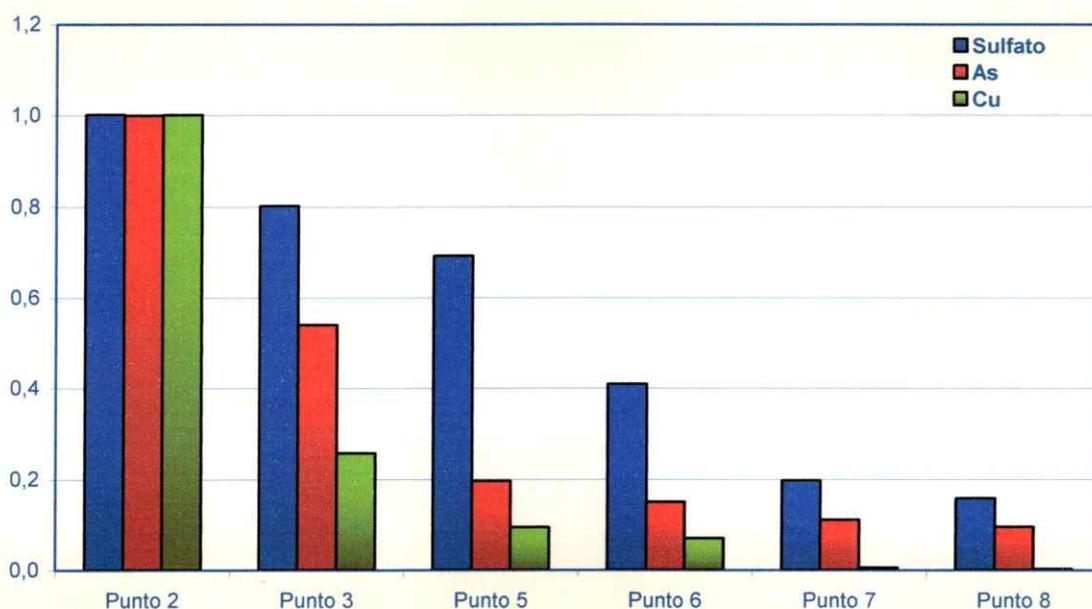
Por su parte, las concentraciones de los cationes  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  y  $\text{NH}_4^+$  determinadas en las muestras de agua del río Coya, fueron mayores que en las aguas del río Cachapoal. Este comportamiento se observó en los tres muestreos realizados (Anexo 2). Específicamente, se encontraron mayores concentraciones de cationes en las muestras de agua de los puntos 2 y 3 en el primer muestreo, y del punto 5 en los tres muestreos, que en los demás puntos de muestreo. A pesar de lo anterior, las concentraciones de  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  y  $\text{NH}_4^+$  presentes en las muestras de agua analizadas fueron similares a las determinadas en otros sistemas acuáticos [159,161,162]. Las concentraciones de  $\text{Li}^+$  fueron bajas en todos los puntos analizados, encontrándose dentro del intervalo frecuentemente determinado en aguas de río [161,162].

Las concentraciones de cationes determinadas mediante cromatografía iónica (Anexo 2) fueron similares a las concentraciones totales de Na, K, Ca y Mg determinadas en las muestras de agua mediante ICP-OES (Anexo 1).

Al contrastar las concentraciones de aniones ( $\text{SO}_4^{-2}$ ,  $\text{Cl}^-$  y  $\text{NO}_3^-$ ) y cationes ( $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{+2}$ ,  $\text{NH}_4^+$  y  $\text{Li}^+$ ) encontradas en las muestras de agua de río entre los tres muestreos realizados, se observó una disminución de estas concentraciones en las muestras correspondientes al primer muestreo (Invierno del 2003), en comparación con el muestreo preliminar (Otoño del 2003) y con el segundo muestreo (Otoño del 2004). Esta disminución en las concentraciones de aniones y cationes se atribuyó en un principio al aumento del caudal de los ríos estudiados durante la temporada invernal. Además, no se observaron diferencias notorias en las concentraciones de aniones y cationes encontradas en las muestras de agua entre Otoño del 2003 y Otoño del 2004.

Adicionalmente, se analizó las tasas de disminución de las concentraciones de sulfato, arsénico total y cobre total río abajo a partir del punto 2 (río Coya), ya que en las muestras de agua de este punto de muestreo se encontraron los mayores niveles de contaminación, debido posiblemente a los vertidos mineros

efectuados al cauce del río Coya (Figura 19). Para tal efecto, se normalizaron las concentraciones de estos tres iones con el propósito de equiparar las escalas de concentración y, de este modo, observar más claramente las variaciones de concentración producidas entre los puntos de muestreo considerados. La normalización se realizó dividiendo las concentraciones de sulfato, As total y Cu total encontradas en las muestras de agua de cada punto de muestreo, por la concentración máxima de cada una de estos iones (la cual correspondió en los tres casos a las concentraciones encontradas en la muestra de agua del punto 2).



**Figura 19.** Concentraciones normalizadas de  $\text{SO}_4^{-2}$ , As total y Cu total, en función del punto de muestreo. Primer muestreo. Río Coya: puntos 2, 3 y 5. Río Cachapoal: puntos 6, 7 y 8.

Como se observa en la Figura 19, las tasas de disminución de las concentraciones de As total y Cu total a medida que el río Coya fue acercándose al río Cachapoal (puntos 2, 3 y 5), fueron superiores a las presentadas por  $\text{SO}_4^{-2}$ , siendo este efecto aún más evidente a medida que el río Cachapoal fue acercándose a su desembocadura (puntos 6, 7 y 8). Este hecho se atribuyó a que a medida que el río baja, la concentración de sulfato disminuyó principalmente por un efecto de dilución en las aguas. Por su parte, las concentraciones de As total y Cu total disminuirían río abajo tanto por un efecto de dilución en las aguas de río, como por

los procesos de sorción de estos elementos en los sedimentos. En este contexto, debido a que una parte del arsénico presente en los sistemas acuáticos en estudio se encontró en la forma de As(III), la cual es una especie más móvil que el As(V), el arsénico presentó una tasa de disminución de su concentración algo inferior al cobre, cuya concentración disminuyó notoriamente río abajo.

Si la distancia entre los distintos puntos de muestreo considerados en este análisis fuese equidistante, se podría mencionar que la concentración de  $\text{SO}_4^{-2}$  decayó en forma lineal desde el punto 2 al punto 8. Por su parte, tanto el arsénico como el cobre, presentaron decaimiento en forma polinomial desde el punto 2 al punto 8. Por otra parte, se presentó una relación lineal entre las concentraciones de arsénico total y las concentraciones de cobre total determinadas en las muestras de agua de río de los puntos 2, 3, 5, 6, 7 y 8.

### **3.2.2.3. Determinación de carbono orgánico total (COT) y de la demanda química de oxígeno (DQO) en muestras de agua de río**

Las concentraciones de carbono total (CT), carbono inorgánico (CI), carbono orgánico total (COT) y DQO presentes en las muestras de agua de río correspondientes a los tres muestreos realizados, se muestran en el Anexo 3.

Mediante estos análisis se observó que las concentraciones de carbono orgánico total presentes en las aguas de los sistemas acuáticos en estudio fueron más bien bajas (<10 mg/l), concordando con los niveles habituales de COT en otros sistemas acuáticos [158,161,163]. En este contexto, sólo en el primer muestreo se determinaron niveles cuantificables de COT en las muestras de agua de los ríos Coya (puntos 2, 3 y 5) y Tinguiririca (punto 9, línea base). Los niveles de COT encontrados en las muestras de agua obtenidas tanto en el muestreo preliminar (punto 4, 5 y 6) como en el segundo muestreo (punto 4, 5, 6 y 8), estuvieron bajo el límite de detección del método aplicado (3,5 mg/l),

Específicamente, en el primer muestreo se observó que la mayor parte del carbono presente en las muestras de agua del río Coya (puntos 2, 3 y 5) correspondió a carbono orgánico. Por el contrario, la mayor parte del carbono presente en las muestras de agua del Cachapoal (puntos 4 y 6) fue de tipo

inorgánico. Por su parte, el agua del río Tinguiririca (punto 9, línea base) presentó sólo carbono orgánico.

Las mayores concentraciones de carbono orgánico total determinadas en las muestras de agua correspondientes a los puntos 2, 3 y 5 del primer muestreo, se atribuyeron a descargas localizadas de alcantarillado existentes en el área de la Fundición de cobre Caletones. Estas mayores concentraciones de COT, junto con las altas concentraciones de arsénico total determinadas en los puntos 2, 3 y 5 (Figura 12), favorecerían la formación de especies organoarsenicales en las aguas de estos puntos de muestreo.

Además, se observó que las concentraciones de COT en las muestras de agua correspondientes al primer muestreo, disminuyeron a medida que el río Cachapoal fue acercándose a su desembocadura, lo cual sugeriría que no existieron descargas considerables de sustancias orgánicas en los alrededores de la ciudad de Rancagua (Figura 3).

Al analizar las variaciones de las concentraciones de CT, CI y COT en las muestras de agua de río entre los tres muestreos realizados, se observó que las mayores concentraciones de estos parámetros se presentaron en las muestras correspondientes al primer muestreo, lo cual se atribuyó a posibles aportes de materia orgánica efectuados a los cauces de los ríos en estudio mediante el material arrastrado hacia éstos durante las lluvias de Invierno y/o a descargas de alcantarillado localizadas. Se excluyeron de esta tendencia las muestras del punto 6, en donde se determinó una mayor concentración de CI en la muestra correspondiente al muestreo preliminar, lo que se atribuyó a la presencia de un mayor contenido de bicarbonatos.

Por su parte, en lo que respecta a DQO, sólo se determinaron niveles cuantificables en las muestras de agua correspondientes al primer muestreo, lo cual concordó con los niveles de COT encontrados en estas mismas muestras. Específicamente, el mayor nivel de DQO lo presentó el agua del punto 2, coincidiendo con la mayor concentración de COT determinada en este estudio. Además, se evidenció una disminución de la DQO a medida que el río Coya fue acercándose al río Cachapoal, la cual se acentuó luego de la unión de estos ríos. Los niveles de DQO encontrados en las muestras de agua correspondientes al muestreo

preliminar (punto 4, 5 y 6) y al segundo muestreo (punto 4, 5, 6 y 8), se encontraron bajo el límite de detección del método aplicado (1,1 mg/l), lo cual concordó con los bajos niveles de COT presentes en estas muestras.

### 3.2.2.4. Especiación de arsénico en muestras de agua de río

Las concentraciones de cada una de las especies de arsénico encontradas en muestras de agua de río filtradas y sin filtrar, correspondientes al muestreo preliminar, al primer muestreo y al segundo muestreo, se informan en las Tablas 7, 8 y 9, respectivamente.

**Tabla 7.** Concentración de las distintas especies de arsénico en muestras de agua de río. Muestreo preliminar. Río Coya: punto 5. Río Cachapoal: puntos 4 y 6.

	Punto 4 filtrada	Punto 4 sin filtrar	Punto 5 filtrada	Punto 5 sin filtrar	Punto 6 filtrada	Punto 6 sin filtrar
<b>As Total (<math>\mu\text{g/l}</math>)</b>	27 $\pm$ 1	29 $\pm$ 1	71 $\pm$ 3	289 $\pm$ 12	57 $\pm$ 2	112 $\pm$ 5
<b>*As inorgánico (<math>\mu\text{g/l}</math>)</b>	25 $\pm$ 1	26 $\pm$ 1	67 $\pm$ 3	255 $\pm$ 10	53 $\pm$ 2	98 $\pm$ 4
<b>As(III) (<math>\mu\text{g/l}</math>)</b>	2,48 $\pm$ 0,04	2,78 $\pm$ 0,04	12,8 $\pm$ 0,2	53 $\pm$ 1	8,3 $\pm$ 0,1	17,2 $\pm$ 0,3
<b>As(V) (<math>\mu\text{g/l}</math>)</b>	22 $\pm$ 1	23 $\pm$ 1	54 $\pm$ 2	201 $\pm$ 8	45 $\pm$ 2	81 $\pm$ 3
<b>MMA (<math>\mu\text{g/l}</math>)</b>	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
<b>DMA (<math>\mu\text{g/l}</math>)</b>	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD

\*Suma de las concentraciones de As(III) y As(V).

<LD: Menor al límite de detección.

**Tabla 8.** Concentración de las distintas especies de arsénico en muestras de agua de río. Primer muestreo. Río Coya: puntos 1, 2, 3 y 5. Río Cachapal: puntos 4, 6, 7 y 8. Río Tinguiririca (línea base): punto 9.

	Punto 1 filtrada	Punto 1 sin filtrar	Punto 2 filtrada	Punto 2 sin filtrar	Punto 3 filtrada	Punto 3 sin filtrar	Punto 4 filtrada	Punto 4 sin filtrar	Punto 5 filtrada
As Total ( $\mu\text{g/l}$ )	26 $\pm$ 1	29 $\pm$ 1	204 $\pm$ 9	358 $\pm$ 15	110 $\pm$ 5	254 $\pm$ 11	22 $\pm$ 1	23 $\pm$ 1	40 $\pm$ 2
*As inorgánico ( $\mu\text{g/l}$ )	25 $\pm$ 1	28 $\pm$ 1	176 $\pm$ 7	321 $\pm$ 12	95 $\pm$ 4	221 $\pm$ 8	21 $\pm$ 1	23 $\pm$ 1	34 $\pm$ 1
As(III) ( $\mu\text{g/l}$ )	2,54 $\pm$ 0,04	2,84 $\pm$ 0,04	73 $\pm$ 1	145 $\pm$ 2	30,6 $\pm$ 0,5	80 $\pm$ 1	2,11 $\pm$ 0,03	2,44 $\pm$ 0,04	6,3 $\pm$ 0,1
As(V) ( $\mu\text{g/l}$ )	23 $\pm$ 1	25 $\pm$ 1	103 $\pm$ 4	176 $\pm$ 7	64 $\pm$ 2	141 $\pm$ 5	19 $\pm$ 1	20 $\pm$ 1	28 $\pm$ 1
MMA ( $\mu\text{g/l}$ )	<LD	<LD	3,2 $\pm$ 0,1	4,6 $\pm$ 0,1	2,01 $\pm$ 0,05	3,1 $\pm$ 0,1	<LD	<LD	1,25 $\pm$ 0,03
DMA ( $\mu\text{g/l}$ )	<LD	<LD	1,6 $\pm$ 0,1	2,4 $\pm$ 0,1	1,26 $\pm$ 0,05	1,7 $\pm$ 0,1	<LD	<LD	1,9 $\pm$ 0,1
	Punto 5 sin filtrar	Punto 6 filtrada	Punto 6 sin filtrar	Punto 7 filtrada	Punto 7 sin filtrar	Punto 8 filtrada	Punto 8 sin filtrar	Punto 9 filtrada	Punto 9 sin filtrar
As Total ( $\mu\text{g/l}$ )	162 $\pm$ 7	31 $\pm$ 1	81 $\pm$ 3	22 $\pm$ 1	49 $\pm$ 2	19 $\pm$ 1	23 $\pm$ 1	18 $\pm$ 1	19 $\pm$ 1
*As inorgánico ( $\mu\text{g/l}$ )	136 $\pm$ 5	29 $\pm$ 1	71 $\pm$ 3	22 $\pm$ 1	45 $\pm$ 2	19 $\pm$ 1	22 $\pm$ 1	18 $\pm$ 1	19 $\pm$ 1
As(III) ( $\mu\text{g/l}$ )	28,0 $\pm$ 0,4	4,5 $\pm$ 0,1	12,5 $\pm$ 0,2	2,63 $\pm$ 0,04	6,2 $\pm$ 0,1	1,79 $\pm$ 0,03	2,44 $\pm$ 0,04	1,57 $\pm$ 0,02	1,78 $\pm$ 0,03
As(V) ( $\mu\text{g/l}$ )	108 $\pm$ 4	25 $\pm$ 1	59 $\pm$ 2	19 $\pm$ 1	39 $\pm$ 1	17 $\pm$ 1	20 $\pm$ 1	16 $\pm$ 1	17 $\pm$ 1
MMA ( $\mu\text{g/l}$ )	2,8 $\pm$ 0,1	<LD							
DMA ( $\mu\text{g/l}$ )	3,7 $\pm$ 0,1	<LD							

\*Suma de las concentraciones de As(III) y As(V).  
<LD: Menor al límite de detección.

**Tabla 9.** Concentración de las distintas especies de arsénico en muestras de agua de río. Segundo muestreo. Río Coya: punto 5. Río Cachapoal: puntos 4, 6 y 8.

	Punto 4 filtrada	Punto 4 sin filtrar	Punto 5 filtrada	Punto 5 sin filtrar	Punto 6 filtrada	Punto 6 sin filtrar	Punto 8 filtrada	Punto 8 sin filtrar
<b>As Total (<math>\mu\text{g/l}</math>)</b>	29 $\pm$ 1	31 $\pm$ 1	65 $\pm$ 3	274 $\pm$ 12	56 $\pm$ 2	109 $\pm$ 5	26 $\pm$ 1	31 $\pm$ 1
<b>*As inorgánico (<math>\mu\text{g/l}</math>)</b>	27 $\pm$ 1	28 $\pm$ 1	62 $\pm$ 2	250 $\pm$ 10	52 $\pm$ 2	98 $\pm$ 4	25 $\pm$ 1	30 $\pm$ 1
<b>As(III) (<math>\mu\text{g/l}</math>)</b>	2,86 $\pm$ 0,04	3,20 $\pm$ 0,05	12,9 $\pm$ 0,2	55 $\pm$ 1	8,6 $\pm$ 0,1	17,6 $\pm$ 0,3	2,40 $\pm$ 0,04	3,20 $\pm$ 0,05
<b>As(V) (<math>\mu\text{g/l}</math>)</b>	24 $\pm$ 1	25 $\pm$ 1	49 $\pm$ 2	195 $\pm$ 7	43 $\pm$ 2	80 $\pm$ 3	22 $\pm$ 1	27 $\pm$ 1
<b>MMA (<math>\mu\text{g/l}</math>)</b>	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
<b>DMA (<math>\mu\text{g/l}</math>)</b>	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD

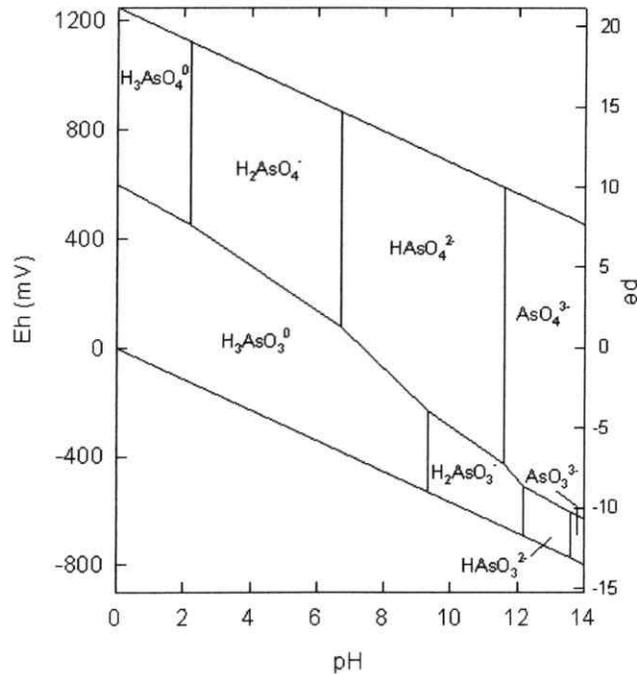
\*Suma de las concentraciones de As(III) y As(V).

<LD: Menor al límite de detección

Las mayores concentraciones de As(V), As(III), MMA y DMA encontradas en las muestras de agua de río (Tablas 7, 8 y 9), coincidieron con las altas concentraciones de arsénico total encontradas en las muestras de agua del río Coya (Figuras 11, 12 y 13).

En los tres muestreos efectuados, se observó que el arsénico presente en todas las muestras de agua, incluyendo las del río Tinguiririca (punto 9, línea base), se encontró principalmente en la forma de As(V), lo cual resultó consistente con los valores de potencial redox y con los niveles de oxígeno disuelto medidos en cada punto de muestreo. No obstante, se observaron concentraciones de As(III) elevadas en el punto 2 (Tabla 8), punto 3 (Tabla 8), y punto 5 (Tablas 7, 8 y 9), siendo el agua sin filtrar del punto 2, primer muestreo (Tabla 8), la que presentó la mayor concentración de As(III) determinada durante este estudio, que fue sólo levemente inferior a la concentración de As(V). Tal hecho se podría atribuir a que los vertidos mineros efectuados al cauce del río Coya contienen un alto contenido de As(III) y que su cinética de oxidación es lenta en este ambiente. Por otra parte, la presencia de altas concentraciones de As(III) en las muestras de agua del río Coya discrepó con los valores de potencial redox medidos, los que indicaron la existencia de un ambiente oxidante. En este contexto, en la Figura 20 [164], se observa que al valor de pH (5,7) y de potencial redox (496 mV v/s Ag/AgCl) medidos en el agua del punto 2, la especie de arsénico predominante debería ser As(V), específicamente

$\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ . Lo anterior reafirmaría la hipótesis de que el As(III) estaría siendo vertido constantemente al cauce del río Coya a través de los riles mineros.

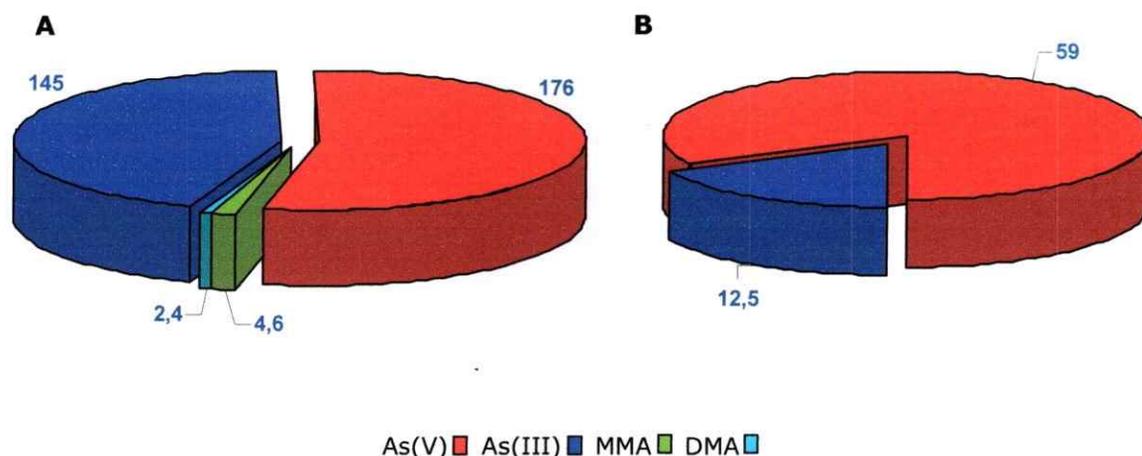


**Figura 20.** Diagrama de potencial redox (Eh) vs pH para especies de arsénico en el sistema As-O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O a 25°C.

La cinética de oxidación de As(III) mediante oxígeno disuelto [165], óxidos de Mn [166-168] y óxidos de Fe [166] ha sido analizada por varios autores, presentado una alta variabilidad dependiendo de las condiciones del medio. En este contexto, se ha observado una rápida oxidación de As(III) a As(V) por MnO<sub>2</sub> [166,167], aunque la velocidad de oxidación puede disminuir en presencia de ciertos cationes como Zn<sup>+2</sup>, debido a la competencia por los sitios de reacción [168]. Por el contrario, se ha encontrado una lenta oxidación de As(III) por Fe(OH)<sub>3</sub>, lográndose una oxidación completa en un periodo de 2 semanas aproximadamente [166]. Por otra parte, Ghurye y Clifford [169] encontraron que la velocidad de oxidación de As(III) a As(V) mediante óxidos de Fe y Mn, depende principalmente de la presencia de oxígeno disuelto y del tiempo de interacción entre la superficie de los óxidos y las especies de arsénico.

Por lo tanto, la presencia de altas concentraciones de As(III) en las muestras de agua del río Coya indicarían además que la cinética de oxidación de As(III) a As(V) a medida que este río se acercó al río Cachapoal, fue más lenta que el tiempo involucrado en el proceso de medida químico, ya que en los tres muestreos efectuados se encontraron altas concentraciones de la especie de arsénico reducida en el río Coya antes de la unión con el río Cachapoal (punto 5). Sin embargo, se evidenció una oxidación gradual del As(III), ya que a medida que el río Coya fue acercándose al río Cachapoal, las razones As(III)/As(V) fueron disminuyendo.

Específicamente, en el primer muestreo (Tabla 8) se observó que las concentraciones de las especies de arsénico en las aguas fueron disminuyendo a medida que el río Coya se acercó al río Cachapoal, siendo estas disminuciones más evidentes luego de la unión de estos ríos. Además, la proporción de las especies de arsénico en las aguas también fue variando a medida que el río Coya fue acercándose al río Cachapoal. Las tendencias anteriores se confirmarían al comparar las concentraciones de las especies de arsénico encontradas en el agua sin filtrar del punto 2 (Figura 21 **A**) con las encontradas en el punto 6 (Figura 21 **B**), correspondientes al primer muestreo.



**Figura 21.** Concentración de las distintas especies de arsénico ( $\mu\text{g/l}$ ), en la muestra de agua sin filtrar del **A**) punto 2 (río Coya) y del **B**) punto 6 (río Cachapoal). Primer muestreo.

Como se observa en la Figura 21, la suma de las concentraciones de las especies de arsénico presentes en la muestra de agua sin filtrar del punto 2, fue notoriamente superior a la encontrada en este mismo tipo de muestra del punto 6, lo cual se atribuyó a los procesos de dilución y/o a la posible sorción de estas especies en los sedimentos a medida que el río Coya fue acercándose al río Cachapoal. Conjuntamente, en la Figura 21 se observa que la proporción de las especies de arsénico en las muestras de agua varió considerablemente desde el punto 2 al punto 6. Con respecto a lo anterior, la muestra de agua sin filtrar del punto 2, presentó una concentración de As(III) muy superior a la determinada en el punto 6, presentando además concentraciones cuantificables de MMA y DMA, al contrario del agua sin filtrar del punto 6, la cual presentó concentraciones de especies órganoarsenicales bajo los límites de detección del método aplicado.

Por lo demás, en el primer muestreo (Tabla 8) se observó que en las muestras de agua extraídas en los puntos de muestreo no impactados directamente por los vertidos mineros (puntos 1, 4 y 9), y en las extraídas en aquellos puntos donde el efecto contaminante de los vertidos mineros desaparece debido posiblemente a los fenómenos de sorción (puntos 7 y 8), la concentración de As(V) fue notoriamente mayor que la de As(III).

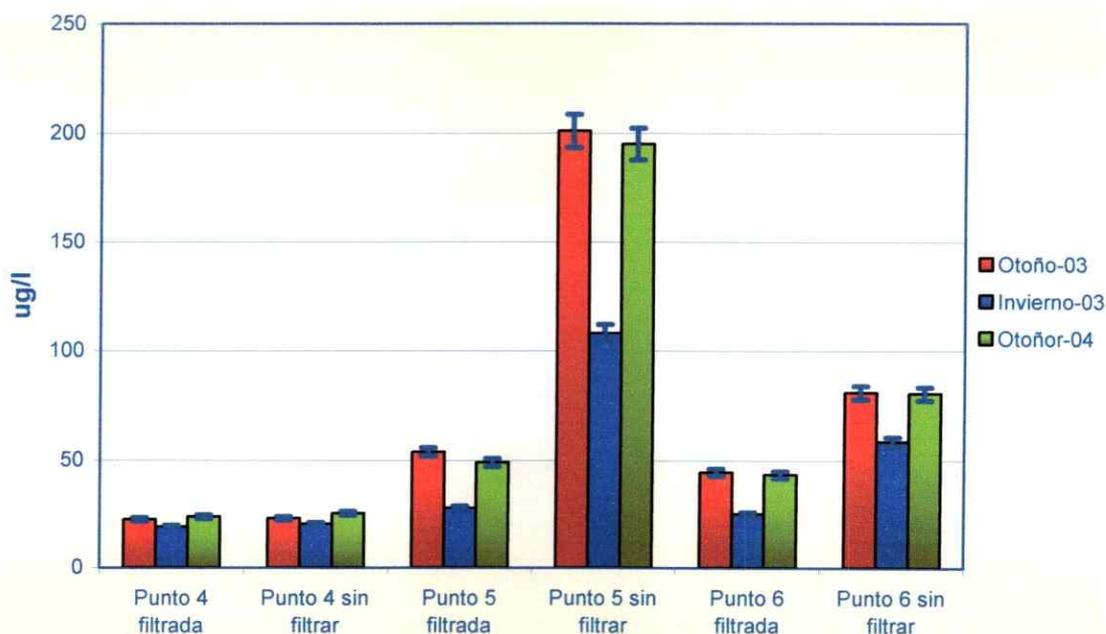
Por otra parte, sólo en el primer muestreo (Tabla 8) se determinaron niveles cuantificables de las especies órganoarsenicales en las muestras de agua de los puntos 2, 3 y 5 (río Coya), lo que concordó con los mayores niveles de COT encontrados en las muestras de agua analizadas. La presencia de especies metiladas de arsénico en las muestras de agua de los puntos 2, 3 y 5 (río Coya, primer muestreo), se atribuyó a que la presencia de una mayor concentración de materia orgánica en las aguas, incrementaría la actividad biológica del sistema, ya que es conocido que las especies de arsénico solubles y adsorbidas en los sólidos suspendidos en las aguas, experimentan transformaciones bióticas como la metilación, en las cuales el As(V) puede utilizarse como un aceptor terminal de electrones en la oxidación biológica de la materia orgánica [170].

Adicionalmente, las concentraciones de MMA encontradas en las muestras de agua correspondientes al punto 2 y al punto 3 (Tabla 8), fueron levemente mayores que las de DMA. Por el contrario, en las muestras de agua correspondientes al punto 5, la concentración de DMA fue levemente mayor que la de MMA, aunque los niveles de concentración de MMA y DMA encontrados en el agua de este punto de muestreo

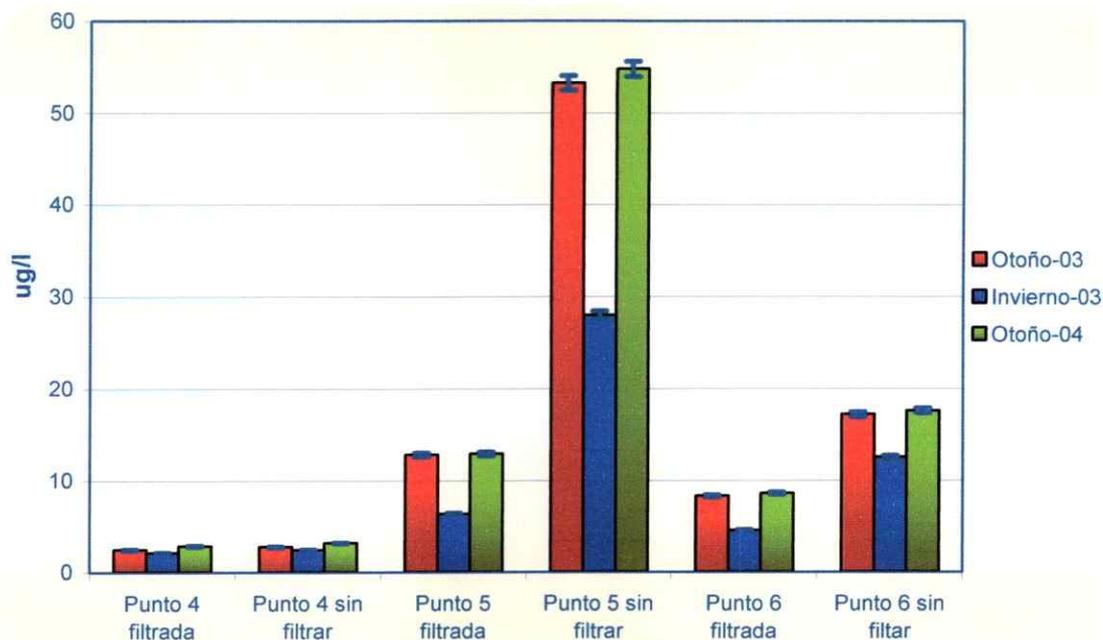
fueron muy bajos. Las concentraciones de MMA y DMA en las muestras de agua de río correspondientes al muestreo preliminar (Tabla 7) y al segundo muestreo (Tabla 9), se encontraron bajo los límites de detección del método aplicado ( $0,096 \mu\text{g/l}$  para MMA y  $0,22 \mu\text{g/l}$  para DMA), concordando con los bajos niveles de COT encontrados en las muestras de agua de río obtenidas en estos muestreos.

En este contexto, se resalta que de todas las determinaciones efectuadas en las muestras de agua de río, sólo las concentraciones de COT, DQO y de las especies órganoarsenicales fueron mayores en las muestras de agua obtenidas en Invierno del 2003 (primer muestreo), que en las muestreadas en Otoño del 2003 (muestreo preliminar) y del 2004 (segundo muestreo), lo cual se atribuyó a los aportes de materia orgánica efectuados a los cauces de los ríos en estudio mediante el material arrastrado hacia éstos durante las lluvias de Invierno, y/o a descargas de alcantarillado localizadas.

Las variaciones en las concentraciones de As(III) y As(V) en las muestras de agua de los puntos 4, 5 y 6, correspondientes a los tres muestreos efectuados, en función del periodo de muestreo, se muestran en las Figuras 22 y 23, respectivamente.



**Figura 22.** Determinación de la concentración As(V) en muestras de agua de río filtradas y sin filtrar, en función del periodo de muestreo. Río Coya: punto 5. Río Cachapoal: puntos 4 y 6.



**Figura 23.** Determinación de la concentración As(III) en muestras de agua de río filtradas y sin filtrar, en función del periodo de muestreo. Río Coya: punto 5. Río Cachapoal: puntos 4 y 6.

Como se observa en las Figuras 22 y 23, las menores concentraciones de As(III) y de As(V) se encontraron en las muestras de agua correspondientes al primer muestreo (Invierno del 2003), lo que concordó con las determinaciones de arsénico total. Por tanto, a pesar de no conocerse el caudal de los riles vertidos al cauce del río Coya, ni la variabilidad de su composición en el tiempo, la disminución de la concentración de las especies de arsénico presentes en las aguas de río, se atribuyeron al mayor caudal de los ríos durante el primer muestreo, en comparación con el muestreo preliminar y con el segundo muestreo, lo cual favorecería una mayor dilución de las especies de arsénico en las aguas de los sistemas acuáticos estudiados.

Además, no se observaron diferencias significativas en las concentraciones de As(III) y As(V) presentes en las muestras de agua entre Otoño del 2003 y Otoño del 2004.

### **3.2.3. Determinación de la concentración total de micro y macroconstituyentes en sólidos suspendidos**

Adicionalmente, se efectuó la determinación del contenido total de los elementos presentes en los filtros de membrana obtenidos mediante la filtración de un litro de agua de río. De esta forma, las concentraciones totales de los micro y macroconstituyentes determinados en los filtros de membrana correspondientes a los tres muestreos efectuados, se muestran en el Anexo 4.

Los resultados obtenidos en estos análisis, indicaron que las concentraciones de As total, Cu total y de los otros micro y macroelementos determinados en los filtros de membrana, presentaron las mismas tendencias que las muestras de agua de río. En este contexto, los mayores contenidos de los micro y macroconstituyentes encontrados en los sólidos suspendidos obtenidos en los tres muestreos efectuados, correspondieron a las muestras del río Coya, especialmente las muestras del punto 2 (primer muestreo).

Por otra parte, los resultados obtenidos sugirieron que parte del As, Cu y de otros elementos (Anexo 4) presentes en las aguas de los ríos estudiados, se asociaron posiblemente a los óxidos metálicos o a otras sustancias constituyentes de los sólidos suspendidos en las aguas. Por lo tanto, estas determinaciones ratificarían que los sólidos suspendidos son el principal medio de transferencia de elementos entre los sistemas acuáticos en estudio.

No obstante lo anterior, otro aspecto también destacable de estos análisis fue demostrar que las concentraciones de As total, Cu total y de todos los micro y macroconstituyentes encontrados en muestras de agua de río sin filtrar, concordaron con las concentraciones de estos elementos al efectuar la suma: agua de río filtrada + filtro de membrana (Anexo 4). Estos resultados sugirieron que los análisis efectuados en las muestras de agua de río sin filtrar, permitieron determinar efectivamente la concentración de los elementos totales presentes en las aguas, tanto en forma disuelta como en la forma de sólidos suspendidos en las aguas.

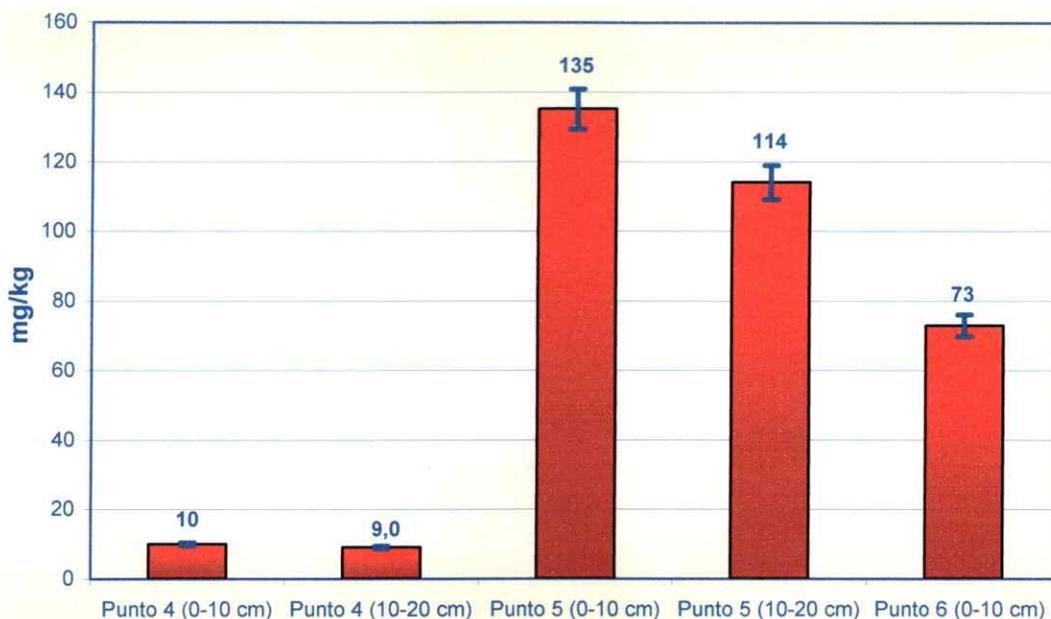
### **3.2.4. Caracterización físico-química y especiación de arsénico en muestras de sedimentos de río**

#### **3.2.4.1. Determinación de la concentración total de micro y macroconstituyentes en muestras de sedimentos de río**

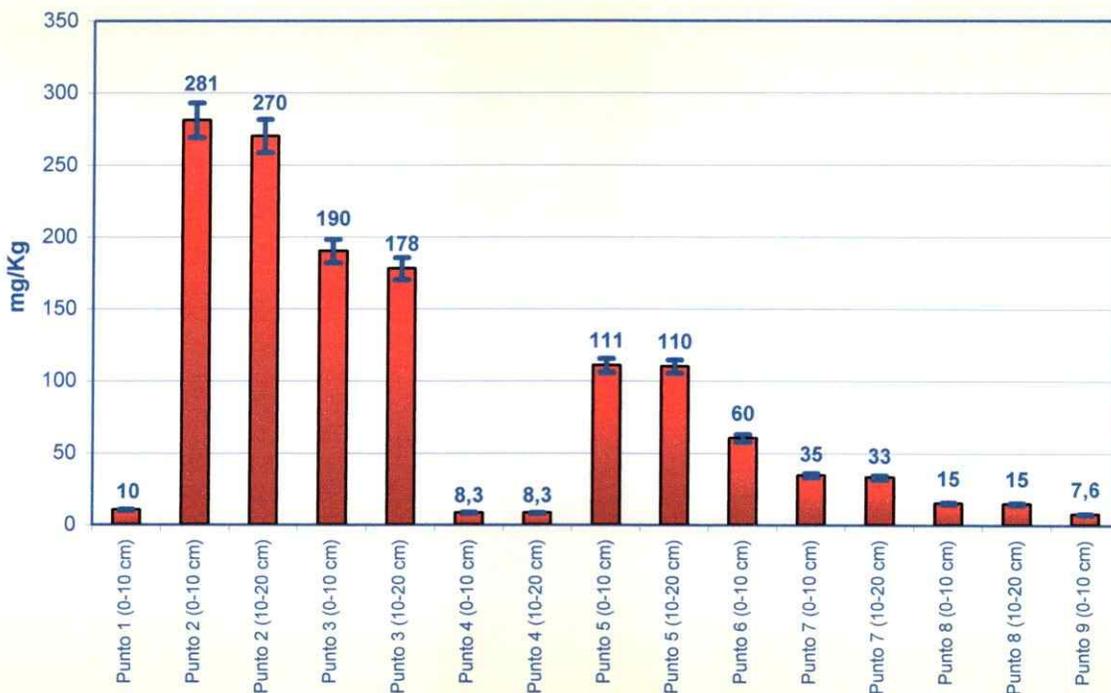
La determinación de elementos totales en las muestras de sedimentos se realizó utilizando la fracción granulométrica  $<63 \mu\text{m}$ . Esta medida se basó en la evidencia experimental, la cual indica que las mayores concentraciones de metales traza se encuentran asociadas a la fase sólida de baja granulometría, preferentemente en la fracción  $<63 \mu\text{m}$  [140-144], ya que a medida que disminuye el tamaño de grano, aumenta la superficie específica [142,143]. Además, la fracción granulométrica  $<63 \mu\text{m}$  está constituida principalmente por óxidos metálicos y materiales silicatado, lo que proporciona a los sedimentos una alta capacidad de adsorción.

Para el control de calidad en la determinación de elementos totales presentes en las muestras de sedimentos, se utilizó un material de referencia certificado de un suelo (CRM-SA-B). Los porcentajes de recuperación para este material de referencia variaron entre un 97% y un 102%, encontrándose todos los elementos dentro de los intervalos de concentración certificados. En el caso específico del As, el valor encontrado fue de  $26,0 \pm 1,0 \text{ mg/kg}$  ( $\pm$  intervalo de confianza con  $n=3$ ) y su valor de referencia es de  $26,6 \pm 2,0 \text{ mg/kg}$ . En el caso del Cu, el valor encontrado fue de  $63,0 \pm 0,4 \text{ mg/kg}$  ( $\pm$  intervalo de confianza con  $n=3$ ) y su valor de referencia es de  $62,0 \pm 1,5 \text{ mg/kg}$ .

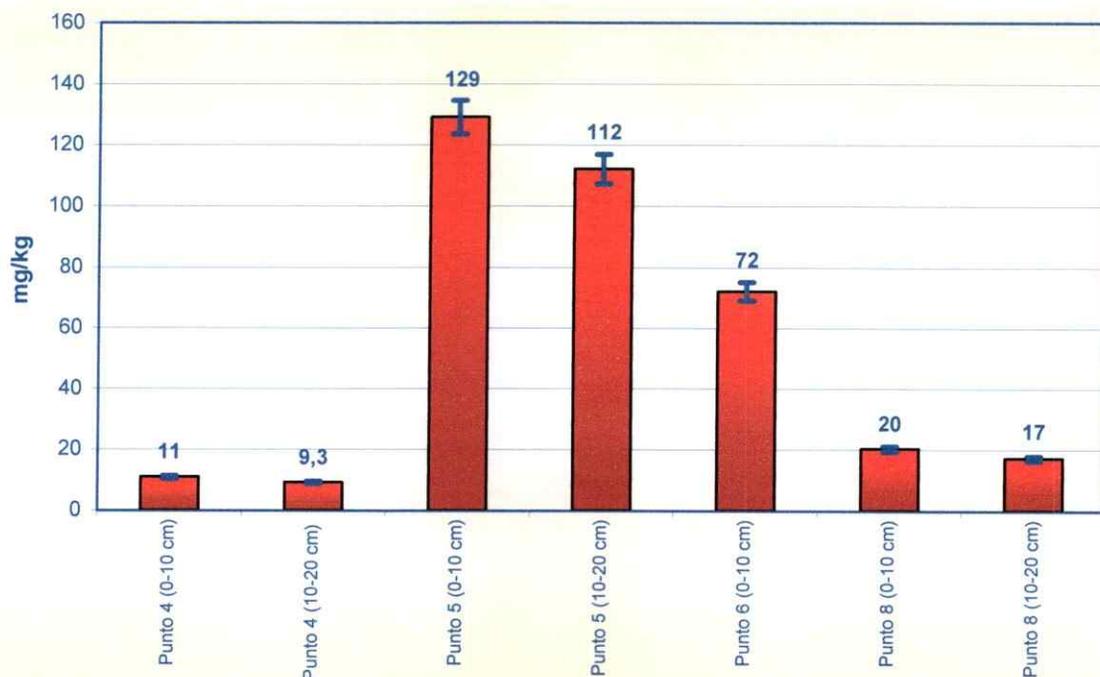
Las concentraciones de arsénico total en las muestras de sedimentos correspondientes al muestreo preliminar, al primer muestreo y al segundo muestreo, se presentan en las Figuras 24, 25 y 26, respectivamente. Además, las concentraciones totales de todos los micro y macroconstituyentes determinados en las muestras de sedimentos obtenidas en los tres muestreos realizados, se muestran en el Anexo 5.



**Figura 24.** Determinación de arsénico total en muestras de sedimentos de río. Muestreo preliminar. Río Coya: punto 5. Río Cachapoal: puntos 4 y 6.



**Figura 25.** Determinación de arsénico total en muestras de sedimentos de río. Primer muestreo. Río Coya: puntos 1, 2, 3 y 5. Río Cachapoal: puntos 4, 6, 7 y 8. Río Tinguiririca (línea base): punto 9.



**Figura 26.** Determinación de arsénico total en muestras de sedimentos de río. Segundo muestreo. Río Coya: punto 5. Río Cachapoal: puntos 4, 6 y 8.

Los contenidos de arsénico total en las muestras de sedimentos de los sistemas acuáticos sometidos a estudio, fueron notoriamente más altos que los encontrados en las muestras de agua de dichos sistemas, lo cual se debió probablemente a la interacción del arsénico con las superficies de óxidos de Fe, Mn y Al y/o con la materia orgánica, a través de los procesos de adsorción y/o de co-precipitación, o bien, a la sedimentación de los sólidos en suspensión. No obstante, los contenidos de arsénico en los sedimentos de río presentaron las mismas tendencias que en las aguas de río.

De acuerdo a lo anterior, y como se observa en las Figuras 24, 25 y 26, las mayores concentraciones de arsénico total en las muestras de sedimentos obtenidas en los tres muestreos efectuados, las presentaron los sedimentos del río Coya. Particularmente, la muestra de sedimento del punto 2 (primer muestreo, Figura 25) presentó la concentración de arsénico total más alta en este estudio, lo cual se debió posiblemente a la contaminación aportada por los vertidos mineros efectuados al cauce del río Coya en éste o previo a este punto de muestreo. La concentración de As total determinada en el sedimento superficial del punto 2, fue similar a la

determinada por Faust y col. [88] en los sedimentos del río Maurice (New Jersey, Estados Unidos). Además, el alto grado de contaminación del río Coya quedó en evidencia al observar que las concentraciones de arsénico total presentes en los sedimentos de este río, fueron superiores en más de un orden de magnitud a las concentraciones de arsénico total de las muestras de sedimentos del río Cachapoal antes de la unión con el río Coya (punto 4).

La misma tendencia presentada por el arsénico, fue válida para gran parte de los metales totales determinados en las muestras de sedimentos obtenidas en los tres muestreos realizados (Anexo 5). Por el contrario, las concentraciones totales de P, Mn, Al, Si, Mg, Ca, Na y K, no variaron significativamente entre las muestras de sedimentos de los distintos puntos de muestreo de los ríos Coya y Cachapoal, ni entre los tres muestreos (Anexo 5), lo cual indicaría el origen natural (litogénico) de estos elementos en los sedimentos analizados. Por lo demás, las concentraciones de P, Mn, Al, Si, Mg, Ca, Na y K en las muestras de sedimentos estudiados fueron similares a las presentadas por otros sistemas acuáticos [49,159,161,162].

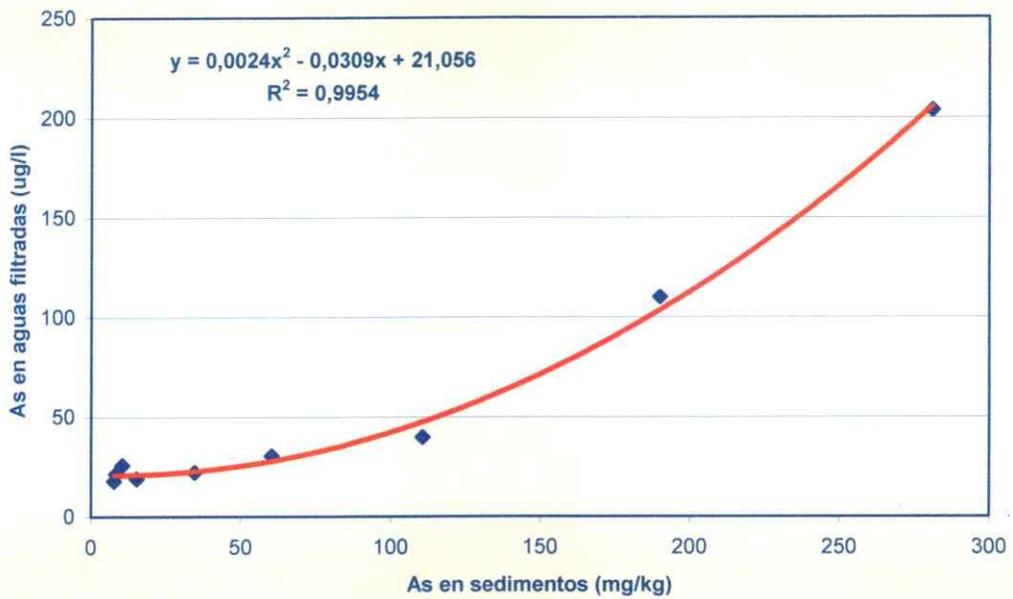
Conjuntamente, las concentraciones de arsénico total (Figura 25) y de los otros metales determinados en las muestras de sedimentos correspondientes al primer muestreo (Anexo 5), disminuyeron a medida que el río Coya se acercó al río Cachapoal. Asimismo, en los tres muestreos efectuados se observó una dilución de la carga contaminante efectuada al cauce del río Coya luego de la unión de éste con el río Cachapoal (punto 6), lo cual se atribuyó a los procesos de mezcla existentes entre estos dos sistemas acuáticos (Figuras 24, 25 y 26), siendo este efecto más notorio a medida que el río Cachapoal se fue acercando a su desembocadura (Figuras 25 y 26), debido posiblemente a la mayor distancia desde la fuente contaminante (fundición de cobre Caletones).

Por otra parte, como se observa en la Figura 25, no se presentaron diferencias en las concentraciones de arsénico total y de los otros elementos determinados en este estudio, entre los estratos superficiales (0-10 cm) y sub-superficiales (10-20 cm), para ninguno de los puntos de muestreo correspondientes al primer muestreo en los cuales se pudo tomar muestras en profundidad, lo cual se atribuyó a que el aumento del caudal durante este muestreo favoreció en algún grado la mezcla entre ambos estratos de sedimentos, permitiendo una distribución homogénea de los elementos en los primeros 20 cm de la columna sedimentaria. Por el contrario, tanto en el muestreo preliminar (Figura 24) como en el segundo muestreo (Figura

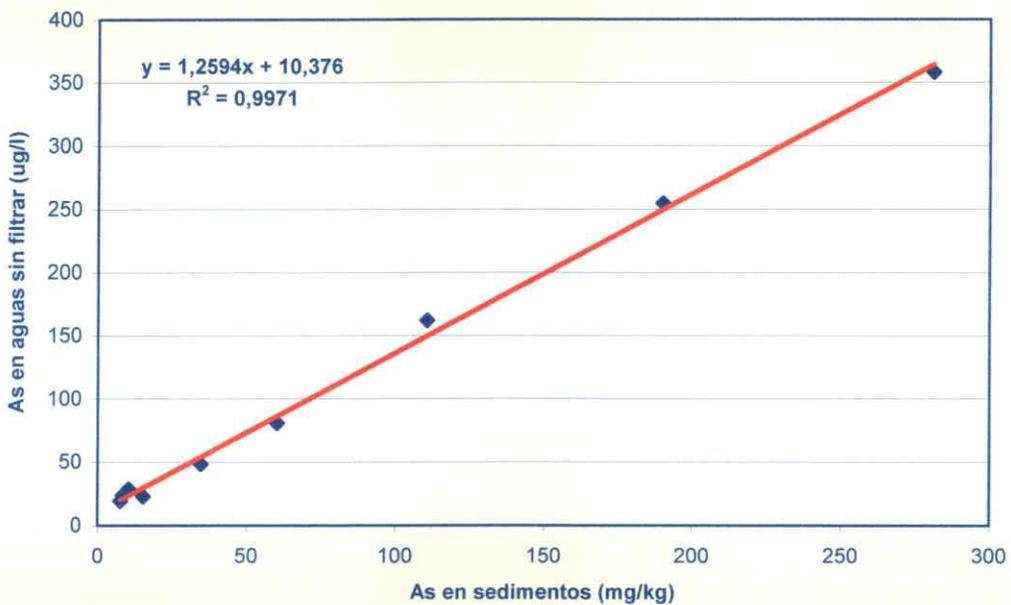
26), se observó que las concentraciones de arsénico total y de los otros elementos determinados en el punto 5, tendieron a disminuir con la profundidad. Estos resultados se atribuyeron principalmente a que al disminuir el caudal, tal como ocurrió en Otoño del 2003 y del 2004 en comparación con el Invierno del 2003, los procesos de mezcla entre los estratos superficiales y sub-superficiales de los sedimentos se vieron desfavorecidos, de manera que los elementos contenidos en los vertidos mineros tenderían a permanecer en los primeros centímetros de la columna sedimentaria. Lamentablemente, no se logró extraer sedimentos en profundidad en todos los puntos de muestreo considerados en este estudio, debido a la conformación rocosa de algunos de los sitios de muestreo, lo cual impidió comparar la distribución vertical del arsénico y de los otros elementos entre los distintos puntos de muestreo y entre los distintos muestreos efectuados.

Al igual que en las muestras de agua de río, en el primer muestreo (Figura 25) se observó que las concentraciones de arsénico total, como también de la mayor parte de los metales determinados en la muestra de sedimento del río Coya antes de Sewell (punto 1) y en las muestras de sedimentos del río Cachapoal antes de la unión con el Coya (punto 4), fueron similares a las concentraciones determinadas en la muestra de sedimento del río Tinguiririca (punto 9, línea base). Tales resultados confirmarían el origen natural de los metales y metaloides determinados en este estudio en los nacimientos de los ríos Coya y Cachapoal, por lo que su presencia y concentraciones dependieron esencialmente de la composición química de los sedimentos de los sistemas acuáticos estudiados. A pesar de lo anterior, se encontró ciertas diferencias en las concentraciones de algunos elementos litogénicos entre las muestras de sedimentos de los puntos 1 y 4, y el sedimento del punto 9, las cuales se atribuyeron a las distintas composiciones del material parental de la cuenca del Cachapoal y la del Tinguiririca.

Complementariamente, se correlacionó los contenidos de arsénico total de los estratos superficiales de los sedimentos, con los contenidos de arsénico total de las muestras de agua de río filtradas (Figura 27) y sin filtrar (Figura 28), correspondientes al primer muestreo.



**Figura 27.** Correlación entre las concentraciones de arsénico total en los estratos superficiales de sedimentos y las concentraciones de arsénico total en las muestras de agua de río filtradas. Primer muestreo.

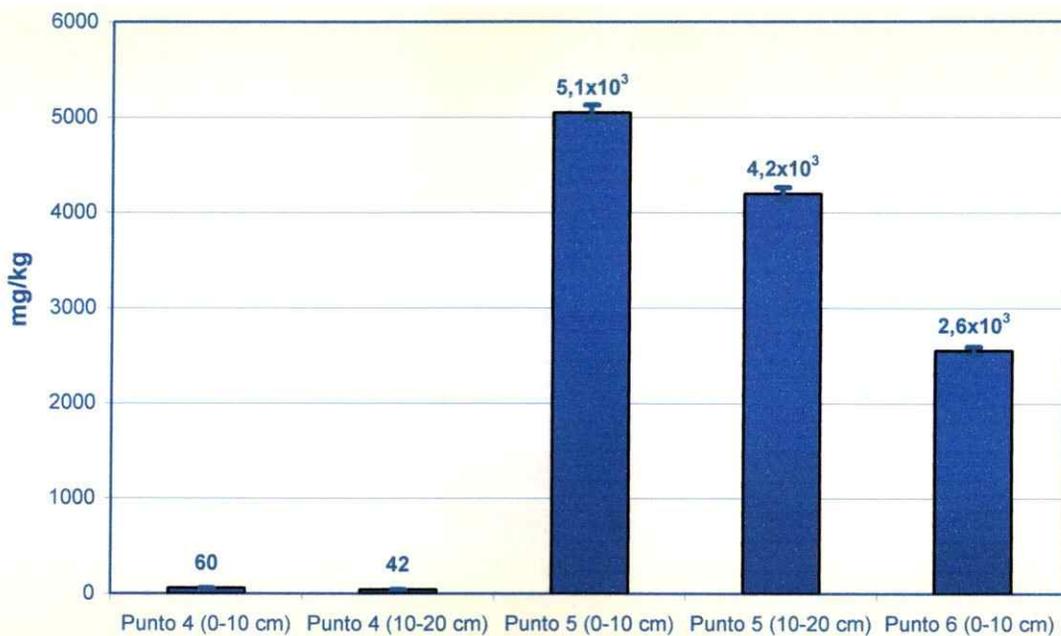


**Figura 28.** Correlación entre las concentraciones de arsénico total en los estratos superficiales de sedimentos y las concentraciones de arsénico total en las muestras de agua de río sin filtrar. Primer muestreo.

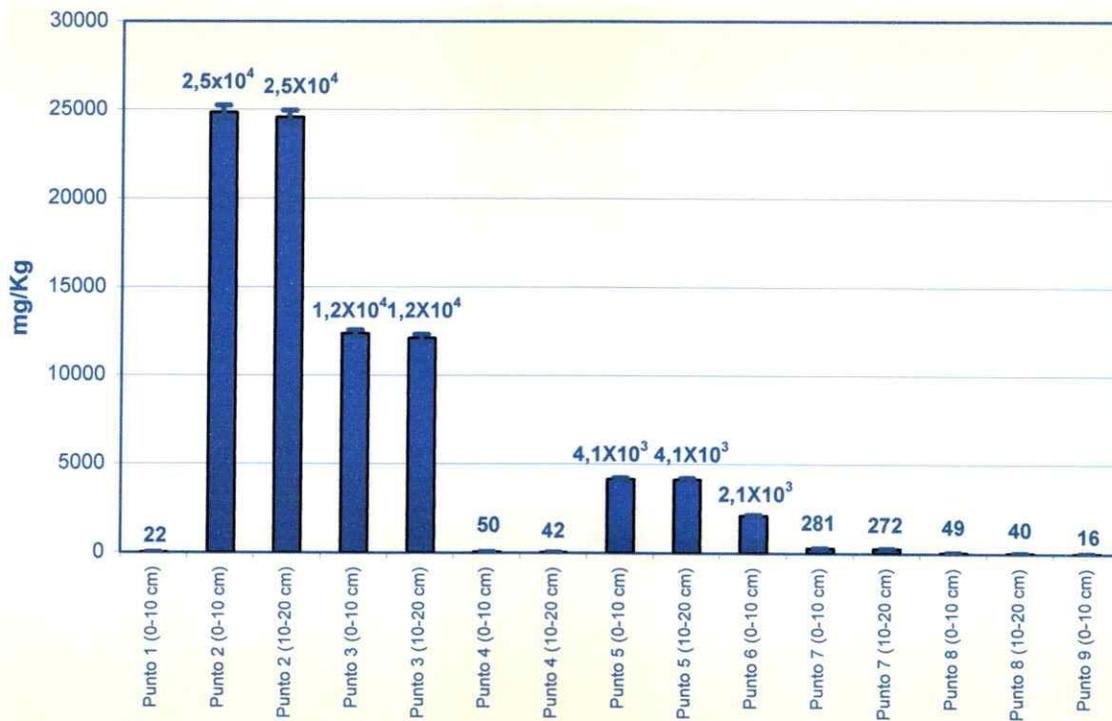
Como se observa en la Figura 27, una función cuadrática rigió la correlación entre las concentraciones de arsénico total encontradas en los estratos superficiales de sedimentos y las concentraciones encontradas en las muestras de agua de río filtradas. Esta tendencia indicaría que debe existir una alta concentración de arsénico en los sedimentos y sólidos suspendidos, para que el arsénico permanezca disuelto en las aguas.

Por su parte, en la Figura 28 se observa que existió una relación lineal entre las concentraciones de arsénico total presentes en las muestras de agua de río sin filtrar y los niveles de arsénico total encontrados en los estratos superficiales de sedimentos adquiridos en el primer muestreo, lo cual indicaría que al aumentar la concentración de arsénico en los sedimentos, aumentó en igual proporción la concentración de arsénico en las aguas de río sin filtrar, propiciándose un equilibrio entre el arsénico presente en los sólidos en suspensión y el arsénico presente en los sedimentos. Este comportamiento se atribuyó al alto contenido de sólidos suspendidos presentes en las muestras de agua sin filtrar.

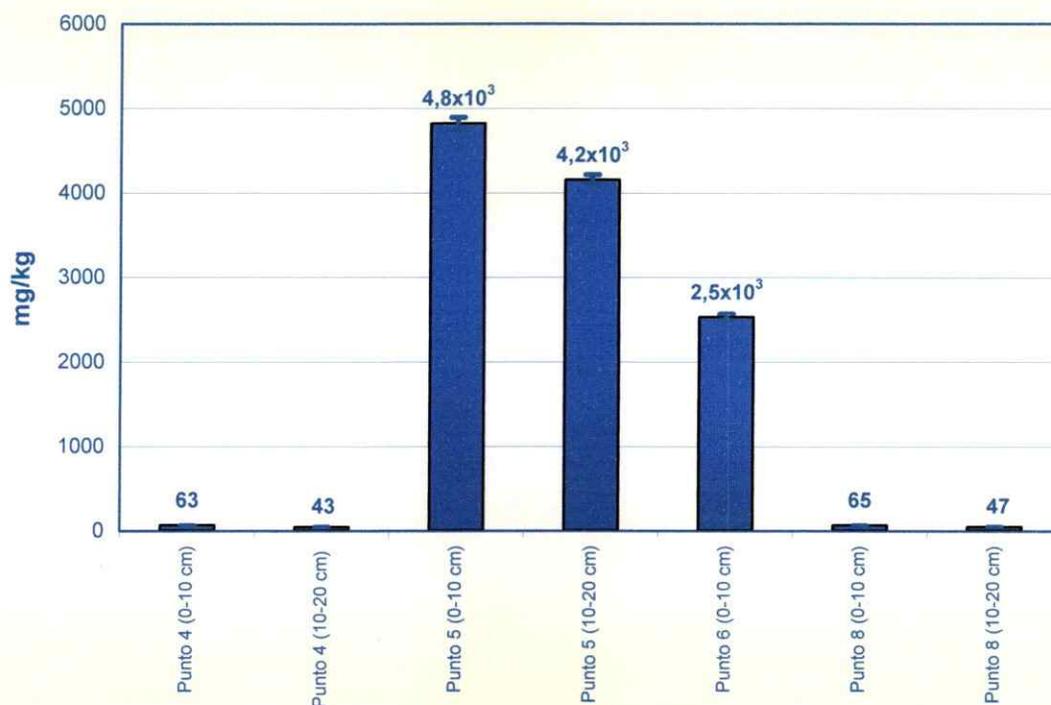
Como se mencionó previamente, y al igual que en las muestras de agua de río, la misma tendencia presentada por el arsénico en las muestras de sedimentos, se observó para gran parte de los metales determinados en este estudio, siendo el cobre el ejemplo más representativo. De este modo, en las Figuras 29, 30 y 31 se muestran las concentraciones de cobre total en las muestras de sedimentos correspondientes al muestreo preliminar, al primer muestreo y al segundo muestreo, respectivamente.



**Figura 29.** Determinación de cobre total en muestras de sedimentos de río. Muestreo preliminar. Río Coya: punto 5. Río Cachapoal: puntos 4 y 6.



**Figura 30.** Determinación de cobre total en muestras de sedimentos de río. Primer muestreo. Río Coya: puntos 1, 2, 3 y 5. Río Cachapoal: puntos 4, 6, 7 y 8. Río Tinguiririca (línea base): punto 9.



**Figura 31.** Determinación de cobre total en muestras de sedimentos de río. Segundo muestreo. Río Coya: punto 5. Río Cachapoal: puntos 4, 6 y 8.

Como se observa en las Figuras 29, 30 y 31, las mayores concentraciones de cobre en las muestras de sedimentos correspondientes a los tres muestreos realizados, se encontraron en los sedimentos del río Coya, especialmente en las muestras de sedimentos del punto 2 (primer muestreo, Figura 30). En este caso, las concentraciones de cobre total presentes en las muestras de sedimentos del río Coya fueron 100-500 veces superiores a las concentraciones de cobre total presentes en las muestras de sedimentos del Cachapoal.

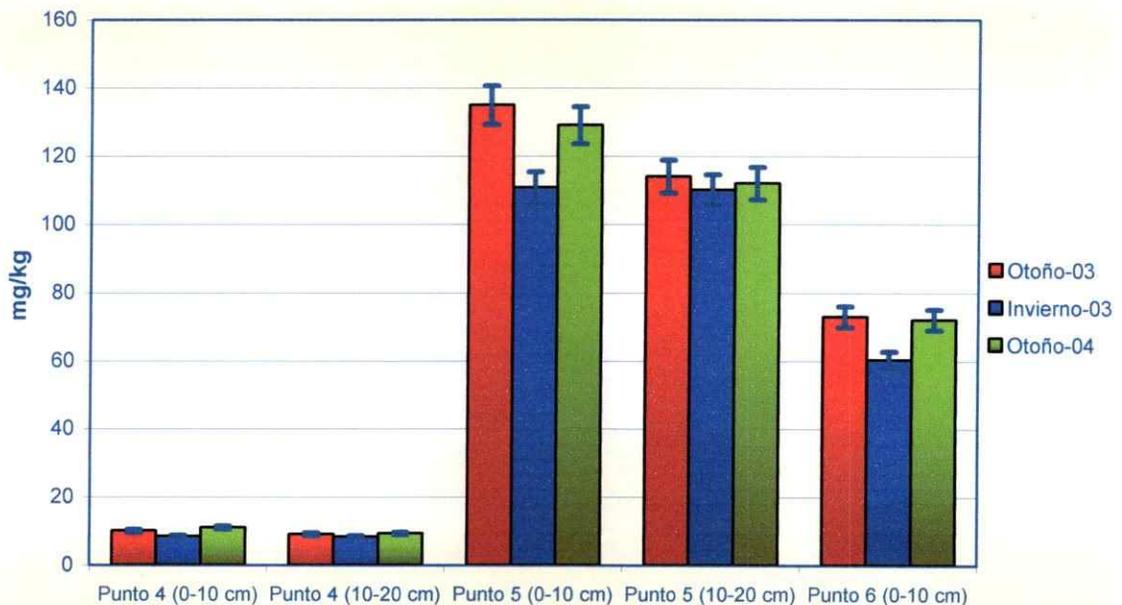
Al igual que en el caso del arsénico, se observó una disminución de la carga contaminante por cobre del río Coya luego de la unión de este río con el río Cachapoal (punto 6), la cual se acentuó aún más a medida que el río Cachapoal se acercó a su desembocadura (Figuras 30 y 31).

Además, no se observaron diferencias entre las concentraciones de cobre determinadas en los estratos superficiales (0-10 cm) y las determinadas en los estratos 10-20 cm para ninguno de los puntos correspondientes al primer muestreo (Figura 30) en los que se logró extraer muestras en profundidad. Contrariamente,

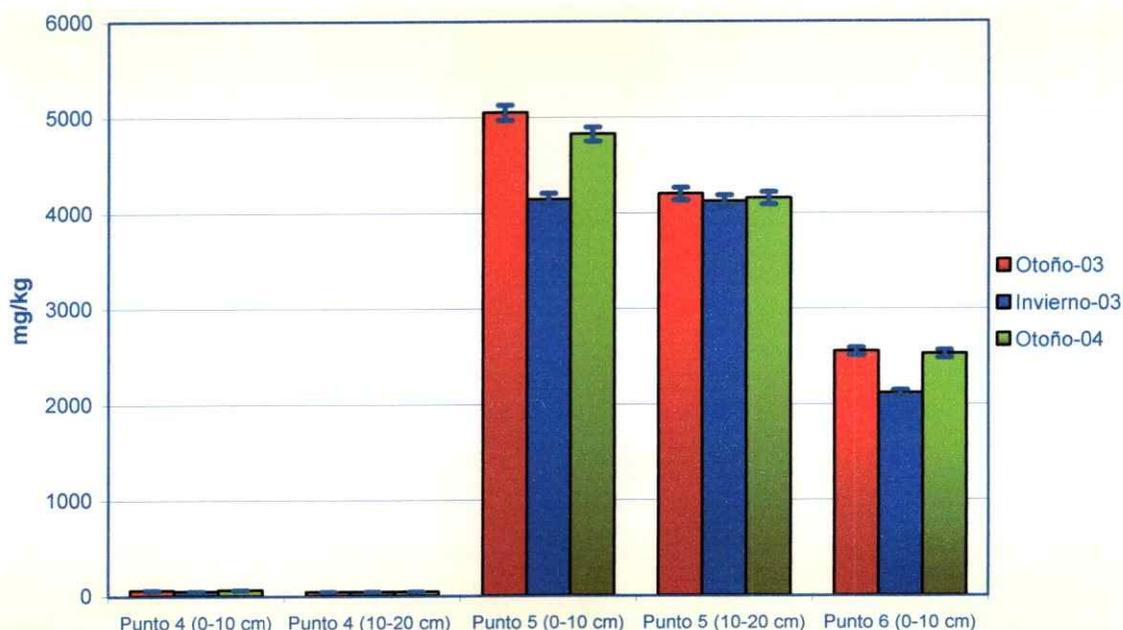
las concentraciones de cobre encontradas en el sedimento del punto 5 (estrato 10-20 cm) del muestreo preliminar (Figura 29) y del segundo muestreo (Figura 31), tendieron a disminuir en comparación a los estratos superficiales (0-10 cm).

Por otra parte, en el primer muestreo (Figura 30) se observó que las concentraciones de cobre encontradas en la muestra de sedimento del punto 1 y en las muestras de sedimentos del punto 4, fueron similares a las encontradas en la muestra de sedimento del punto 9, lo que ratificaría la ausencia de contaminación por cobre en los nacimientos de los ríos Coya y Cachapoal.

Adicionalmente, se analizaron los resultados respecto a las variaciones de las concentraciones de arsénico total y cobre total en las muestras de sedimentos de río de los puntos 4, 5 y 6, correspondientes a los tres muestreos realizados, en función del periodo de muestreo, las cuales se muestran en las Figuras 32 y 33, respectivamente.



**Figura 32.** Determinación de la concentración de arsénico total en muestras de sedimentos de río, en función del periodo de muestreo. Río Coya: punto 5. Río Cachapoal: puntos 4 y 6.



**Figura 33.** Determinación de la concentración de cobre total en muestras de sedimentos de río, en función del periodo de muestreo. Río Coya: punto 5. Río Cachapoal: puntos 4 y 6.

Al igual que en las muestras de agua de río, y a pesar de no conocerse el caudal de los riles vertidos al cauce del río Coya, ni la variabilidad de su composición en el tiempo, la variación en la concentración de arsénico total y cobre total en las muestras de sedimentos entre los tres muestreos realizados, se atribuyeron a los cambios en los niveles de caudal de los ríos muestreados. En este contexto, y como se observa en las Figuras 32 y 33, se produjo una disminución en la concentración de arsénico total y cobre total en los estratos superficiales de los sedimentos correspondientes al primer muestreo (Invierno del 2003), en comparación con el muestreo preliminar (Otoño del 2003) y con el segundo muestreo (Otoño del 2004). Esta misma tendencia fue válida para otros elementos como: Mo, Co, Ni, Zn, Pb, Fe y B. Por el contrario, la concentración de los elementos litogénicos (P, Mn, Al, Si, Mg, Ca, Na y K) no varió notoriamente entre los distintos muestreos, ratificando el origen geológico de estos elementos en los sedimentos de los ríos estudiados.

La disminución en la concentración de elementos contaminantes en los estratos superficiales de los sedimentos obtenidos en Invierno del 2003, en comparación con los obtenidos en Otoño del 2003 y del 2004, se debió principalmente a dos factores: En primer lugar, al aumentar el caudal de los ríos estudiados, se acrecentó la dilución de los elementos presentes en los sedimentos, en las aguas de río. Por otro lado, el aumento de caudal acarreó una disminución de la retención en los sedimentos de los elementos presentes en las aguas, debido al menor tiempo de interacción entre las aguas y los sedimentos, lo que impidió el equilibrio entre ambas fases.

Además, no se observaron variaciones significativas en las concentraciones de arsénico total (Figura 32), cobre total (Figura 33) y de los demás elementos determinados en las muestras de sedimentos (Anexo 5), entre Otoño del 2003 (muestreo preliminar) y Otoño del 2004 (segundo muestreo).

Por lo demás, a diferencia de los estratos superficiales, no se observaron diferencias en la concentración de arsénico total y cobre total presentes en los estratos 10-20 cm entre los tres muestreos efectuados, lo cual sugeriría que las variaciones de caudal no alteraron la composición de los estratos sub-superficiales de los sedimentos.

Al comparar la variación de la concentración de arsénico total entre las muestras de agua (Figura 17) y las muestras de sedimentos de río (Figura 32), en función del periodo de muestreo, se observó que la variación del caudal influyó más en las aguas de río que en los sedimentos. Esta diferencia se atribuyó a que el efecto de dilución en las aguas, se produciría en una escala de tiempo muchísimo menor en comparación con los sedimentos, lo cual permitiría que los sedimentos de los ríos analizados evidenciaran un mayor efecto amortiguador de su composición química frente a los cambios de caudal, que las aguas de río.

### **3.2.4.2. Determinación de nitrógeno y azufre en muestras de sedimentos de río**

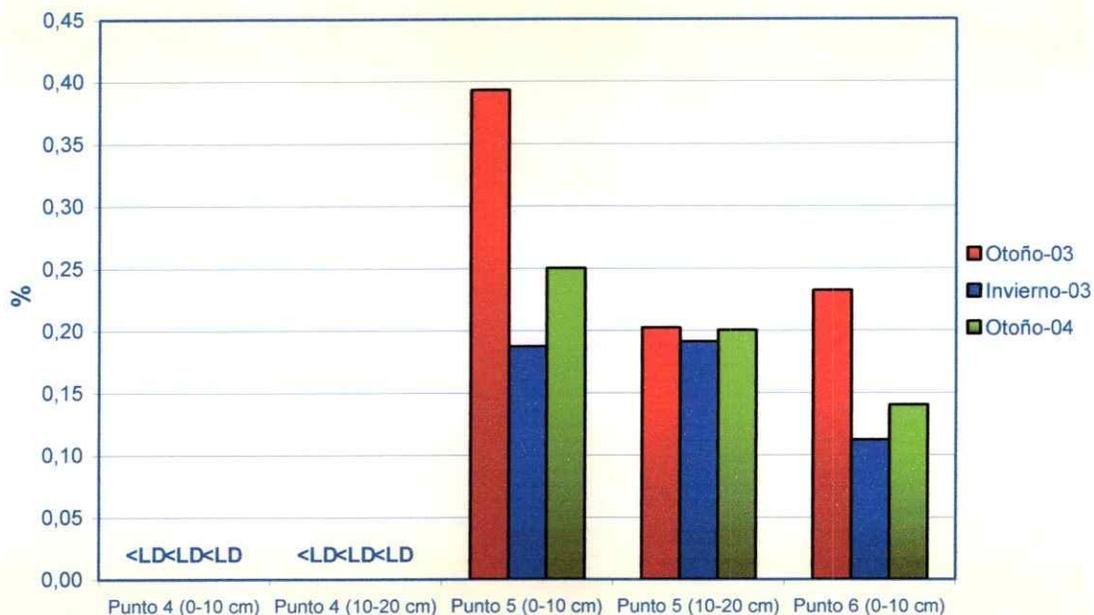
Los contenidos de nitrógeno total (expresados como nitrógeno) y de azufre total (expresados como azufre), encontrados en las muestras de sedimentos correspondientes a los tres muestreos efectuados, se muestran en el Anexo 6.

En general, los porcentajes de nitrógeno encontrados en los sistemas acuáticos en estudio fueron uniformes y bajos, lo cual indicaría que no existieron aportes relevantes de sustancias nitrogenadas a los lechos de los ríos analizados. En este contexto, sólo se encontraron niveles cuantificables de nitrógeno en las muestras de sedimentos correspondientes al primer muestreo. Los porcentajes de nitrógeno encontrados tanto en las muestras de sedimentos correspondientes al muestreo preliminar, como en las obtenidas en el segundo muestreo, se encontraron bajo el límite de detección (0,02 %).

Por su parte, los mayores porcentajes de azufre en las muestras de sedimentos correspondientes a los tres muestreos realizados, se encontraron en los sedimentos del río Coya, lo cual se atribuyó al aporte de azufre por parte de los riles mineros vertidos al cauce de este río, los que contienen ácido sulfúrico y sales sulfatadas. Específicamente en el primer muestreo, los mayores porcentajes de azufre se encontraron en las muestras de sedimentos del punto 2 (río Coya). Asimismo, se observó una disminución del porcentaje de azufre en los sedimentos a medida que el río Coya fue acercándose al río Cachapoal. Igualmente, en los tres muestreos efectuados, se observó una disminución de la carga de azufre en los sedimentos luego de la unión de estos ríos (punto 6), siendo esta disminución más evidente en los sedimentos de los puntos 7 y 8 (río Cachapoal), cuyos porcentajes de azufre se encontraron bajo el límite de detección del método aplicado (0,1 %).

Por otro lado, no se observaron diferencias apreciables en los porcentajes de nitrógeno y azufre entre los estratos superficiales (0-10 cm) y los estratos sub-superficiales (10-20 cm) de los sedimentos para la mayor parte de los puntos de muestreo. Estas diferencias sólo se evidenciaron en las muestras de sedimentos del punto de 5 correspondiente al muestreo preliminar, donde el porcentaje de azufre en el estrato 0-10 cm fue mayor que en el estrato 10-20 cm. Lo anterior quedó en evidencia al analizar las variaciones de los porcentajes de azufre en las muestras de sedimentos de los puntos de muestreo 4, 5 y 6 en los tres muestreos efectuados,

según el periodo de muestreo, las cuales se muestran en la Figura 34.



**Figura 34.** Determinación de azufre en muestras de sedimentos de río, en función del periodo de muestreo. Río Coya: punto 5. Río Cachapoal: puntos 4 y 6.

Como se observa en la Figura 34, los menores porcentajes de azufre se encontraron en las muestras de sedimentos correspondientes al primer muestreo, en especial, en los estratos superficiales. Tal hecho se atribuyó al mayor caudal de los ríos Coya y Cachapoal durante el Invierno del 2003, en comparación con el Otoño del 2003 y del 2004, lo que favorecería una mayor dilución del azufre presente en los estratos superficiales y una menor retención del azufre contenido en las aguas, en los sedimentos de río, debido al menor tiempo de interacción entre el agua y los sedimentos. Sin embargo, no se descarta una disminución del vertido de riles mineros al cauce del río Coya durante el primer muestreo.

Por otra parte, no se observaron variaciones en los porcentajes de azufre encontrados en los estratos 10-20 cm entre los tres muestreos efectuados, lo cual indicaría nuevamente que las variaciones de caudal en el río Coya no fueron suficientes como para modificar la composición de los estratos sub-superficiales de los sedimentos.

Además, las muestras de sedimentos del punto 4 presentaron en todos los muestreos porcentajes de azufre bajo el límite de detección del método.

Como ya se mencionó, los porcentajes de nitrógeno en las muestras de sedimentos de los puntos de muestreo 4, 5 y 6, correspondientes al muestreo preliminar y al segundo muestreo, estuvieron bajo el límite de detección del método aplicado. Sólo en el primer muestreo se determinaron niveles cuantificables de nitrógeno. Los mayores niveles de nitrógeno en las muestras de sedimentos correspondientes al primer muestreo, se atribuyeron a los posibles aportes de este elemento hacia los ríos en estudio a través del material vegetal arrastrado por las lluvias durante la época invernal.

### **3.2.4.3. Determinación de la materia orgánica (% M.O.) en muestras de sedimentos de río**

Los contenidos de materia orgánica encontrados en las muestras de sedimentos correspondientes a los tres muestreos realizados, se muestran en el Anexo 7.

Mediante esta determinación, se observó que los porcentajes de materia orgánica encontrados en los sedimentos de los sistemas acuáticos en estudio fueron más bien bajos, en comparación con otros sistemas acuáticos [159,163], lo cual indicaría que no existieron fuentes relevantes de contaminación por sustancias orgánicas en los tres muestreos efectuados. Por tal motivo, se estimó que por el bajo contenido de M.O. encontrado en los sedimentos de ambos ríos estudiados, ésta no sería la principal responsable de los fenómenos la retención o inmovilización del arsénico y de los otros metales, sino más bien otros componentes de este sustrato, como los óxidos metálicos.

Al analizar más detalladamente los resultados obtenidos en esta determinación, se observó que las muestras de sedimentos del río Coya presentaron los mayores porcentajes de materia orgánica encontrados en los tres muestreos efectuados (Anexo 7), lo cual se atribuyó a posibles aportes de sustancias orgánicas efectuados al cauce de este río a través de descargas de alcantarillado localizadas en los alrededores de la fundición de cobre Caletones. Particularmente en el primer muestreo, se observó que los mayores porcentajes de materia orgánica se

encontraron en las muestras de sedimentos del punto 2 (río Coya). Además, se observó que a medida que el río Coya baja hasta unirse con el Cachapoal (punto 6), los contenidos de materia orgánica de los sedimentos fueron disminuyendo. La disminución del contenido de materia orgánica en los sedimentos fue más clara a medida que el río Cachapoal se acercó a su desembocadura (puntos 7 y 8), lo cual indicaría que no existieron descargas considerables de sustancias orgánicas en los alrededores de la ciudad de Rancagua (Figura 3).

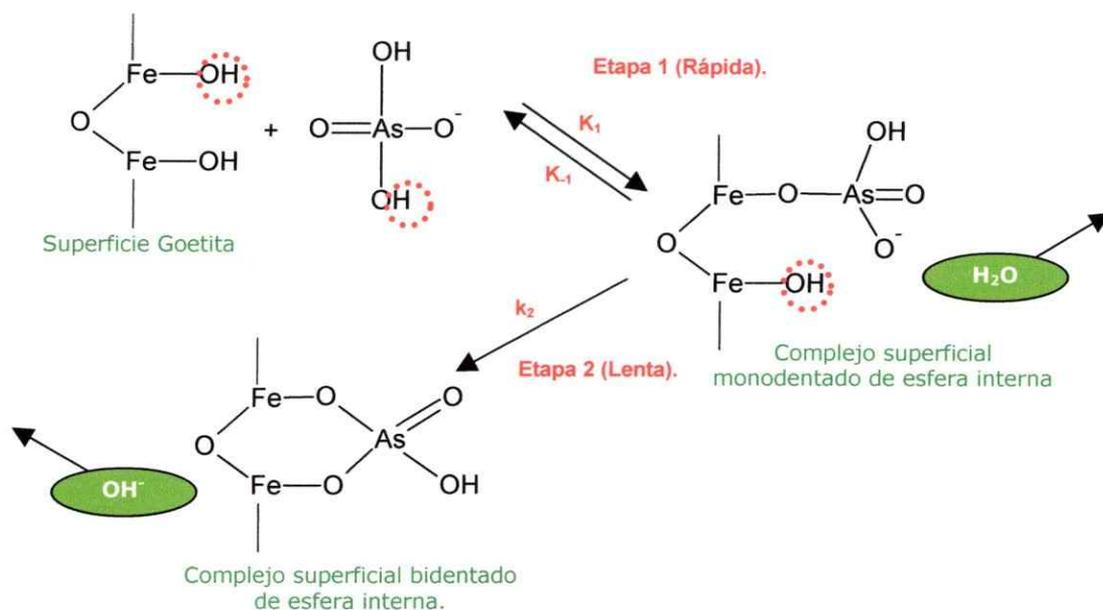
Por otra parte, no se presentaron diferencias notorias en los porcentajes de materia orgánica entre los estratos superficiales (0-10 cm) y los estratos sub-superficiales (10-20 cm), para ninguno de los puntos correspondientes al primer muestreo. Por el contrario, en el muestreo preliminar y en el segundo muestreo se observó que los porcentajes de materia orgánica encontrados en los estratos superficiales (0-10 cm) fueron levemente superiores a los porcentajes de materia orgánica encontrados en los estratos 10-20 cm, siendo este efecto más evidente en las muestras de sedimentos del punto 5. Estas diferencias se atribuyeron a que al disminuir el caudal de los ríos, la materia orgánica tendería a acumularse mayoritariamente en la superficie de la columna sedimentaria.

Al analizar las variaciones del contenido de materia orgánica en las muestras de sedimentos entre los distintos muestreos realizados, se observó que los mayores porcentajes de materia orgánica se encontraron en las muestras correspondientes al primer muestreo, lo que concordó con los mayores niveles de COT encontrados en las muestras de agua. Los mayores contenidos de materia orgánica encontrados en las muestras de sedimentos obtenidas en Invierno del 2003 (primer muestreo), se atribuyeron tanto a posibles aportes de sustancias orgánicas a través del material arrastrado hacia los ríos durante las lluvias invernales, como a descargas puntuales de alcantarillado. Además, las variaciones en los contenidos de materia orgánica entre los distintos muestreos fueron menos pronunciadas en los estratos sub-superficiales (10-20 cm) que en los estratos superficiales (0-10 cm) de sedimentos. Tal observación llevó nuevamente a la hipótesis de que las variaciones de caudal de los ríos estudiados no fueron lo suficientemente pronunciadas ni duraderas como para provocar alteraciones en la composición de los estratos sub-superficiales de los sedimentos.

#### **3.2.4.4. Determinación del contenido de óxidos de Fe, Mn y Al en muestras de sedimentos de río**

La importancia de la determinación del contenido de óxidos metálicos en los sedimentos, radica en la capacidad de estos óxidos para inmovilizar arsénico y otros metales pesados presentes en los sedimentos. En este contexto, se han propuesto una serie de mecanismos que dan cuenta de la interacción entre los óxidos metálicos y las especies de arsénico presentes comúnmente en los sistemas medioambientales [93,95,96,102-105,118,121,171-175].

Uno de estos mecanismos, es el propuesto por Grossl y col. [175], quienes estudiaron la cinética involucrada en el mecanismo de adsorción de As(V) sobre un óxido de Fe, goetita (Figura 35). Grossl y col. [175], encontraron que el mecanismo para la adsorción de  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  sobre goetita consistió de un proceso de dos etapas, el cual resultó finalmente en la formación de un complejo superficial bidentado de esfera interna. La primera etapa (etapa rápida), involucró una reacción inicial de intercambio de ligandos de la especie de arsénico  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  con los grupos  $\text{OH}^-$  de la superficie de la goetita, formando un complejo superficial monodentado de esfera interna. La etapa siguiente (etapa lenta), involucró una segunda reacción de intercambio de ligandos, resultando en la formación de un complejo superficial bidentado de esfera interna, el cual fue comprobado por espectroscopia de absorción de rayos X de estructura fina (XAFS).



**Figura 35.** Mecanismo propuesto por Grossl y col. [175] para la adsorción de As(V) sobre goetita.

Considerando la importancia de los óxidos de Fe, Al y Mn, en las Tablas 10, 11 y 12, se muestran los porcentajes de Fe, Mn y Al, expresados como óxidos, encontrados en las muestras de sedimentos correspondientes al muestreo preliminar, al primer muestreo y al segundo muestreo, respectivamente.

**Tabla 10.** Contenido de Fe, Al y Mn en muestras de sedimentos de río, expresados como óxidos. Muestreo preliminar. Río Coya: punto 5. Río Cachapoal: puntos 4 y 6.

Punto de muestreo	% $\text{Fe}_2\text{O}_3$	% $\text{Al}_2\text{O}_3$	% $\text{MnO}_2$
Punto 4 (0-10 cm)	0,836	5,24	0,045
Punto 4 (10-20 cm)	0,802	5,21	0,047
Punto 5 (0-10 cm)	1,43	5,21	0,050
Punto 5 (10-20 cm)	1,50	5,30	0,052
Punto 6 (0-10 cm)	1,42	5,19	0,049

**Tabla 11.** Contenido de Fe, Al y Mn en muestras de sedimentos de río, expresados como óxidos. Primer muestreo. Río Coya: puntos 1, 2, 3 y 5. Río Cachapoal: puntos 4, 6, 7 y 8. Río Tinguiririca (línea base): punto 9.

Punto de muestreo	% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% MnO <sub>2</sub>
Punto 1 (0-10 cm)	0,970	6,10	0,051
Punto 2 (0-10 cm)	2,29	5,86	0,051
Punto 2 (10-20 cm)	2,41	5,95	0,052
Punto 3 (0-10 cm)	1,90	5,91	0,051
Punto 3 (10-20 cm)	2,04	5,99	0,052
Punto 4 (0-10 cm)	0,699	5,14	0,044
Punto 4 (10-20 cm)	0,621	5,20	0,047
Punto 5 (0-10 cm)	1,18	5,14	0,050
Punto 5 (10-20 cm)	1,28	5,29	0,051
Punto 6 (0-10 cm)	1,16	5,14	0,049
Punto 7 (0-10 cm)	0,674	5,26	0,047
Punto 7 (10-20 cm)	0,739	5,33	0,048
Punto 8 (0-10 cm)	0,494	5,42	0,046
Punto 8 (10-20 cm)	0,535	5,48	0,047
Punto 9 (0-10 cm)	0,266	0,194	0,044

**Tabla 12.** Contenido de Fe, Al y Mn en muestras de sedimentos de río, expresados como óxidos. Segundo muestreo. Río Coya: punto 5. Río Cachapoal: puntos 4, 6 y 8.

Punto de muestreo	% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% MnO <sub>2</sub>
Punto 4 (0-10 cm)	0,866	5,31	0,046
Punto 4 (10-20 cm)	0,812	5,26	0,048
Punto 5 (0-10 cm)	1,37	5,34	0,052
Punto 5 (10-20 cm)	1,44	5,39	0,053
Punto 6 (0-10 cm)	1,41	5,28	0,049
Punto 8 (0-10 cm)	0,652	6,77	0,060
Punto 8 (10-20 cm)	0,663	6,80	0,062

Como se observa en las Tablas 10, 11 y 12, los niveles de óxidos de Al presentes en las muestras de sedimentos analizadas fueron superiores a las concentraciones de óxidos de Fe y éstos a los de óxidos de Mn, concordando con las concentraciones de Fe total, Al total y Mn total encontradas en las muestras de sedimentos (Anexo 5).

En lo que respecta a los óxidos de Fe, en los tres muestreos efectuados se observó que los mayores porcentajes de este óxido se encontraron en las muestras de sedimentos del río Coya. Tales resultados sugirieron que parte del contenido de hierro encontrado en los sedimentos de este río, correspondería al aporte derivado de los procesos mineros del cobre, en especial a la lixiviación. Específicamente en el primer muestreo (Tabla 11), se observó que el mayor porcentaje de óxidos de Fe lo presentó la muestra de sedimento del punto 2, lo que indicaría que en este punto o previo a este punto de muestreo, se efectuaron las mayores descargas de riles mineros al cauce del río Coya.

Por el contrario, no se observaron diferencias sustanciales en los contenidos de óxidos de Al y Mn entre las muestras de sedimentos de los distintos puntos de muestreo correspondientes a los ríos Coya y Cachapoal en los tres muestreos efectuados (Tablas 10, 11 y 12). Estos resultados ratificarían que tanto el aluminio como el manganeso son elementos litogénicos. Adicionalmente, se descartaría un aporte antropogénico significativo de Al y Mn a los sedimentos de los sistemas acuáticos en estudio.

Por otra parte, se observó que los porcentajes de óxidos de Fe y Al encontrados en el sedimento del río Tinguiririca (punto 9, Tabla 11), fueron notoriamente inferiores a los niveles encontrados en los ríos Coya y Cachapoal, lo cual se atribuyó a las diferencias en la composición mineralógica entre la cuenca del Tinguiririca y la del Cachapoal.

Adicionalmente, no se presentaron diferencias sustanciales en los contenidos de óxidos de Fe, Al y Mn entre los estratos 0-10 cm y 10-20 cm, para ninguno de los puntos de muestreo en los que fue posible tomar muestras en profundidad. Esta tendencia fue observada en el muestreo preliminar (Tabla 10), en el primer muestreo (Tabla 11) y en el segundo muestreo (Tabla 12).

Los contenidos de óxidos de Fe determinados mediante el procedimiento de Mehra-Jackson, correspondieron en promedio a un 50% del Fe total presente en las muestras de sedimentos analizadas. En el caso de los óxidos de Al, éstos

correspondieron a aproximadamente un 69% del Al total y los óxidos de Mn, correspondieron en promedio a un 60% del Mn total. En este contexto, tanto los niveles de óxidos de Fe como los de óxidos de Al y Mn encontrados en los tres muestreos efectuados, concordaron con los determinados en otros sistemas acuáticos [159,163].

Al analizar las variaciones en los contenidos de óxidos de Fe, Al y Mn entre los tres muestreos realizados, se observó que los menores niveles de óxidos de Fe se encontraron en las muestras de sedimentos correspondientes al primer muestreo (Tabla 11), lo cual concordó con el aumento del caudal de los ríos Coya y Cachapoal durante el Invierno del 2003, en comparación con el Otoño del 2003 y del 2004. Además, las variaciones en los porcentajes de óxidos de hierro entre los distintos muestreos fueron menos notorias en los estratos sub-superficiales (10-20 cm) que en los estratos superficiales de sedimentos. Por el contrario, no se observaron variaciones relevantes en los contenidos de óxidos de Al y Mn entre los distintos muestreos, entre los distintos puntos de muestreo correspondientes a los ríos Coya y Cachapoal, ni entre estratos (0-10 cm y 10-20 cm).

#### **3.2.4.5. Determinación de la estabilidad de las especies de arsénico en distintos agentes extractantes utilizados en el procedimiento de extracción simple**

Las mayores dificultades en los análisis de especiación de arsénico en suelos y sedimentos radican en la elección del medio de extracción, debido a que se pueden presentar cambios en la forma química de las especies de arsénico durante éste proceso. Con este propósito, se han utilizado una serie de agentes extractantes, los cuales no modifican o sólo modifican levemente las formas químicas durante la extracción [46].

En este contexto, se analizó la estabilidad de las distintas especies de arsénico consideradas en este estudio (As(V), As(III), MMA y DMA) en diversos agentes extractantes [36,46,49]. Esta determinación se efectuó con el propósito de seleccionar el agente extractante que proporcionase una mayor estabilidad de las especies de arsénico durante el procedimiento de extracción simple para la posterior

especiación de arsénico en sedimentos.

Para la realización de este estudio, se emplearon disoluciones de distintos agentes extractantes, como: HCl 1 mol/l,  $H_3PO_4$  1 mol/l,  $(NH_4)_2C_2O_4$  0,3 mol/l, agua desionizada,  $NaHCO_3$  0,3 mol/l y en  $Na_2CO_3$  0,3 mol/l, enriquecidas con 50  $\mu g/l$  de As(V), As(III), MMA y DMA y se determinó el grado de conversión de cada una de estas especies en el transcurso de 4 horas (tiempo aproximado que demoró el análisis de un batch de muestras para la especiación de arsénico).

Los resultados obtenidos en este estudio (Anexo 8) indicaron que al utilizar: HCl 1 mol/l,  $H_3PO_4$  1 mol/l, agua desionizada y  $NaHCO_3$  0,3 mol/l, no se produjo una conversión notoria de las especies de arsénico en el transcurso del tiempo. Específicamente, en los casos anteriores no se observó una conversión significativa entre As(V) y As(III), que son las especies de arsénico más susceptibles de sufrir cambios en sus formas químicas. La estabilidad de las especies de arsénico en HCl, el  $H_3PO_4$ , el agua desionizada y el  $NaHCO_3$ , se atribuyó a que estos agentes extractantes no poseen las propiedades redox adecuadas como para producir la conversión de las especies de arsénico analizadas.

Por el contrario, se presentaron cambios en las formas químicas de las especies de arsénico en  $(NH_4)_2C_2O_4$  0,3 mol/l y  $Na_2CO_3$  0,3 mol/l. Al utilizar oxalato de amonio como agente extractante se observó una reducción del As(V), aumentando la concentración de As(III) en el transcurso del tiempo. La reducción del As(V) en medio de oxalato de amonio se atribuyó a la capacidad reductora del  $(NH_4)_2C_2O_4$ , el cual se oxida a  $CO_2$ . En el caso de la extracción de arsénico con carbonato de sodio, se produjo un efecto contrario al anteriormente mencionado, ya que se observó una disminución en la concentración de As(III), favoreciendo el aumento de la concentración de As(V). Por lo tanto, la estabilidad del As(III) fue menor a altos valores de pH del agente extractante. La inestabilidad del As(III) en medio básico ( $Na_2CO_3$ ) ha sido observada en estudios previos [18,47], y es atribuida a que al aumentar el pH, el potencial redox necesario para oxidar arsenito a arseniato decrece, tal como se observa en el diagrama Eh vs pH para especies de arsénico en el sistema As-O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O (Figura 20).

Las especies metiladas no presentaron conversión con ninguno de los agentes extractantes utilizados durante las 4 horas de estudio.

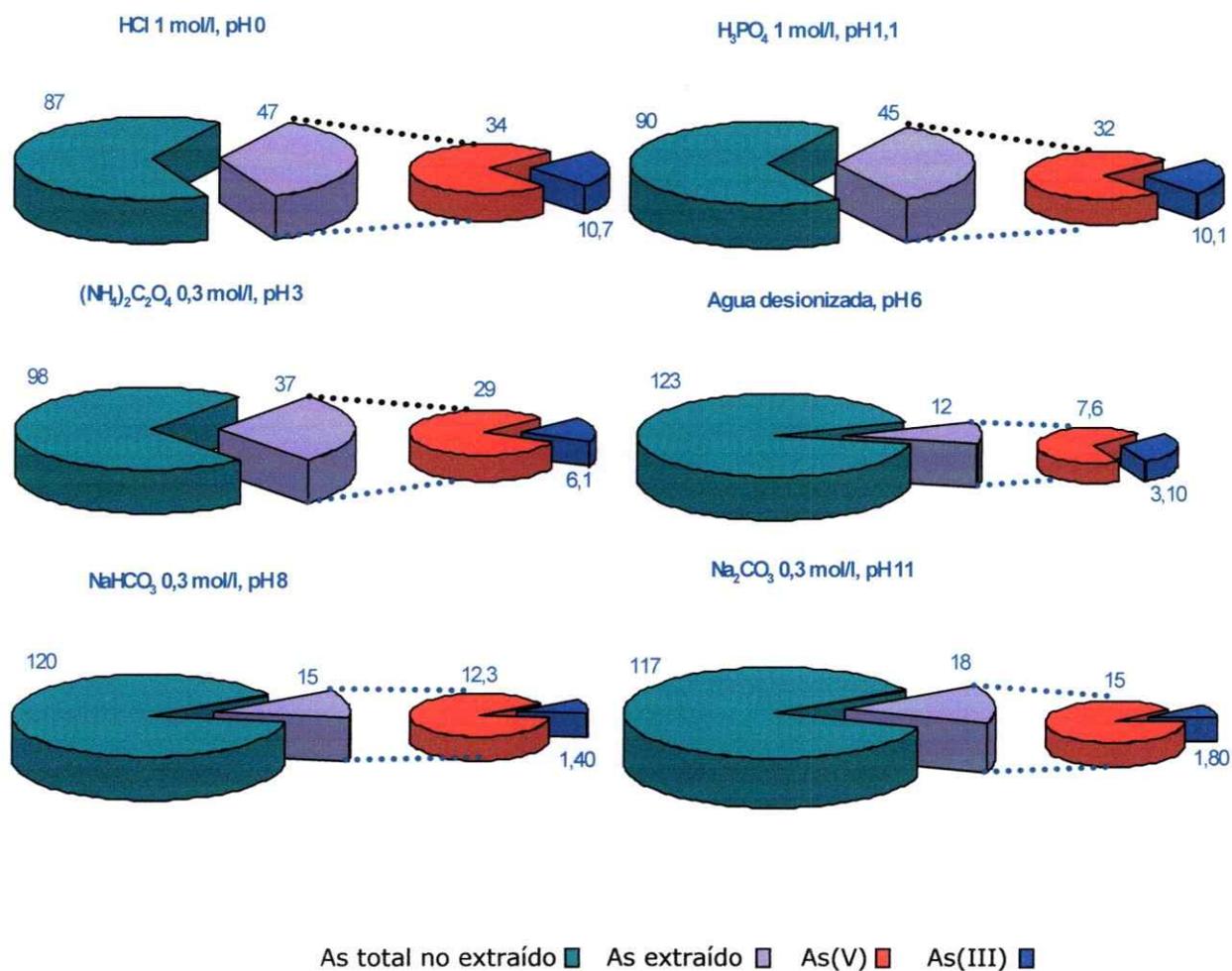
La recuperación correspondiente a la suma de las concentraciones de As(III), As(V), MMA y DMA desde los extractantes enriquecidos con 50 µg/l de cada especie de arsénico, fue cuantitativa en todos estos casos (94%- 97%).

#### **3.2.4.6. Procedimiento de extracción simple de arsénico y sus especies en muestras de sedimentos de río**

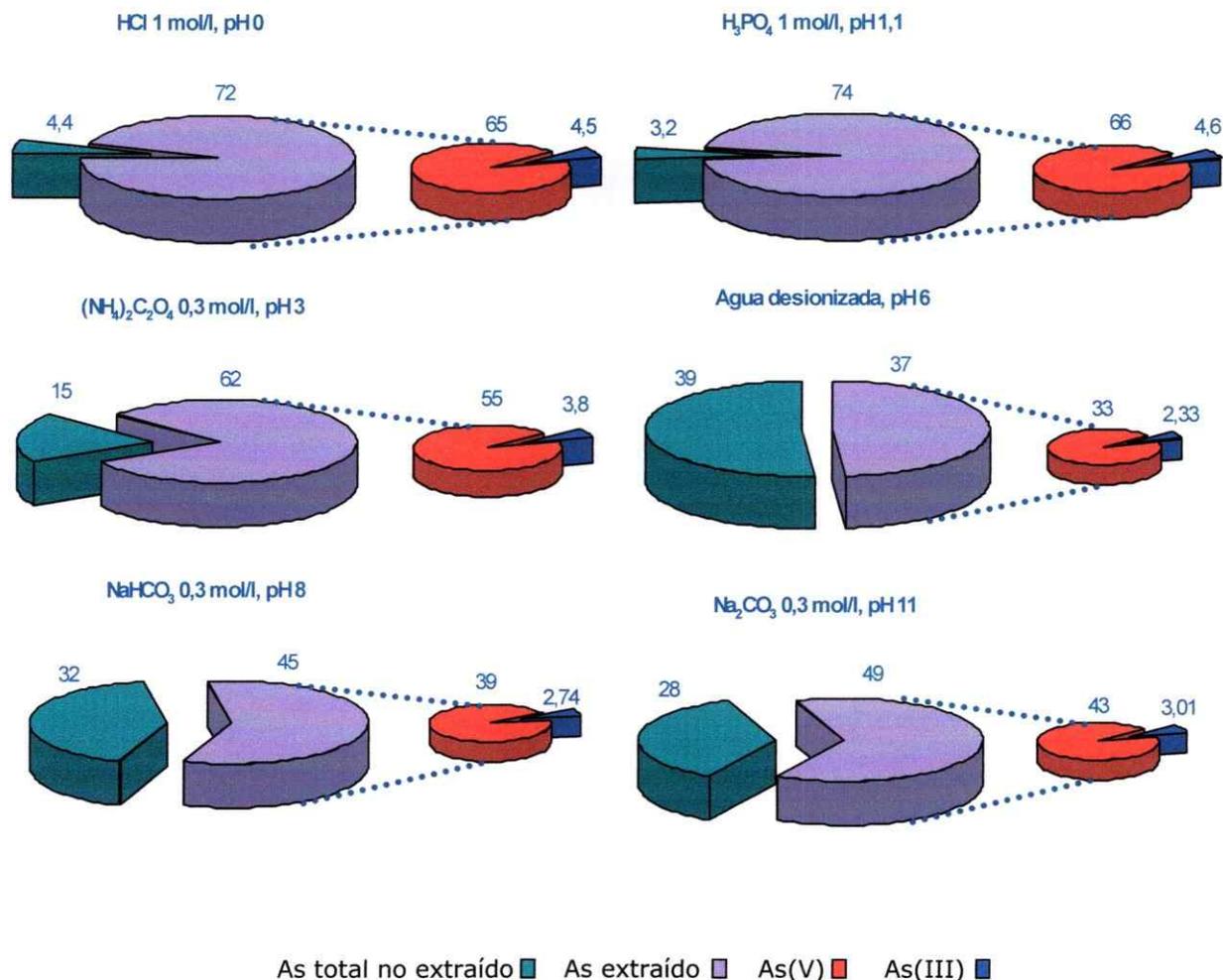
Para la realización de este estudio se utilizó un sedimento del río Coya, punto 5 (estrato 0-10 cm), correspondiente al muestreo preliminar, debido a que esta muestra fue la que contenía una mayor concentración de arsénico total al momento de realizarse este análisis ( $135 \pm 5,8$  mg/kg). Además, se analizó un material de referencia certificado (CRM 320), cuyo contenido de arsénico total es de  $76,7 \pm 3,4$  mg/kg.

Las concentraciones de arsénico total y de las especies de arsénico encontradas en los extractos de sedimentos obtenidos con distintos agentes extractantes, correspondientes al sedimento del punto 5 (0-10 cm) y CRM 320, se muestran en las Figuras 36 y 37, respectivamente.

Como se observa en las Figuras 36 y 37, los mayores porcentajes de extracción de arsénico total desde el sedimento del punto 5 (0-10 cm) y del CRM 320, se obtuvieron en condiciones de pH ácidos (pH 0-3). Además, se observó que a medida que aumentó el pH en el intervalo de pH ácido (0-6,0), tendió a disminuir el rendimiento de extracción de arsénico total desde las muestras de sedimentos, hasta alcanzar el mínimo rendimiento a pH 6,0. Sin embargo, la tendencia fue contraria en el intervalo de pH alcalino, ya que a medida que aumentó el pH, fue aumentando el rendimiento de extracción de este metaloide desde los sedimentos, aunque en menor proporción al obtenido a pH ácido. Este mismo comportamiento fue observado por Pantsar-Kallio y Manninen [47], quienes analizaron la especiación del arsénico móvil en suelos, como una función del pH del agente extractante.



**Figura 36.** Determinación de la concentración de As total y de las especies de arsénico extraídas con distintos agentes extractantes (mg/kg), en la muestra de sedimento del punto 5 (0-10 cm). Muestreo preliminar.



**Figura 37.** Determinación de la concentración de As total y de las especies de arsénico extraídas con distintos agentes extractantes (mg/kg), en el material de referencia certificado (CRM 320, [As]: 76,7 ± 3,4 mg/kg).

De acuerdo a la Figura 36, el mayor porcentaje de extracción de arsénico total desde el sedimento del punto 5, estrato 0-10 cm, fue de un 35% (con respecto a la concentración de arsénico total: 135 ± 5,8 mg/kg), el cual se obtuvo al utilizar HCl 1 mol/l como agente extractante, siendo este rendimiento de extracción levemente superior al obtenido con ácido fosfórico 1 mol/l (33%). Por el contrario, en el caso del CRM 320 (Figura 37), fue el ácido fosfórico 1 mol/l el agente extractante que presentó un mayor rendimiento de extracción de arsénico total (96%), superando levemente al rendimiento obtenido en la extracción de arsénico con HCl 1 mol/l (94%).

Teniendo en cuenta la incertidumbre del material de referencia (CRM 320), tanto  $\text{H}_3\text{PO}_4$  1 mol/l como HCl 1 mol/l permitieron una extracción casi cuantitativa del arsénico desde este material certificado (Figura 37).

Las discrepancias obtenidas en los rendimientos de extracción de arsénico entre el sedimento del punto 5 (0-10 cm) y el material de referencia (CRM 320), se atribuyeron a diferencias en la composición química de las matrices analizadas. En este contexto, es probable que el sedimento del punto 5 (río Coya) contenga un alto contenido de arsenopirita o de otros sulfuros de arsénico, los cuales presentan una solubilidad muy baja, la que se incrementa levemente en condiciones ácidas [36]. De este modo, el empleo de HCl o  $\text{H}_3\text{PO}_4$  como agentes extractantes, permitiría liberar fácilmente la fracción de arsénico unido a la superficie de los distintos componentes de los sedimentos, y por el contrario, el arsénico presente en la forma de sulfuro permanecería retenido en los sedimentos. La disolución de los sulfuros de arsénico sólo pudo ocurrir si se hubiesen modificado las estructuras cristalinas de las matrices sólidas, lo que hubiese requerido condiciones de ataque más agresivas o un tiempo de reacción mucho mayor [36]. De acuerdo a lo anterior, fue necesario efectuar el proceso de extracción simple de arsénico a cada tipo de muestra, debido a las diferencias en la composición química de cada sedimento, lo que involucró variaciones en las solubilidades de estas muestras en los distintos agentes extractantes.

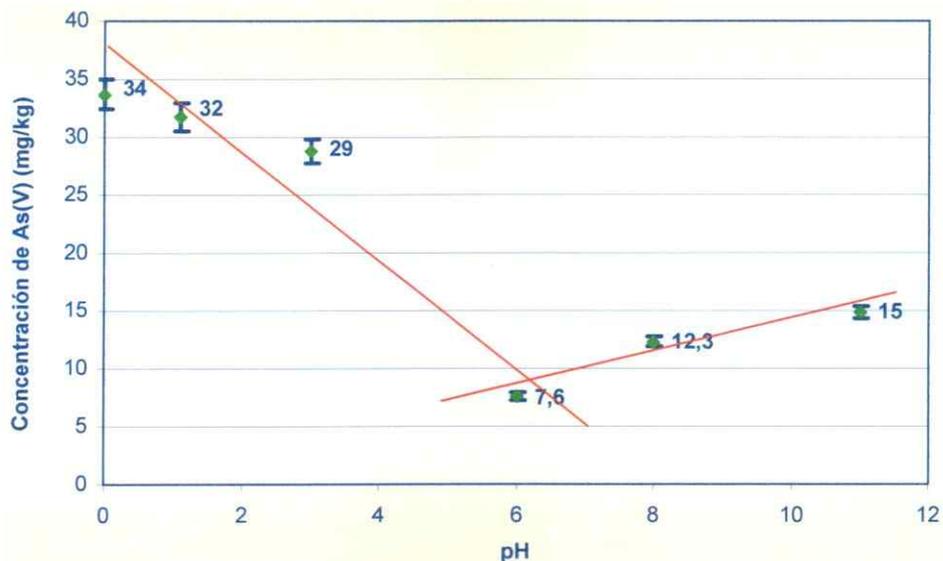
En lo que respecta a especiación, la especie de arsénico predominante tanto en la muestra de sedimento del punto 5 (0-10 cm) como el CRM 320, fue el As(V). Además, no se detectaron especies metiladas (MMA y DMA) en ninguno de los dos tipos de muestras de sedimentos analizadas en este estudio.

En este contexto, no se observaron diferencias significativas entre la concentración de arsénico total certificada del CRM 320 ( $76,7 \pm 3,4$  mg/kg) y la concentración de arsénico determinada por la suma de las concentraciones de As(III) y As(V) (Figura 37). Esta misma tendencia se observó en el caso del sedimento del punto 5 (0-10 cm), ya que no se presentaron diferencias significativas entre la concentración de arsénico total del extracto con HCl 1 mol/l (determinada directamente por ICP-OES) y la concentración de arsénico obtenida mediante la suma de las concentraciones de As(III) y As(V) (Figura 36). Por lo tanto, se descartaría la presencia de otras especies de arsénico en estos sedimentos.

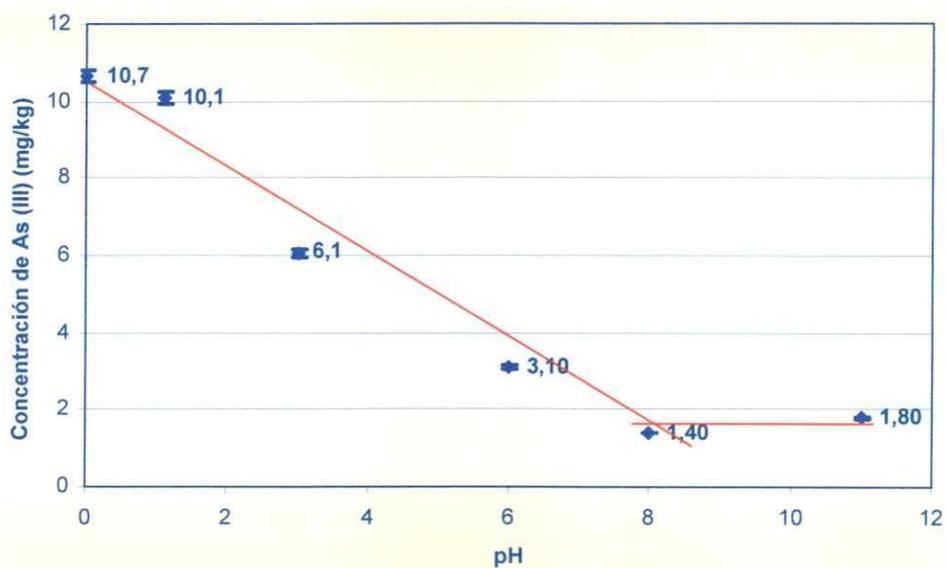
Por otra parte, al analizar más detalladamente las propiedades químicas del HCl y del  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , que fueron los agentes extractantes que presentaron los mayores rendimientos de extracción de arsénico desde las muestras de sedimentos analizadas, se estableció que las capacidades extractantes de estos reactivos se relacionaron principalmente con sus propiedades ácidas, lo que facilitó la disolución de algunos compuestos y minerales presentes en los sedimentos y/o permitieron la desorción de otras especies, como arseniato, mediante un proceso de modificación de las cargas superficiales [36]. Específicamente, el mayor rendimiento de extracción del HCl se atribuyó a su posible interacción con los óxidos de Fe, mediante la formación de complejos  $[\text{FeCl}_6]^{-3}$ , lo que permitiría la liberación del arsénico retenido en estos óxidos. Por su parte, el  $\text{H}_3\text{PO}_4$  permitiría la liberación del arsénico desde los sedimentos principalmente por reacciones de intercambio iónico entre el  $\text{PO}_4^{-3}$  y los iones arseniato presentes en la superficie de los minerales, induciendo la desorción de arsénico [48].

En resumen, los resultados mostrados en la Figura 36 indicaron que el HCl 1 mol/l fue el extractante que presentó el mayor rendimiento de extracción de arsénico desde el sedimento de punto 5 (estrato 0-10 cm), correspondiente al muestreo preliminar; permitiendo una extracción de un 35% del arsénico total presente en este sedimento. Además, de acuerdo al Anexo 8, no se presentó conversión de las especies de arsénico en el tiempo al utilizar HCl como agente extractante. Por lo tanto, el HCl fue el agente extractante escogido para efectuar el procedimiento de extracción simple de las especies de arsénico desde la totalidad de las muestras de sedimentos.

Adicionalmente, se analizó con más detalle el efecto del pH del agente extractante en el rendimiento de extracción de As(V) y As(III) desde el sedimento del punto 5 (estrato 0-10 cm), lo cual se muestra en las Figuras 38 y 39, respectivamente.



**Figura 38.** Efecto del pH en la extracción de As(V) desde el sedimento del punto 5 (0-10 cm).



**Figura 39.** Efecto del pH en la extracción de As(III) desde el sedimento del punto 5 (0-10 cm).

Como se observa en las Figuras 38 y 39, a medida que aumentó el pH del agente extractante de 0 a 6,0, los porcentajes de extracción de As(V) y de As(III) disminuyeron, lo cual fue consistente con la formación de especies aniónicas de arsénico, considerando que:

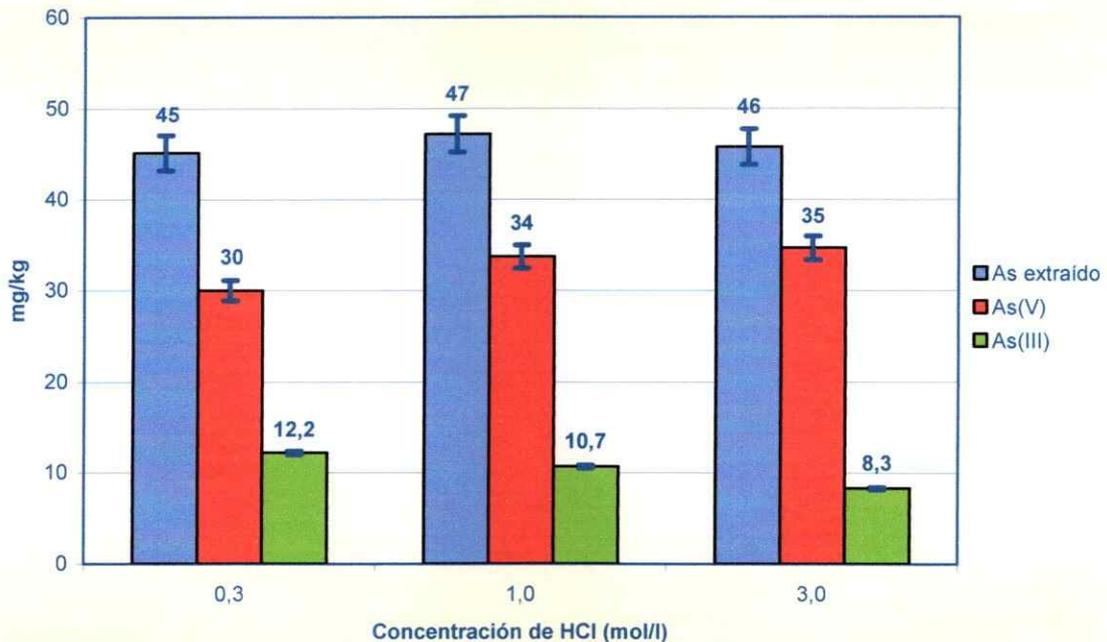
- As(III) se encuentra en solución como una especie neutra, tanto a pH neutro como a pH ácido.
- As(V) se encuentra como una especie mono/dianiónica a pH 7 y como una especie neutra a pH ácido.
- MMAA se encuentra como ion monovalente a pH 7 y como especie neutra a pH ácido.
- DMAA presenta una carga negativa a pH 7 y se encuentra como especie neutra o en forma catiónica en condiciones ácidas.

En este contexto, se han publicado una serie de estudios en los cuales se analiza el efecto del pH sobre la adsorción de As(III) y As(V) en diversos componentes de suelos o sedimentos [93,95,103,121,171-174]. Particularmente, Pierce y Moore [103] determinaron las isotermas de adsorción de arsenito y arseniato sobre óxidos de hierro amorfos, en el intervalo de pH de 4-10. Estos investigadores encontraron que la máxima adsorción de As(V) sobre  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  amorfo fue a pH 4,0, aunque este efecto sólo fue observable a concentraciones de arseniato superiores a 3  $\mu\text{M/l}$ . Por el contrario, la adsorción de arsenito sobre  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  amorfo alcanzó su máximo valor a pH 7,0, siendo este efecto más notorio a medida que aumentó la concentración de As(III).

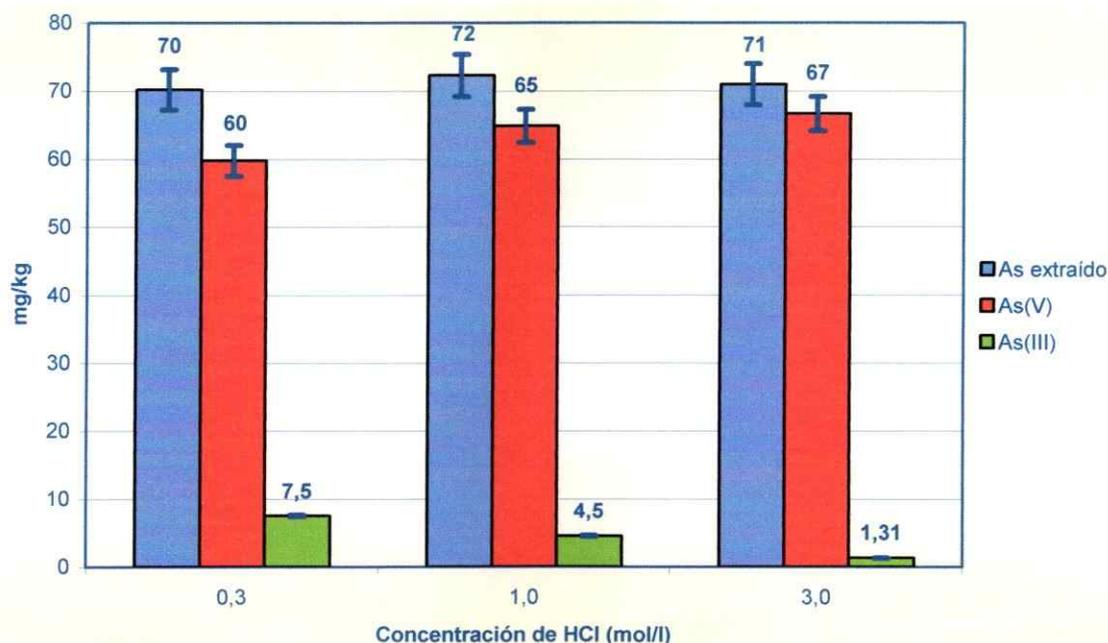
### 3.2.4.7. Efecto de la concentración de HCl, utilizado como agente extractante de las especies de arsénico desde sedimentos

Considerando que el HCl fue el agente extractante escogido para efectuar el procedimiento de extracción simple de arsénico desde las muestras de sedimentos, se efectuó un estudio de la influencia de la concentración de este ácido en el rendimiento de extracción de las especies de arsénico desde sedimentos. Este estudio se efectuó con el fin de establecer la concentración óptima de HCl para la extracción de arsénico.

Para tal efecto, se realizó la determinación de arsénico total extraído y la especiación de arsénico en el sedimento del punto 5 (estrato 0-10 cm), correspondiente al muestreo preliminar (Figura 40), y en el CRM 320 (Figura 41), utilizando 3 concentraciones distintas de HCl (0,3 mol/l, 1 mol/l y 3 mol/l).



**Figura 40.** Determinación de la concentración de arsénico total y de las especies de arsénico extraídas desde el sedimento del punto 5 (0-10 cm), utilizando HCl como extractante a tres concentraciones.



**Figura 41.** Determinación de la concentración de arsénico total y de las especies de arsénico extraídas desde el material de referencia certificado (CRM 320, [As]:  $76,7 \pm 3,4$  mg/kg), utilizando HCl como extractante a tres concentraciones.

Como se observa en las Figuras 40 y 41, al aumentar la concentración de HCl, disminuyó la concentración de As(III) extraída desde las muestras de sedimentos analizados y, por lo tanto, se produjo un ligero aumento de la concentración de As(V). La interpretación más probable para este fenómeno fue que el HCl propiciaría la disolución de ciertos componentes de los sedimentos capaces de producir la oxidación del As(III) a As(V). De este modo, al aumentar la concentración de HCl, aumentaría la capacidad de este ácido para disolver estos constituyentes, como los óxidos de Fe y Mn. Adicionalmente, pudo producirse una conversión parcial de As(III) a As(V) durante el proceso de extracción simple por efecto del oxígeno disuelto, considerando que este proceso se realizó sin ninguna protección contra el efecto del oxígeno atmosférico.

A pesar de las leves variaciones observadas en las concentraciones de As(V) y As(III) al variar la concentración de HCl (Figuras 40 y 41), la eficiencia de la extracción de arsénico desde las muestras de sedimentos con HCl dependió principalmente de la naturaleza del material analizado y no de la concentración del ácido, lo cual quedó demostrado con las diferencias en los rendimientos de

extracción de arsénico obtenidas entre el sedimento del punto 5 (0-10 cm) y el material de referencia certificado, CRM 320 (Figuras 36 y 37).

De acuerdo a los resultados obtenidos, se continuó utilizando HCl 1 mol/l como agente extractante de arsénico desde las muestras de sedimentos.

Complementariamente, se efectuó un estudio de estabilidad de las especies de arsénico presentes en el extracto del sedimento del punto 5 (0-10 cm), utilizando HCl 1 mol/l como agente extractante (Tabla 13). Este estudio se realizó con el propósito de determinar el efecto de la matriz en la estabilidad de las especies de arsénico presentes en el sedimento analizado.

**Tabla 13.** Estabilidad de las especies de arsénico presentes en el extracto de sedimento del punto 5 (estrato 0-10 cm), muestreo preliminar, utilizando HCl 1 mol/l como agente extractante.

Tiempo (hr)	As inorgánico* (mg/kg)	As(III) (mg/kg)	As(V) (mg/kg)
0**	44	10,1	34
1	43	7,4	36
2	44	5,3	39
3	44	2,43	42
4	44	1,20	43

\*Suma de las concentraciones de As(III) y As(V).

\*\*Inmediatamente después de 1 hora de extracción.

Los resultados mostrados en la Tabla 13, indicaron que a medida que aumentó el tiempo de contacto entre el sedimento del punto 5 (0-10 cm) y el agente extractante (HCl 1 mol/l), la concentración de As(III) presente en el sedimento analizado disminuyó en aproximadamente un 88% en el transcurso de las 4 horas de estudio, lo cual implicó un aumento notorio en la concentración de As(V). Tal hecho se atribuyó tanto a la oxidación del As(III) por el oxígeno disuelto, como a la capacidad del HCl de disolver minerales presentes en los sedimentos, como los óxidos de Fe y Mn, los cuales pudieron facilitar esta oxidación. Por lo tanto, la comparación de los resultados mostrados en la Tabla 13 (estabilidad de las especies de arsénico en presencia de matriz), con los indicados en el Anexo 8 (estabilidad de las especies de arsénico en ausencia de matriz), sugeriría que la composición de los

sedimentos analizados (principalmente los altos contenidos de óxidos de Fe, Mn y Al, Tabla 10), favorecería el proceso oxidativo del As(III).

Vergara Gallardo y col. [36] concluyeron que la oxidación del As(III) a As(V) es un proceso controlado cinéticamente, donde la velocidad depende de la concentración de las especies de arsénico y del pH. Por lo tanto, la velocidad de oxidación puede llegar a ser muy baja en soluciones ácidas diluidas o a valores de pH neutro [36]. Con el propósito de verificar esta teoría, se efectuó la dilución del extracto de HCl 1 mol/l correspondiente al sedimento del punto 5 (0-10 cm) en una razón extracto:agua desionizada de 1:10, y posteriormente se realizó el respectivo estudio de estabilidad de las especies de arsénico (Tabla 14).

**Tabla 14.** Estabilidad de las especies de arsénico presentes en el extracto diluido (1:10) de sedimento del punto 5 (estrato 0-10 cm), muestreo preliminar, utilizando HCl 1 mol/l como agente extractante.

Tiempo (hr)	As inorgánico* (mg/kg)	As(III) (mg/kg)	As(V) (mg/kg)
0**	45	10,7	34
1	45	10,6	34
2	44	10,4	34
3	45	10,2	35
4	45	9,4	36

\*Suma de las concentraciones de As(III) y As(V).

\*\*Inmediatamente después de 1 hora de extracción.

Como se observa en la Tabla 14, no se produjeron variaciones en las concentraciones de As(III) y As(V) presentes en el extracto diluido del sedimento del punto 5 (0-10 cm), en el transcurso de las 4 horas de análisis. Tales resultados sugirieron que a medida que disminuyó la concentración de las especies de arsénico en el extracto, producto de la dilución, se redujo la probabilidad de conversión entre estas especies. Por tal motivo, luego de obtenido cada extracto de sedimento con HCl 1 mol/l, se efectuó una dilución (1:10) previo a la especiación de arsénico, con el fin de minimizar la eventual conversión de las especies de arsénico.

### 3.2.4.8. Especiación de arsénico en muestras de sedimentos de río

Las concentraciones de cada una de las especies de arsénico encontradas en los extractos de sedimentos correspondientes al muestreo preliminar, al primer muestreo y al segundo muestreo, se muestran en las Tablas 15, 16 y 17, respectivamente.

**Tabla 15.** Concentración de las distintas especies de arsénico en muestras de sedimentos de río. Muestreo preliminar. Río Coya: punto 5. Río Cachapoal: puntos 4 y 6.

	<b>Punto 4 0-10 cm</b>	<b>Punto 4 10-20 cm</b>	<b>Punto 5 0-10 cm</b>	<b>Punto 5 10-20 cm</b>	<b>Punto 6 0-10 cm</b>
<b>As Total (mg/kg)</b>	10,0±0,4	9,0±0,4	135±6	114±5	73±3
<b>*As extracto (mg/kg)</b>	3,3±0,1	2,9±0,1	47±2	40±2	24±1
<b>**As inorgánico (mg/kg)</b>	3,0±0,1	2,7±0,1	44±2	37±1	22±1
<b>As(III) (mg/kg)</b>	0,240±0,004	0,200±0,003	10,7±0,2	11,1±0,2	3,8±0,1
<b>As(V) (mg/kg)</b>	2,8±0,1	2,5±0,1	34±1	26±1	18±1
<b>MMA (mg/kg)</b>	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
<b>DMA (mg/kg)</b>	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD

\*Concentración de arsénico total del extracto con HCl 1 mol/l, determinada directamente por ICP/OES.

\*\*Suma de las concentraciones de As(III) y As(V).

<LD: Menor al límite de detección

**Tabla 16.** Concentración de las distintas especies de arsénico en muestras de sedimentos de río. Primer muestreo. Río Coya: puntos 1, 2, 3 y 5. Río Cachapoal: puntos 4, 6, 7 y 8. Río Tinguiririca (línea base): punto 9.

	Punto 1 0-10 cm	Punto 2 0-10 cm	Punto 2 10-20 cm	Punto 3 0-10 cm	Punto 3 10-20 cm	Punto 4 0-10 cm	Punto 4 10-20 cm	Punto 5 0-10 cm	Punto 5 10-20 cm	Punto 6 0-10 cm	Punto 7 0-10 cm	Punto 7 10-20 cm	Punto 8 0-10 cm	Punto 8 10-20 cm	Punto 9 0-10 cm
<b>As Total (mg/kg)</b>	10,4±0,4	281±12	270±12	190±8	178±8	8,3±0,4	8,3±0,4	111±5	110±5	60±3	35±1	33±1	15±1	15±1	7,6±0,3
<b>*As extracto (mg/kg)</b>	3,4±0,1	119±5	110±5	71±3	64±3	2,7±0,1	2,7±0,1	40±2	39±2	21±1	11,4±0,5	10,9±0,5	5,0±0,2	4,8±0,2	2,5±0,1
<b>**As inorg. (mg/kg)</b>	3,2±0,1	107±4	98±4	62±2	55±2	2,6±0,1	2,5±0,1	29±1	29±1	19±1	11,0±0,4	10,5±0,4	4,7±0,2	4,6±0,2	2,3±0,1
<b>As(III) (mg/kg)</b>	0,278± 0,004	46±1	47±1	20,7±0,3	21,1±0,3	0,220± 0,003	0,183± 0,003	6,9±0,1	8,3±0,1	3,12±0,05	1,13±0,02	1,15±0,02	0,311± 0,005	0,36±0,01	0,130± 0,002
<b>As (V) (mg/kg)</b>	2,9±0,1	61±2	50±2	42±2	34±1	2,4±0,1	2,4±0,1	22±1	20±1	16±1	9,9±0,4	9,4±0,4	4,4±0,2	4,2±0,2	2,2±0,1
<b>MMA (mg/kg)</b>	<LD	5,2±0,1	7,0±0,2	4,0±0,1	5,4±0,1	<LD	<LD	3,8±0,1	5,0±0,1	0,44±0,01	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
<b>DMA (mg/kg)</b>	<LD	3,0±0,1	2,2±0,1	2,7±0,1	2,1±0,1	<LD	<LD	5,5±0,2	4,1±0,2	0,52±0,02	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD

\*Concentración de arsénico total del extracto con HCl 1 mol/l, determinada directamente por ICP/OES.

\*\*Suma de las concentraciones de As(III) y As(V).

<LD: Menor al límite de detección

**Tabla 17.** Concentración de las distintas especies de arsénico en muestras de sedimentos de río. Segundo muestreo. Río Coya: punto 5. Río Cachapoal: puntos 4, 6 y 8.

	<b>Punto 4 0-10 cm</b>	<b>Punto 4 10-20 cm</b>	<b>Punto 5 0-10 cm</b>	<b>Punto 5 10-20 cm</b>	<b>Punto 6 0-10 cm</b>	<b>Punto 8 0-10 cm</b>	<b>Punto 8 10-20 cm</b>
<b>As Total (mg/kg)</b>	11,0±0,5	9,3±0,4	129±6	112±5	72±3	20±1	17±1
<b>*As extracto (mg/kg)</b>	3,6±0,2	3,0±0,1	46±2	40±2	24±1	6,7±0,3	5,6±0,2
<b>**As inorg. (mg/kg)</b>	3,4±0,1	2,9±0,1	43±2	37±1	22±1	6,3±0,2	5,2±0,2
<b>As(III) (mg/kg)</b>	0,320±0,005	0,230±0,003	11,1±0,2	11,3±0,2	3,9±0,1	0,42±0,01	0,45±0,01
<b>As(V) (mg/kg)</b>	3,1±0,1	2,6±0,1	32±1	26±1	18±1	5,8±0,2	4,8±0,2
<b>MMA (mg/kg)</b>	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
<b>DMA (mg/kg)</b>	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD

\*Concentración de arsénico total del extracto con HCl 1 mol/l, determinada directamente por ICP/OES.

\*\*Suma de las concentraciones de As(III) y As(V).

<LD: Menor al límite de detección

Como se observa en las Tablas 15, 16 y 17, y al igual que en las muestras de agua de río, las mayores concentraciones de As(V), As(III), MMA y DMA se encontraron en las muestras de sedimentos del río Coya, lo cual concordó con las mayores concentraciones de arsénico total determinadas en las muestras de sedimentos analizadas (Figuras 24, 25 y 26).

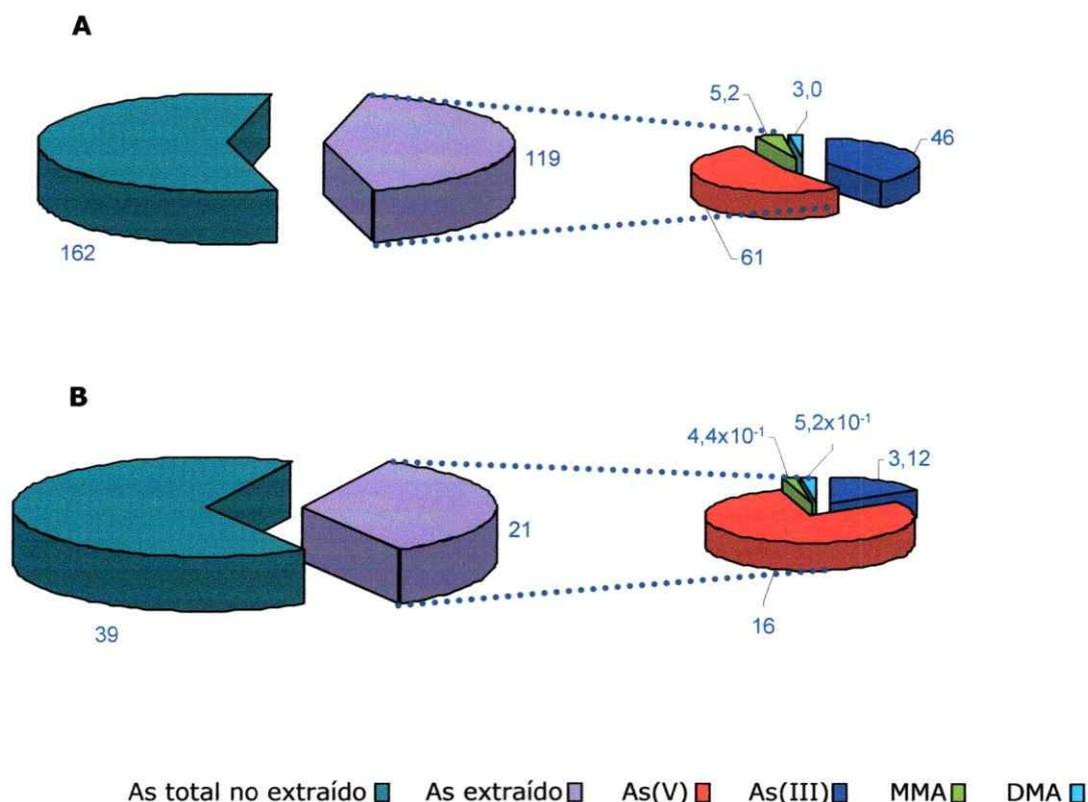
Conjuntamente, en los tres muestreos efectuados, se observó que el As(V) fue la forma de arsénico predominante en todas las muestras de sedimentos analizadas, incluyendo la del río Tinguiririca (punto 9, línea base).

Sin embargo, se determinaron altas concentraciones de As(III) en las muestras de sedimentos del río Coya, específicamente en los puntos 2 (Tabla 16), 3 (Tabla 16), y 5 (Tablas 15, 16 y 17). En este contexto, el sedimento del punto 2, estrato 10-20 cm (primer muestreo, Tabla 16), fue la muestra de sedimento que presentó la mayor concentración de As(III) determinada durante este estudio, la que correspondió a aproximadamente un 43% del arsénico total presente en el extracto con HCl 1 mol/l, por lo que igualó a la concentración de As(V) encontrada en este sedimento. La presencia de tan altas concentraciones de As(III) en las muestras de sedimentos del río Coya, se atribuyeron fundamentalmente al alto

contenido de As(III) presente en los vertidos mineros efectuados al cauce de este río, y a la lenta cinética de oxidación del As(III) en este ambiente.

Por el contrario, la menor concentración de As(III) en las muestras de sedimentos correspondientes a los tres muestreos efectuados, se encontró en la muestra de sedimento del punto 9, correspondiente al río Tinguiririca (primer muestreo, Tabla 16), la que sólo alcanzó a un 5% del arsénico total extraído con HCl 1 mol/l. Asimismo, en los tres muestreos realizados se observó que los puntos de muestreo no impactados directamente por los vertidos mineros (puntos de muestreo 1, 4 y 9) y en aquellos puntos donde el efecto contaminante de los vertidos mineros desaparece producto de los fenómenos de sorción (puntos de muestreo 7 y 8), la concentración de As(V) presente en las muestras de sedimentos fue notoriamente mayor que la de As(III).

Además, en el primer muestreo (Tabla 16) se observó que las concentraciones de las especies de arsénico en los sedimentos fueron disminuyendo a medida que el río Coya se fue acercando al río Cachapoal, siendo estas disminuciones más notorias luego de la unión de estos ríos. Conjuntamente, la proporción de las especies de arsénico en los sedimentos también fue variando a medida que el río Coya fue acercándose al río Cachapoal. Las tendencias anteriores se comprobarían al comparar las concentraciones de las especies de arsénico encontradas en el estrato superficial del sedimento del punto 2 (Figura 42 **A**) con las encontradas en el estrato superficial del sedimento del punto 6 (Figura 42 **B**), correspondientes al primer muestreo.



**Figura 42.** Concentración de As total no extraído, de As total extraído y de las distintas especies de arsénico extraídas con HCl 1 mol/l (mg/kg), en el estrato superficial del sedimento del **A)** punto 2 (río Coya) y del **B)** punto 6 (río Cachapoal). Primer muestreo.

Como se observa en la Figura 42, la proporción de las especies de arsénico encontradas en los sedimentos varió considerablemente desde el punto 2 al punto 6. Con respecto a lo anterior, el estrato superficial del sedimento del punto 2 presentó una concentración de As(III) superior a la determinada en el punto 6, por lo que la razón As(III)/As(V) del estrato 0-10 cm correspondiente al sedimento del punto 2, fue superior a la encontrada en el sedimento del punto 6.

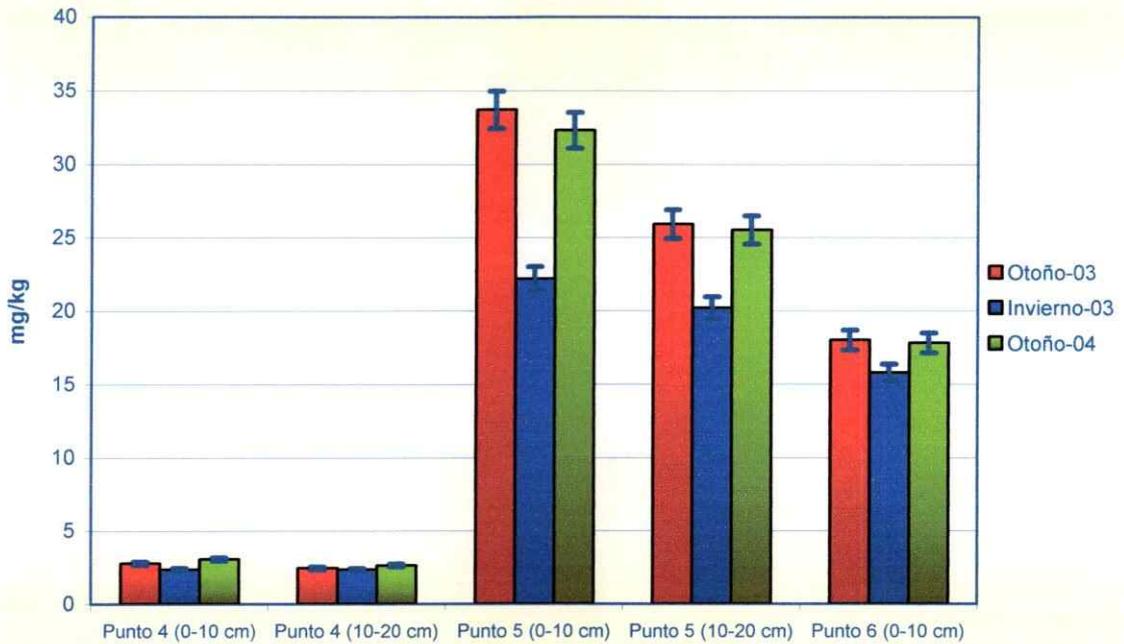
Por otra parte, sólo en el primer muestreo (Tabla 16) se determinaron niveles cuantificables de las especies organoarsenicales en las muestras de sedimentos del río Coya (puntos 2, 3, 5) y del río Cachapoal después de la unión con el Coya (punto 6), lo cual concordó con los mayores porcentajes de materia orgánica encontrados en las muestras de sedimentos analizadas. La presencia de especies metiladas de arsénico en las muestras de sedimentos de los puntos 2, 3, 5 y 6, correspondientes

al primer muestreo, se atribuyó a que la presencia de una mayor concentración de materia orgánica en los sedimentos, acrecentaría la actividad biológica del sistema acuático, ya que es conocido que las especies de arsénico solubles y adsorbidas en los sedimentos, experimentan transformaciones bióticas como la metilación, en las cuales el As(V) puede utilizarse como un aceptor terminal de electrones en la oxidación biológica de la materia orgánica [170].

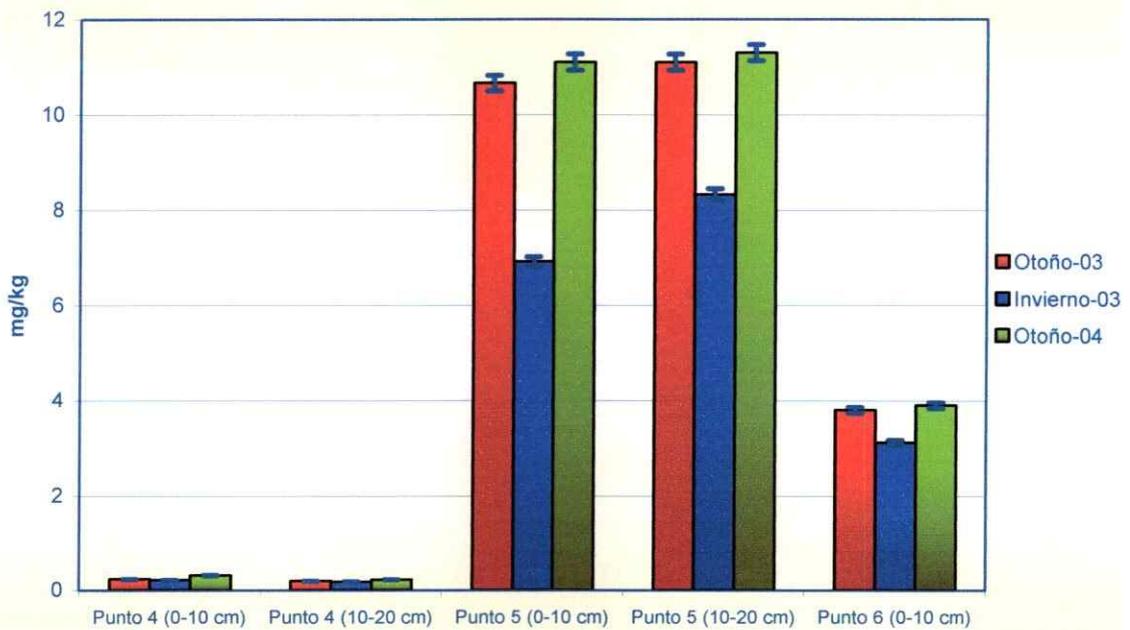
Adicionalmente, en la Tabla 16 se observa que en las muestras de sedimentos de los puntos 2, 3 y 5 (10-20 cm), las concentraciones de MMA fueron levemente mayores que las de DMA. Por el contrario, en las muestras de sedimentos de los puntos 5 (0-10 cm) y 6, las concentraciones de DMA fueron levemente superiores a las de MMA. Las variaciones en las concentraciones de MMA y DMA entre los puntos de muestreo señalados, se atribuyeron a que a medida que el río Coya baja hasta unirse con el río Cachapoal, las especies metiladas de arsénico se transformarían a DMA mediante los procesos bacterianos ocurridos en los sedimentos.

Al analizar las diferencias de concentración de las especies de arsénico entre los estratos superficiales (0-10 cm) y los estratos sub-superficiales (10-20 cm) de sedimentos, se observó que la concentración de As(V) tendió a disminuir levemente con la profundidad (estrato 10-20 cm), lo cual fue más evidente en las muestras de sedimentos del río Coya (puntos 2, 3 y 5). Por el contrario, en la mayor parte de los puntos de muestreo, la concentración de As(III) se mantuvo casi constante entre los estratos 0-10 cm y 10-20 cm. A pesar de lo anterior, en las muestras de sedimentos del río Coya (puntos 2, 3 y 5), se observó que la concentración de As(III) tendió a aumentar levemente en los estratos sub-superficiales (10-20 cm), lo cual se atribuyó a la disminución de la concentración de oxígeno y, por lo tanto, del potencial redox, al aumentar la profundidad en la columna sedimentaria. Además, las razones As(III)/As(V) encontradas en las muestras de sedimentos del río Coya fueron superiores a las encontradas en las muestras de sedimentos del río Cachapoal.

Al igual que en las aguas de río, se efectuó un análisis de las variaciones de las concentraciones de As(V) y As(III) en las muestras de sedimentos de los puntos 4, 5 y 6, correspondientes a los tres muestreos realizados, en función del periodo de muestreo. En este contexto, en las Figuras 43 y 44 se muestran las variaciones en las concentraciones de As(V) y de As(III), respectivamente.



**Figura 43.** Determinación de la concentración As(V) en muestras de sedimentos de río, en función del periodo de muestreo. Río Coya: punto 5. Río Cachapoal: puntos 4 y 6.



**Figura 44.** Determinación de la concentración As(III) en muestras de sedimentos de río, en función del periodo de muestreo. Río Coya: punto 5. Río Cachapoal: puntos 4 y 6.

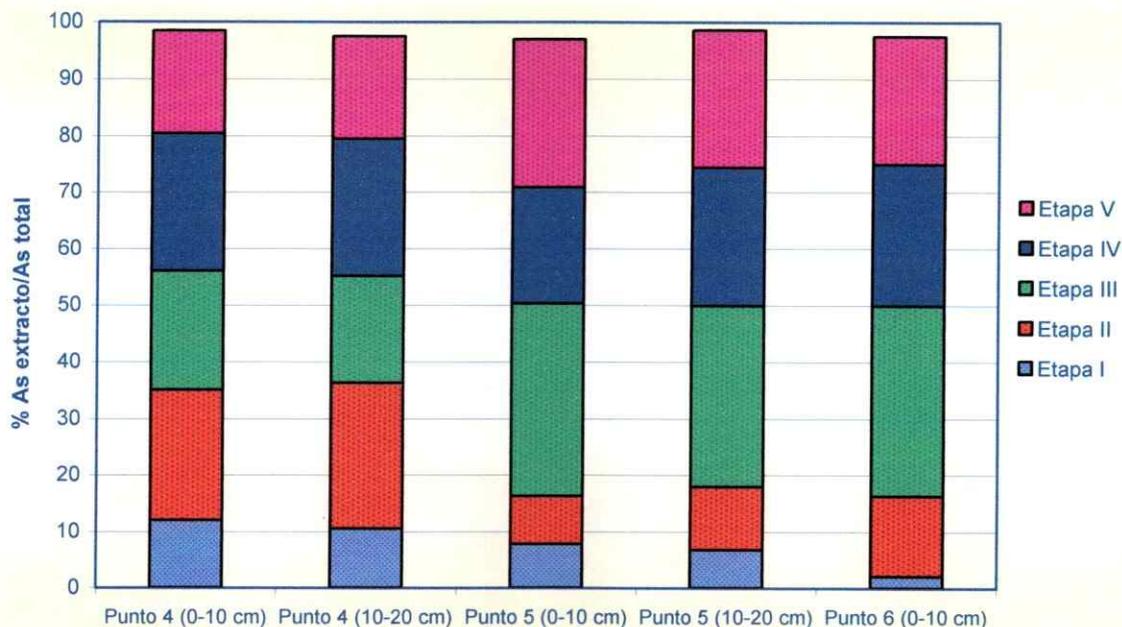
Como se observa en las Figuras 43 y 44, las variaciones de las concentraciones de As(V) y de As(III) en las muestras de sedimentos de acuerdo al periodo de muestreo, tuvieron el mismo comportamiento que en el caso de las muestras de agua de río, ya que las menores concentraciones de estas especies de arsénico se encontraron en las muestras de sedimentos correspondientes al primer muestreo (Invierno del 2003), lo cual se atribuyó al mayor caudal de los ríos estudiados durante este muestreo, lo cual acrecentaría la dilución de las especies de arsénico en las aguas, favoreciendo la disminución de la retención de estas especies de arsénico en los sedimentos, producto del menor tiempo de interacción entre el agua y los sedimentos de río. Esta tendencia fue válida tanto para las muestras de estratos superficiales (0-10 cm), como para los estratos sub-superficiales (10-20 cm) de sedimentos.

Además, no se observaron diferencias significativas en las concentraciones de As (III) y As(V) determinadas en las muestras de sedimentos entre Otoño del 2003 y Otoño del 2004.

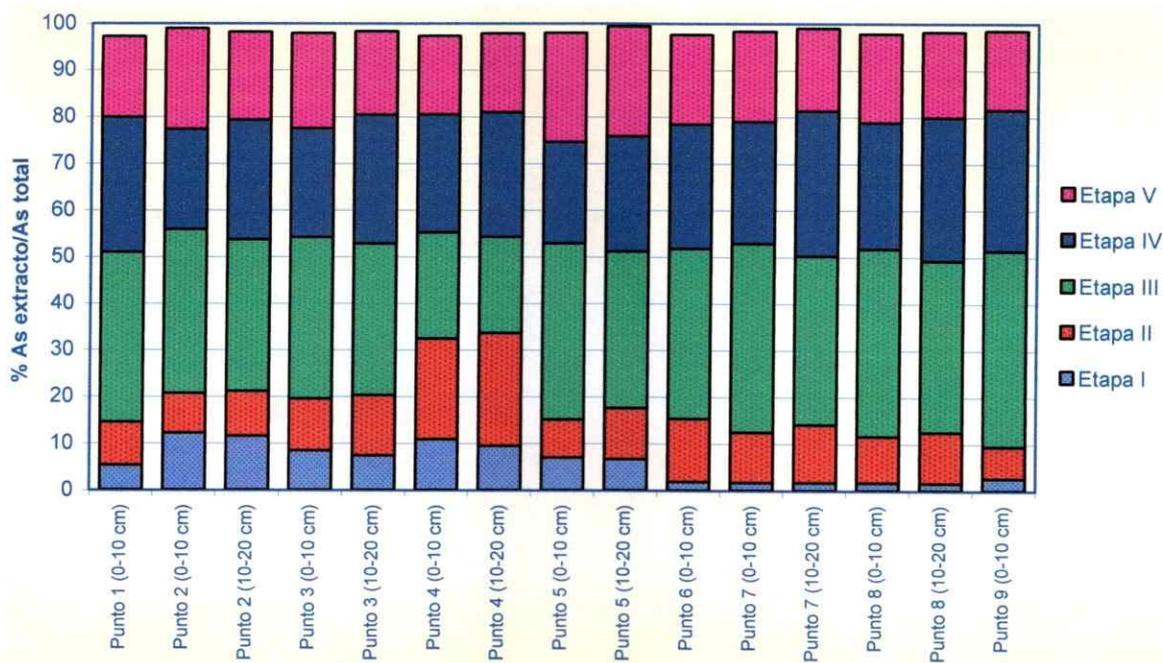
#### **3.2.4.9. Procedimiento de extracción secuencial (PES) de arsénico en muestras de sedimentos**

Con el propósito de determinar a que componentes de la matriz se asoció principalmente el arsénico, se llevaron a cabo extracciones secuenciales de acuerdo al procedimiento propuesto por Wenzel y col. [51]. Las concentraciones de arsénico determinadas en cada etapa del procedimiento de extracción secuencial para las muestras de sedimentos correspondientes a los tres muestreos realizados, se muestran en el Anexo 9.

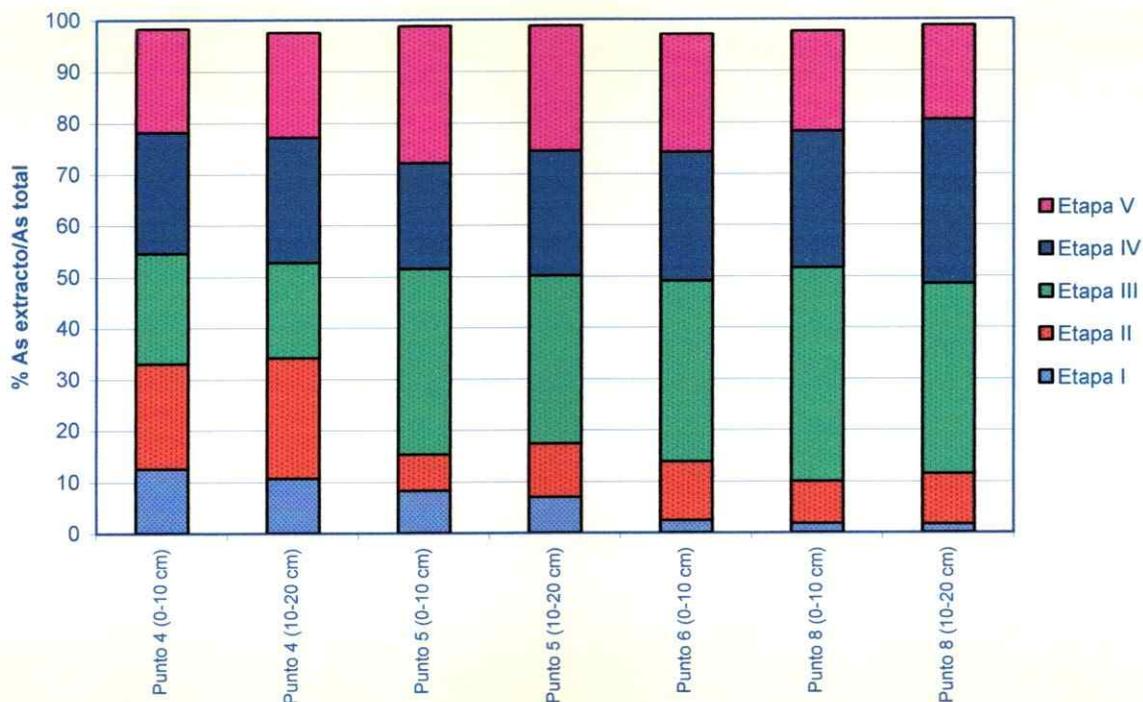
Los porcentajes de arsénico extraídos en cada etapa del PES para las muestras de sedimentos correspondientes al muestreo preliminar, al primer muestreo y al segundo muestreo, se muestran en las Figuras 45, 46 y 47, respectivamente.



**Figura 45.** Extracción secuencial de arsénico en muestras de sedimentos (resultados expresados en porcentaje de As total). Muestreo preliminar. Río Coya: punto 5. Río Cachapoal: puntos 4 y 6.



**Figura 46.** Extracción secuencial de arsénico en muestras de sedimentos (resultados expresados en porcentaje de As total). Primer muestreo. Río Coya: puntos 1, 2, 3 y 5. Río Cachapoal: puntos 4, 6, 7 y 8. Río Tinguiririca (línea base): punto 9.



**Figura 47.** Extracción secuencial de arsénico en muestras de sedimentos (resultados expresados en porcentaje de As total). Segundo muestreo. Río Coya: punto 5. Río Cachapoal: puntos 4, 6 y 8.

Como se observa en la Figuras 45, 46 y 47, los mayores porcentajes de arsénico presentes en las muestras de sedimentos del río Coya (puntos 1, 2, 3 y 5), del río Cachapoal después de la unión con el Coya (puntos 6, 7 y 8) y del río Tinguiririca (punto 9), se extrajeron en la etapa III del procedimiento de extracción secuencial, lo que indicó que la mayor parte del arsénico presente en estos sedimentos se encontró preferentemente unido a los óxidos de Fe y Al hidratados amorfos o levemente cristalinos. Asimismo, se observaron altos porcentajes de arsénico en las etapas IV y V del procedimiento de extracción secuencial, por lo que luego de la unión del arsénico con los óxidos de Fe y Al amorfos, el arsénico presente en estos sedimentos tendió a unirse a los óxidos cristalinos de Fe y Al y a la fracción residual de los sedimentos (sulfuros o arsénico unido a minerales primarios y secundarios).

De acuerdo a los resultados obtenidos en esta determinación, y considerando los contenidos de óxidos de Fe, Al y Mn encontrados en los sedimentos correspondientes a los tres muestreos efectuados (Tablas 10, 11 y 12), se podría

afirmar que los óxidos metálicos consistieron en una de las principales fuentes de inmovilización de arsénico en los sedimentos analizados.

Por su parte, en las muestras de sedimentos del río Cachapoal antes de la unión con el Coya (punto 4), no se observó una afinidad predominante del arsénico por ninguna de las fracciones extraídas, por lo tanto, el arsénico presente en estos sedimentos se distribuyó más homogéneamente que en los sedimentos de los otros puntos de muestreo. Esta tendencia fue observada en los tres muestreos efectuados (Figuras 45, 46 y 47).

Además, los mayores porcentajes de arsénico disponible (extraído en la etapa I del PES), se encontraron en las muestras de sedimentos del punto 2 (Figura 46, Anexo 9), lo cual se atribuyó a que parte del arsénico vertido en el río Coya mediante los riles mineros, se encuentra como As(III), el cual es más móvil que el As(V).

En resumen, los resultados obtenidos en esta determinación indicaron que la mayor parte del arsénico presente en los sistemas acuáticos en estudio, se encontraría principalmente inmovilizado en los sedimentos, ya que las mayores concentraciones de arsénico en todas las muestras analizadas, fueron determinadas en las etapas III, IV y V del PES.

En este contexto, se sugiere que el riesgo de movilidad y, en consecuencia, de toxicidad por arsénico en el río Cachapoal, es relativamente bajo en las condiciones actuales, ya que las concentraciones de arsénico no-sorbido específicamente (etapa I del PES) presentes en los sedimentos de este río (Anexo 9), fueron muy inferiores a las concentraciones establecidas en las pautas de caracterización del riesgo ambiental [176] y en las pautas de calidad de los sedimentos en ecosistemas acuáticos [177], en las cuales la concentración de efecto umbral para arsénico disponible o móvil en sedimentos, es decir, la concentración de arsénico bajo la cual los efectos dañinos del arsénico son poco probables de ser observados, es de 9,8 mg/kg. Sin embargo, descargas mayores de ácidos y/o variaciones en el potencial redox en el río Cachapoal, podrían provocar cambios en la composición físico-química de éste, aumentando la disponibilidad del arsénico.

Por el contrario, el riesgo de toxicidad por arsénico en el río Coya es mayor que en el río Cachapoal, ya que las concentraciones de arsénico no-sorbido específicamente (etapa I del PES) determinadas en las muestras de sedimentos

correspondientes a los puntos 2 y 3 (primer muestreo), superaron la concentración de efecto umbral para arsénico disponible o móvil en sedimentos [176,177].

Por otra parte, al analizar las variaciones de las concentraciones de arsénico extraídas en las distintas etapas de PES en las muestras de sedimentos de los puntos 4, 5 y 6, correspondientes a los tres muestreos realizados, en función del periodo de muestreo, se observó que las menores concentraciones de arsénico extraídas mediante el procedimiento de extracción secuencial aplicado, las presentaron las muestras de sedimentos correspondientes al primer muestreo (Invierno del 2003, Figura 46), producto de las menores concentraciones de arsénico total presentes en los sedimentos en esta época del año, lo que se explicó en principio por el aumento del caudal de los ríos muestreados. Además, no se observaron variaciones en las concentraciones de arsénico extraídas en las distintas etapas del PES entre los tres muestreos realizados para los estratos sub-superficiales (10-20 cm) de sedimentos, a diferencia de los estratos superficiales. Tal hecho se atribuyó a que las variaciones de caudal de los ríos muestreados no fueron lo suficientemente duraderas y/o significantes como para modificar la composición de los estratos sub-superficiales de sedimentos.

### **3.3. Análisis estadístico**

El análisis estadístico de los resultados obtenidos en la caracterización físico-química de muestras de agua y sedimentos de río, se realizó mediante la aplicación de análisis de componentes principales (ACP) y análisis de clúster (AC). Para la realización de estos análisis, se consideraron las variables de mayor relevancia para cada tipo de muestra (aguas filtradas y estratos superficiales de sedimentos). Además, debido a que los órdenes de concentración entre los elementos y parámetros determinados difirieron ampliamente, se realizó la estandarización de los datos de cada una de las variables, previo al análisis estadístico.

En este contexto, el ACP permitió reducir el número de variables en pocos componentes con una mínima pérdida de información, lo cual se logró por la combinación lineal de todas las variables consideradas [150-152]. En este sentido, el ACP se aplicó con el propósito de obtener una correlación estadística entre los componentes de las muestras de agua de río, de las muestras de sedimentos de río, y entre los componentes de las muestras de agua-sedimento. El número de componentes principales se determinó sobre la base de que la suma de los autovalores (eigenvalue) fuese mayor al 80% de la variabilidad total.

Por su parte, el AC permitió obtener información acerca de las características de cada muestra de agua y sedimento, agrupando las variables en distintos conglomerados, los cuales fueron graficados en un dendograma [150,151]. Este análisis se efectuó sobre la base de los valores de los autovectores obtenidos en el ACP [152]. Además, se utilizó un procedimiento de aglomeración jerárquico con acoplamiento completo y las similitudes entre las distintas variables fueron definidas por la distancia euclidiana al cuadrado. La combinación de los clúster se basó en el método del vecino más lejano.

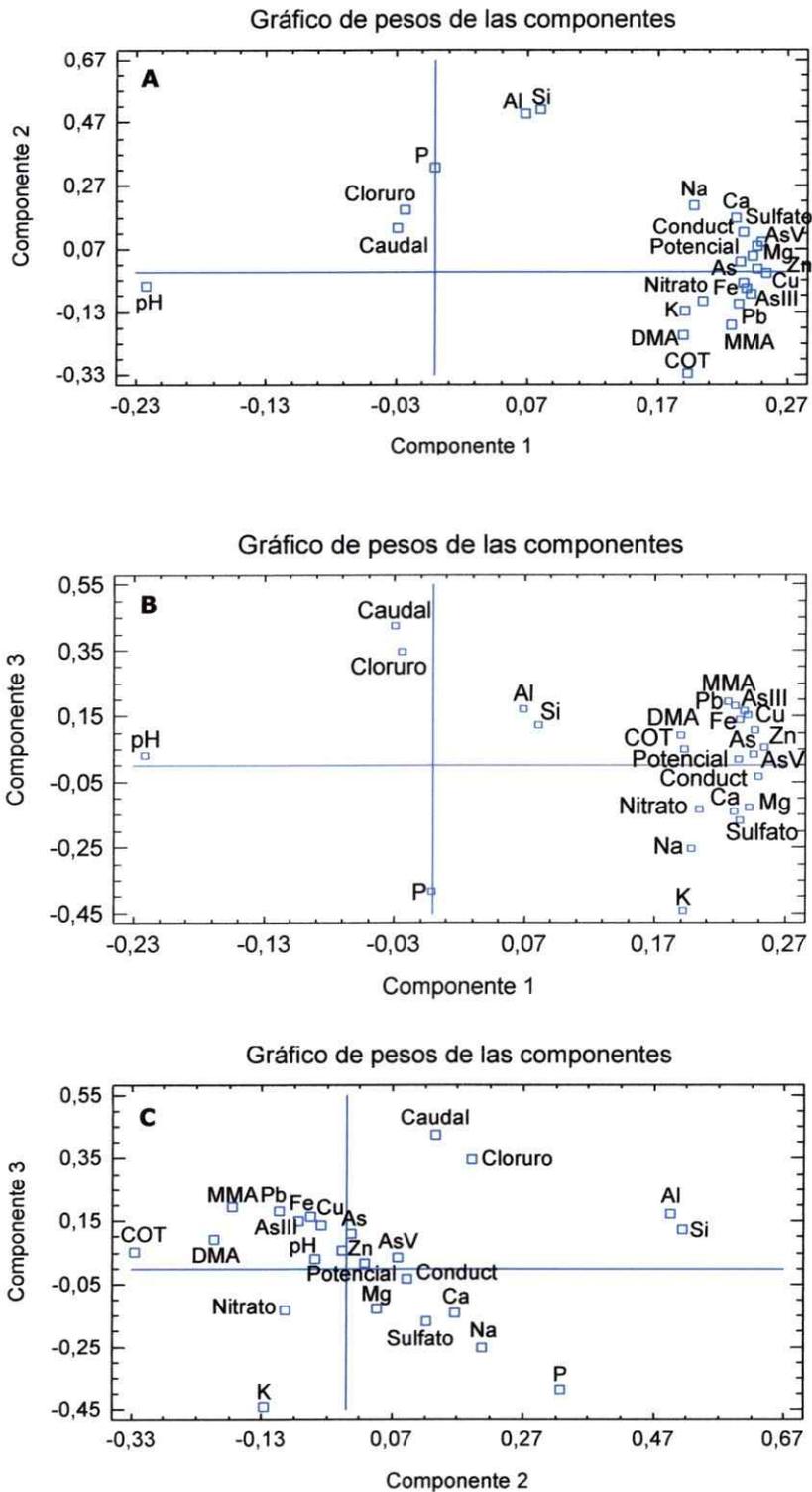
### **3.3.1. Aguas de río filtradas**

#### **3.3.1.1. Análisis de componentes principales (ACP)**

La aplicación de ACP a las variables determinadas en las muestras de agua de río filtradas, indicó que estas 24 variables fueron representadas por 3 componentes principales. Estas componentes principales explicaron el 83,5% de la variabilidad total de los datos originales. Por lo tanto, se extrajo 3 vectores para las consideraciones estadísticas. Los autovalores y autovectores (peso de la componente) obtenidos en este análisis, se muestran en la Tabla 18. Además, en la Figura 48 se muestran las distribuciones de los autovectores en el espacio definido por las componentes principales seleccionadas.

**Tabla 18.** Análisis de componentes principales. Autovectores y autovalores de las distintas variables determinadas en las muestras de agua de río filtradas.

	<b>Componente1</b>	<b>Componente2</b>	<b>Componente3</b>
Al	0,0693	0,4962	0,1714
As	0,2470	0,0077	0,1087
As(III)	0,2388	-0,0544	0,1653
As(V)	0,2464	0,0790	0,0359
Ca	0,2306	0,1674	-0,1394
Caudal	-0,0293	0,1374	0,4245
Cloruro	-0,0236	0,1924	0,3470
Conductividad	0,2493	0,0928	-0,0316
COT	0,1932	-0,3236	0,0508
Cu	0,2358	-0,0381	0,1373
DMA	0,1898	-0,2015	0,0922
Fe	0,2420	-0,0735	0,1525
K	0,1917	-0,1255	-0,4408
Mg	0,2424	0,0474	-0,1271
MMA	0,1670	-0,1938	0,1845
Na	0,1978	0,2084	-0,2516
Nitrato	0,2045	-0,0943	-0,1320
P	-0,0006	0,3272	-0,3839
Pb	0,2321	-0,1026	0,1805
pH	-0,2216	-0,0482	0,0305
Potencial	0,2341	0,0282	0,0185
Si	0,0806	0,5135	0,1228
Sulfato	0,2355	0,1219	-0,1656
Zn	0,2537	-0,0068	0,0565
Eigenvalue	15,14	2,865	2,028
%varianza	63,09	11,94	8,45
%varianza acumulada	63,09	75,03	83,48



**Figura 48.** Distribución de las variables determinadas en las muestras de agua de río filtradas, en el espacio definido por (A) Componente 1 y componente 2, (B) Componente 1 y componente 3, (C) Componente 2 y componente 3.

Como se observa en la Tabla 18, los autovectores clasificaron las 24 variables consideradas en este análisis en 3 grupos:

- Componente 1: Contaminación por riles mineros (As total, As(III), As(V), Cu, Fe, Pb y Zn), mediciones de terreno indicadoras de contaminación (potencial redox, conductividad y pH) y componentes geológicos (Ca, Mg,  $\text{NO}_3^-$  y  $\text{SO}_4^{2-}$ ).
- Componente 2: Elementos litogénicos en altas concentraciones (Al y Si) y sustancias orgánicas (COT, MMA y DMA).
- Componente 3: Elementos litogénicos en bajas concentraciones (Na, K y P).

Por lo tanto, los resultados obtenidos mediante la aplicación de ACP a las variables determinadas en las muestras de agua de río filtradas, indicaron asociación entre los elementos contaminantes derivados principalmente de la actividad minera del cobre. Además, estos elementos contaminantes presentes en las aguas de río mostraron un comportamiento similar al evidenciado por los componentes geológicos habituales en los sistemas acuáticos.

Por otra parte, el ACP indicó que los elementos litogénicos se asociaron con distintas variables en función de su concentración y propiedades asociativas.

### **3.3.1.2. Análisis de cluster (AC)**

Por su parte, los resultados obtenidos mediante la aplicación de AC a las variables determinadas en las muestras de agua de río filtradas, los cuales se basaron en los valores de los autovectores obtenidos en el ACP, se muestran en la Figura 49.



**B:** Puntos de muestreo directamente impactados por las actividades mineras del cobre (puntos de muestreo 2, 3 y 5). En este grupo se observó que el punto 2 presentó una distancia euclidiana notoriamente mayor que los puntos de muestreo 3 y 5, lo cual se debió a que el punto 2 presentó los mayores niveles de sustancias contaminantes derivadas de los vertidos mineros.

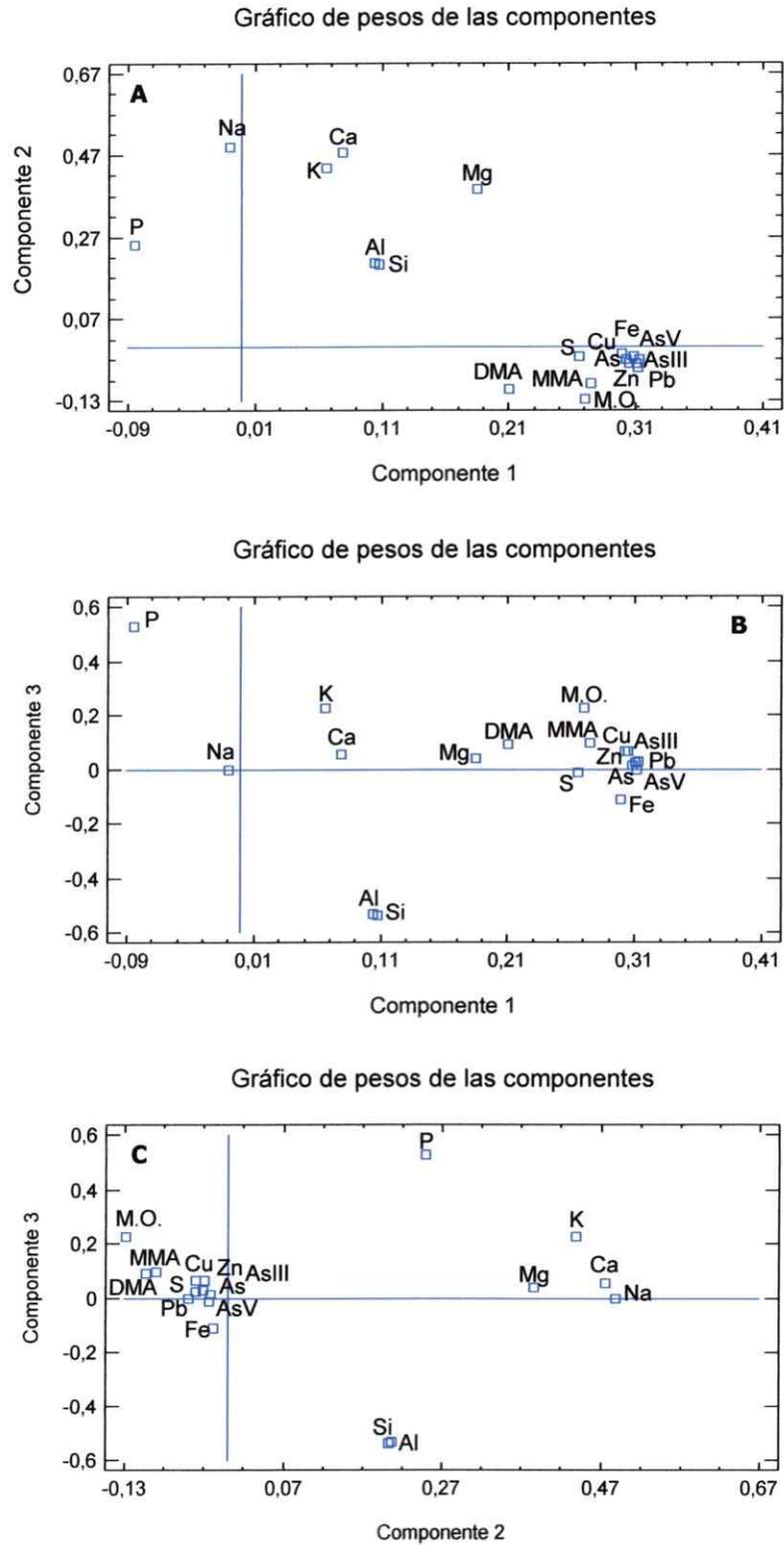
### **3.3.2. Estratos superficiales de sedimentos de río**

#### **3.3.2.1. Análisis de componentes principales (ACP)**

Al aplicar el ACP a las variables determinadas en las muestras de estratos superficiales de sedimentos de río, se observó que estas 18 variables se representaron por 3 nuevas variables o componentes principales. Estas componentes principales dieron cuenta del 90,1% de la variabilidad total en los datos originales, por lo tanto, se empleó 3 vectores para las consideraciones estadísticas. Los autovalores y autovectores (peso de la componente) obtenidos en este análisis, se muestran en la Tabla 19. Igualmente, en la Figura 50 se muestran las distribuciones de los autovectores en el espacio definido por las componentes principales seleccionadas.

**Tabla 19.** Análisis de componentes principales. Autovectores y autovalores de las distintas variables determinadas en las muestras de estratos superficiales de sedimentos de río.

	<b>Componente1</b>	<b>Componente2</b>	<b>Componente3</b>
Al	0,1045	0,2076	-0,5334
As	0,3130	-0,0303	0,0299
As(III)	0,3025	-0,0289	0,0651
As(V)	0,3081	-0,0211	0,0152
Ca	0,0794	0,4763	0,0528
Cu	0,3048	-0,0390	0,0646
DMA	0,2110	-0,1029	0,0904
Fe	0,2994	-0,0168	-0,1096
K	0,0663	0,4395	0,2269
M.O.	0,2704	-0,1279	0,2254
Mg	0,1855	0,3866	0,0394
MMA	0,2755	-0,0886	0,0972
Na	-0,0099	0,4897	-0,0002
P	-0,0846	0,2503	0,5273
Pb	0,3115	-0,0495	-0,0009
S	0,2658	-0,0226	-0,0123
Si	0,1077	0,2040	-0,5393
Zn	0,3113	-0,0404	0,0256
Eigenvalue	9,888	3,965	2,359
%varianza	54,93	22,03	13,11
%varianza acumulada	54,93	76,96	90,06



**Figura 50.** Distribución de las variables determinadas en las muestras de estratos superficiales de sedimentos de río, en el espacio definido por (A) Componente 1 y componente 2, (B) Componente 1 y componente 3, (C) Componente 2 y componente 3.

De acuerdo a la Tabla 19, los autovectores clasificaron las 18 variables consideradas en este análisis en 3 grupos:

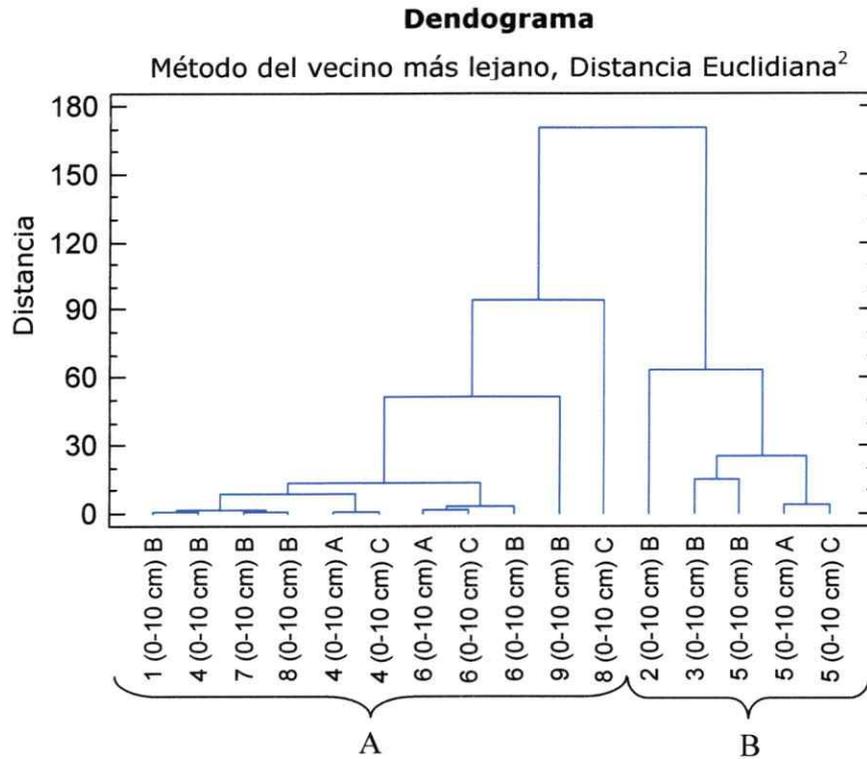
- Componente 1: As total y sus especies (As total, As(III), As(V), MMA y DMA), metales pesados derivados de la actividad minera (Cu, Fe, Pb y Zn) y componentes geológicos (M.O. y S).
- Componente 2: Metales alcalinos y alcalinotérreos (Na, K, Ca y Mg).
- Componente 3: Elementos litogénicos (Al, Si y P).

De esta forma, los resultados obtenidos mediante la aplicación de ACP a las variables determinadas en las muestras de estratos superficiales de sedimentos de río, indicaron nuevamente asociación entre los metales y metaloides aportados a los ríos por los riles mineros. Además, estos elementos contaminantes mostraron un comportamiento similar al presentado por los componentes geológicos frecuentemente presentes en los sedimentos de río.

Conjuntamente, se observó que los elementos litogénicos se asociaron en 2 componentes distintas, lo cual se debió a las diferencias de concentración presentadas por ambos grupos.

### **3.3.2.2. Análisis de cluster (AC)**

Por otro lado, los resultados derivados de la aplicación de AC a las variables determinadas en las muestras de estratos superficiales de sedimentos de río, los cuales se basaron en los valores de los autovectores obtenidos en el ACP, se muestran en la Figura 51.



**Figura 51:** Dendograma de variables determinadas en las muestras de estratos superficiales de sedimentos de río.

Tal como se ilustra en el dendograma correspondiente a la Figura 51, y al igual que en el caso de las muestras de agua filtradas, la aplicación del AC a las variables determinadas en las muestras de estratos superficiales de sedimentos de río, permitió agrupar los distintos puntos de muestreo considerados en este estudio en función de su grado de contaminación. En este contexto, se observaron los mismos grupos obtenidos en el caso de las aguas de río:

**A:** Puntos de muestreo no impactados (puntos de muestreo 1, 4 9) y los no impactados directamente por los vertidos mineros (puntos de muestreo 6, 7 y 8). En este grupo se observó que tanto el punto 8 C (segundo muestreo) como el punto 9, presentaron distancias euclidianas superiores al resto de los puntos de muestreo correspondientes al grupo A. En el caso del punto 8 C, la mayor distancia euclidiana se atribuyó a que la disminución del caudal del río Cachapoal durante el Otoño del 2004 en comparación con los otros muestreos, favoreció un leve aumento de la concentración de elementos litogénicos, lo cual se reconoció

en este análisis. Por su parte, la mayor distancia del punto 9 (río Tinguiririca, línea base) se atribuyó a las diferencias en la composición mineralógica existente entre la cuenca del Tinguiririca y la cuenca del Cachapoal.

**B:** Puntos de muestreo directamente impactados por las actividades mineras del cobre (puntos de muestreo 2, 3 y 5). Al igual que en las muestras de agua, en este caso se observó que el punto 2 presentó una distancia euclidiana superior a los otros puntos de muestreo correspondientes al grupo B (puntos 3 y 5). Este hecho se debió a que en este punto se determinaron las mayores concentraciones de elementos contaminantes, los que fueron aportados por los vertidos mineros.

### **3.3.3. Aguas filtradas y estratos superficiales de sedimentos de río**

#### **3.3.3.1. Análisis de componentes principales (ACP)**

Los resultados obtenidos mediante la aplicación del ACP al conjunto de variables determinadas tanto en muestras de agua filtradas como en estratos superficiales de sedimentos de río, indicaron que estas 42 variables se representaron por 3 nuevas variables o componentes principales. Estas nuevas componentes contabilizaron un 83,5% de la variabilidad total de los datos originales. Por lo tanto, se extrajo 3 vectores para las consideraciones estadísticas. Los autovalores y autovectores (peso de la componente) obtenidos en este análisis, se muestran en la Tabla 20. Asimismo, en la Figura 52 se muestran las distribuciones de los autovectores en el espacio definido por las componentes principales escogidas.

**Tabla 20.** Análisis de componentes principales. Autovectores y autovalores del conjunto de variables determinadas en las muestras de agua de río filtradas-estratos superficiales de sedimentos de río

	<b>Componente1</b>	<b>Componente2</b>	<b>Componente3</b>
Al ac	0,0589	-0,3184	0,2563
Al sed	0,0575	-0,2721	0,2822
As ac	0,1924	0,0012	-0,0041
As sed	0,1988	0,0124	0,0042
As(III) ac	0,1862	0,0321	-0,0100
As(III) sed	0,1928	0,0332	-0,0147
As(V) ac	0,1915	-0,0342	0,0026
As(V) sed	0,1962	-0,0034	0,0083
Ca ac	0,1781	-0,1129	0,0157
Ca sed	0,0485	-0,3233	-0,2227
Caudal ac	-0,0154	-0,0086	0,2859
Cloruro ac	-0,0126	-0,1523	-0,0327
Conductividad ac	0,1937	-0,0465	0,0023
COT ac	0,1517	0,1859	-0,1202
Cu ac	0,1833	0,0260	-0,0132
Cu sed	0,1933	0,0428	-0,0072
DMA ac	0,1514	0,1227	-0,0075
DMA sed	0,1283	0,1256	0,0044
Fe ac	0,1891	0,0432	-0,0046
Fe sed	0,1873	-0,0478	0,0935
K ac	0,2433	0,0633	-0,1079
K sed	0,0414	-0,3629	-0,2263
M.O. sed	0,1700	0,1725	-0,0707
Mg ac	0,1879	-0,0381	-0,0407
Mg sed	0,1131	-0,2686	-0,1565
MMA ac	0,1791	0,0986	-0,0101
MMA sed	0,1700	0,1177	-0,0006
Na ac	0,1532	-0,1302	-0,1142
Na sed	-0,0085	-0,3554	-0,1934
Nitrato ac	0,1570	0,0302	-0,1474
P ac	-0,0023	-0,2716	-0,2613
P sed	-0,0474	-0,0249	-0,4531
Pb ac	0,1819	0,0590	-0,0003
Pb sed	0,1965	0,0131	0,0344
pH ac	-0,1715	-0,0156	-0,1351
Potencial ac	0,1840	0,0371	0,1091
S sed	0,1704	-0,0368	0,0101
Si ac	0,0666	-0,3166	0,2380
Si sed	0,0591	-0,2784	0,2871
Sulfato ac	0,1828	-0,0458	0,0180
Zn ac	0,1977	0,0098	-0,0148
Zn sed	0,1966	0,0206	0,0172
Eigenvalue	24,90	5,840	4,311
%varianza	59,28	13,91	10,26
%varianza acumulada	59,28	73,19	83,45

Gráfico de pesos de las componentes

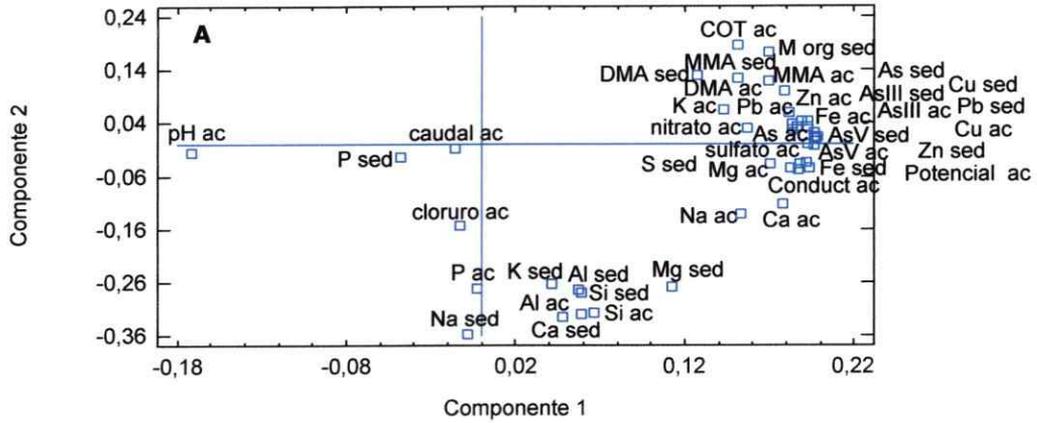


Gráfico de pesos de las componentes

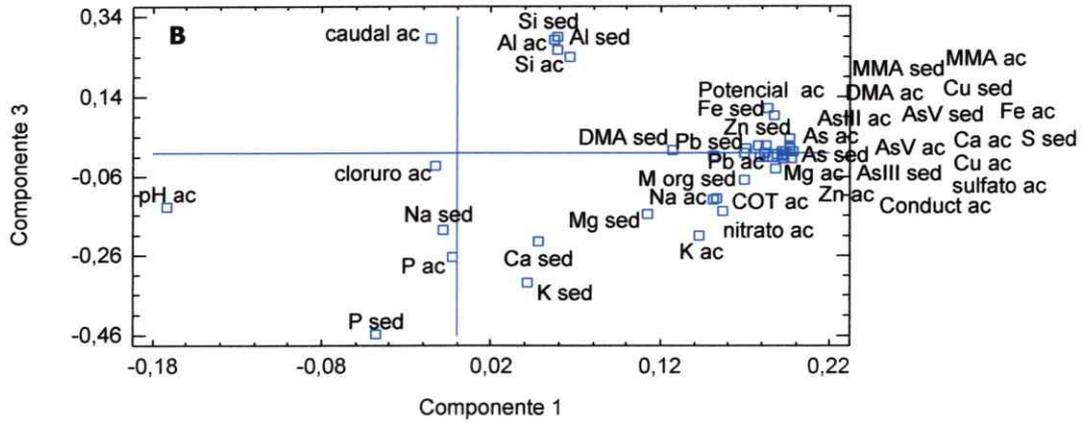
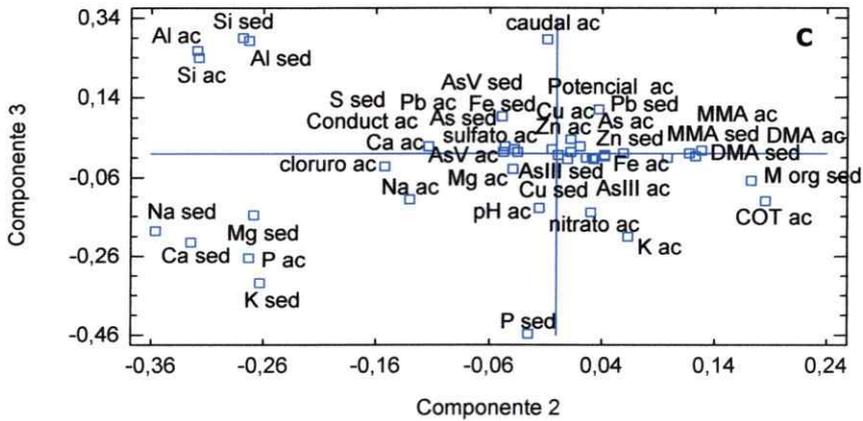


Gráfico de pesos de las componentes



**Figura 52.** Distribución de las variables determinadas en las muestras de aguas filtradas y estratos superficiales de sedimentos de río, en el espacio definido por (A) Componente 1 y componente 2, (B) Componente 1 y componente 3, (C) Componente 2 y componente 3.

Basándose en los resultados indicados en la Tabla 20, los valores de los autovectores obtenidos permitieron clasificar las 42 variables consideradas en este análisis en 3 grupos:

- Componente 1: As total y sus especies (As total, As(III), As(V), MMA y DMA), metales pesados derivados de la actividad minera (Cu, Fe, Pb y Zn), mediciones de terreno indicadoras de contaminación (potencial redox, conductividad y pH) y componentes geológicos en aguas (Ca, Mg, Na, K,  $\text{SO}_4^{-2}$  y  $\text{NO}_3^-$ ).
- Componente 2: Elementos litogénicos en aguas (Al, Si y P), metales alcalinos y alcalinotérreos en sedimentos (Ca, Mg, Na y K) y sustancias orgánicas (COT y M.O.).
- Componente 3: Elementos litogénicos en sedimentos (Al, Si y P).

Los resultados obtenidos a través de la aplicación de ACP al conjunto de variables determinadas en las muestras de agua filtradas y en los estratos superficiales de sedimentos de río, indicaron asociación entre los metales y metaloides aportados a los ríos por la actividad minera. Además, estos elementos contaminantes evidenciaron correlación con las mediciones de terreno capaces de revelar, en una primera aproximación, la presencia de contaminación en un sistema acuático; y correlacionaron con los componentes geológicos habituales en las aguas de río.

La componente 2 reveló correlaciones entre los elementos litogénicos presentes en altas concentraciones en las aguas de río, los elementos litogénicos presentes en menor concentración en los sedimentos y el contenido orgánico presente tanto en aguas como en sedimentos.

Por último, la componente 3 reveló correlación entre los elementos litogénicos presentes en altas concentraciones en los sedimentos.



- A:** Puntos de muestreo no impactados (puntos de muestreo 1, 4 y 9) y los no impactados directamente por los vertidos mineros (puntos de muestreo 6, 7 y 8). En este grupo nuevamente se observó que tanto el punto 8 C (segundo muestreo) como el punto 9 (río Tinguiririca, línea base), presentaron distancias euclidianas superiores al resto de los puntos de muestreo correspondientes al grupo A.
- B:** Puntos de muestreo directamente impactados por las actividades mineras del cobre (puntos de muestreo 2, 3 y 5). Al igual que en los AC anteriores, el punto 2 presentó una distancia euclidiana superior a los otros puntos de muestreo correspondientes al grupo B.

---

*CAPITULO IV*

*CONCLUSIONES*

---

## CAPITULO IV

### CONCLUSIONES

En la presente Tesis se desarrolló y optimizó una *metodología analítica* basada en el acoplamiento en continuo de HG-CT-ICP/OES, la cual permitió la determinación de las especies de arsénico de mayor interés medioambiental, tales como As(V), As(III), MMA y DMA, en muestras de agua y sedimentos de río, con precisión y exactitud, y sin sufrir las interferencias provocadas por las altas concentraciones de cobre, elemento habitual en matrices medioambientales sometidas a contaminación derivada de los procesos mineros. La *eliminación de la interferencia de cobre* durante la especiación de arsénico, se basó en la retención selectiva de este catión interferente en una resina quelante iminodiacetato (Muromac A-1), previo al proceso de generación de arsinas (HG).

De acuerdo a las *propiedades analíticas del método* desarrollado, los límites de detección variaron entre  $2,1 \times 10^{-2}$   $\mu\text{g/l}$ , para As(III) pH 6,0, y  $2,2 \times 10^{-1}$   $\mu\text{g/l}$  para DMA. La repetibilidad del método propuesto varió entre un 1,5%, correspondiente a As(III) pH 6,0, y un 3,9% para DMA. Por su parte, la reproducibilidad del método varió entre un 1,7%, para As(III) pH 6,0, y un 5,4% para DMA. Los porcentajes de recuperación de muestras de agua del río Tinguiririca enriquecidas con las distintas especies de arsénico consideradas en este estudio, variaron entre un 97% y un 103%. Por lo tanto, el método propuesto en la presente Tesis para la especiación de arsénico fue exacto y preciso, proporcionando límites de detección del orden de decenas de ng/l, y porcentajes de recuperación cercanos a un 100%. Las principales ventajas de la metodología analítica basada en el acoplamiento de HG-CT-ICP-OES, radican en su alta sensibilidad y selectividad.

Mediante la información global que entregaron las *mediciones de terreno*, fue posible dar un diagnóstico preliminar del elevado nivel de contaminación del río Coya en comparación con el río Cachapoal, producto del vertido de riles ácidos desde las faenas mineras. En este contexto, las aguas del río Coya presentaron menor pH, mayor temperatura, conductividad, salinidad y contenido de sólidos

totales disueltos medidos en comparación a los del río Cachapoal. No obstante, todos los puntos considerados en cada muestreo presentaron potenciales redox positivos y elevadas concentraciones de oxígeno disuelto, lo cual indicaría la predominancia de especies oxidadas.

Los resultados de los *análisis físico-químicos* confirmaron lo indicado por las mediciones de terreno, dado que las mayores concentraciones de arsénico total, As(V), As(III), MMA, DMA, así como también de la mayor parte de los metales determinados en las muestras de agua y sedimentos de río, fueron encontradas en el río Coya. Se encontró que las muestras de agua y sedimentos del punto 2 (río Coya) presentaron las mayores concentraciones de arsénico (358  $\mu\text{g/l}$  y 281 mg/kg, respectivamente), cobre (59 mg/l y 25 g/kg, respectivamente) y de otros metales pesados determinados durante este estudio, lo cual indicó que las principales descargas de riles mineros ácidos al cauce del río Coya se efectuaron en el punto 2 o previo a este punto de muestreo.

Por lo demás, se encontró que las concentraciones de arsénico en las muestras de agua de río correlacionaron con los niveles de este metaloide en sus sedimentos. Sin embargo, las concentraciones de arsénico presentes en las aguas de los sistemas acuáticos estudiados fueron notoriamente inferiores a las concentraciones de este metaloide presentes en los sedimentos de dichos sistemas, lo cual se atribuyó a posibles procesos de sorción y/o co-precipitación del arsénico presente en las aguas principalmente con los óxidos metálicos hidratados.

Adicionalmente, mediante los valores de las mediciones de terreno y los resultados obtenidos en los análisis físico-químicos, se puede afirmar que los ríos Coya y Cachapoal no presentaron contaminación antropogénica evidente en sus nacimientos. Tal afirmación se basó en el hecho de que las concentraciones de As total, Cu total, como también de la mayor parte de los metales determinados en las muestras de agua y sedimentos de río correspondientes al punto 1 (río Coya antes de Sewell) y al punto 4 (río Cachapoal antes de la unión con el río Coya), fueron similares a las concentraciones determinadas en las muestras de agua y sedimentos del río Tinguiririca, punto 9 (línea base), lo cual indicó además que el aumento en las concentraciones de metales y metaloides en los ríos Coya y Cachapoal se debió esencialmente a las descargas de riles mineros efectuados al cauce del río Coya.

En la *especiación de arsénico*, se observó que el As(V) fue la forma química de arsénico predominante en las muestras de agua y sedimentos de río analizadas,

incluyendo al río Tinguiririca (punto 9, línea base), lo cual resultó consistente con los valores de potencial redox y con los niveles de oxígeno disuelto determinados en cada punto de muestreo. No obstante lo anterior, se observaron elevadas concentraciones de As(III) en las muestras de agua y sedimentos del río Coya, especialmente en el punto 2, en donde se determinaron las mayores concentraciones de As(III) durante este estudio. Las altas concentraciones de As(III) en las muestras de agua y sedimentos del río Coya se atribuyeron a que esta especie estaría siendo vertida constantemente al cauce del río Coya a través de los riles mineros, y que el bajo pH del río Coya, permitiría que el arsénico presente fuese relativamente más móvil que en el río Cachapoal. Por lo tanto, las características físico-químicas de la interfase sedimento-agua, modularon la forma química en que se encontró el arsénico en estos sistemas acuáticos. Además, se postula que la cinética de oxidación de As(III) a As(V) en el río Coya es más lenta que el tiempo involucrado en el proceso de medida químico, ya que en los tres muestreos efectuados se determinaron altas concentraciones de arsénico en la forma reducida a medida que el río Coya fue acercándose al río Cachapoal. Sin embargo, se evidenció una oxidación gradual del As(III) río abajo.

Por otra parte, sólo en el primer muestreo se determinaron niveles cuantificables de las especies órganoarsenicales en las muestras de agua y sedimentos del río Coya, lo que concordó con los mayores contenidos orgánicos determinados durante este estudio. Las bajas concentraciones de especies órganoarsenicales en los sistemas acuáticos estudiados, se deberían posiblemente a la escasa actividad microbiológica desarrollada en estos sistemas.

Específicamente, en la matriz *agua* se observó que las concentraciones de arsénico total determinadas en las muestras de agua de río sin filtrar fueron consistentemente superiores a las concentraciones determinadas en las muestras de agua filtradas, lo cual sugirió que parte del arsénico presente en los ríos Coya y Cachapoal, se encontraría asociado a los óxidos o a otras sustancias constituyentes de los sólidos suspendidos. Tal hecho indicaría además, que la transferencia del arsénico desde el río Coya hacia el río Cachapoal, se basó fundamentalmente en un proceso de transporte a través de los sólidos suspendidos en las aguas.

Las altas concentraciones de arsénico y de otros elementos en las aguas del río Coya, en especial en el punto 2, fueron disminuyendo a medida que río Coya siguió su curso, lo cual se atribuyó a los procesos de sorción de estos elementos en

los sedimentos de río. Además, el río Coya, el cual está altamente contaminado por vertidos mineros, confluye aguas abajo con el río Cachapoal, transfiriéndole a éste parte de su carga contaminante. Sin embargo, en los tres muestreos efectuados se observó un efecto de dilución de la carga contaminante del río Coya luego de la unión de este río con el río Cachapoal, lo cual se atribuyó a los procesos de mezcla existentes entre estos dos sistemas acuáticos. La disminución de la carga contaminante del río Coya fue más evidente al ir aumentando la distancia desde la fuente contaminante (fundición de cobre Caletones), lo cual se atribuyó nuevamente a los procesos de sorción de los contaminantes en los sedimentos a medida que el río Cachapoal se acercó a su desembocadura.

Por otra parte, los resultados derivados de las determinaciones de la concentración total de elementos en los *sólidos suspendidos* sugirieron que parte del As, Cu y de otros elementos presentes en las aguas de los ríos estudiados, se asociarían a los óxidos metálicos o a otras sustancias constituyentes de los sólidos suspendidos en las aguas. Por lo tanto, estas determinaciones indicarían además que los sólidos suspendidos son posiblemente el principal medio de transferencia de elementos entre los sistemas acuáticos analizados.

Las concentraciones totales de micro y macroelementos en los *sedimentos de río*, sugirieron que As, Cu, Mo, Co, Ni, Zn, Pb, Fe y B, cuyas concentraciones variaron notoriamente entre los distintos puntos de muestreo y entre las distintas fechas de muestreo, son aportados a los ríos en estudio principalmente por los vertidos mineros efectuados al cauce del río Coya. En tanto que P, Mn, Al, Si, Mg, Ca, Na y K, cuyas concentraciones permanecieron casi constantes entre los distintos puntos de muestreo, serían de origen geológico o litogénico.

Las tendencias anteriores se observaron también en los resultados obtenidos en la determinación del contenido de *óxidos de Fe, Al y Mn* en los sedimentos de río, ya que en los tres muestreos efectuados, los mayores porcentajes de óxidos de Fe los presentaron los sedimentos del río Coya, sugiriendo que parte del contenido de hierro encontrado en los sedimentos de este río, correspondería a contaminación derivada de los procesos mineros del cobre, en especial a la lixiviación. Por el contrario, no se presentaron diferencias substanciales en los niveles de óxidos de Al y Mn entre los sedimentos de los distintos puntos de muestreo correspondientes a los ríos Coya y Cachapoal, ni entre los tres muestreos efectuados.

No se presentaron diferencias en las concentraciones de arsénico total y de los

otros elementos determinados en los sedimentos, entre el estrato superficial (0-10 cm) y el estrato sub-superficial (10-20 cm), para ninguno de los puntos de muestreo correspondientes al primer muestreo, lo cual se atribuyó a que el aumento del caudal durante este muestreo favoreció en algún grado la mezcla entre ambos estratos, permitiendo una distribución homogénea de los elementos en los primeros 20 cm de la columna sedimentaria. Por el contrario, tanto en el muestreo preliminar como en el segundo muestreo, las concentraciones de arsénico total y de los otros elementos determinados el sedimento del punto 5, tendieron a disminuir en los estratos sub-superficiales (10-20 cm) en comparación con los estratos superficiales (0-10 cm).

En los *procedimientos de extracción simple*, se encontró que HCl 1 mol/l presentó el mayor rendimiento de extracción de las especies de arsénico desde los sedimentos. Además, al analizar la *estabilidad* de las especies de arsénico en un extracto del sedimento con HCl 1 mol/l, se observó que al aumentar el tiempo de contacto entre el sedimento y el extractante, la concentración de As(III) presente en el sedimento analizado disminuyó en aproximadamente un 88% en el transcurso de las 4 horas de estudio. Tal hecho se atribuyó tanto a la oxidación del As(III) por el oxígeno disuelto, como a la capacidad del HCl de disolver minerales presentes en los sedimentos, como los óxidos de Fe y Mn, los cuales pudieron facilitar esta oxidación. Sin embargo, al efectuar la dilución del extracto del sedimento en una relación extracto:agua desionizada de 1:10, no se produjeron variaciones en las concentraciones de As(III) y As(V) en el transcurso de las 4 horas de análisis.

Una vez seleccionado el HCl 1 mol/l como el agente extractante de las especies de arsénico desde sedimentos, se realizó la *especiación de arsénico en los extractos de sedimentos diluidos*, observándose que la concentración de As(V) tendió a disminuir levemente con la profundidad, lo cual fue más evidente en los sedimentos del río Coya. Por el contrario, en la mayor parte de los puntos de muestreo, la concentración de As(III) se mantuvo casi constante entre los estratos 0-10 cm y 10-20 cm, excepto en los sedimentos del río Coya, en los cuales la concentración de As(III) tendió a aumentar levemente en los estratos sub-superficiales (10-20 cm), lo cual se atribuyó a la disminución de la concentración de oxígeno y, por lo tanto, del potencial redox.

Por otra parte, el *procedimiento de extracción secuencial* (PES) indicó que la mayor parte del arsénico presente en los sistemas acuáticos en estudio se encontró

principalmente inmovilizado en los sedimentos de río, unido a los óxidos de Fe y Al amorfos o levemente cristalinos, a los óxidos de Fe y Al cristalinos, y a la fracción residual de los sedimentos. Por lo tanto, los óxidos metálicos consistieron en una de las principales fuentes de inmovilización de arsénico en los sedimentos analizados. Además, los mayores porcentajes de arsénico disponible, se determinaron en los sedimentos del punto 2 (río Coya), lo cual se atribuyó a que parte del arsénico vertido en el río Coya mediante los riles mineros, se encontró como As(III), el cual es más móvil que el As(V).

Por último, el *análisis de componentes principales* aplicado a los resultados obtenidos en las diversas determinaciones efectuadas, indicó asociación entre los metales y metaloides aportados a los ríos por la actividad minera. Además, estos elementos contaminantes evidenciaron correlación con las mediciones de terreno capaces de revelar, en una primera aproximación, la presencia de contaminación en un sistema acuático, y con los componentes geológicos habituales en las aguas de río. Por su parte, el *análisis cluster* agrupó los puntos de muestreo analizados en función de su grado de contaminación. En este contexto, correlacionaron todos aquellos puntos de muestreo no impactados (puntos 1, 4 y 9) y los no impactados directamente (puntos 6, 7 y 8) por los vertidos mineros; y por otra parte, se agruparon todos los puntos de muestreo directamente impactados por las actividades mineras del cobre (puntos 2, 3 y 5).

Sobre la base de lo anteriormente expuesto, la presente Tesis contribuyó con el desarrollo de una metodología analítica alternativa para la especiación de arsénico en muestras con altos niveles de cobre, catión interferente en el proceso de especiación de arsénico, el cual fue removido de las muestras mediante una extracción en fase sólida. Este procedimiento no ha sido reportado en trabajos previos, por lo que la metodología analítica desarrollada representa un aporte científico relevante a la problemática de la contaminación ambiental por arsénico.

Además, los análisis físico-químicos y de especiación de arsénico en las aguas y sedimentos de los ríos Coya y Cachapoal, afectados durante décadas a la contaminación derivada de los procesos mineros del cobre, constituyen una importante contribución al conocimiento del estado actual de un ecosistema nacional. Sin embargo, este estudio podría también proyectarse a solucionar problemáticas de especiación de arsénico a nivel mundial, empleando matrices con características similares a las consideradas en esta Tesis.

---

*BIBLIOGRAFÍA*

---

## BIBLIOGRAFÍA

1. [www.webelements.com/webelements/elements/text/As/key.html](http://www.webelements.com/webelements/elements/text/As/key.html)
2. Smedley, P.L. y Kinniburgh, D.G. 2002. A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geochem.* **17**: 517-568.
3. Mitchell, P. y Barr, D. 1995. The nature and significance of public exposure to arsenic: a review of its relevance to South West England. *Environ. Geochem. Health*, **17**: 57-82.
4. Feng, Y., Chen, H., Tian, L. y Narasaki, H. 1998. Off-line separation and determination of inorganic arsenic species in natural water by high resolution inductively coupled plasma mass spectrometry with hydride generation combined with reaction of arsenic(V) and L-cysteine. *Anal. Chim. Acta.* **375**: 167-175.
5. Tamaki, S. y Frankenberger, W.T., Jr. 1992. Environmental biochemistry of arsenic. *Rev. Environ. Contam. Toxicol.*, **124**: 79-110.
6. Cullen, W.R. y Reimer, K.J. 1989. Arsenic speciation in the environment. *Chem. Rev.*, **89**: 713-764.
7. Irvin, T.R. y Irgolic, K.J. 1995. In-vitro prenatal toxicity of trimethylarsine, trimethylarsine oxide and trimethylarsine sulfide. *Appl. Organomet. Chem.*, **9**: 315-321.
8. Rubio, R., Padró, A. y Rauret, G. 1995. LC-HG-QCAAS versus LC-HG-ICP/OES in arsenic speciation. *Fresen. J. Anal. Chem.*, **351**: 331-333.
9. Leonard, A. 1991. Metals and their compounds in the environment: occurrence, analysis and biological relevance. *En Merian, E.* (ed.). pp 751. VCH, Weinheim.
10. Yamauchi, H. y Fowler B.A. 1994. Arsenic in the environment. Part II: human health and ecosystem effects. *En Nriagu, J.O.* (ed.). pp 35-53. Wiley, New York.
11. Masscheleyn, P.H., DeLaune, R.D. y Patrick, W.H., Jr. 1991. A hydride generation atomic absorption technique for arsenic speciation. *J. Environ. Qual.*, **20**: 96-100.
12. Van Loon, J.C. y Barefoot, R.R. 1992. Overview of analytical methods for elemental speciation. *Analyst*, **117**: 563-570.
13. Welz, B. 1998. Speciation analysis: where is it going?. An attempt at a forecast. *Spectrochim. Acta, Part B*, **53**: 169-175.
14. Das, A.K., de la Guardia, M. y Cervera, M.L. 2001. Literature survey of on-line elemental speciation in aqueous solutions. *Talanta*, **55**: 1-28.
15. Brinckman, F.E., Jewett, K.L., Iverson, W.P., Irgolic, K.J., Ehrhardt, K.C. y Stockton, R.A. 1980. Graphite furnace atomic absorption spectrophotometers as automated element-specific detectors for high-pressure liquid chromatography: The determination of arsenite, arsenate, methylarsonic acid and dimethylarsinic acid. *J. Chromatogr.*, **191**: 31-46.

16. Larsen, E.H. y Hansen, S.H. 1992. Separation of arsenic species by ion-pair and ion exchange high performance liquid chromatography. *Mikrochim. Acta*, **109**: 47-51.
17. Hansen, S.H., Larsen, E.H., Pritzl, G. y Cornett, C. 1992. Separation of seven arsenic compounds by high-performance liquid chromatography with on-line detection by hydrogen-argon flame atomic absorption spectrometry and inductively coupled plasma mass spectrometry. *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **7**: 629-634.
18. Larsen, E.H., Pritzl, G. y Hansen, S.H. 1993. Speciation of 8 arsenic compounds in human urine by high-performance liquid-chromatography with inductively coupled plasma-mass spectrometric detection using antimonate for internal chromatographic standardization. *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **8**: 557-563.
19. Larsen, E.H., Pritzl, G. y Hansen, S.H. 1993. Arsenic speciation in seafood samples with emphasis on minor constituents-an investigation using high-performance liquid-chromatography with detection by inductively-coupled plasma-mass spectrometry. *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **8**: 1075-1084.
20. Caruso, J.A., Heitkemper, D.T. y B'Hymer, C. 2001. An evaluation of extraction techniques for arsenic species from freeze-dried apple simples. *Analyst*, **126**: 136-140.
21. Woller, A., Mester, Z. y Fodor, P. 1995. Determination of arsenic species by high-performance liquid-chromatography ultrasonic nebulization atomic fluorescence spectrometry. *J. Anal. Atom. Spectrom.* **10**: 609-613.
22. Amran, M. B., Lagarde, F. y Leroy, M. J. F. 1997. Determination of arsenic species in marine organisms by HPLC-ICP-OES and HPLC-HG-QFAAS. *Mikrochim. Acta*, **127**: 195-202.
23. Chausseau, M., Roussel, C., Gilon, N. y Mermet, J.M. 2000. Optimization of HPLC-ICP-AES for the determination of arsenic species. *Fresen. J. Anal. Chem.*, **366**: 476-80.
24. Francesconi, K.A., Micks, P., Stockton, R.A. y Irgolic, K.J. 1985. Quantitative determination of arsenobetaine, the major water-soluble arsenical in three species of crab, using high pressure liquid chromatographic and an inductively coupled argon plasma emission spectrometer as the arsenic-specific detector. *Chemosphere*, **14**: 1443-1453.
25. Sigrist, M. y Beldomenico, H. 2004. Determination of inorganic arsenic species by flow injection hydride generation atomic absorption spectrometry with variable sodium tetrahydroborate concentrations. *Spectrochim. Acta Part B.*, **59**: 1041-1045.
26. Chen, H., Brindle, I. y Le, X. 1992. Prereduction of arsenic(V) to arsenic(III), enhancement of the signal, and reduction of interferences by L-cysteine in the determination of arsenic by hydride generation. *Anal. Chem.*, **64**: 667-672.
27. Aggett, J. y Aspell, A.C. 1976. The determination of arsenic(III) and total arsenic by AAS. *Analyst*, **101**: 341-347.
28. Anderson, R., Thompson, M. y Culbard, E. 1986. Selective reduction of arsenic species by continuous hydride generation, Part I: reaction media. *Analyst*, **111**: 1143-1152.
29. Bermejo-Barrera, P., Moreda-Piñeiro, J., Moreda-Piñeiro, A. y Bermejo-Barrera, A. 1998. Selective medium reactions for the 'arsenic(III)', 'arsenic(V)', dimethylarsonic acid and monomethylarsonic acid determination in waters by hydride generation on-line

- electrothermal atomic absorption spectrometry with in situ preconcentration on Zr-coated graphite tubes. *Anal. Chim. Acta*, **374**: 231-240.
30. Cabon, J.Y. y Cabon, N. 2000. Determination of arsenic species in seawater by flow injection hydride generation in situ collection followed by graphite furnace atomic absorption spectrometry - Stability of As(III). *Anal. Chim. Acta*, **418**: 19-31.
  31. Braman, R.S., Johnson, D.L., Foreback, C.C., Ammons, J.M. y Bricker, J.L. 1977. Separation and determination of nanograms amounts of inorganic arsenic and methylarsenic compounds. *Anal. Chem.*, **47**: 621-625.
  32. Le, X.-Ch., Cullen, W.R. y Reimer, K.J. 1994. Speciation of arsenic compounds by HPLC with hydride generation atomic absorption spectrometry and inductively coupled plasma mass spectrometry detection. *Talanta*, **41**: 495-502.
  33. Van den Broeck, K., Vandecasteele, C. y Geuns, J.M.C. 1998. Speciation by liquid chromatography-inductively coupled plasma-mass spectrometry of arsenic in mung bean seedlings used as a bio-indicator for the arsenic contamination. *Anal. Chim. Acta*, **361**: 101-111.
  34. Montperrus, M., Bohari, Y., Bueno, M., Astruc, A. y Astruc, M. 2002. Comparison of extraction procedures for arsenic speciation in environmental solid reference materials by high-performance liquid chromatography-hydride generation-atomic fluorescence spectroscopy. *Appl. Organomet. Chem.*, **16**: 347-354.
  35. Bohari, Y., Lobos, G., Pinochet, H., Pannier, F., Astruc, A. y Potin-Gautier, M. 2002. Speciation of arsenic in plants by HPLC-HG-AFS: extraction optimization on CRM materials and application to cultivated samples. *J. Environ. Monit.*, **4**: 596-602.
  36. Vergara Gallardo, M., Bohari, Y., Astruc, A., Potin-Gautier, M. y Astruc, A. 2001. Speciation analysis of arsenic in environmental solids reference materials by high-performance liquid chromatography-hydride generation-atomic fluorescence spectrometry following orthophosphoric acid extraction. *Anal. Chim. Acta*, **441**: 257-268.
  37. Ng, J.C., Jonson, D., Moore, M.R., Imray, P. y Chiswell, B. 1998. Speciation of arsenic metabolites in the urine of occupational workers and experimental rats using an optimized hydride cold-trapping method. *Analyst*, **123**: 929-933.
  38. Howard, A.G. y Arbab-Zavar, M.H. 1981. Determination of "inorganic" arsenic(III) and arsenic(V), "methylarsenic" and "dimethylarsenic" species by selective hydride evolution atomic absorption spectroscopy. *Analyst*, **106**: 213-220.
  39. Hasegawa, H., Sohrin, Y., Matsui, M., Hojo, M. y Kawashima, M. 1994. Speciation of Arsenic in Natural Waters by Solvent Extraction and Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry. *Anal. Chem.*, **66**: 3247-3252.
  40. Andreae, M.O. 1977. Determination of arsenic species in natural waters. *Anal. Chem.*, **49**: 820-823.
  41. Feng, Y.L. y Cao, J.P. 1994. Simultaneous determination of arsenic(V) and arsenic(III) in water by inductively-coupled plasma-atomic emission-spectrometry using reduction of arsenic(V) by L-cysteine and a small co-centric hydride generator without a gas-liquid separator. *Anal. Chim. Acta*, **293**: 211-218.

42. Richter, P., Toral, M.I., Tapia, A.E. y Fuenzalida, E. 1997. Flow Injection Photometric Determination of Zinc and Copper with Zincon Based on the Variation of the Stability with pH. *Analyst*, **112**: 1045-1048.
43. Richter, P., Seguel, R., Ahumada, I., Verdugo, R., Narváez, J. y Shibata, Y. 2004. Arsenic speciation in environmental samples of a mining impacted sector of central Chile. *J. Chil. Chem. Soc.*, **49**: 333-340.
44. Schmidt, C. y Bahadir, M. 1993. Determination of arsenic in the presence of high copper concentrations using Flow-Injection-Analysis hydride atomic absorption spectrometry. *Fresen. J. Anal. Chem.*, **346**: 683-685.
45. Brindle, I.D., Alarabi, H., Karshman, S., Le, X.C., Zheng, S. y Chen, H. 1992. Combined generator/separator for continuous hydride generation: application to on-line pre-reduction of arsenic(V) and determination of arsenic in water by atomic emission spectrometry. *Analyst*, **117**: 407-411.
46. Bissen, M. y Frimmel, F.H. 2000. Speciation of As(III), As(V), MMA and DMA in contaminated soil extract by HPLC-ICP/MS. *Fresenius J. Anal. Chem.*, **367**: 51-55.
47. Pantsar-Kallio, M. y Manninen, P.K.G. 1997. Speciation of mobile arsenic in soil samples as a function of pH. *Sci. Total Environ.*, **204**: 193-200.
48. Demesmay, C. y Olle, M. 1997. Application of microwave digestion to the preparation of sediment samples for arsenic speciation. *Fresen. J. Anal. Chem.*, **357**: 1116-1121.
49. Takamatsu, T. 1982. Determination of arsenate, arsenite, monomethylarsonate, and dimethylarsinate in soil polluted with arsenic. *Soil Sci.*, **133**: 239-246.
50. Keon, N.E., Swartz, C.H., Brabander, D.J., Harvey, C. y Hemond, H.F. 2001. Validation of an arsenic sequential extraction method for evaluating mobility in sediments. *Environ. Sci. Technol.*, **35**: 2778-2784.
51. Wenzel, W., Kirchbaumer, N., Prohaska, T., Stingeder, G., Lombi, E. y Adriano, D.C. 2001. Arsenic fractionation in soils using an improved sequential extraction procedure. *Anal. Chim. Acta*, **436**: 309-323.
52. Shiowatana, J., McLaren, R.G., Chanmekha, N. y Samphao, A. 2001. Fractionation of Arsenic in Soil by a Continuous-Flow Sequential Extraction Method. *J. Environ. Qual.* **30**: 1940-1949.
53. Van Herreweghe, S., Swennen, R., Vandecasteele, C. y Cappuyns, V. 2003. Solid phase speciation of arsenic by sequential extraction in standard reference materials and industrially contaminated soil samples. *Environ. Pollut.*, **122**: 323-342.
54. Tessier, A., Campbell, P.G.C., Bisson, M. 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.*, **57**: 844-851.
55. Penrose, W.R. 1974. Arsenic in the marine and aquatic environments: Analysis, occurrence, and significance. *CRC Crit. Rev. Environ. Cont.*, **4**: 465-482.
56. NRCC (National Research Council of Canada). NRCC No. 15391; NRCC: Ottawa, Canada, 1978.

57. Sohrin, Y., Matsui, M., Kawashima, M., Hojo, M. y Hasegawa, H. 1997. Arsenic biogeochemistry affected by eutrophication in Lake Biwa, Japan. *Environ. Sci. Technol.*, **31**: 2712- 2720.
58. Kaltreider, R.C., Davis, A.M., Larivière, J.P. y Hamilton, J.W. 2001. Arsenic alters the function of the glucocorticoid receptor as a transcription factor. *Environ. Health Perspect.* **109**: 245-251.
59. Dhar, R.K., Biswas, B.K., Samanta, G., Mandal, B.K., Chakraborti, D., Roy, S., Jafar, A., Islam, A., Ara, G., Kabir, S., Khan, A.W., Ahmed, S.A., Hadi, S.A. 1997. Groundwater arsenic calamity in Bangladesh. *Current Sci.*, **73**:48-59.
60. Biagini, R.E., Salvador, M.A., de Qüerio, R.S., Torres Soruco, C.A., Biagini, M.M. y Diez Barrantes, A. 1995. Hidroarsenicismo crónico. Comentario de casos diagnosticados en el período 1972-1993. *Arch. Argent. Dermatol.*, **45**: 47-52.
61. Hopenhayn, R.C., Biggs, M.L. y Smith, A.H. 1998. Lung And Kidney Cancer Mortality Associated With Arsenic In Drinking Water In Cordoba, Argentina. *Int. J. Epidemiol.*, **27**: 561-569.
62. Cebrian, M.E., Albores, A., García-Vargas, G., Del Razo, L.M. y Ostrosky-Wegman P. 1994. Arsenic in The environment. Part II: Human health and ecosystem effects. Chronic Arsenic Poisoning in Humans: The Case of México. *En Nriagu, J.O. (ed.)*. pp 55-92. Wiley, New York.
63. Hernández Zavala, A., Del Razo, L.M., García Vargas, G.G., Aguilar, C., Borja, V.H., Albores, A. y Cebrián, M.E. 1999. Altered activity of heme biosynthesis pathways enzymes in individuals chronically exposed to arsenic in Mexico. *Arc. Toxicol.*, **73**: 90-95.
64. Chatterjee, A., Das, D., Mandal, B.K., Chowdhury, T.R., Samanta, G. y Chakraborti, D. 1995. Arsenic in ground water in six districts of west Bengal, India: the biggest arsenic calamity in the world. Part I. Arsenic species in drinking water and urine of the affected people. *Analyst*, **120**:643-650.
65. Guha Mazumder, D.N., Haque, R., Ghosh, N., De, B.K., Santra, A., Chakraborti, D. y Smith, A.H. 1998. Arsenic levels in drinking water and the prevalence of skin lesions in West Bengal, India. *Intl. J. Epidemiol.* **27**: 871-77.
66. Smith, A.H., Goycolea, M., Haque, R. y Biggs, M.L. 1998. Marked increase in bladder and lung cancer mortality in a region of northern Chile due to arsenic in drinking water. *Am. J. Epidemiol.*, **147**: 660-669.
67. Saha, J.C., Dikshit, A.K., Bandyopadhyay, M. y Saha, K.C. 1999. A review of arsenic poisoning and its effects on human health. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, **29**: 281-313.
68. Norma Chilena Oficial. NCh409/1. Of 84. Requisitos de calidad del agua para diferentes usos. Instituto Nacional de Normalización, 1987.
69. Norma Chilena Oficial. NCh1333. Of 78. Agua potable - Parte 2: Muestreo. Instituto Nacional de Normalización, 1984.
70. USEPA. EPA To Implement 10 ppb Standard for Arsenic in Drinking Water. United States Environmental Protection Agency, 815-F-01-010. U.S. Gov. Print Office, Washington, DC. 2001.

71. European Union, Council Directive 98/83/EC on the quality of water intended for human consumption, 1998.
72. WHO, Guidelines for Drinking Water Quality, Vol. 1, World Health Organization, Génova, 1994.
73. Gulens, J., Champ, D.R. y Jackson, R.E. 1979. Influence of redox environments on the mobility of arsenic in ground water. *Am. Chem. Soc. Symp. Ser.* **93**: 81-95.
74. Corwin, D.L., David, A. y Goldberg, S. 1999. Mobility of arsenic in soil from the Rocky Mountain Arsenal area. *J. Contam. Hydrol.*, **39**: 35-58.
75. Yan, X.P., Kerrich, R. y Hendry, M.J. 2000. Distribution of arsenic (III), arsenic (V) and total inorganic arsenic in pore-waters from a thick till and clay-rich aquitard sequence, Saskatchewan, Canada. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **64**: 2637-2648.
76. Deuel, L.E. y Swoboda, A.R. 1972. Arsenic solubility in a reduced environment. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, **36**: 276-278.
77. Korte, N.E. y Fernando, Q. 1991. A review of arsenic(III) in groundwater. *Critical Rev. Environ. Ctrl.*, **21**: 1-39.
78. Bowell, R.J., Morley, N.H. y Din, V.K. 1994. Arsenic speciation in soil porewaters from Ashanti Mine. *Ghana Appl. Geochem.*, **9**: 15-22.
79. Masscheleyn, P.H., Delaune, R.D. y Patrick, W.H., Jr. 1991. Effect of redox potential and pH on arsenic speciation and solubility in a contaminated soil. *Environ. Sci. Technol.* **25**: 1414-1419.
80. Wakao, N., Koyatsu, H., Komai, Y., Shimokawara, H., Sakurai, Y. y Shiota, H. 1988. Microbial oxidation of arsenite and occurrence of arsenite-oxidizing bacteria in acid mine water from a sulfur-pyrite mine. *Geomicrobiol. J.*, **6**: 11-24.
81. Maher, W.A. 1988. Arsenic in the marine environment of South Australia. *The Biological Alkylation of Heavy Metals. En P.J. Craig y F. Gloking (eds.)*. pp. 120-126. Royal Society of Chemistry, London.
82. Andrea, M.O. y Klumpp, D.W. 1979. Biosynthesis and release of organoarsenic compounds by marine algae. *Environ. Sci. Technol.*, **13**: 738-741.
83. Brunskill, G.J., Graham, B.W. y Rudd, J.W.M. 1980. Experimental studies on the effect of arsenic on microbial degradation of organic matter and algae growth. *Can. J. Fish. Aqu. Sci.*, **37**: 415-423.
84. Cheng, C.N. y Focht, D.D. 1979. Production of arsine and methylarsines in soil and culture. *Appl. Environ. Microbiol.*, **38**: 494-498.
85. Baker, M.D., Inniss, W.E., Mayfield, C.I., Wong, P.T.S. y Chau, Y.K. 1983. Effect of pH on the methylation of mercury and arsenic by sediment microorganisms. *Environ. Technol. Lett.*, **4**: 89-100.
86. Holm, N.G. 1988. Arsenic regeneration from estuarine sediments of the Bothnian Bay, Sweden. *Chem. Geol.*, **68**: 89-98.

87. Holm, T.R., Anderson, M.A., Iverson, D.G. y Stanforth, R.S. 1979. Heterogeneous interactions of arsenic in aquatic systems. *ACS Symp. Ser.*, **93**: 711-736.
88. Faust, S.D., Winka, A.J. y Belton, T. 1987. An assessment of chemical and biological significance of arsenical species in the Maurice River Drainage Basin (N.J.). Part I. Distribution in water and river and lake sediments. *J. Environ. Sci. Health.*, **A22**: 209-237.
89. Faust, S.D., Winka, A.J. y Belton, T. 1987. An assessment of chemical and biological significance of arsenical species in the Maurice River Drainage Basin (N.J.). Part III. Transformation in aerobic and anaerobic conditions. *J. Environ. Sci. Health.*, **A22**: 263-282.
90. Anderson, L.C.D. y Bruland, K.W. 1991. Biogeochemistry of arsenic in natural waters: The importance of methylated species. *Environ. Sci. Technol.*, **25**: 420-427.
91. Woolson, E.A. y Kearney, P.C. 1973. Persistence and reactions of <sup>14</sup>C-cacodylic acid in soils. *Environ. Sci. Technol.*, **7**: 47-50.
92. Abdel-Moati, A.R. 1990. Speciation and behaviour of arsenic in the Nile Delta Lakes. *Water, Air, Soil Pollut.*, **51**: 117-132.
93. Goldberg, S. 2002. Competitive adsorption of arsenate and arsenite on oxides and clay minerals. *Soil. Sci. Soc. Am. J.*, **66**: 413-421.
94. Kinniburgh, D.G., Jackson, M.L. y Syers, J.K. 1976. Adsorption of alkaline earth, transition, and heavy metal cations by hydrous oxide gels of iron and aluminum. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **40**: 796-799.
95. Goldberg, S. y Johnston, C.T. 2001. Mechanisms of arsenic adsorption on amorphous oxides evaluated using macroscopic measurements, vibrational spectroscopy, and surface complexation modeling. *J. Coll. Interf. Sci.*, **234**: 204-216.
96. Manning, B.A., Fendorf, S.E. y Goldberg, S. 1998. Surface structures and stability of arsenic(III) on goethite: Spectroscopic evidence for inner-sphere complexes. *Environ. Sci. Technol.*, **32**: 2383-2388.
97. Elkhatib, E.A., Bennett, O.L. y Wright, R.J. 1984. Arsenite sorption and desorption in soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **48**:1025-1030.
98. Livesey, N.T. y Huang, P.M. 1981. Adsorption of arsenate by soils and its relation to selected chemical properties and anions. *Soil Sci.*, **131**: 88-94.
99. Aggett, J. y O'Brien, G.A. 1985. Detailed model for the mobility of arsenic in Lacustrine sediments based on measurements in Lake Ohakuri. *Environ. Sci. Technol.*, **19**: 231-238.
100. Aggett, J. y Roberts, L.S. 1986. Insight into the mechanism of accumulation of arsenate and phosphate in hydro lake sediments by measuring the rate of dissolution with ethylenediaminetetraacetic acid. *Environ. Sci. Technol.*, **20**: 183-186.
101. Schott, H. 1977. Relationship between zero point of charge and solubility product for hydroxides of polyvalent cations. *J. Pharm. Sci.*, **66**: 1548-1550.
102. Pierce, M.L. y Moore, C.B. 1980. Adsorption of arsenite on amorphous iron hydroxide from dilute aqueous solution. *Environ. Sci. Technol.*, **14**: 214-216.

103. Pierce, M.L. y Moore, C.B. 1982. Adsorption of arsenite and arsenate on amorphous iron hydroxide. *Water Res.*, **16**: 1247-1253.
104. Manning, B.A. y Goldberg, S. 1996. Modeling competitive adsorption of arsenate with phosphate and molybdate on oxide minerals. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **60**: 121-131.
105. Hsia, T.H., Lo, S.L., Lin, C.F. y Lee, D.Y. 1994. Characterization of arsenate adsorption on hydrous iron oxide using chemical and physical methods. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, **85**: 1-7.
106. Mok, W.M.; Riley, J.A. y Wai, C.M. 1988. Arsenic speciation and quality of groundwater in a lead-zinc mine, Idaho. *Water Res.*, **22**: 769-774.
107. Wilson, F.H. y Hawkins, D.B. 1978. Arsenic in streams, stream sediments, and ground water, Fairbanks area, Alaska. *Environ. Geol.*, **2**: 195-202.
108. Gallardo, L., Olivares, G., Aguayo, A., Langner, J. y Aarhus, B. 2000. Dispersión Regional de azufre oxidado Chile Central usando el sistema HIRLAM - MATCH. Fortalecimiento del Sistema de Información de Calidad del Aire (Area de trabajo 2): Aplicación de un modelo de escala regional a Chile central, Informe Final. Disponible en la Comisión Nacional del Medio Ambiente, CONAMA.
109. Gidhagen L., Schimdt-Thomé P., Kahelin H. y Langner J. 2000. Determinación de línea base nacional de contenido de arsénico en material particulado respirable, Informe Final, Comisión Nacional del Medio Ambiente, CONAMA.
110. Gidhagen, L., Kahelin, H., Schmidt-Thomé, P. y Johansson, C. 2002. Anthropogenic and natural levels of arsenic in PM10 in Central and Northern Chile. *Atmosph. Environ.*, **36**: 3803-3817.
111. Filipek, L.H., Nordstrom, D.K. y Ficklin, W.H. 1987. Interaction of acid mine drainage with waters and sediments of West Squaw Creek in the West Shasta Mining District, California. *Environ. Sci. Technol.*, **21**: 388-396.
112. Moore, J.N., Louma, S.N. y Peters, D. 1991. Downstream effects of mine effluent on an intermontane riparian system. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.*, **48**: 222-232.
113. Stumm, W. y Morgan, J.J. 1981. *Aquatic Chemistry: an introduction emphasizing chemical equilibria in natural waters.* En Wiley-Interscience (eds.). pp. 123-184. Toronto, Canada.
114. Mudroch, A. y Clair, T.A. 1986. Transport of arsenic and mercury from gold mining activities through and aquatic system. *Sci. Total Environ.*, **57**: 205-216.
115. McKenzie, R.M. 1981. The surface charge on manganese dioxides. *Aust. J. Soil Res.*, **19**: 41-50.
116. Takematsu, N. 1979. Sorption of transition metals on manganese and iron oxides, silicate minerals. *J. Oceanogr. Soc. Jnp.*, **35**: 36-42.
117. Gadde, R.R. y Laitinen, H.A. 1974. Studies of heavy metal adsorption by hydrous iron and manganese oxides. *Anal. Chem.*, **46**: 2022-2026.
118. Takamatsu, T., Kawashima, M. y Koyama, M. 1985. The role of Mn<sup>4+</sup>-rich hydrous manganese oxide in the accumulation of arsenic in lake sediments. *Water Res.*, **19**: 1029-1032.

119. Ferguson, J.F. y Anderson, M.A. 1974. Chemical forms of arsenic in water supplies and their removal. *Chemistry of Water Supply, Treatment, and Distribution*. En A. Rubin (ed.). pp. 137-157. Ann Arbor Sci. Publ., Ann Arbor, MI.
120. 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.
121. Anderson, M.A., Ferguson, J.F. y Gavis, J. 1976. Arsenate adsorption on amorphous aluminium hydroxide. *J. Coll. Interf. Sci.*, **54**: 391-399.
122. Frost, R.R. y Griffin, R.A. 1977. Effect of pH on adsorption of arsenic and selenium from landfill leachate by clay minerals. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **41**: 53-57.
123. Gupta, S.K. y Chen, K.Y. 1978. Arsenic removal by adsorption. *J. Water Pollut. Control Fed.*, **50**: 493-506.
124. Manning, B.A. y Goldberg, S. 1997. Adsorption and stability of arsenic(III) at the clay mineral—Water interface. *Environ. Sci. Technol.*, **31**: 2005-2011.
125. Crecelius, E.A., Bothner, M.H. y Carperta, R. 1975. Geochemistries of arsenic, antimony, mercury, and related elements in sediments of Puget Sound. *Environ. Sci. Technol.*, **9**: 325-333.
126. Moore, J.N., Ficklin, W.H. y Johns, C. 1988. Partitioning of arsenic and metals in reducing sulfidic sediments. *Environ. Sci. Technol.*, **22**: 432-437.
127. Boyle, R.W. y Jonasson, I.R. 1973. The geochemistry of arsenic and its use as an indicator element in geochemical prospecting. *J. Geochem. Explor.*, **2**: 251-296.
128. Ferguson, J.F., y Gavis, J. 1972. A review of the arsenic cycle in natural waters. *Water Res.*, **6**: 1259-1274.
129. Sadiq, M., Zaidi, T.H. y Mian, A.A. 1983. Environmental behaviour of arsenic in soils: Theoretical. *Water, Air, Soil Pollut.*, **20**: 369-377.
130. Forstner, U. y Wittmann, G.T.W. 1981. *Metal Pollution in the Aquatic Environment*. En Spring-Verlag (eds.). pp. 36-158. New York.
131. Hallacher, L.E., Kho, E.B., Bernard, N.D., Orcutt, A.M., Dubley, W.C. y Hammond, T.M. 1985. Distribution of arsenic in the sediments and biota of Hilo Bay, Hawaii. *Pac. Sci.*, **39**: 266-273.
132. Huang, W.W., Martin, J.M., Seyler, P., Zhang, J. y Zhong, X.M. 1988. Distribution and behaviour of arsenic in the Huang He (Yellow River) Estuary and Bohai Sea. *Mar. Chem.*, **25**: 75-91.
133. Manahan, S.E. 1991. *Environmental Chemistry*. En Lewis Publishers (eds.). pp. 235-296. Chelsea, MI.
134. Thanabalasingam, P. y Pickering, W.F. 1986. Arsenic sorption by humic acid. *Environ. Pollut.*, **12**: 233-246.
135. Mok, W.M. y Wai, C.M. 1994. Mobilization of arsenic in contaminated river waters. *Arsenic in the Environment: Part I. Cycling and Characterization*. En Nriagu, J.O. (ed.). pp. 99-117. Wiley, New York.

136. Lund, U. y Fobian, A., 1991. Pollution of two soils by arsenic, chromium and copper, Denmark. *Geoderma.*, **49**: 83-103.
137. Chen, S.L., Dzeng, S.R., Yang, M.H., Chiu, K.H., Shieh, G.M. y Wai, C.M. 1994. Arsenic species in groundwaters of the Blackfoot disease area. *Taiwan Environ. Sci. Technol.*, **28**: 877-881.
138. Clement, W.H. y Faust, S.D. 1981. The release of arsenic from contaminated sediments and muds. *J. Environ. Sci. Health.*, **A16**: 87-122.
139. Evans, L.J. 1989. Chemistry of metal retention by soils. *Environ. Sci. Technol.*, **23**: 1046-1056.
140. De Gregori, I., Pinochet, H., Arancibia, M. y Vidal A. 1996. Grain size effect on trace metals distribution in sediments from two coastal areas of Chile. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **57**: 163-170.
141. Alves, F., Cadore, S., Jardim, W. y Arruda M. 2001. River sediment analysis by slurry sampling FAAS: Determination of copper, zinc and lead. *J. Braz. Chem. Soc.*, **12**: 799-803.
142. Thorne, L.T. y Nickless, G. 1981. The relation between heavy metals and particles size fraction within the Severn Estuary (U.K.) inter-tidal sediments. *Sci. Total Environ.*, **19**: 207-213.
143. Förstner, U., Calmano, W. y Schoer, J. 1982. Metals in sediments from the Elbe, Wiser and Ems estuaries and from the German Bight: grain size effects and Chemical forms. *Thalassia Jugosl.*, **12**: 30-36.
144. Shelton L.R. y Capel P.D. 1994. Guidelines for collecting and processing samples of stream bed sediment for analysis of trace elements and organic contaminants for the national water-quality assessment program. U.S. GEOLOGICAL SURVEY. Open-File Report. pp. 94-458. Sacramento, California.
145. Brook, E.J. y Moore, J.N. 1988. Particle-size and chemical control of As, Cd, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, and Zn in bed sediment from the Clark Fork River, Montana (U.S.A). *Sci. Total Environ.*, **76**: 247-266.
146. Barrett, J., Hughes, M.N., Karavaiko, G.I. y Spencer, P.A. 1993. The chemistry of the bacterial oxidation reactions. Metal extraction by bacterial oxidations of mineral. En *Ellis Horwood Series in inorganic Chemistry*. pp. 73-102. Ellis Horwood, New York.
147. [www.mineralnet.com](http://www.mineralnet.com)
148. Walkley, A. y Black I.A. 1934. An Examination of Degtjareff Method for Determining Soil Organic Matter and a Proposed Modification of the Chromic Acid Titration Method. *Soil Sci.*, **37**: 29-37.
149. 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.*, **7**: 317-327.
150. Miller, J.N. y Miller J.C. 2000. *Estadística y Quimiometría para Química Analítica*. 4ª ed. En *Pearson Educación, S.A. (eds.)*. pp. 221-243. Prentice Hall, Madrid.

151. Anazawa, K., Kaida, Y., Shinomura, Y., Tomiyasu, T. y Sakamoto H. 2004. Heavy-metal distribution in river waters and sediments around a "Firefly Village", Shikoku, Japan: Application of multivariate analysis. *Anal. Sci.*, **20**: 79-84.
152. Peña, F., Cárdenas, S., Gallego, M. y Valcárcel, M. 2004. Direct screening of olive oil samples for residual benzene hydrocarbon compounds by headspace-mass spectrometry. *Anal. Chim. Acta*, **526**: 77-82.
153. Sung Y.H., Liu Z.S. y Huang Sh.-D. 1997. Use of Muromac A-1 chelating resin for determination of copper and molybdenum in seawater by atomic absorption with on-line preconcentration. *Spectrochim. Acta, Part B*, **52**: 755-764.
154. Gao Y., Oshita K., Lee K.H., Oshima M. y Motomizu S. 2002. Development of column-pretreatment chelating resins for matrix elimination/multi-element determination by inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Analyst*, **127**: 1713-1719.
155. Yuchi, A., Mukaie, K., Sotomura, Y., Yamada, H. y Wada, H. 2002. Direct evidence for two interaction modes in adsorption of divalent metal ions to iminodiacetate-type chelating resins. *Anal. Sci.*, **18**: 575-577.
156. Fernández, F.M., Tudino, M.B. y Troccoli O.E. 2000. Automatic on-line ultratrace determination of Cd species of environmental significance in natural waters by FI-ETAAS. *J. Anal. At. Spectrom.*, **15**: 687-695.
157. Gobierno de Chile, Ministerio de Obras Públicas, Dirección General de Aguas. Evaluación de los recursos hídricos subterráneos de la VI Región. Informe técnico. Noviembre del 2003.
158. Knapp, E., Herman, J., Mill, A. y Hornberger, M. 2002. Changes in the sorption capacity of Coastal Plain sediments due to redox alteration of mineral surfaces. *Appl. Geochem.*, **17**: 387-398.
159. Gault, A., Polya, D., Lythgoe, P., Farquhar, M., Charnock, J. y Wogelius, R., 2003. Arsenic speciation in surface waters and sediments in a contaminated waterway: an IC-ICP-MS and XAS based study. *Appl. Geochem.*, **18**: 1387-1397.
160. [www.lalc.k12.ca.us/target/units/river/tour/wtests.htm](http://www.lalc.k12.ca.us/target/units/river/tour/wtests.htm)
161. Nalco Chemical. 1989. Manual del agua. Su naturaleza, tratamiento y aplicaciones (Tomo I). Mc Graw-Hill, New York.
162. [wlapwww.gov.bc.ca/wat/wq/quality/wqpraar/peace.html](http://wlapwww.gov.bc.ca/wat/wq/quality/wqpraar/peace.html)
163. [www.environmental-center.com/magazine/kluwer/emma/art2.pdf](http://www.environmental-center.com/magazine/kluwer/emma/art2.pdf)
164. Brookins, D.G. 1988. Eh-pH Diagrams for Geochemistry. Springer-Verlag (eds.). pp 176. New York.
165. Jekel, M.R. 1994. Removal of arsenic in drinking water treatment. Arsenic in the environment, Part 1: Cycling and characterisation. *En J.O. Nriagu* (ed.). pp 119-132. John Wiley, New York.
166. Daus, B., Mattusch, J., Paschke, A., Wennrich, R. y Weiss, H. 2000. Kinetics of the arsenite oxidation in seepage water from a tin mill tailings pond. *Talanta*, **51**:1087-1095.

167. Manning, B., Fendorf, S. Bostick, B. y Suarez, D. 2002. Arsenic(III) oxidation and arsenic(V) adsorption reactions on synthetic birnessite. *Environ. Sci. Technol.*, **36**: 976-981.
168. Power, L.E., Arai, Y. y Sparks, D. 2005. Zinc adsorption effects on arsenite oxidation kinetics at the birnessite-water interface. *Environ. Sci. Technol.*, **39**: 181-187.
169. Ghurye, G. y Clifford, D. 2001. Laboratory study on the oxidation of arsenic III to arsenic V. United States Environmental Protection Agency (EPA). EPA Contract No. 8C-R311 NAEX. Department of Civil and Environmental Engineering at the University of Houston.
170. Bentley, R. y Chasteen, T.G. 2002. Microbial Methylation of Metalloids: Arsenic, Antimony, and Bismuto. *Microbiol. Mol. Biol. Rev.*, **66**: 250-271.
171. Arai, Y., Elzinga, E.J. y Sparks, D.L. 2001. X-ray absorption spectroscopic investigation of arsenite and arsenate adsorption at the aluminum oxide-water interface. *J. Coll. Interf. Sci.*, **235**: 80-88.
172. Foster, A.L., Brown, G.E. y Parks, G.A. 2003. X-ray absorption fine structure study of As(V) and Se(IV) sorption complexes on hydrous Mn oxides. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **67**: 1937-1953.
173. Simeoni, M.A., Batts, B.D. y McRae, Ch. 2003. Effect of groundwater fulvic acid on the adsorption of arsenate by ferrihydrite and gibbsite. *Appl. Geochem.*, **18**:1507-1515.
174. Jing, Ch., Korfiantis, G.P. y Meng, X. 2003. Immobilization mechanisms of arsenate in iron hydroxide sludge stabilized with cement. *Environ. Sci. Technol.*, **37**: 5050-5056.
175. Grossl, P.R., Eick, M., Sparks, D.L., Goldberg, S. y Ainsworth, C.C. 1997. Arsenate and chromate retention mechanisms on goethite. 2. Kinetic evaluation using a pressure-jump relaxation technique. *Environ. Sci. Technol.*, **31**: 321-326.
176. Massachusetts Department of Environmental Protection. Guidance for Disposal Site Risk Characterization, Sección 9.4, Environmental Risk Characterization. Bureau of Waste Site Cleanup and Office of Research and Standards- En Support of the Massachusetts Contingency Plan, 1996.
177. MacDonald, D.D., Ingersoll, C.G. y Berger, T.A. 2000. Development and Evaluation of Consensus-Based Sediment Quality Guidelines for Freshwater Ecosystems. *Arch. Environ. Cont. Tox.*, **39**: 20-31.

---

*ANEXOS*

---

## **ANEXO 1**

**Concentraciones totales de micro y macroconstituyentes en muestras de agua de río  
filtradas y sin filtrar**

**Muestreo Preliminar.**

Elemento	Punto 4 filtrada (µg/l)	Punto 4 sin filtrar (µg/l)	Punto 5 filtrada (µg/l)	Punto 5 sin filtrar (µg/l)	Punto 6 filtrada (µg/l)	Punto 6 sin filtrar (µg/l)
As	27	29	71	289	57	112
Cu	58	61	4,9×10 <sup>3</sup>	2,3×10 <sup>4</sup>	2,2×10 <sup>3</sup>	6,0×10 <sup>3</sup>
Mo	7,4	8,1	608	818	254	352
Co	26	26	269	272	96	130
Ni	37	37	160	165	72	94
Zn	57	57	477	575	208	238
Hg	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Pb	1,5	3,2	4,7	22	2,3	7,4
P	46	95	47	97	47	96
<b>Elemento</b>	<b>Punto 4 filtrada (mg/l)</b>	<b>Punto 4 sin filtrar (mg/l)</b>	<b>Punto 5 filtrada (mg/l)</b>	<b>Punto 5 sin filtrar (mg/l)</b>	<b>Punto 6 filtrada (mg/l)</b>	<b>Punto 6 sin filtrar (mg/l)</b>
Fe	9,1×10 <sup>-1</sup>	1,7	6,2	62	2,9	21
Mn	8,2×10 <sup>-1</sup>	2,7	8,6×10 <sup>-1</sup>	2,8	8,3×10 <sup>-1</sup>	2,8
B	4,7×10 <sup>-1</sup>	4,7×10 <sup>-1</sup>	2,0	2,0	8,0×10 <sup>-1</sup>	8,2×10 <sup>-1</sup>
Al	60	100	61	103	61	102
Si	134	194	135	196	135	196
Mg	5,9	6,0	24	25	14	16
Ca	61	66	155	161	113	120
Na	18	20	24	27	20	22
K	2,9	3,3	8,4	9,2	4,6	5,3

<LD: Menor al límite de detección.  
Río Coya: punto 5. Río Cachapoal: puntos 4 y 6.

**Primer muestreo.**

Elemento	Punto 1 filtrada (µg/l)	Punto 1 sin filtrar (µg/l)	Punto 2 filtrada (µg/l)	Punto 2 sin filtrar (µg/l)	Punto 3 filtrada (µg/l)	Punto 3 sin filtrar (µg/l)	Punto 4 filtrada (µg/l)	Punto 4 sin filtrar (µg/l)	Punto 5 filtrada (µg/l)	Punto 5 sin filtrar (µg/l)
As	26	29	204	358	110	254	22	23	40	162
Cu	18	25	2,4x10 <sup>4</sup>	5,9x10 <sup>4</sup>	6,3x10 <sup>3</sup>	3,0x10 <sup>4</sup>	46	48	2,3x10 <sup>3</sup>	1,1x10 <sup>4</sup>
Mo	1,3x10 <sup>-1</sup>	2,4x10 <sup>-1</sup>	786	970	587	772	5,9	6,4	364	528
Co	<LD	<LD	291	302	226	239	21	21	207	212
Ni	30	31	220	242	180	189	30	30	125	128
Zn	5,2	7,8	1,3x10 <sup>3</sup>	1,5x10 <sup>3</sup>	785	912	45	46	302	379
Hg	<LD	<LD								
Pb	2,4	4,3	40	58	32	43	1,2	2,6	3,7	17
P	41	83	41	81	41	82	39	81	41	82
Elemento	Punto 1 filtrada (mg/l)	Punto 1 sin filtrar (mg/l)	Punto 2 filtrada (mg/l)	Punto 2 sin filtrar (mg/l)	Punto 3 filtrada (mg/l)	Punto 3 sin filtrar (mg/l)	Punto 4 filtrada (mg/l)	Punto 4 sin filtrar (mg/l)	Punto 5 filtrada (mg/l)	Punto 5 sin filtrar (mg/l)
Fe	1,0	2,6	33	88	22	74	7,2x10 <sup>-1</sup>	1,4	3,5	45
Mn	8,5x10 <sup>-1</sup>	2,4	1,8	3,6	1,4	3,2	7,1x10 <sup>-1</sup>	2,4	7,7x10 <sup>-1</sup>	2,5
B	9,1x10 <sup>-2</sup>	1,1x10 <sup>-1</sup>	2,9	3,0	1,8	1,9	3,7x10 <sup>-1</sup>	3,8x10 <sup>-1</sup>	1,6	1,6
Al	58	98	60	99	58	99	52	89	55	91
Si	130	188	132	190	125	186	107	176	110	181
Mg	6,8	7,6	33	35	25	26	4,7	4,8	21	23
Ca	97	102	194	203	144	150	49	53	121	126
Na	14	18	24	28	23	27	15	16	20	23
K	6,1	7,3	8,7	9,7	7,7	8,6	2,3	2,6	7,6	8,2

<LD: Menor al límite de detección.  
 Río Coya: puntos 1, 2, 3 y 5. Río Cachapoal: puntos 4, 6, 7 y 8. Río Tinguiririca (línea base): punto 9.

**Continuación Primer muestreo.**

Elemento	Punto 6 filtrada (µg/l)	Punto 6 sin filtrar (µg/l)	Punto 7 filtrada (µg/l)	Punto 7 sin filtrar (µg/l)	Punto 8 filtrada (µg/l)	Punto 8 sin filtrar (µg/l)	Punto 9 filtrada (µg/l)	Punto 9 sin filtrar (µg/l)
As	31	81	22	49	19	23	18	19
Cu	1,7x10 <sup>3</sup>	4,7x10 <sup>3</sup>	116	390	46	51	12	15
Mo	126	201	12	13	<LD	<LD	<LD	<LD
Co	74	100	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Ni	55	72	18	19	15	16	26	26
Zn	130	153	14	19	<LD	<LD	<LD	<LD
Hg	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Pb	1,8	5,7	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
P	40	81	38	80	36	80	45	105
Elemento	Punto 6 filtrada (mg/l)	Punto 6 sin filtrar (mg/l)	Punto 7 filtrada (mg/l)	Punto 7 sin filtrar (mg/l)	Punto 8 filtrada (mg/l)	Punto 8 sin filtrar (mg/l)	Punto 9 filtrada (mg/l)	Punto 9 sin filtrar (mg/l)
Fe	1,5	12	1,2	4,1	3,9x10 <sup>-1</sup>	1,0	1,9x10 <sup>-3</sup>	4,0x10 <sup>-1</sup>
Mn	7,2x10 <sup>-1</sup>	2,4	4,6x10 <sup>-1</sup>	2,1	3,3x10 <sup>-1</sup>	1,9	6,8x10 <sup>-3</sup>	2,8x10 <sup>-2</sup>
B	6,1x10 <sup>-1</sup>	6,3x10 <sup>-1</sup>	4,5x10 <sup>-1</sup>	4,7x10 <sup>-1</sup>	3,6x10 <sup>-1</sup>	3,8x10 <sup>-1</sup>	1,3x10 <sup>-1</sup>	1,4x10 <sup>-1</sup>
Al	53	91	53	93	50	96	1,5	2,8
Si	108	178	105	176	101	173	15	26
Mg	11	12	11	11	11	12	7,2	8,9
Ca	87	92	85	90	84	89	42	56
Na	15	17	13	16	12	14	16	21
K	3,6	4,1	3,4	4,0	3,3	4,0	7,4	9,3

<LD: Menor al límite de detección.  
 Río Coya: puntos 1, 2, 3 y 5. Río Cachapoal: puntos 4, 6, 7 y 8. Río Tinguirica (línea base): punto 9.

**Segundo muestreo.**

Elemento	Punto 4 filtrada (µg/l)	Punto 4 sin filtrar (µg/l)	Punto 5 filtrada (µg/l)	Punto 5 sin filtrar (µg/l)	Punto 6 filtrada (µg/l)	Punto 6 sin filtrar (µg/l)	Punto 8 filtrada (µg/l)	Punto 8 sin filtrar (µg/l)
As	29	31	65	274	56	109	26	31
Cu	61	65	4,6x10 <sup>3</sup>	2,2x10 <sup>4</sup>	2,1x10 <sup>3</sup>	5,9x10 <sup>3</sup>	62	69
Mo	7,6	8,3	579	780	251	348	8,6	10
Co	27	27	258	261	95	129	22	23
Ni	38	38	154	158	70	92	20	23
Zn	58	59	456	550	205	235	45	46
Hg	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Pb	1,5	3,3	4,5	21	2,3	7,4	<LD	<LD
P	47	98	48	100	47	97	49	95
Elemento	Punto 4 filtrada (mg/l)	Punto 4 sin filtrar (mg/l)	Punto 5 filtrada (mg/l)	Punto 5 sin filtrar (mg/l)	Punto 6 filtrada (mg/l)	Punto 6 sin filtrar (mg/l)	Punto 8 filtrada (mg/l)	Punto 8 sin filtrar (mg/l)
Fe	9,4x10 <sup>-1</sup>	1,8	5,9	60	2,9	21	5,9x10 <sup>-1</sup>	1,3
Mn	8,5x10 <sup>-1</sup>	2,8	8,9x10 <sup>-1</sup>	2,9	8,4x10 <sup>-1</sup>	2,8	5,7x10 <sup>-1</sup>	2,2
B	4,8x10 <sup>-1</sup>	4,9x10 <sup>-1</sup>	1,9	1,9	7,9x10 <sup>-1</sup>	8,2x10 <sup>-1</sup>	4,8x10 <sup>-1</sup>	5,1x10 <sup>-1</sup>
Al	62	102	63	107	62	103	69	121
Si	138	199	139	202	136	198	135	210
Mg	6,1	6,2	24	26	14	16	14	16
Ca	62	68	160	166	115	122	112	120
Na	19	21	25	28	20	23	17	19
K	2,9	3,3	8,6	9,5	4,7	5,3	4,5	5,3

<LD: Menor al límite de detección  
 Río Coya: punto 5. Río Cachapoal: puntos 4, 6 y 8.

## **ANEXO 2**

### **Concentraciones de aniones y cationes en muestras de agua de río**

**Muestreo Preliminar.**

Especie	Punto 4 (mg/l)	Punto 5 (mg/l)	Punto 6 (mg/l)	LD (mg/l)
Aniones	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	116	456	2x10 <sup>-1</sup>
	Cl <sup>-</sup>	30	15	8x10 <sup>-2</sup>
	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	9,0x10 <sup>-1</sup>	3,4	1x10 <sup>-1</sup>
	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	<LD	<LD	2x10 <sup>-1</sup>
	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	<LD	<LD	2x10 <sup>-1</sup>
	Na <sup>+</sup>	17	22	3x10 <sup>-2</sup>
	K <sup>+</sup>	2,7	7,9	1x10 <sup>-1</sup>
Cationes	Ca <sup>2+</sup>	56	144	3x10 <sup>-2</sup>
	Mg <sup>2+</sup>	5,3	22	2x10 <sup>-2</sup>
	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	<LD	8,9x10 <sup>-1</sup>	6x10 <sup>-2</sup>
	Li <sup>+</sup>	5,4x10 <sup>-2</sup>	4,8x10 <sup>-2</sup>	6x10 <sup>-3</sup>

<LD: Menor al límite de detección  
 Río Coya: punto 5. Río Cachapoal: puntos 4 y 6.

**Primer muestreo.**

Especie	Punto 1 (mg/l)	Punto 2 (mg/l)	Punto 3 (mg/l)	Punto 4 (mg/l)	Punto 5 (mg/l)	Punto 6 (mg/l)	Punto 7 (mg/l)	Punto 8 (mg/l)	Punto 9 (mg/l)	LD (mg/l)
<b>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></b>	182	553	443	83	382	226	109	87	61	2x10 <sup>-1</sup>
<b>Cl<sup>-</sup></b>	7,5x10 <sup>-1</sup>	24	15	27	12	16	17	17	15	8x10 <sup>-2</sup>
<b>NO<sub>3</sub><sup>-</sup></b>	1,5	5,7	3,8	5,9x10 <sup>-1</sup>	3,0	2,7	2,8	2,4	3,4	1x10 <sup>-1</sup>
<b>NO<sub>2</sub><sup>-</sup></b>	<LD	2x10 <sup>-1</sup>								
<b>PO<sub>4</sub><sup>3-</sup></b>	<LD	2x10 <sup>-1</sup>								
<b>Aniones</b>										
<b>Na<sup>+</sup></b>	13	22	22	14	19	15	11	11	14	3x10 <sup>-2</sup>
<b>K<sup>+</sup></b>	5,3	7,7	6,6	1,9	6,4	3,0	2,8	2,7	6,2	1x10 <sup>-1</sup>
<b>Ca<sup>2+</sup></b>	95	191	140	42	120	83	81	80	38	3x10 <sup>-2</sup>
<b>Mg<sup>2+</sup></b>	6,0	30	23	4,0	19	9,8	9,8	9,4	6,0	2x10 <sup>-2</sup>
<b>NH<sub>4</sub><sup>+</sup></b>	2,8x10 <sup>-1</sup>	1,5	9,2x10 <sup>-1</sup>	<LD	7,5x10 <sup>-1</sup>	6,0x10 <sup>-1</sup>	4,9x10 <sup>-1</sup>	3,4x10 <sup>-1</sup>	<LD	6x10 <sup>-2</sup>
<b>Li<sup>+</sup></b>	<LD	1,1x10 <sup>-1</sup>	7,5x10 <sup>-2</sup>	4,4x10 <sup>-2</sup>	3,8x10 <sup>-2</sup>	5,1x10 <sup>-2</sup>	4,8x10 <sup>-2</sup>	5,0x10 <sup>-2</sup>	4,8x10 <sup>-2</sup>	6x10 <sup>-3</sup>
<b>Cationes</b>										

<LD: Menor al límite de detección  
 Río Coya: puntos 1, 2, 3 y 5. Río Cachapoal: puntos 4, 6, 7 y 8. Río Tinguiririca (línea base): punto 9.

**Segundo muestreo.**

Especie	Punto 4 (mg/l)	Punto 5 (mg/l)	Punto 6 (mg/l)	Punto 8 (mg/l)	LD (mg/l)	
Aniones	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	121	470	284	122	2x10 <sup>-1</sup>
	Cl <sup>-</sup>	32	16	20	24	8x10 <sup>-2</sup>
	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	9,4x10 <sup>-1</sup>	3,6	3,3	3,3	1x10 <sup>-1</sup>
	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	<LD	<LD	<LD	<LD	2x10 <sup>-1</sup>
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	<LD	<LD	<LD	<LD	2x10 <sup>-1</sup>	
Cationes	Na <sup>+</sup>	18	24	19	15	3x10 <sup>-2</sup>
	K <sup>+</sup>	2,7	8,0	4,3	4,0	1x10 <sup>-1</sup>
	Ca <sup>2+</sup>	61	157	112	110	3x10 <sup>-2</sup>
	Mg <sup>2+</sup>	5,7	23	14	13	2x10 <sup>-2</sup>
	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	<LD	9,2x10 <sup>-1</sup>	7,3x10 <sup>-1</sup>	4,6x10 <sup>-1</sup>	6x10 <sup>-2</sup>
	Li <sup>+</sup>	6,5x10 <sup>-2</sup>	5,9x10 <sup>-2</sup>	7,0x10 <sup>-2</sup>	6,9x10 <sup>-2</sup>	6x10 <sup>-3</sup>

<LD: Menor al límite de detección  
 Río Coya: punto 5. Río Cachapoal: puntos 4, 6 y 8.

## **ANEXO 3**

**Contenidos de carbono total (CT), carbono inorgánico (CI), carbono orgánico total (COT)  
y DQO en muestras de agua de río**

**Muestreo preliminar.**

	Punto 4	Punto 5	Punto 6
CT (mg/l)	4,2	4,3	6,9
CI (mg/l)	<LD	<LD	6,3
COT (mg/l)	<LD	<LD	<LD
DQO (mg/l)	<LD	<LD	<LD

<LD: Menor al límite de detección (3,5 mg/l para CT, CI y COT; 1,1 para DQO)  
 Río Coya: punto 5. Río Cachapoal: puntos 4 y 6.

**Primer muestreo.**

	Punto 1	Punto 2	Punto 3	Punto 4	Punto 5	Punto 6	Punto 7	Punto 8	Punto 9
CT (mg/l)	<LD	16,2	12,7	6,29	10,5	7,78	5,38	<LD	4,18
CI (mg/l)	<LD	6,91	4,33	4,53	3,62	4,68	<LD	<LD	<LD
COT (mg/l)	<LD	9,25	8,37	<LD	6,88	<LD	<LD	<LD	4,18
DQO (mg/l)	3,4	53	8,3	3,3	6,6	3,9	2,6	<LD	<LD

<LD: Menor al límite de detección (3,5 mg/l para CT, CI y COT; 1,1 para DQO)  
 Río Coya: puntos 1, 2, 3 y 5. Río Cachapoal: puntos 4, 6, 7 y 8. Río Tinguiririca (línea base): punto 9.

**Segundo muestreo.**

	<b>Punto 4</b>	<b>Punto 5</b>	<b>Punto 6</b>	<b>Punto 8</b>
<b>CT (mg/l)</b>	4,09	4,25	4,15	<LD
<b>CI (mg/l)</b>	<LD	<LD	<LD	<LD
<b>COT (mg/l)</b>	<LD	<LD	<LD	<LD
<b>DQO (mg/l)</b>	<LD	<LD	<LD	<LD

<LD: Menor al límite de detección (3,5 mg/l para CT, CI y COT; 1,1 para DQO)  
 Río Coya: punto 5. Río Cachapoal: puntos 4, 6 y 8.

## **ANEXO 4**

### **Concentraciones totales de micro y macroconstituyentes en sólidos suspendidos colectados en filtros**

**Muestreo Preliminar.**

Elemento	Filtro Punto 4 (µg/l)	*Suma Punto 4 (µg/l)	Filtro Punto 5 (µg/l)	*Suma Punto 5 (µg/l)	Filtro Punto 6 (µg/l)	*Suma Punto 6 (µg/l)
As	4,0	31	227	298	60	117
Cu	5,2	63	1,8×10 <sup>4</sup>	2,3×10 <sup>4</sup>	3,9×10 <sup>3</sup>	6,0×10 <sup>3</sup>
Mo	1,3	8,7	228	836	113	367
Co	1,9	28	27	296	26	122
Ni	2,5	40	18	178	18	89
Zn	3,0	60	112	589	40	248
Hg	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Pb	2,0	3,5	19	23	5,7	8,0
P	55	100	55	103	54	101
<b>Elemento</b>	<b>Filtro Punto 4 (mg/l)</b>	<b>Suma Punto 4* (mg/l)</b>	<b>Filtro Punto 5 (mg/l)</b>	<b>Suma Punto 5* (mg/l)</b>	<b>Filtro Punto 6 (mg/l)</b>	<b>Suma Punto 6* (mg/l)</b>
Fe	8,7×10 <sup>-1</sup>	1,8	57	63	18	21
Mn	2,0	2,8	2,0	2,9	2,0	2,8
B	2,8×10 <sup>-2</sup>	5,0×10 <sup>-1</sup>	1,4×10 <sup>-1</sup>	2,1	7,0×10 <sup>-2</sup>	8,7×10 <sup>-1</sup>
Al	41	101	42	104	42	103
Si	61	195	63	198	62	197
Mg	3,5×10 <sup>-1</sup>	6,3	2,4	26	1,9	16
Ca	6,5	67	8,4	163	7,9	121
Na	2,3	21	3,9	27	2,7	23
K	4,9×10 <sup>-1</sup>	3,4	1,2	9,6	8,3×10 <sup>-1</sup>	5,4

<LD: Menor al límite de detección

\* Suma de la concentración total de cada elemento en el filtro (por litro de agua) + concentración total de cada elemento en agua de río filtrada.  
Río Coya: punto 5. Río Cachapoal: puntos 4 y 6.

**Primer muestreo.**

Elemento	Punto 1 (µg/l)	Suma 1* (µg/l)	Punto 2 (µg/l)	Suma 2* (µg/l)	Punto 3 (µg/l)	Suma 3* (µg/l)	Punto 4 (µg/l)	Suma 4* (µg/l)	Punto 5 (µg/l)	Suma 5* (µg/l)
As	4,3	31	160	364	148	258	3,9	25	135	175
Cu	8,1	26	3,5x10 <sup>4</sup>	6,0x10 <sup>4</sup>	2,3x10 <sup>4</sup>	3,0x10 <sup>4</sup>	5,1	52	8,5x10 <sup>3</sup>	1,1x10 <sup>4</sup>
Mo	1,2x10 <sup>-1</sup>	2,5x10 <sup>-1</sup>	205	991	198	785	1,1	7,0	183	547
Co	<LD	<LD	33	324	30	256	1,9	23	27	234
Ni	4,0	34	35	255	20	200	2,5	32	18	143
Zn	3,2	8,4	162	1,5x10 <sup>3</sup>	136	921	2,0	47	99	401
Hg	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Pb	2,3	4,7	20	61	16	47	1,6	2,8	15	19
P	44	85	43	84	42	83	42	81	44	85
Elemento	Punto 1 (mg/l)	Suma 1* (mg/l)	Punto 2 (mg/l)	Suma 2* (mg/l)	Punto 3 (mg/l)	Suma 3* (mg/l)	Punto 4 (mg/l)	Suma 4* (mg/l)	Punto 5 (mg/l)	Suma 5* (mg/l)
Fe	1,6	2,6	56	89	53	74	6,9x10 <sup>-1</sup>	1,4	42	45
Mn	1,6	2,5	1,9	3,6	1,9	3,2	1,7	2,5	1,8	2,5
B	1,7x10 <sup>-2</sup>	1,1x10 <sup>-1</sup>	1,9x10 <sup>-1</sup>	3,1	1,0x10 <sup>-1</sup>	1,9	1,5x10 <sup>-2</sup>	3,9x10 <sup>-1</sup>	7,4x10 <sup>-2</sup>	1,6
Al	41	99	40	100	41	100	38	90	40	95
Si	59	189	59	191	62	187	61	168	62	173
Mg	9,9x10 <sup>-1</sup>	7,8	2,5	35	2,4	27	1,2x10 <sup>-1</sup>	4,9	2,3	23
Ca	6,1	103	12	206	6,5	150	4,7	54	6,6	128
Na	4,2	18	3,9	28	3,2	27	2,0	17	3,1	23
K	1,5	7,6	1,3	9,9	9,8x10 <sup>-1</sup>	8,7	3,6x10 <sup>-1</sup>	2,7	7,5x10 <sup>-1</sup>	8,3

<LD: Menor al límite de detección

\* Suma de la concentración total de cada elemento en el filtro (por litro de agua) + concentración total de cada elemento en agua de río filtrada.

Río Coaya: puntos 1, 2, 3 y 5. Río Cachapoa: puntos 4, 6, 7 y 8. Río Tinguirica (línea base): punto 9.

**Continuación Primer muestreo.**

Elemento	Punto 6 (µg/l)	Suma 6* (µg/l)	Punto 7 (µg/l)	Suma 7* (µg/l)	Punto 8 (µg/l)	Suma 8* (µg/l)	Punto 9 (µg/l)	Suma 9* (µg/l)
As	53	84	28	51	5,3	25	2,8	21
Cu	3,0x10 <sup>3</sup>	4,7x10 <sup>3</sup>	276	392	9,1	55	2,0	14
Mo	86	211	2,4	14	<LD	<LD	<LD	<LD
Co	26	100	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Ni	17	73	2,5	21	2,7	17	3,0	29
Zn	31	161	5,7	20	<LD	<LD	<LD	<LD
Hg	<LD							
Pb	4,4	6,1	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
P	42	82	44	81	45	81	62	107
<b>Elemento</b>	<b>Punto 6 (mg/l)</b>	<b>Suma 6* (mg/l)</b>	<b>Punto 7 (mg/l)</b>	<b>Suma 7* (mg/l)</b>	<b>Punto 8 (mg/l)</b>	<b>Suma 8* (mg/l)</b>	<b>Punto 9 (mg/l)</b>	<b>Suma 9* (mg/l)</b>
Fe	11	12	3,0	4,2	6,7x10 <sup>-1</sup>	1,1	4,2x10 <sup>-1</sup>	4,2x10 <sup>-1</sup>
Mn	1,8	2,5	1,6	2,1	1,6	1,9	2,3x10 <sup>-2</sup>	3,0x10 <sup>-2</sup>
B	4,0x10 <sup>-2</sup>	6,5x10 <sup>-1</sup>	3,4x10 <sup>-2</sup>	4,9x10 <sup>-1</sup>	4,2x10 <sup>-2</sup>	4,0x10 <sup>-1</sup>	1,3x10 <sup>-2</sup>	1,4x10 <sup>-1</sup>
Al	39	92	43	95	47	97	1,4	2,9
Si	62	170	63	168	63	164	11	27
Mg	1,2	12	5,6x10 <sup>-1</sup>	11	1,5	12	2,0	9,1
Ca	6,5	94	5,8	91	6,4	91	15	57
Na	2,1	18	3,0	16	2,5	15	5,2	21
K	5,6x10 <sup>-1</sup>	4,1	7,0x10 <sup>-1</sup>	4,1	8,7x10 <sup>-1</sup>	4,2	2,0	9,4

<LD: Menor al límite de detección

\* Suma de la concentración total de cada elemento en el filtro (por litro de agua) + concentración total de cada elemento en agua de río filtrada.  
 Río Coaya: puntos 1, 2, 3 y 5. Río Cachapoal: puntos 4, 6, 7 y 8. Río Tinguiririca (línea base): punto 9.

### Segundo muestreo.

Elemento	Punto 4 (µg/l)	Suma 4* (µg/l)	Punto 5 (µg/l)	Suma 5* (µg/l)	Punto 6 (µg/l)	Suma 6* (µg/l)	Punto 8 (µg/l)	Suma 8* (µg/l)
As	4,1	33	220	285	57	113	6,0	32
Cu	5,3	67	1,8x10 <sup>4</sup>	2,3x10 <sup>4</sup>	3,9x10 <sup>3</sup>	6,0x10 <sup>3</sup>	10	73
Mo	1,4	9,0	221	800	111	362	2,0	11
Co	2,0	29	27	284	26	121	2,5	24
Ni	2,5	41	18	172	17	88	3,1	24
Zn	3,2	61	110	566	39	244	3,0	48
Hg	<LD							
Pb	2,1	3,6	17	21	5,4	7,7	<LD	<LD
P	56	102	53	102	51	99	49	98
<b>Elemento</b>	<b>Punto 4 (mg/l)</b>	<b>Suma 4* (mg/l)</b>	<b>Punto 5 (mg/l)</b>	<b>Suma 5* (mg/l)</b>	<b>Punto 6 (mg/l)</b>	<b>Suma 6* (mg/l)</b>	<b>Punto 8 (mg/l)</b>	<b>Suma 8* (mg/l)</b>
Fe	9,2x10 <sup>-1</sup>	1,9	55	61	18	21	7,0x10 <sup>-1</sup>	1,3
Mn	2,0	2,9	2,0	2,9	2,0	2,9	1,7	2,3
B	2,9x10 <sup>-2</sup>	5,1x10 <sup>-1</sup>	1,1x10 <sup>-1</sup>	2,0	5,9x10 <sup>-2</sup>	8,5x10 <sup>-1</sup>	4,3x10 <sup>-2</sup>	5,2x10 <sup>-1</sup>
Al	42	104	45	108	44	106	54	123
Si	65	203	67	206	65	201	79	214
Mg	4,3x10 <sup>-1</sup>	6,5	2,6	27	2,1	16	1,9	16
Ca	7,3	70	9,3	169	9,1	124	9,4	121
Na	2,4	21	4,0	29	3,0	23	3,1	20
K	5,2x10 <sup>-1</sup>	3,5	1,3	9,9	9,1x10 <sup>-1</sup>	5,6	8,8x10 <sup>-1</sup>	5,4

<LD: Menor al límite de detección

\* Suma de la concentración total de cada elemento en el filtro (por litro de agua) + concentración total de cada elemento en agua de río filtrada.  
Río Coya: punto 5. Río Cachapoal: puntos 4, 6 y 8.

## **ANEXO 5**

### **Concentraciones totales de micro y macroconstituyentes en muestras de sedimentos de río**

**Muestreo Preliminar.**

Elemento	Punto 4 0-10 cm (mg/kg)	Punto 4 10-20 cm (mg/kg)	Punto 5 0-10 cm (mg/kg)	Punto 5 10-20 cm (mg/kg)	Punto 6 0-10 cm (mg/kg)
As	10	9,0	135	114	73
Cu	60	42	5,1×10 <sup>3</sup>	4,2×10 <sup>3</sup>	2,6×10 <sup>3</sup>
Mo	1,9	1,8	212	170	103
Co	11	9,4	91	84	50
Ni	31	27	88	84	70
Zn	64	61	244	227	160
Hg	1,8	2,1	2,7	2,7	2,9
Pb	12	11	48	44	36
P	724	715	724	712	713
<b>Elemento</b>	<b>Punto 4 0-10 cm (g/kg)</b>	<b>Punto 4 10-20 cm (g/kg)</b>	<b>Punto 5 0-10 cm (g/kg)</b>	<b>Punto 5 10-20 cm (g/kg)</b>	<b>Punto 6 0-10 cm (g/kg)</b>
Fe	15	15	32	34	32
Mn	7,7×10 <sup>-1</sup>	7,9×10 <sup>-1</sup>	8,5×10 <sup>-1</sup>	8,5×10 <sup>-1</sup>	8,1×10 <sup>-1</sup>
B	3,9×10 <sup>-1</sup>	2,3×10 <sup>-1</sup>	1,1	7,6×10 <sup>-1</sup>	9,5×10 <sup>-1</sup>
Al	77	77	77	77	77
Si	188	189	186	187	185
Mg	16	16	16	17	16
Ca	30	30	31	31	30
Na	21	21	21	21	21
K	17	17	17	17	16

Río Coya: punto 5. Río Cachapoal: puntos 4 y 6.

**Primer muestreo.**

Elemento	Punto 1 0-10 cm (mg/kg)	Punto 2 0-10 cm (mg/kg)	Punto 2 10-20 cm (mg/kg)	Punto 3 0-10 cm (mg/kg)	Punto 3 10-20 cm (mg/kg)	Punto 4 0-10 cm (mg/kg)	Punto 4 10-20 cm (mg/kg)	Punto 5 0-10 cm (mg/kg)	Punto 5 10-20 cm (mg/kg)
As	10	281	270	190	178	8,3	8,3	111	110
Cu	22	2,5x10 <sup>4</sup>	2,5x10 <sup>4</sup>	1,2x10 <sup>4</sup>	1,2x10 <sup>4</sup>	50	42	4,1x10 <sup>3</sup>	4,1x10 <sup>3</sup>
Mo	5,8x10 <sup>-2</sup>	346	325	273	260	1,6	1,6	174	168
Co	<LD	112	110	83	83	9,0	9,0	75	74
Ni	26	140	138	98	98	26	26	72	72
Zn	5,9	768	762	431	429	53	53	200	199
Hg	<LD	3,4	3,8	3,1	3,3	1,5	2,0	2,2	2,6
Pb	11	118	116	82	81	9,6	9,5	39	38
P	723	721	715	722	715	719	714	721	712
<b>Elemento</b>	<b>Punto 1 0-10 cm (g/kg)</b>	<b>Punto 2 0-10 cm (g/kg)</b>	<b>Punto 2 10-20 cm (g/kg)</b>	<b>Punto 3 0-10 cm (g/kg)</b>	<b>Punto 3 10-20 cm (g/kg)</b>	<b>Punto 4 0-10 cm (g/kg)</b>	<b>Punto 4 10-20 cm (g/kg)</b>	<b>Punto 5 0-10 cm (g/kg)</b>	<b>Punto 5 10-20 cm (g/kg)</b>
Fe	17	55	57	44	47	13	11	26	28
Mn	8,1x10 <sup>-1</sup>	8,5x10 <sup>-1</sup>	8,6x10 <sup>-1</sup>	8,4x10 <sup>-1</sup>	8,5x10 <sup>-1</sup>	7,7x10 <sup>-1</sup>	7,9x10 <sup>-1</sup>	8,4x10 <sup>-1</sup>	8,5x10 <sup>-1</sup>
B	9,1x10 <sup>-2</sup>	1,8	1,3	1,6	1,0	3,3x10 <sup>-1</sup>	2,3x10 <sup>-1</sup>	9,1x10 <sup>-1</sup>	7,3x10 <sup>-1</sup>
Al	86	86	86	86	86	76	76	76	76
Si	200	203	206	198	200	187	188	185	187
Mg	15	18	19	17	18	15	16	16	16
Ca	29	31	31	31	30	29	29	30	30
Na	20	21	21	20	20	21	20	20	20
K	16	17	17	17	17	16	16	17	16

&lt;LD: Menor al límite de detección.

Río Coya: puntos 1, 2, 3 y 5. Río Cachapoal: puntos 4, 6, 7 y 8. Río Tinguirrica (línea base): punto 9.

## Continuación Primer muestreo.

Elemento	Punto 6 0-10 cm (mg/kg)	Punto 7 0-10 cm (mg/kg)	Punto 7 10-20 cm (mg/kg)	Punto 8 0-10 cm (mg/kg)	Punto 8 10-20 cm (mg/kg)	Punto 9 0-10 cm (mg/kg)
As	60	35	33	15	15	7,6
Cu	2,1x10 <sup>3</sup>	281	272	49	40	16
Mo	85	4,5	4,5	2,1	2,1	<LD
Co	42	7,4	7,4	<LD	<LD	<LD
Ni	58	16	16	12	12	21
Zn	131	49	49	7,7	7,7	<LD
Hg	2,4	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Pb	29	4,8	4,8	<LD	<LD	<LD
P	711	710	706	708	705	845
<b>Elemento</b>	<b>Punto 6 0-10 cm (g/kg)</b>	<b>Punto 7 0-10 cm (g/kg)</b>	<b>Punto 7 10-20 cm (g/kg)</b>	<b>Punto 8 0-10 cm (g/kg)</b>	<b>Punto 8 10-20 cm (g/kg)</b>	<b>Punto 9 0-10 cm (g/kg)</b>
Fe	26	14	15	10	11	3,7
Mn	8,0x10 <sup>-1</sup>	7,8x10 <sup>-1</sup>	7,9x10 <sup>-1</sup>	7,7x10 <sup>-1</sup>	7,8x10 <sup>-1</sup>	6,5x10 <sup>-1</sup>
B	7,7x10 <sup>-1</sup>	5,8x10 <sup>-1</sup>	4,0x10 <sup>-1</sup>	4,7x10 <sup>-1</sup>	3,1x10 <sup>-1</sup>	9,6x10 <sup>-2</sup>
Al	76	78	78	80	80	2,6
Si	184	182	183	180	180	28
Mg	16	15	16	15	15	15
Ca	29	29	28	29	28	29
Na	20	20	20	20	19	20
K	16	15	15	15	15	17

<LD: Menor al límite de detección.

Río Coya: puntos 1, 2, 3 y 5. Río Cachapoal: puntos 4, 6, 7 y 8. Río Tinguirrica (línea base): punto 9.

**Segundo muestreo.**

Elemento	Punto 4 0-10 cm (mg/kg)	Punto 4 10-20 cm (mg/kg)	Punto 5 0-10 cm (mg/kg)	Punto 5 10-20 cm (mg/kg)	Punto 6 0-10 cm (mg/kg)	Punto 8 0-10 cm (mg/kg)	Punto 8 10-20 cm (mg/kg)
As	11	9,3	129	112	72	20	17
Cu	63	43	4,8x10 <sup>3</sup>	4,2x10 <sup>3</sup>	2,5x10 <sup>3</sup>	65	47
Mo	2,3	1,9	202	168	101	2,8	2,5
Co	12	9,7	87	82	50	7,2	5,7
Ni	33	28	84	83	70	16	14
Zn	67	61	235	225	158	10	9,1
Hg	2,1	2,1	2,6	2,6	2,9	<LD	<LD
Pb	13	11	46	43	35	<LD	<LD
P	741	721	743	718	719	825	796
<b>Elemento</b>	<b>Punto 4 0-10 cm (g/kg)</b>	<b>Punto 4 10-20 cm (g/kg)</b>	<b>Punto 5 0-10 cm (g/kg)</b>	<b>Punto 5 10-20 cm (g/kg)</b>	<b>Punto 6 0-10 cm (g/kg)</b>	<b>Punto 8 0-10 cm (g/kg)</b>	<b>Punto 8 10-20 cm (g/kg)</b>
Fe	16	15	31	33	32	13	13
Mn	8,1x10 <sup>-1</sup>	8,2x10 <sup>-1</sup>	8,8x10 <sup>-1</sup>	8,8x10 <sup>-1</sup>	8,4x10 <sup>-1</sup>	1,0	1,0
B	4,3x10 <sup>-1</sup>	2,4x10 <sup>-1</sup>	1,0	7,5x10 <sup>-1</sup>	9,4x10 <sup>-1</sup>	6,4x10 <sup>-1</sup>	3,7x10 <sup>-1</sup>
Al	79	78	79	77	77	100	95
Si	193	193	191	191	187	225	220
Mg	16	17	17	17	17	19	19
Ca	31	30	32	31	30	36	35
Na	22	21	22	21	21	25	24
K	17	17	18	17	17	20	18

<LD: Menor al límite de detección.  
 Río Coya: punto 5. Río Cachapoal: puntos 4, 6 y 8.

## **ANEXO 6**

**Contenidos de nitrógeno y azufre en muestras de sedimentos de río, expresados como porcentajes**

**Muestreo preliminar.**

<b>Punto de muestreo</b>	<b>N (%)</b>	<b>S (%)</b>
Punto 4 (0-10 cm)	<LD	<LD
Punto 4 (10-20 cm)	<LD	<LD
Punto 5 (0-10 cm)	<LD	0,39
Punto 5 (10-20 cm)	<LD	0,20
Punto 6 (0-10 cm)	<LD	0,23
Límite de detección (%)	0,02	0,10

<LD: Menor al límite de detección.

Río Coya: punto 5. Río Cachapoal: puntos 4, 6 y 8.

**Primer muestreo.**

<b>Punto de muestreo</b>	<b>%N</b>	<b>%S</b>
Punto 1 (0-10 cm)	<LD	<LD
Punto 2 (0-10 cm)	0,033	0,368
Punto 2 (10-20 cm)	0,035	0,341
Punto 3 (0-10 cm)	0,031	0,249
Punto 3 (10-20 cm)	0,033	0,230
Punto 4 (0-10 cm)	<LD	<LD
Punto 4 (10-20 cm)	<LD	<LD
Punto 5 (0-10 cm)	0,026	0,187
Punto 5 (10-20 cm)	0,030	0,191
Punto 6 (0-10 cm)	0,021	0,112
Punto 7 (0-10 cm)	<LD	<LD
Punto 7 (10-20 cm)	<LD	<LD
Punto 8 (0-10 cm)	0,020	<LD
Punto 8 (10-20 cm)	0,021	<LD
Punto 9 (0-10 cm)	0,045	<LD
Límite de detección	0,020	0,100

<LD: Menor al límite de detección.

Río Coya: puntos 1, 2, 3 y 5. Río Cachapoal: puntos 4, 6, 7 y 8. Río Tinguiririca (línea base): punto 9.

**Segundo muestreo.**

Punto de muestreo	%N	%S
Punto 4 (0-10 cm)	<LD	<LD
Punto 4 (10-20 cm)	<LD	<LD
Punto 5 (0-10 cm)	<LD	0,250
Punto 5 (10-20 cm)	<LD	0,200
Punto 6 (0-10 cm)	<LD	0,140
Punto 8 (0-10 cm)	<LD	<LD
Punto 8 (10-20 cm)	<LD	<LD
Límite de detección	0,020	0,100

<LD: Menor al límite de detección.

Río Coya: punto 5, Río Cachapoal: puntos 4, 6 y 8.

## **ANEXO 7**

**Contenidos de materia orgánica en muestras de sedimentos de río, expresados como porcentajes**

**Muestreo preliminar.**

Punto de muestreo	%M.O.
Punto 4 (0-10 cm)	0,45
Punto 4 (10-20 cm)	0,36
Punto 5 (0-10 cm)	0,97
Punto 5 (10-20 cm)	0,71
Punto 6 (0-10 cm)	0,71

Río Coya: punto 5. Río Cachapoal: puntos 4 y 6.

**Primer muestreo.**

Punto de muestreo	%M.O.
Punto 1 (0-10 cm)	0,42
Punto 2 (0-10 cm)	3,8
Punto 2 (10-20 cm)	3,9
Punto 3 (0-10 cm)	3,2
Punto 3 (10-20 cm)	3,3
Punto 4 (0-10 cm)	0,67
Punto 4 (10-20 cm)	0,69
Punto 5 (0-10 cm)	2,6
Punto 5 (10-20 cm)	2,7
Punto 6 (0-10 cm)	1,1
Punto 7 (0-10 cm)	0,97
Punto 7 (10-20 cm)	1,0
Punto 8 (0-10 cm)	0,53
Punto 8 (10-20 cm)	0,55
Punto 9 (0-10 cm)	1,6

Río Coya: puntos 1, 2, 3 y 5. Río Cachapoal: puntos 4, 6, 7 y 8. Río Tinguiririca (línea base): punto 9.

### Segundo muestreo.

Punto de muestreo	%M.O.
Punto 4 (0-10 cm)	0,40
Punto 4 (10-20 cm)	0,36
Punto 5 (0-10 cm)	0,93
Punto 5 (10-20 cm)	0,71
Punto 6 (0-10 cm)	0,67
Punto 8 (0-10 cm)	0,49
Punto 8 (10-20 cm)	0,53

Río Coya: punto 5. Río Cachapoal: puntos 4, 6 y 8.

## **ANEXO 8**

**Estabilidad de As(III), As(V), MMA y DMA en distintos agentes extractantes**

Agente extractante	Tiempo (hr)	As(III) ( $\mu\text{g/l}$ )	As(V) ( $\mu\text{g/l}$ )	MMA ( $\mu\text{g/l}$ )	DMA ( $\mu\text{g/l}$ )	As total ( $\mu\text{g/l}$ )*
HCl 1 mol/l pH 0	0	49,2	48,2	48,6	47,1	193,1
	1	49,4	47,9	48,6	47,0	192,9
	2	49,7	47,6	48,4	46,8	192,5
	3	50,0	47,4	48,6	47,0	193,0
	4	50,2	47,2	48,4	47,1	192,9
Ácido fosfórico 1 mol/l pH 1,1	0	49,0	48,3	47,5	46,8	191,6
	1	49,3	48,8	47,4	46,0	191,5
	2	49,5	48,7	47,2	46,8	192,2
	3	49,9	48,5	47,5	46,7	192,6
	4	50,1	48,2	47,4	46,8	192,5
Oxalato de amonio 0,3 mol/l pH 3,0	0	56,1	42,8	47,2	45,6	191,7
	1	68,3	29,6	47,4	45,0	190,3
	2	74,0	23,5	47,1	45,8	190,4
	3	80,4	18,3	47,6	45,0	191,3
	4	83,2	16,0	47,3	44,6	191,1
Agua desionizada pH 6,0	0	48,6	46,8	49,4	47,0	191,8
	1	48,6	46,9	49,2	47,1	191,8
	2	48,5	46,9	49,1	47,0	191,5
	3	48,2	46,0	49,4	47,2	190,8
	4	48,0	47,1	49,6	47,0	191,7
Bicarbonato de sodio 0,3 mol/l pH 8,0	0	48,2	46,6	47,1	47,2	189,1
	1	48,0	46,6	46,8	47,2	188,6
	2	48,7	46,8	47,4	47,0	189,9
	3	48,5	47,0	47,0	47,3	189,8
	4	48,2	47,1	47,2	47,4	189,9
Carbonato de sodio 0,3 mol/l pH 11	0	45,3	50,4	47,2	45,4	188,3
	1	41,0	53,9	47,5	45,7	188,1
	2	36,2	59,2	47,0	45,6	188,0
	3	33,0	62,0	47,5	45,6	188,1
	4	30,5	64,8	47,3	45,4	188,0

\*Suma de las concentraciones de As(III), As(V), MMA y DMA.

## **ANEXO 9**

### **Concentraciones de arsénico total en las distintas etapas del procedimiento de extracción secuencial**

### Muestreo preliminar.

Punto de muestreo	As-sorbido no-específicamente (mg/kg)	As-sorbido específicamente (mg/kg)	As-óxidos de Fe y Al amorfos y levemente cristalinos (mg/kg)	As-óxidos de Fe y Al cristalinos (mg/kg)	As-residual (mg/kg)	% recuperación *
Punto 4 (0-10 cm)	1,2 ± 0,1	2,3 ± 0,1	2,1 ± 0,1	2,4 ± 0,1	1,8 ± 0,1	98,4
Punto 4 (10-20 cm)	9,5x10 <sup>-1</sup> ± 4x10 <sup>-2</sup>	2,3 ± 0,1	1,7 ± 0,1	2,2 ± 0,1	1,6 ± 0,1	97,5
Punto 5 (0-10 cm)	10 ± 1	12 ± 1	46 ± 2	28 ± 1	35 ± 2	96,9
Punto 5 (10-20 cm)	7,7 ± 0,3	13 ± 1	36 ± 2	28 ± 1	28 ± 1	98,6
Punto 6 (0-10 cm)	1,5 ± 0,1	10 ± 1	25 ± 1	18 ± 1	17 ± 1	97,4

\*Diferencia porcentual entre la suma de las concentraciones de As determinadas en las distintas etapas del PES y la concentración de As total.  
Río Coya: punto 5. Río Cachapoal: puntos 4 y 6.

**Primer muestreo.**

Punto de muestreo	As-sorbido no-específicamente (mg/kg)	As-sorbido específicamente (mg/kg)	As-óxidos de Fe y Al amorfos y levemente cristalinos (mg/kg)	As-óxidos de Fe y Al cristalinos (mg/kg)	As-residual (mg/kg)	% recuperación*
Punto 1 (0-10 cm)	$5,5 \times 10^{-1} \pm 2 \times 10^{-2}$	$9,5 \times 10^{-1} \pm 4 \times 10^{-2}$	$3,8 \pm 0,2$	$3,0 \pm 0,1$	$1,8 \pm 0,1$	97,6
Punto 2 (0-10 cm)	$34 \pm 1$	$24 \pm 1$	$99 \pm 4$	$60 \pm 3$	$61 \pm 3$	98,7
Punto 2 (10-20 cm)	$31 \pm 1$	$26 \pm 1$	$88 \pm 4$	$69 \pm 3$	$51 \pm 2$	98,4
Punto 3 (0-10 cm)	$16 \pm 1$	$21 \pm 1$	$66 \pm 3$	$44 \pm 2$	$39 \pm 2$	98,2
Punto 3 (10-20 cm)	$13 \pm 1$	$23 \pm 1$	$58 \pm 2$	$49 \pm 2$	$32 \pm 1$	98,1
Punto 4 (0-10 cm)	$9,0 \times 10^{-1} \pm 4 \times 10^{-2}$	$1,8 \pm 0,1$	$1,9 \pm 0,1$	$2,1 \pm 0,1$	$1,4 \pm 0,1$	98,3
Punto 4 (10-20 cm)	$7,8 \times 10^{-1} \pm 3 \times 10^{-2}$	$2,0 \pm 0,1$	$1,7 \pm 0,1$	$2,2 \pm 0,1$	$1,4 \pm 0,1$	98,4
Punto 5 (0-10 cm)	$7,7 \pm 0,3$	$9,0 \pm 0,4$	$42 \pm 2$	$24 \pm 1$	$26 \pm 1$	97,7
Punto 5 (10-20 cm)	$7,3 \pm 0,3$	$12 \pm 1$	$37 \pm 2$	$27 \pm 1$	$26 \pm 1$	98,5
Punto 6 (0-10 cm)	$1,12 \pm 5 \times 10^{-2}$	$8,1 \pm 0,3$	$22 \pm 1$	$16 \pm 1$	$12 \pm 1$	97,8
Punto 7 (0-10 cm)	$6,0 \times 10^{-1} \pm 3 \times 10^{-2}$	$3,7 \pm 0,2$	$14 \pm 1$	$9,0 \pm 0,4$	$6,7 \pm 0,3$	97,7
Punto 7 (10-20 cm)	$5,6 \times 10^{-1} \pm 2 \times 10^{-2}$	$4,1 \pm 0,2$	$12 \pm 1$	$10 \pm 1$	$5,9 \pm 0,3$	98,3
Punto 8 (0-10 cm)	$2,6 \times 10^{-1} \pm 1 \times 10^{-2}$	$1,5 \pm 0,1$	$6,1 \pm 0,3$	$4,1 \pm 0,2$	$2,9 \pm 0,1$	97,8
Punto 8 (10-20 cm)	$2,3 \times 10^{-1} \pm 1 \times 10^{-2}$	$1,6 \pm 0,1$	$5,4 \pm 0,2$	$4,5 \pm 0,2$	$2,7 \pm 0,1$	97,7
Punto 9 (0-10 cm)	$2,0 \times 10^{-1} \pm 1 \times 10^{-2}$	$5,2 \times 10^{-1} \pm 2 \times 10^{-2}$	$3,2 \pm 0,1$	$2,3 \pm 0,1$	$1,3 \pm 0,1$	97,6

\*Diferencia porcentual entre la suma de las concentraciones de As determinadas en las distintas etapas del PES y la concentración de As total. Río Coya: puntos 1, 2, 3 y 5. Río Cachapoal: puntos 4, 6, 7 y 8. Río Tinguiririca (línea base): punto 9.

**Segundo muestreo.**

Punto de muestreo	As-sorbido no-específicamente (mg/kg)	As-sorbido específicamente (mg/kg)	As-óxidos de Fe y Al amorfos y levemente cristalinos (mg/kg)	As-óxidos de Fe y Al cristalinos (mg/kg)	As-residual (mg/kg)	% recuperación*
Punto 4 (0-10 cm)	1,4 ± 0,1	2,3 ± 0,1	2,4 ± 0,1	2,6 ± 0,1	2,2 ± 0,1	98,3
Punto 4 (10-20 cm)	9,9x10 <sup>-1</sup> ± 4x10 <sup>-2</sup>	2,2 ± 0,1	1,7 ± 0,1	2,3 ± 0,1	1,9 ± 0,1	97,5
Punto 5 (0-10 cm)	11 ± 1	9,1 ± 0,4	47 ± 2	27 ± 1	34 ± 1	98,8
Punto 5 (10-20 cm)	7,7 ± 0,3	12 ± 1	37 ± 2	27 ± 1	27 ± 1	98,8
Punto 6 (0-10 cm)	1,7 ± 0,1	8,3 ± 0,4	25 ± 1	18 ± 1	17 ± 1	97,1
Punto 8 (0-10 cm)	3,6x10 <sup>-1</sup> ± 2x10 <sup>-2</sup>	1,7 ± 0,1	8,5 ± 0,4	5,4 ± 0,2	3,9 ± 0,2	97,7
Punto 8 (10-20 cm)	2,7x10 <sup>-1</sup> ± 1x10 <sup>-2</sup>	1,7 ± 0,1	6,4 ± 0,3	5,5 ± 0,2	3,1 ± 0,1	98,7

\*Diferencia porcentual entre la suma de las concentraciones de As determinadas en las distintas etapas del PES y la concentración de As total. Río Coya: punto 5, Río Cachapoal: puntos 4, 6 y 8.