



UNIVERSIDAD DE CHILE

FACULTAD DE CIENCIAS AGRONÓMICAS

ESCUELA DE POSTGRADO

SEGUIMIENTO DE LA CALIDAD QUÍMICA DE SEDIMENTOS Y UN TECNOSOL
CON *Atriplex atacamensis* PRODUCTO DE UN DERRAME DE RELAVES MINEROS
EN LA ZONA CENTRAL, CHILE

FOLLOW-UP TO THE CHEMICAL QUALITY OF SEDIMENTS AND A TECNOSOL
WITH *Atriplex atacamensis* PRODUCT OF A SPILL OF MINING TAILINGS IN
CENTRAL CHILE

Tesis para optar al Título Profesional de
Ingeniera Agrónoma y al Grado de Magíster en Manejo de Suelos y Aguas

MARÍA PAZ VALENZUELA TORRONTGUI

Directores de Tesis

Yasna Tapia Fernández

Jorge Pérez Quezada

Profesores consejeros

Manuel Casanova Pinto

Oswaldo Salazar Guerrero

SANTIAGO – CHILE

2019

UNIVERSIDAD DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIAS AGRONÓMICAS
ESCUELA DE POSTGRADO

SEGUIMIENTO DE LA CALIDAD QUÍMICA EN SEDIMENTOS Y UN TECNOSOL
CON *Atriplex atacamensis* PRODUCTO DE UN DERRAME DE RELAVES MINEROS
EN LA ZONA CENTRAL, CHILE

Tesis presentada como parte de los requisitos para optar al Título Profesional de
Ingeniera Agrónoma y al Grado de Magíster en Manejo de Suelos y Aguas

MARÍA PAZ VALENZUELA TORRONTEGUI

	Calificaciones	Calificaciones
	(Memoria de Título)	(Tesis de Grado)
DIRECTORES DE TESIS		
Yasna Tapia Fernández Ingeniera en Alimentos, Dra.	6,4	6,4
Jorge Pérez Quezada Ingeniero Agrónomo, MS, Ph.D.	6,8	6,8
PROFESORES CONSEJEROS		
Manuel Casanova Pinto Ingeniero Agrónomo, MS.	6,5	6,5
Oswaldo Salazar Guerrero Ingeniero Agrónomo, MS, Ph.D.	6,8	6,8

Santiago, Chile
2019

AGRADECIMIENTOS Y DEDICATORIA

En primer lugar, agradezco a mi padre Octavio Valenzuela y madre Myriam Torrontegui la oportunidad de poder estudiar una profesión y brindarme durante todos estos años de manera incondicional su apoyo, comprensión, amor y sabiduría. A mis hermanos Daniel y Alejandro, por su cariño y por desearme siempre lo mejor. A mis sobrinas Constanza, Trinidad, Michelle y mi sobrino Daniel por acompañarme durante estos años de estudio y porque son una inspiración para hacer de este mundo lo mejor. A mis abuelas Tila y Adela, que nos heredaron la vida y con ello la conexión con el campo, los animales y la naturaleza. Les amo familia.

Definitivamente agradezco a todas las amistades y las aventuras vividas en Antumapu. A mis amigas "Anti-ciencias" y "Chopes" por ser grandes compañeras durante todos estos años. A mis amigos Michel y Pablo, así como a los lazos creados con amigos de distintas generaciones y carreras que han hecho de estos años una estadía maravillosa en la Tierra del Sol.

Agradezco al equipo del Laboratorio de Química de Suelos y Aguas, comenzando por la profesora Yasna Tapia y su acompañamiento en el desarrollo de esta tesis. A la Sra. Mary Sol Aravena y a la Sra. Consuelo Aguilera por su buena disposición y cariño. A Benjamín Castillo por su inmenso apoyo, paciencia y buena onda.

En este paso por Antumapu, no puedo dejar de agradecer a los espacios conformados por estudiantes y las amistades creadas en Pacha Rayen, Lelikelen, Recicla Orgánico y el querido Huerto Popular Observatorio al Sur; encuentros en los que aprendí a construir organización y crear junto a hermosas personas.

Agradecimientos especiales a mi compañero de vida Mauricio Pineda por su amor, compañía, contención, paciencia y por darme energías cada día en esta etapa de cierre. Y a mis infaltables amigas-hermanas de tantos años, por vivir todo proceso juntas y apoyarme sin dudar en cada momento.

Dedicado a mis padres, gracias por todo.

ÍNDICE DE CONTENIDOS

CAPÍTULO I: EVALUACIÓN QUÍMICA Y USO DE ÍNDICES DE CONTAMINACIÓN EN SEDIMENTOS DE ESTEROS IMPACTADOS POR UN DERRAME DE RELAVES MINEROS.....	1
RESUMEN	1
ABSTRACT	2
INTRODUCCIÓN	3
HIPÓTESIS	4
OBJETIVOS.....	4
Objetivo general.....	4
Objetivos específicos.....	4
MATERIALES Y MÉTODOS.....	5
Ubicación del estudio	5
Muestras de sedimentos.....	6
Metodología de muestras de sedimentos.....	6
Propiedades químicas de los sedimentos.....	7
Propiedades químicas y físicas del relave minero	7
Índices de contaminación	8
Evaluación del riesgo de movilidad de cobre.....	9
Análisis estadístico.....	9
RESULTADOS	10
Propiedades químicas de sedimentos de referencia	10
Propiedades químicas de los sedimentos en etapa pre limpieza.....	11
Propiedades químicas de los sedimentos en etapa post limpieza	12
Grado de contaminación por sedimentos	14
DISCUSIÓN.....	16
CONCLUSIONES	18

CAPÍTULO II: ABSORCIÓN DE AZUFRE Y COBRE DE <i>Atriplex atacamensis</i> ESTABLECIDA <i>IN SITU</i> EN UN TECNOSOL DERIVADO DE RELAVES MINEROS	19
RESUMEN.....	19
ABSTRACT.....	20
INTRODUCCIÓN.....	21
HIPÓTESIS.....	22
OBJETIVOS.....	22
Objetivo general.....	22
Objetivos específicos.....	22
MATERIALES Y MÉTODOS.....	23
Ubicación del estudio.....	23
Caracterización del Tecnosol.....	23
Caracterización del suelo de referencia.....	24
Establecimiento de <i>Atriplex atacamensis in situ</i>	25
Análisis del material vegetal.....	25
Índices de fitorremediación.....	26
Análisis estadístico.....	26
RESULTADOS.....	27
Seguimiento de las propiedades químicas del Tecnosol.....	27
Distribución de cobre en el Tecnosol.....	28
Concentración de cobre y azufre en plantas de <i>Atriplex</i>	29
Altura de plantas y materia seca de <i>Atriplex</i>	30
Índices de fitorremediación.....	30
DISCUSIÓN.....	31
CONCLUSIONES.....	34
LITERATURA CITADA.....	35
APÉNDICES.....	44
ANEXOS.....	46

ÍNDICE DE CUADROS

Cuadro 1. Caracterización química y física del relave minero, Tranque Ovejería.....	7
Cuadro 2. Propiedades químicas y código de evaluación de riesgos (RAC) en sedimentos de referencia.	10
Cuadro 3. Propiedades químicas y código de evaluación de riesgos RAC en sedimentos impactados por relaves mineros en etapa de pre limpieza.	11
Cuadro 4. Propiedades químicas y código de evaluación de riesgos RAC en sedimentos impactados por relaves mineros en etapa de post limpieza.....	13
Cuadro 5. Índices de contaminación para Cu y S en sedimentos pre y post limpieza.....	15
Cuadro 6. Caracterización química y física de los suelos de referencia..	24
Cuadro 7. Propiedades químicas para el Tecnosol de monitoreo (T _M), inicial (T _I) y final (T _F).....	27
Cuadro 8. Distribución de cobre (mg kg ⁻¹) en las distintas fracciones del Tecnosol según extracción secuencial realizada al ensayo para diferentes fechas.....	28
Cuadro 9. Concentración de Cu (mg kg ⁻¹) y S (%) en tejidos de <i>Atriplex atacamensis</i> según tiempo.....	29
Cuadro 10. Parámetros de crecimiento al inicio y final del ensayo para <i>Atriplex atacamensis</i>	30
Cuadro 11. Índices de fitorremediación para Cu en <i>Atriplex atacamensis</i>	30

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Área afectada y sitios de muestreo. C: estero El Cobre, CH: estero Chacabuco, B: sitio de referencia.	5
Figura 2. Aspecto del terreno reciente al depósito de material del derrame (izquierda) y luego de 7 meses (derecha).....	23

ÍNDICE DE APÉNDICES

Apéndice 1. Sitios de muestreo, coordenadas UTM y altitud de los sitios. Sedimentos recolectados en distintos esteros en período abril-junio de 2016.....	44
Apéndice 2. Metodología de muestreo en sedimentos.....	45
Apéndice 3. Apariencia del ensayo y riego proveniente de agua de pozo.....	45

ÍNDICE DE ANEXOS

Anexo 1. Principales condiciones climáticas registradas durante el período del estudio en sedimentos.	46
Anexo 2. Principales condiciones climáticas, desde el período de caracterización en suelos de monitoreo (T_M) hasta previo a caracterización inicial (T_I)	46
Anexo 3. Principales condiciones climáticas, durante el período del estudio de cubierta vegetal con <i>A. atacamensis</i>	46
Anexo 4. Identificación y origen de especies reconocidas en la zona de estudio.....	47

CAPÍTULO I: EVALUACIÓN QUÍMICA Y USO DE ÍNDICES DE CONTAMINACIÓN EN SEDIMENTOS DE ESTEROS IMPACTADOS POR UN DERRAME DE RELAVES MINEROS

RESUMEN

En abril de 2016 ocurrió un derrame accidental de relaves mineros (CODELCO DAND) de aproximadamente 500 m³ en los esteros El Cobre y Chacabuco, localizados en la Región Metropolitana de Chile. Como primera medida de manejo se realizó un retiro físico de los relaves mineros identificados visualmente, generando una condición química previa y posterior a la limpieza de los esteros impactados. El objetivo del estudio fue evaluar las propiedades químicas de los sedimentos de los esteros impactados por el derrame antes y después de las operaciones de limpieza. La metodología consistió en determinar el Factor de Enriquecimiento (FE), Factor de Contaminación (FC), el Índice de geoacumulación (Igeo) y Código de Evaluación de Riesgos (RAC) para los elementos cobre y azufre, en los sedimentos en etapa de pre y post limpieza. Para ello se muestrearon 40 sitios distribuidos en ambos esteros. Los resultados indican que en el monitoreo de pre limpieza, los sedimentos (pH: 7,6; CE: 57 $\mu\text{S cm}^{-1}$; Cu total: 932 mg kg⁻¹; Cu disponible: 6,38 mg kg⁻¹; S disponible: 88,0 mg kg⁻¹) en relación a los niveles *background* o referencia de la zona (pH: 7,7; CE: 58 $\mu\text{S cm}^{-1}$; Cu total: 202 mg kg⁻¹, Cu disponible: 6,00 mg kg⁻¹; S disponible: 58,4 mg kg⁻¹) en sectores puntuales superó el valor crítico de FE > 3 para los niveles totales de Cu, interpretándose como contaminación por acción antrópica de acuerdo al FC y el Igeo. El S presentó un enriquecimiento menor (FE < 3). Los resultados en etapa post limpieza indican que los sedimentos (pH: 7,4; CE: 45 $\mu\text{S cm}^{-1}$; Cu total: 349 mg kg⁻¹; Cu disponible: 3,98 mg kg⁻¹; S disponible: 49,6 mg kg⁻¹), presentaron concentraciones de Cu y S similares a los niveles de referencia de la zona en la mayoría de los sectores analizados, no superando el valor crítico de FE y permitiendo reducir la contaminación en ambos esteros según FC e Igeo. El RAC (< 1 %) indicó no presentar riesgo exceptuando un punto de muestreo en etapa post limpieza, pero con un nivel promedio menor respecto al nivel de referencia. La principal conclusión del estudio es que la remoción física de los relaves mineros y la ocurrencia de precipitaciones durante la etapa de post limpieza disminuyeron la concentración de Cu y S en los sedimentos, lo cual determinó la categorización de los sedimentos de los esteros El Cobre y Chacabuco como no contaminados.

Palabras claves: Derrame de relaves, cobre, azufre, factor de enriquecimiento.

CHAPTER I: CHEMICAL EVALUATION AND USE OF CONTAMINATION INDEXES IN SEDIMENTS OF STREAMS IMPACTED BY A SPILL OF MINE TAILINGS

ABSTRACT

An accidental spill of mine tailings (CODELCO-Andina Division) of approximately 500 m³ occurred on April 2016 in the El Cobre and Chacabuco streams, located in the Metropolitan Region, Chile. As a first management measure, a physical removal of the visually identified mine tailings was performed, generating a chemical condition prior and after cleaning the impacted streams. Objective of the study was to evaluate some chemical properties of sediments at both streams impacted before and after cleaning operations. Methodology consisted in determining the Enrichment Factor (EF), the Contamination Factor (CF), the Geoaccumulation Index (Igeo) and the Risk Assessment Code (RAC) for copper (Cu) and sulfur (S), in sediments at pre and post cleaning stage. For this, 40 sites distributed in both streams were sampled. Our results indicated in the pre-cleaning monitoring of sediments (pH:7.6; EC:57 $\mu\text{S cm}^{-1}$; Total Cu: 932 mg kg⁻¹, available Cu: 6.38 mg kg⁻¹; available S: 88.0 mg kg⁻¹) in relation to background levels in the area (pH: 7,7; EC: 58 $\mu\text{S cm}^{-1}$; total Cu: 202 mg kg⁻¹; available Cu: 6,00 mg kg⁻¹; available S: 58,4 mg kg⁻¹) in some sites exceeded the critical value of EF (> 3) for total Cu levels, interpreting as contamination by anthropic action according to the CF and Igeo. A low enrichment (EF < 3) was observed for S and in the post cleaning stage sediments (pH: 7,4; EC: 45 $\mu\text{S cm}^{-1}$; total Cu: 349 mg kg⁻¹; available Cu: 3,98 mg kg⁻¹; available S: 49, 6 mg kg⁻¹), showed variations of Cu and S similar to the *background* levels of the area in most of the sectors analyzed, not exceeding the critical value of EF and reducing contamination in both streams according to CF and Igeo. The RAC (< 1 %) indicated no risk except for a sampling point in the post cleaning stage, but with a lower average level than the reference level. Main conclusions indicate that physical removal of mine tailings and occurrence of precipitation during post cleaning stage decreased Cu and S concentrations at sediments, which determined a categorization of sediments of the El Cobre and Chacabuco streams as uncontaminated.

Keywords: Tailings spill, cooper, sulfur, enrichment factor.

INTRODUCCIÓN

La liberación de metales contaminantes por la actividad minera en los ambientes fluviales, suelos y sedimentos tienen estrecha relación con la ocurrencia de fallas en los tranques de relaves mineros. La frecuencia de derrames asociados a estas fallas es sorpresivamente alta en todo el mundo (Páez *et al.*, 2015).

En abril de 2016, un evento inusual de lluvia de 46 mm en la Región Metropolitana en la zona central de Chile, causó un alud que rompió un ducto de la compañía minera CODELCO DAND (Corporación Nacional del Cobre, División de Andina). El ducto, de unos 80 km, transporta residuos de la zona industrial Saladillo al Tranque de Relave Ovejería. El accidente causó un derrame de relaves liberando 500 m³ en los esteros El Cobre y Chacabuco, cubriendo una longitud de 30 km aguas abajo. A partir del muestreo, análisis químico de sedimentos e inspección visual de relaves, la empresa minera realizó labores de limpieza en los esteros extrayendo manualmente 1.400 toneladas métricas de una mezcla de sedimentos y relaves, que se depositaron en el Tranque de Relaves Ovejería.

Los relaves mineros son fuente de elementos traza metálicos (ETM) en concentraciones variables (Tapia, 2015), poseen una baja fertilidad y prácticamente están desprovistos de materia orgánica debido a la casi nula actividad biológica. Las propiedades físicas de los relaves indican que es un material particulado fino y homogéneo, de textura arenosa a limosa, sin estructura (Sepúlveda, 2012), y además de una baja retención de agua y permeabilidad respecto a suelos agrícolas (Santibañez *et al.*, 2008).

Comúnmente se informa de la contaminación de los suelos, sedimentos y aguas, como consecuencia de procesos de acidificación y enriquecimiento con metales y metaloides lo cual es de gran relevancia en zonas agrícolas, como el caso de Huechún (Dótor *et al.*, 2017). Al respecto, la dinámica y biodisponibilidad de cobre y otros metales son altamente dependientes del potencial redox, pH y la materia orgánica disuelta del medio, siendo estas propiedades las fundamentales en el control del destino de contaminantes inorgánicos (Kabata-Pendias, 2011).

En particular, Ginocchio (2011) informa que aparte de la dispersión física de los relaves mineros relacionados al material particulado fino erodable, las transformaciones químicas secundarias al quedar expuesto a meteorización por agua y oxígeno provocan el denominado drenaje ácido de minas, como en el caso de relaves con altos contenidos de sulfuros metálicos, principalmente pirita (FeS₂). El lixiviado se caracteriza por su pH ácido, alto contenido de ETM y sulfatos, que puede generar un gran impacto en aguas y suelos tanto superficialmente como en profundidad (Lottermoser, 2010).

HIPÓTESIS

Los sedimentos de los esteros El Cobre y Chacabuco presentan un enriquecimiento de cobre y azufre a niveles de contaminación, debido a un derrame de relaves mineros.

OBJETIVOS

Objetivo general

Evaluar los parámetros de pH, conductividad eléctrica, concentración de cobre y azufre en los sedimentos de los esteros El Cobre y Chacabuco, inmediatamente después del evento de derrame de relaves mineros y de forma posterior a las labores de limpieza.

Objetivos específicos

1. Establecer los niveles de referencia de Cu y S en sedimentos de los esteros de la zona.
2. Determinar el riesgo potencial ambiental en los esteros impactados por relaves mineros a través de índices de contaminación y el riesgo de movilidad de cobre.
3. Evaluar la labor de limpieza como estrategia de manejo de derrame de relaves mineros.

MATERIALES Y MÉTODOS

Ubicación del estudio

Los esteros El Cobre y Chacabuco están ubicados en las comunas de Til Til y Colina, respectivamente. Ambos se encuentran en la Región Metropolitana, Chile y están cerca de las localidades de Huechún y Chacabuco, respectivamente. El derrame de relaves mineros impactó ambos esteros y abarcó una extensión aproximada de 30 km desde el punto de derrame en el estero El Cobre hasta el embalse Huechún. Los relaves proceden de la mina Río Blanco y mina Sur-Sur (Figura 1), ubicadas en la Cordillera de Los Andes de la Región de Valparaíso (García, 2007).

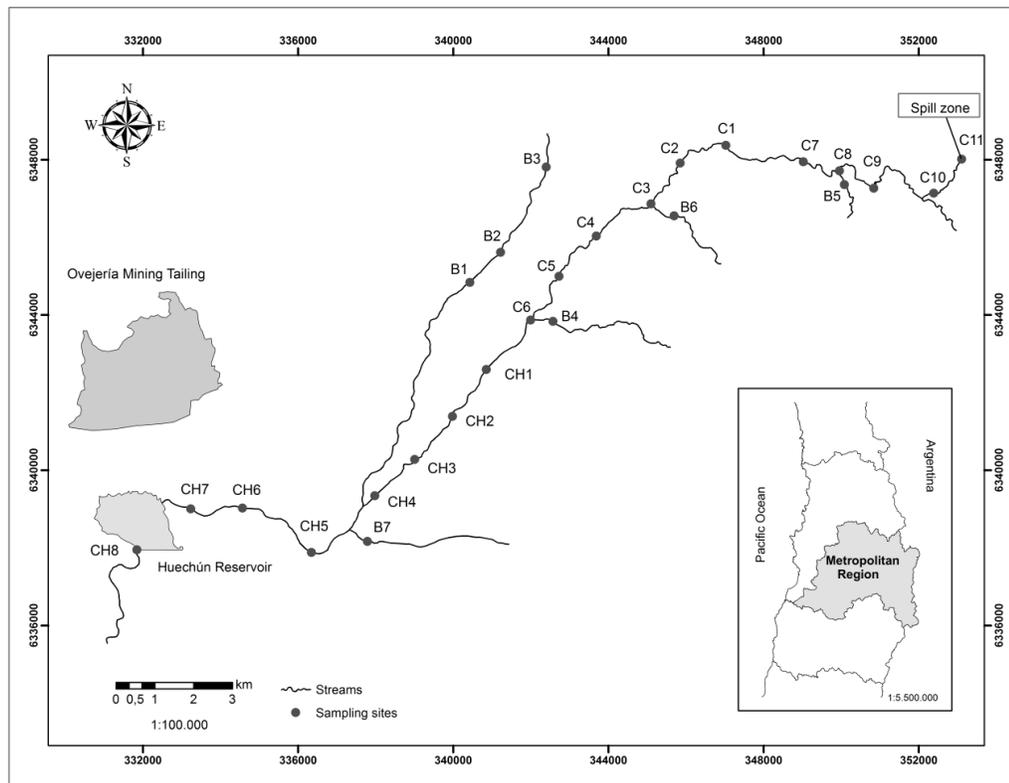


Figura 1. Área afectada y sitios de muestreo. C: estero El Cobre, CH: estero Chacabuco, B: sitio de referencia.

La Región Metropolitana se caracteriza por un clima de tipo templado cálido supratemal con régimen de humedad semiárido. En Til Til, las temperaturas oscilan entre 4,2 °C en julio y 30,8 °C en enero. Las precipitaciones generalmente caen en los meses de invierno con una media anual de 317 mm. Posee un déficit hídrico de 1111 mm y un excedente hídrico de 36 mm. Presenta una evapotranspiración potencial anual de 1474 mm y un índice de aridez de 0,23 (Santibañez *et al.*, 2017).

Muestras de sedimentos

Sedimentos en sitio de referencia

Se denominará sedimentos de referencia (niveles de fondo o línea base) a aquellos sedimentos de esteros de la zona de estudio que no fueron impactados por el derrame de relaves indicados en la Figura 1 por la letra B. Para evaluar las propiedades químicas de los sedimentos de referencia se tomaron 7 muestras desde cinco esteros (Figura 1), los cuales son caracterizados en el Apéndice 1.

Sedimentos en etapa pre limpieza

Los sedimentos en etapa pre limpieza fueron recolectados en abril de 2016, inmediatamente ocurrido el accidente de relaves a lo largo de ambos esteros El Cobre y Chacabuco, indicados en el mapa por las letras C y CH respectivamente (Figura 1). El muestreo de sedimentos se realizó en 14 sitios distribuidos en ambos esteros (Apéndice 1).

Sedimentos en etapa post limpieza

De forma posterior al evento de derrame, la empresa minera realizó labores de limpieza en ambos esteros, que consistieron en el retiro de los sedimentos impactados transportándolos en sacos hacia el Tranque de relaves Ovejería. El muestreo de sedimentos post limpieza se realizó en 19 sitios entre los meses de mayo y junio (Apéndice 1), bajo condiciones de precipitación (Anexo 1) que aumentaron el caudal de los esteros.

Metodología de muestreos de sedimentos

Los sitios de muestreo de sedimentos se georreferenciaron a una distancia de 2 km aproximadamente entre ellos. Los sedimentos se recolectaron mediante un muestreo sistemático en forma de X, que consideró 3 repeticiones por cada sector (Apéndice 2). Cada muestra se obtuvo de una muestra compuesta de 5 muestras representativas, las que fueron homogenizadas en un balde para obtener la muestra final. Durante el período estudiado, se recogieron 120 muestras compuestas de 40 sitios. Debido a que existe una mayor influencia del evento de derrames en superficie, se procedió a realizar un muestreo de sedimentos hasta una profundidad de 15 cm. Por cada repetición se recolectaron 4,5 kg de sedimentos (aproximadamente 13,5 kg de sedimentos por sector). Las muestras se almacenaron en un recipiente de polietileno y se transportaron al laboratorio inmediatamente para su análisis.

Propiedades químicas de los sedimentos

Las muestras de sedimentos se secaron en estufa a 60°C y una fracción fue tamizada a 2 mm para el análisis de pH y CE en una relación 1:2,5 de sedimento: agua (m/v). Una submuestra fue tamizada <63 µm para la determinación de las concentraciones totales de Cu y Fe de acuerdo a Tessier *et al.* (1979) mediante una digestión total con HF-HClO₄-HCl y determinación mediante espectrofotometría de absorción atómica (EAA, PerkinElmer 3110). La concentración de Cu disponible se determinó mediante una solución de DTPA (DTPA 0,005 M, CaCl₂ 0,01 M y trietanol amina 0,1 M, ajustada a pH 7,3) (Lindsay y Norvell, 1978) y determinación por EAA. El azufre extraíble (S disponible) se extrajo con Ca(H₂PO₄)₂ y se midió mediante el método turbidimétrico utilizando un espectrofotómetro UV-Vis (Hach DR5000). Los análisis químicos se realizaron en el Laboratorio de Química de Suelos y Aguas, de la Facultad de Ciencias Agronómicas de la Universidad de Chile.

Propiedades químicas y físicas del relave minero

Las muestras iniciales de los relaves mineros activos como residuos sólidos, fueron recolectadas del muro del tranque. Las propiedades químicas y físicas fueron determinadas Gutiérrez (2018) y se presentan en el Cuadro 1.

Cuadro 1. Caracterización química y física del relave minero, Tranque Ovejería. Promedio ± desviación estándar, (n=4).

Propiedad	Unidad	Relave
pH	-	6,3±0,1
Conductividad eléctrica	(dS m ⁻¹)	3,84±0,10
Materia orgánica	(%)	0,31±0,05
Capacidad de intercambio catiónico	(cmol _c kg ⁻¹)	6,35±1,51
N disponible	(mg kg ⁻¹)	6,55±1,80
P disponible	(mg kg ⁻¹)	0,40±0,01
K disponible	(mg kg ⁻¹)	9,32±0,41
SO ₄ ⁻²	(mg L ⁻¹)	1243±287
S disponible	(mg kg ⁻¹)	2209±102
Cu total	(mg kg ⁻¹)	2016±223
Fe total	(mg kg ⁻¹)	46300±2500
Densidad aparente	(Mg m ⁻³)	1,57
Arena	(%)	85
Limo	(%)	13
Arcilla	(%)	2,0

Índices de contaminación

Factor de enriquecimiento (FE)

Es un indicador de contaminación que permite distinguir entre fuentes de contaminación natural o antropogénica en muestras de sedimentos. Debido a la heterogeneidad intrínseca de los sedimentos, varios autores (Nowrouzi y Porkhabbaz, 2014; Copaja *et al.*, 2012) han propuesto el uso de Fe como elemento de normalización, debido a su abundancia en la corteza terrestre y origen litogénico. El FE para Cu y S en los sedimentos se calculó de la siguiente manera:

$$FE = \frac{M_s / Fe_s}{M_B / Fe_B}$$

donde M_s / Fe_s es la proporción entre el elemento de análisis (Cu y S) y la concentración de Fe (mg kg^{-1}) de la muestra de sedimento en estudio y M_B / Fe_B es la proporción del elemento de análisis y la concentración de Fe de sedimentos no contaminados del área de estudio (de referencia). Los valores obtenidos fueron interpretados de acuerdo a Varol (2011): $FE < 1$ indica no enriquecimiento; $FE < 3$ enriquecimiento menor; $3 < FE < 5$ es enriquecimiento moderado; $5 < FE < 10$ es un enriquecimiento moderadamente grave; $10 < FE < 25$ es enriquecimiento severo; $25 < FE < 50$ es un enriquecimiento muy intenso y, finalmente, $FE > 50$ indica un enriquecimiento extremadamente grave.

Factor de contaminación (FC)

Es un indicador usado para evaluar la condición de contaminación de metal(oid)es en sedimentos. Para el Cu se calculó utilizando la siguiente ecuación:

$$CF = M_s / M_B$$

donde M_s es la concentración del Cu de una muestra colectada (mg kg^{-1}) y M_B es la concentración de Cu del sitio de referencia (mg kg^{-1}). Los valores obtenidos fueron interpretados como sugiere Hakanson (1980): $FC < 1$ sin o baja contaminación; $1 \leq FC < 3$ moderada contaminación; $3 \leq FC < 6$ es considerado contaminado y $FC > 6$ alta contaminación.

Índice de geoacumulación (Igeo)

Este índice fue propuesto por Muller (1969) y ha sido ampliamente utilizado con el fin de determinar la contaminación por metal(oid)es en sedimentos (Raza, 2016; Villalobos-Castañeda, 2016; Gopal, 2017). Para el Cu fue calculado como:

$$Igeo = \log_2 \left[\frac{M_s}{1,5 * M_B} \right]$$

donde M_s es la concentración de Cu (mg kg^{-1}) de la muestra de sedimento en estudio y M_B es la concentración de Cu de la muestra del sitio de referencia (mg kg^{-1}). El factor 1,5 es una corrección de posibles fluctuaciones del sitio de referencia debido a variaciones litológicas y una influencia antropogénica muy pequeña (Barbieri, 2016). Igeo se clasificó en siete clases propuestas por Muller (1969): $Igeo \leq 0$ sin contaminar (clase 0); $0 < Igeo < 1$ no está contaminado a moderadamente contaminado (clase 1); $1 < Igeo < 2$ contaminación moderada (clase 2); $2 < Igeo < 3$ moderadamente a muy contaminado (clase 3); $3 < Igeo < 4$ muy contaminado (clase 4); $4 < Igeo < 5$ fuertemente contaminado (clase 5) e $Igeo > 5$ extremadamente contaminado (clase 6).

Evaluación del riesgo de movilidad de cobre

Varios autores (Singh *et al.*, 2005; Zhang y Shan, 2008; Cao *et al.*, 2018; Kumar y Ramanathan, 2018) han evaluado las concentraciones disponibles de sedimentos y suelos desde una perspectiva reguladora, utilizando el código de evaluación de riesgos (RAC) como un indicador para evaluar la movilidad de metales y metaloides de fracciones intercambiables y de carbonato.

$$RAC = \left[\frac{M_d}{M_t} \right] * 100$$

donde M_d es la concentración de Cu disponible (mg kg^{-1}) de la muestra y M_t es la concentración de Cu total de la muestra (mg kg^{-1}). RAC se interpreta de la siguiente manera: $RAC < 1\%$ sin riesgo, 1 - 10% bajo riesgo, 11 - 30% riesgo medio, 31 a 50% riesgo alto, $> 75\%$ riesgo muy alto de movilidad (Perin *et al.*, 1985).

Análisis estadístico

Para los parámetros químicos evaluados en sedimentos se utilizó estadística descriptiva, calculando promedios, máximos, mínimos y desviación estándar.

RESULTADOS

Propiedades químicas de sedimentos de referencia

Las propiedades químicas de los sedimentos recolectados a partir de siete sitios de esteros sin impacto de los relaves mineros, como nivel de referencia de la zona de estudio, se muestran en el Cuadro 2. En general, los sedimentos de referencia del área estudiada se caracterizaron por tener un pH neutro a moderadamente alcalino, bajo nivel de salinidad sin sobrepasar los $93 \mu\text{S cm}^{-1}$, un rango de concentraciones de elementos disponibles: 0,12-15,4 y 25,4-76,1 mg kg^{-1} para Cu y S, respectivamente.

Se observó que el promedio de la concentración total de Cu (202 mg kg^{-1}) fue mayor que el contenido promedio mundial de sedimentos de ríos reportado por Sparks (2003), cuyos valores fueron de 33 mg kg^{-1} . Sin embargo se encuentra dentro del rango de referencias nacionales descrito para el río Elqui ($39\text{-}4230 \text{ mg kg}^{-1}$), Mapocho ($220\text{-}3495 \text{ mg kg}^{-1}$) y Cachapoal ($62\text{-}3833 \text{ mg kg}^{-1}$) (Segura *et al.*, 2006; Narváez *et al.*, 2007; Oyarzún *et al.*, 2012). El promedio de la concentración de Fe supera los niveles promedios de $41.000 \text{ mg kg}^{-1}$, $45.000 \text{ mg kg}^{-1}$ y $28.140 \text{ mg kg}^{-1}$, sugerido por Spark (2003), Narváez *et al.* (2007) en río Cachapoal y Copaja *et al.* (2014) en río Choapa, respectivamente.

Cuadro 2. Propiedades químicas y código de evaluación de riesgos (RAC) en sedimentos de referencia.

Sitios	pH	CE	Cu total	Fe total	Cu-DTPA	S-extraíble	RAC _{Cu}
	-	$\mu\text{S cm}^{-1}$	mg kg^{-1}				%
B1	7,7	73	339	57.970	14,8	59,1	4,35
B2	7,8	93	214	54.162	15,4	52,8	7,19
B3	8,0	52	280	51.363	9,45	76,1	3,38
B4	7,6	35	233	61.727	1,23	75,6	0,53
B5	7,1	57	128	65.396	0,12	25,4	0,09
B6	8,0	34	134	61.575	0,49	68,6	0,36
B7	7,6	63	85	56.842	0,7	51,1	0,82
Promedio	7,7	58	202	56.559	6,0	58,4	2,39
Máx.	8,0	93	339	61.727	15,4	76,1	7,19
Mín.	7,1	34	85	51.363	0,12	25,4	0,09

Respecto al Cu disponible, el RAC de los puntos de muestreo de referencia tanto individualmente como el promedio indican bajo riesgo de movilidad (2,39%).

Cabe destacar como referencia que el promedio mundial reportado por Sparks de S total es 2200 mg kg^{-1} .

Propiedades químicas de los sedimentos en etapa pre limpieza

En la etapa de pre limpieza (Cuadro 3), los valores de pH de los sedimentos impactados por el derrame son alcalinos (rango de pH 7,2-8,1), siendo similares a los determinados en sedimentos de referencia de la zona (Cuadro 2). Este resultado es favorable desde el punto de vista de la movilidad de los elementos metálicos, ya que el pH alcalino favorece la precipitación de metales. Los valores de CE de los sedimentos pre limpieza, fueron bajos y no sobrepasaron los $115 \mu\text{S cm}^{-1}$. Al respecto, se considera alto un valor de CE en sedimentos mayor a $1000 \mu\text{S cm}^{-1}$. Este valor en el extracto de saturación es equivalente a aproximadamente $4000 \mu\text{S cm}^{-1}$ ó 4 dS m^{-1} (Sonmez *et al.*, 2008), umbral para considerar un suelo como salino.

Cuadro 3. Propiedades químicas y código de evaluación de riesgos RAC en sedimentos impactados por relaves mineros en etapa de pre limpieza.

Sitios	pH	CE	Cu total	Fe total	Cu-DTPA	S-extraíble	RAC _{Cu}
	-	$\mu\text{S cm}^{-1}$		mg kg^{-1}			%
C1	7,4	37	2056	72.336	4,53	82,8	0,22
C2	7,4	59	1558	66.249	5,83	79,3	0,37
C3	7,4	54	868	63.583	3,10	109	0,36
C4	7,4	44	1051	60.231	4,42	67,3	0,42
C5	7,7	40	948	54.347	3,37	100,0	0,36
C6	7,8	46	531	53.042	6,40	53,6	1,21
CH1	7,2	100	1526	53.653	11,47	134,0	0,06
CH2	7,8	49	936	60.467	3,22	115,0	0,03
CH3	7,4	57	1105	59.653	5,08	116,0	0,03
CH4	8,1	56	646	56.650	20,43	119,0	0,15
CH5	7,7	40	948	54.347	2,48	68,1	0,03
CH6	7,8	46	531	53.042	5,72	83,2	0,19
CH7	7,4	55	151	67.862	3,70	74,5	0,25
CH8	7,8	115	190	61.275	9,58	30,4	0,76
Promedio	7,6	57	932	59.767	6,38	88,0	0,32
Máx.	8,1	115	2056	72.336	20,4	134	1,21
Mín.	7,2	37	151	53.042	2,48	30,4	0,03

C: Estero El Cobre; CH: Estero Chacabuco.

La concentración de Cu total en los sedimentos impactados por relaves (de C1 a CH6) mostró valores más altos (Cuadro 3) que las concentraciones de referencia (Cuadro 2). Se observa que las muestras de sedimentos C1 y C2 presentaron la mayor concentración de Cu en comparación con el resto de los sitios afectados, lo que se atribuye a su proximidad al área del derrame (Figura 1).

En relación al Cu disponible en los sectores impactados, únicamente el sitio CH4 superó el valor más alto obtenido en muestras de referencia ($15,4 \text{ mg Cu kg}^{-1}$). El RAC estimado indicó que los sitios analizados no presentaron riesgo de movilidad de Cu disponible, exceptuando C6 con un bajo riesgo.

Las concentraciones de azufre disponible en los sedimentos impactados presentaron en un rango de $30,4$ y 134 mg kg^{-1} , con los sitios C1, C2, C3, C5, CH1, CH2 y CH3 excediendo el rango de concentraciones de los sedimentos de referencia (Cuadro 2).

Propiedades químicas de los sedimentos en etapa post limpieza

Posterior a la limpieza de los esteros, los valores de pH presentaron niveles de salinidad similares a los resultados del primer muestreo (Cuadro 4). En general, la concentración de Cu total de sedimentos en etapa post limpieza se presentó dentro del rango de las muestras de referencia (Cuadro 2). Sin embargo, el contenido de Cu en el sitio C10 excedió notablemente el rango normal del área. Se puede observar en la Figura 1 y Cuadro 4, que el sitio C10 es el más cercano a la zona de derrame (C11) y hay una diferencia de altitud de 212 m entre ambas zonas de muestreo, lo que produce un mayor transporte de sedimentos y relaves mineros que pudieron depositarse en C10.

En relación al Cu disponible, sólo los sitios C10 y CH8 excedieron el valor superior de las muestras de referencia (Cuadro 2). Según los porcentajes de RAC obtenidos, en general no existe riesgo de movilidad por Cu, sin embargo C5, C11 y CH2 se clasificaron con baja movilidad. Cabe destacar que CH8 presentó un riesgo bajo antes de la eliminación de los relaves, pero posteriormente su riesgo aumentó a medio.

Por otra parte, los resultados de S disponible indican que sólo el sitio CH8 superó los valores normales para el área de estudio. Las concentraciones de S disponible en estos sedimentos, son más bajas que la concentración de los relaves mineros, cuyo contenido asciende a $2,209 \text{ mg kg}^{-1}$ (Gutiérrez, 2018).

Cuadro 4. Propiedades químicas y código de evaluación de riesgos RAC en sedimentos impactados por relaves mineros en etapa de post limpieza.

Sitios	pH	CE	Cu total	Fe total	Cu-DTPA	S-extraíble	RAC _{Cu}
	-	$\mu\text{S cm}^{-1}$	mg kg^{-1}				%
C1	7,2	51	220	78.004	1,67	55,5	0,76
C2	7,3	41	277	78.654	1,73	62,2	0,62
C3	7,6	38	199	75.154	0,63	60,8	0,32
C4	7,4	34	235	60.017	1,45	63	0,62
C5	7,8	39	169	67.888	1,69	57,6	1
C6	7,9	41	244	67.871	1,62	26,8	0,66
C7	7,8	45	259	81.875	1,7	72,4	0,66
C8	7,4	43	373	86.646	2,17	15,4	0,58
C9	7,3	48	185	92.983	0,82	21	0,44
C10	7,1	70	2805	61.138	18,5	56,3	0,66
C11	7,0	32	218	46.392	5,71	65	2,61
CH1	7,6	33	205	58.996	1,47	30,5	0,72
CH2	7,4	39	168	57.583	2,21	40,4	1,32
CH3	7,4	33	207	61.950	1,64	41,4	0,79
CH4	7,2	49	226	66.650	2,05	44,7	0,91
CH5	7,4	36	142	76.119	1,25	41,6	0,88
CH6	7,5	33	141	58.342	1,17	43,6	0,83
CH7	7,4	44	208	63.100	2,03	39,9	0,98
CH8	7,6	97	145	52.175	26	104	17,95
Promedio	7,4	45	349	67.976	3,98	49,6	1,75
Máx.	7,9	97	2805	92.983	26	104	17,95
Mín.	7,0	32	141	46.392	0,63	15,42	0,32

C: Estero El Cobre; CH: Estero Chacabuco.

Grado de contaminación por sedimentos

En la etapa de pre limpieza de los sedimentos, los valores de los índices de contaminación se observan en el Cuadro 5. El factor de enriquecimiento de Cu (FE_{Cu}) presentó valores cercanos y mayores a 3 en la mayoría de los sitios lo que indica un enriquecimiento de Cu de origen antropogénico (Varol, 2011) alcanzado un enriquecimiento moderadamente grave, a excepción de CH7 y CH8 clasificados como sin enriquecimiento. Consecuentemente, estos sedimentos impactados de acuerdo a los factores de contaminación (FC_{Cu}) e índices de geoacumulación ($I_{geo_{Cu}}$) son clasificados desde contaminados y contaminación moderada (clase 2), respectivamente. Esto debido a que los rangos de FC (0,7 a 10,0) e Igeo (-1 a 2,8), presentan un gradiente que varía desde los puntos más lejanos a los sedimentos C11 con un FC clasificado como sin o baja contaminación e Igeo clase 0, aumentando hacia un FC altamente contaminado e Igeo moderado a muy contaminado (clase 3) para los sedimentos muestreados en los puntos más cercanos a la zona de derrame (C1, C2, CH1). En relación al S, el FE_S obtenido para los sitios en el monitoreo de pre limpieza indicó un enriquecimiento menor. Cabe destacar que ningún sitio de análisis indicó enriquecimiento de origen antropogénico para S disponible ($FE > 3$).

En etapa post limpieza (Cuadro 5), se observa que en general los esteros no presentaron enriquecimiento de Cu (FE_{Cu}), se encontraron sin contaminación a moderadamente contaminadas (FC_{Cu}) y un $I_{geo_{Cu}}$ de clase 0, es decir, sin contaminación. Exceptuando los sedimentos de los sitios C10 (enriquecimiento severo, altamente contaminado y clase 4) y CH5 (enriquecimiento moderado, contaminado y clase 2). En el caso de S disponible, posterior al retiro del material, los sitios disminuyeron su valor promedio a sedimentos sin enriquecimiento. El mayor valor de FE fue para el sitio CH8 que representa un enriquecimiento menor ($FE < 3$).

Cuadro 5. Índices de contaminación para Cu y S en sedimentos pre y post limpieza.

Monitoreo	Estero	Sitios	FE _S	FE _{Cu}	FC _{Cu}	Igeo _{Cu}
Pre limpieza	El Cobre	C1	1,1	8,2	10	2,8
		C2	1,2	6,8	7,7	2,4
		C3	1,7	4,0	4,3	1,5
		C4	1,1	5,0	5,2	1,8
		C5	1,8	5,0	4,7	1,6
		C6	1,0	2,9	2,6	0,8
	Chacabuco	CH1	2,5	8,2	7,6	2,3
		CH2	1,9	4,5	4,6	1,6
		CH3	1,8	5,4	5,5	1,9
		CH4	2,1	3,3	3,2	1,1
		CH5	1,3	5,0	4,7	1,6
		CH6	1,6	2,9	2,6	0,8
		CH7	1,1	0,6	0,7	-1,0
		CH8	0,5	0,9	0,9	-0,7
		Promedio	1,5	4,5	4,6	1,3
		Máx.	2,5	8,2	10	2,8
		Mín.	0,5	0,6	0,7	-1,0
Post limpieza	El Cobre	C1	0,7	0,8	1,1	-0,5
		C2	0,8	1,0	1,4	-0,1
		C3	0,8	0,8	1,0	-0,6
		C4	1,1	1,1	1,2	-0,4
		C5	0,8	0,7	0,8	-0,8
		C6	0,4	1,0	1,2	-0,3
		C7	0,9	0,9	1,3	-0,2
		C8	0,2	1,2	1,8	0,3
		C9	0,2	0,6	0,9	-0,7
		C10	0,9	1,3	13,9	3,2
		C11	1,4	1,4	1,1	-0,5
	Chacabuco	CH1	0,5	1,0	1,0	-0,6
		CH2	0,7	0,8	0,8	-0,9
		CH3	0,7	1,0	1,0	-0,6
		CH4	0,7	1,0	1,1	-0,4
		CH5	0,5	5,0	4,7	1,6
		CH6	0,7	0,7	0,7	-1,1
CH7		0,6	1,0	1,0	-0,5	
	CH8	2,0	0,8	0,7	-1,1	
	Promedio	0,7	1,8	1,9	-0,2	
	Máx.	2,0	13	14	3,2	
	Mín.	0,2	0,6	0,7	-1,1	

C: Estero El Cobre; CH: Estero Chacabuco.

DISCUSIÓN

El uso de muestras de referencia ha sido ampliamente utilizado en estudios para evaluar la calidad química de sedimentos y suelos, permitiendo la comparación de las concentraciones de oligoelementos metálicos, entre sitios potencialmente contaminados y áreas con baja o nula influencia antropogénica (Salmanighabeshi *et al.*, 2015; Chai *et al.*, 2016; Raza *et al.*, 2016; Gopal *et al.*, 2017).

Copaja *et al.* (2012) en sedimentos fluviales de tres cuencas chilenas, en relación a actividad minera, informaron concentraciones aproximadas de Cu total de 400 mg kg^{-1} en sedimentos sin impacto antropogénico, que supera con creces la concentración promedio mundial estimada en 33 mg kg^{-1} (Sparks, 2003). Por otro lado, Narváez *et al.* (2007) para elementos en los sedimentos de los ríos de la zona central de Chile a diferentes distancias de una fundición de Cu, informan que las concentraciones de referencia de Cu (16 mg kg^{-1}) fueron menores que en el presente estudio (202 mg kg^{-1}) y el promedio mundial. En general, los suelos y sedimentos en Chile contienen concentraciones que superan los rangos del resto del mundo, por sus características geológicas que incluyen montañas y volcanes que permiten la formación de la cordillera andina y la acumulación de elementos en los suelos y sedimentos de los valles (Oyarzún *et al.*, 2016).

El enriquecimiento de estos sitios afectados (C1 a CH6) está directamente relacionado con la contribución del Cu de los relaves derramados, ya que las concentraciones de Cu encontradas en el presente estudio fueron similares a los niveles reportados por Gutiérrez (2018), quien determinó las propiedades químicas de los relaves mineros del tranque Ovejería, informando una concentración total de $2,016 \text{ mg Cu kg}^{-1}$; sin embargo, el autor encontró que las concentraciones de los metales y metaloides estaban dentro del rango más bajo de referencia de relaves informado por Hossner y Shahandeb (2005). El depósito heterogéneo de relaves en sedimentos puede ser atribuida a la diferencia de altitud entre los sitios estudiados y a las variaciones intrínsecas que podrían aumentar las concentraciones de Cu total, tales como alta superficie de partículas finas que aumenta la adsorción de Cu (Raza *et al.*, 2016; Vicente-Beckett *et al.*, 2016) y la prevalencia de condiciones químicas que promueven reacciones de adsorción, condición redox y precipitación (Jain *et al.*, 2008).

Los indicadores de contaminación FE, FC e Igeo han sido utilizados en estudios de ecotoxicología y química ambiental como marco de referencia para metales. Cuando estos indican enriquecimiento moderado y contaminación, resulta importante efectuar medidas de mitigación *in situ* y establecer posibles riesgos de transferencia de contaminantes mediante el análisis de disponibilidad de los elementos metálicos. En ese sentido, el Cu disponible del estudio extraído con solución de DTPA, representa los elementos disponibles para las plantas al desplazar metales sorbidos en componentes inorgánicos y complejos organometálicos insolubles de suelos y sedimentos (Ure y Davidson, 2001; Sahuquillo *et al.*, 2003; Bakircioglu *et al.*, 2011). El Cu disponible no excedió el rango sugerido por Kelley (1979) para suelos no contaminados ($<100 \text{ mg kg}^{-1}$). En relación a la biodisponibilidad de los elementos metálicos, Adriano (2001) y Hooda (2010) identifican el pH de los suelos como un factor importante debido al efecto sobre la absorción de cationes, la movilidad y

lixiviación de iones metálicos; por lo tanto, al aumentar el pH en suelos y sedimentos, aumenta la retención de Cu. De acuerdo a esto, los resultados de este estudio indican que el pH en los sitios impactados no favoreció la disponibilidad de esos elementos metálicos en los esteros El Cobre y Chacabuco, considerando que los valores de los sedimentos no fueron inferiores a 7,2; sin embargo, las concentraciones de Cu disponible en el sitio CH4 superaron el rango de las muestras de referencia en un 32 % del contenido máximo encontrado en las zonas no afectadas (Cuadro 3), lo cual se asume como una contribución de los relaves derramados, ya que según Tapia *et al.* (2017) tendrían una concentración disponible de 20,8 mg kg⁻¹ similar a CH4.

El azufre (S) es un elemento de interés y preocupación en los relaves mineros debido al drenaje ácido de minas por la oxidación de la pirita (Dold y Fontboté, 2001). No obstante, es un elemento abundante en los suelos y un macronutriente secundario para las plantas (Jones, 2012), por lo que no es posible declarar contaminación para este elemento. En consecuencia, la utilización del FE es un enfoque adecuado para hablar en términos de enriquecimiento menor en el aumento de S en los sedimentos estudiados (58,4 a 88,0 mg kg⁻¹), los cuales bajo la condición constante de pH neutro durante el monitoreo, evidencia que la eliminación del material derramado permitió una baja exposición del relave a condiciones ambientales, evitando la solubilización progresiva de los metales por oxidación de sales de sulfuro a sulfatos en los esteros (Grimalt *et al.*, 1999), generando una condición final sin enriquecimiento de S en los sitios de interés.

Es relevante destacar que la inspección visual efectuada en los esteros impactados, si bien constató la presencia de relaves mineros en los sitios de muestreo con material arenoso de color grisáceo, ya sea en forma aislada, en mezcla con sedimentos en superficie y/o en forma estratificada, estos no necesariamente implicaron contaminación de Cu y alto enriquecimiento de S.

Según Páez *et al.* (2015) las concentraciones de metales disueltas en el agua indican contaminación reciente, lo que representa riesgo ambiental en el momento del muestreo o después de unos días, mientras que en sedimentos está asociado a la exposición a largo plazo, proporcionando información sobre los riesgos durante un período que podría ser de meses o años. Sin embargo, los eventos de precipitación (Anexo 1) observados en este estudio durante el monitoreo de post limpieza, aumentaron el caudal de los esteros, disminuyendo la concentración de los elementos estudiados, dado al posible efecto de la remoción física del relave en las labores de limpieza, efecto dilución y escorrentía superficial.

CONCLUSIONES

La evaluación de las propiedades químicas en los sedimentos de los esteros El Cobre y Chacabuco impactados por un derrame minero de concentrado de cobre, en el monitoreo de pre limpieza, permite concluir que existió enriquecimiento menor en los niveles de azufre disponible, mientras que para cobre total existió enriquecimiento, indicando contaminación antropogénica a través de FE, FC e Igeo. Sin embargo, de acuerdo al código de evaluación RAC, no se advierten riesgos por movilidad de Cu disponible.

La evaluación química de los sedimentos en el monitoreo de post limpieza, luego del retiro físico del material como estrategia de manejo, concluye que los niveles de los parámetros estudiados se ajustan a los niveles de referencia de la zona, lo cual fue favorecido por los eventos de lluvia.

La presencia evidente de relaves en los sedimentos no significa que las concentraciones de estos elementos se encuentren necesariamente en niveles tóxicos y/o contaminantes.

A partir de las metodologías de evaluación de reconocimiento internacional, los resultados obtenidos permitieron concluir que los esteros El Cobre y Chacabuco se consideran como no contaminados por cobre y azufre.

CAPÍTULO II: ABSORCIÓN DE AZUFRE Y COBRE DE *Atriplex atacamensis* ESTABLECIDA *IN SITU* EN UN TECNOSOL DERIVADO DE RELAVES MINEROS

RESUMEN

La presente investigación se generó debido a un derrame de relaves mineros sobre suelos y esteros ocurrido en abril de 2016, en la zona industrial de CODELCO, División Andina, en la Comuna de Til Til (Región Metropolitana, Chile), los cuales se depositaron conformando un Tecnosol. Los objetivos del trabajo fueron evaluar la capacidad de absorción de azufre (S) y cobre (Cu) en la especie *Atriplex atacamensis* establecida *in situ* en un Tecnosol derivado de relaves mineros. Se determinaron las principales características químicas del Tecnosol y se compararon respecto a los suelos no impactados (suelos de referencia o *background*). En terreno se establecieron 27 ejemplares de *A. atacamensis* mantenidos con riego de agua de pozo de la zona. Luego de 150 días se analizaron las plantas y suelos para determinar las concentraciones de S y Cu. Para evaluar el potencial de fitorremediación de la planta se utilizó el Factor de bioacumulación aérea (FB_A) y de raíz (FB_R) y el Índice de Transporte a la parte aérea (Ti). Los resultados indican que los suelos fueron enriquecidos con Cu, S y materia orgánica debido a la mezcla de relaves y sedimentos del derrame. Los resultados para *A. atacamensis* indican concentraciones de Cu de 20,5 y 22,7 mg kg⁻¹ en parte aérea y raíces, respectivamente, que son niveles no tóxicos para las plantas. Las concentraciones de S alcanzaron el orden de 0,62 % y 0,43 % en parte aérea y raíces, respectivamente. Ambos elementos se encontraron en niveles suficientes o normales. Las principales conclusiones de estudio son que el Tecnosol derivado de relaves mineros, permitió el normal crecimiento de las plantas *A. atacamensis* y presentó capacidad de fitoestabilización para el Cu debido a $Ti < 1$, FB_A y $FB_R < 1$. Mientras que para el azufre, *A. atacamensis* no se comportó como una planta acumuladora de S (thiofora), lo que se atribuye al menor S disponible debido probablemente a la lixiviación como SO_4^{2-} y la formación de complejos con la materia orgánica en el Tecnosol.

Palabras claves: Plantas nativas, plantas thioforas, fitoestabilización.

CHAPTER II: SULFUR AND COPPER UPTAKE OF *Atriplex atacamensis* ESTABLISHED *IN SITU* IN A TECHNOSOL DERIVED FROM MINE TAILINGS

ABSTRACT

The present investigation was generated due to a spill of mine tailings on soils and streams in April 2016, in the industrial zone of CODELCO (Andean Division) at commune of Til Til (Metropolitan Region, Chile), which were deposited as a Technosol. The objectives of the work were to evaluate sulfur (S) and copper (Cu) uptake in the *Atriplex atacamensis* species established *in situ* in this Technosol derived from mine tailings. The main chemical characteristics of Technosol were determined and compared with non-impacted soils (*background* soils). A total of 27 plants of *A. atacamensis* were established on field and irrigated with local well water. After 150 days plants and soils were analyzed to determine the concentrations of S and Cu. To evaluate the plant's phytoremediation potential, the Aerial bioaccumulation factor (FB_A) and root (FB_R) and the aerial part Transport index (T_i) were used. The results indicate that soils were enriched with Cu, S and organic matter (OM) due to the mixture of tailings and sediments from the spill. Results for *A. atacamensis* indicate Cu concentrations of 20.5 and 22.7 mg kg⁻¹ in aerial part and roots, respectively, which are non-toxic levels for plants. Concentrations of S reached 0.62 % and 0.43 % in aerial part and roots, respectively, considered as sufficient or normal levels. Main conclusions of this study are that Technosol derived from mine tailings allowed the normal growth of *A. atacamensis* and presented phytostabilization capacity for Cu due to $T_i < 1$, FB_A and $FB_R < 1$. While for sulfur, *A. atacamensis* did not behave like a thiofora plant, which is attributed to the lower S available probably due to leaching such as SO_4^{2-} and the formation of complexes with OM in the Technosol.

Keywords: Native plants, thioforas plants, phytostabilization.

INTRODUCCIÓN

Los relaves mineros derramados en el accidente producido en 2016 sobre los esteros El Cobre y Chacabuco en la localidad de Huechún, se depositaron sobre un área total de 58,81 ha, de las cuales 9,46 ha presentaron un rango de profundidad de 30-90 cm de una mezcla de relaves, suelos y sedimentos de los esteros generando un Tecnosol de acuerdo a la base de referencia mundial del recurso suelo (IUSS Grupo de Trabajo WRB, 2007). Diversos autores han propuesto el establecimiento de plantas como estrategia de fitorremediación para aquellas superficies afectadas por derrames de residuos sólidos y sus efectos en el entorno (Acuña, 2016).

Los relaves de la minería del cobre (Cu), contienen altas concentraciones de azufre (S) y Cu (Ginocchio, 1996). El S es un macronutriente y fuente de acidez en los suelos, que como SO_4^{2-} puede lixiviar y contaminar las aguas subterráneas. El Cu es un elemento metálico micronutriente esencial para las plantas, pero que en altas concentraciones es tóxico para las células pudiendo conducir a la muerte celular (Gupta *et al.*, 2013; Pourrut *et al.*, 2011).

Según Méndez y Maier (2008), la selección óptima de plantas para rehabilitación de suelos en zonas semiáridas corresponde al tipo halófito, xerófito y tolerante a altas concentraciones de elementos traza metálicos (ETM). El género *Atriplex*, perteneciente a la familia Chenopodiaceae, ampliamente distribuido en regiones áridas y semi-áridas en el mundo (Aganga *et al.*, 2003) ha sido recomendado tanto para la rehabilitación de suelos áridos degradados (Le Houérou, 1992; Méndez y Maier, 2008), como para la revegetación de suelos afectados por la explotación minera, tolerando elevadas concentraciones de ETM en el medio de cultivo y estabilizando físicamente los suelos al reducir el movimiento de contaminantes provocado por viento y agua (Lutts *et al.*, 2004; Walker *et al.*, 2013).

Este estudio utilizó la especie arbustiva *Atriplex atacamensis* Phil. que forma parte de comunidades vegetales nativas de la zona norte de Chile, en particular dominando el llamado matorral desértico tropical interior (Luebert y Plischoff, 2006), conocido con el nombre común de Cachiuyo. Su crecimiento está asociado a la presencia de salares y suelos yesíferos, es decir enriquecidos con azufre (Rech *et al.*, 2003; Casanova *et al.*, 2013), por lo que se postula esta especie como perteneciente al grupo de plantas terrestres denominadas thioforas señaladas por Ruiz (2003), capaces de acumular concentraciones foliares de S en el rango de 3 a 6 %.

Para el establecimiento de una cubierta vegetal funcional tanto en suelos degradados como afectados por actividad minera, el acondicionamiento con enmiendas orgánicas es crucial ya sea para corregir y/o restituir sus propiedades y proveer de nutrientes, como para la formación de complejos órgano-metálicos importantes en procesos de translocación e inmovilización de los metales (Baker *et al.*, 2011; Pérez *et al.*, 2013). Este ensayo consideró los niveles de materia orgánica propios del Tecnosol generado.

HIPÓTESIS

Atriplex atacamensis es una especie nativa thiofora capaz de disminuir la concentración de azufre y cobre al establecerla como cubierta vegetal, en un Tecnosol derivado de relaves mineros.

OBJETIVOS

Objetivo general

Evaluar la capacidad de absorción de azufre disponible y cobre disponible de *Atriplex atacamensis*, en un Tecnosol derivado de relaves mineros.

Objetivos específicos

1. Evaluar la concentración de azufre y cobre en plantas de *Atriplex atacamensis*.
2. Evaluar los parámetros de crecimiento de *Atriplex atacamensis*.
3. Verificar la capacidad de absorción y translocación de cobre de la especie utilizada mediante indicadores que relacionan concentraciones del elemento en parte aérea y radical.

MATERIALES Y MÉTODOS

Ubicación del estudio

El estudio se realizó en un predio impactado por relaves mineros, ubicado al costado norte del estero Chacabuco ($33^{\circ}04'22,56''$ S $70^{\circ}46'41,66''$ O) y aledaño al tranque de relave Ovejería perteneciente a CODELCO (DAND) en la localidad de Huechún, comuna de Til Til, Provincia de Santiago, Región Metropolitana de Chile.

Caracterización del Tecnosol

La primera caracterización del Tecnosol se realizó en marzo de 2017 denominándose Tecnosol de monitoreo (T_M), la cual se efectuó a partir de una muestra compuesta de sitios equidistantes en diagonales cubriendo un área total de 1000 m^2 . Para ello se recogieron muestras de aproximadamente 1 kg a una profundidad de $0\text{-}20\text{ cm}$. Igualmente, se muestreó en diciembre de 2017 cubriendo un área de 14 m^2 en los sectores de suelo donde no ocurrió la colonización espontánea de vegetación (Figura 2), llamándose Tecnosol inicial (T_I). Las condiciones climáticas imperantes durante este período se encuentran en el Anexo 2. A los 150 días (mayo, 2018) se realizó la caracterización final del Tecnosol (T_F), coincidente con la cosecha de las plantas.



Figura 2. Aspecto del terreno reciente al depósito de material del derrame (izquierda) y luego de 7 meses (derecha).

En la caracterización química del Tecnosol se determinó según Sadsawka *et al.* (2006) y Sadzawka (1990): pH en suspensión acuosa 1:2,5 m/v y determinación potenciométrica con un pHmetro (HANNA Instruments, HI3221), conductividad eléctrica (CE) mediante extracto de saturación y determinación por conductivímetro (Oakton, CON 510), materia orgánica mediante pérdida por calcinación a 360°C, capacidad de intercambio catiónico (CIC) mediante saturación con acetato de Na y determinado mediante MP-AES. El nitrógeno disponible se determinó mediante extracción con KCl (2 mol L⁻¹), destilación por arrastre de vapor de amoníaco (NH₃) y determinación por titulación, el fósforo disponible mediante extracción con solución de bicarbonato de sodio 0,5 mol L⁻¹ a pH 8,5 y determinación colorimétrica del azul de molibdeno, el potasio disponible mediante extracción con solución de acetato de amonio 1 mol L⁻¹ a pH 7,0 y determinación mediante MP-AES, el cobre extraíble con solución DTPA-CaCl₂-TEA y determinación por MP-AES, el azufre extraíble (S disponible) con solución dihidrógeno fosfato de Ca 0,01 mol L⁻¹ y determinación turbidimétrica por espectrofotometría UV. Los niveles totales de Cu se determinaron mediante digestión ácida en autoclave (HIRAYAMA, HL30 E) con HNO₃ y H₂O₂, a 125°C y 1,5 kg cm² por 35 min (Moreno-Jiménez *et al.*, 2010) y posterior análisis mediante EAA. La extracción secuencial de Cu se realizó acorde a la metodología de Tessier *et al.* (1979). Además se determinó el factor de enriquecimiento (FE) descrito en el capítulo I.

Caracterización del suelo de referencia

Las muestras de los suelos de referencia fueron colectadas de las zonas no impactadas por los relaves mineros. Los resultados de sus características son resumidos en el Cuadro 6 (Gutiérrez, 2018).

Cuadro 6. Caracterización química y física de los suelos de referencia. Valores promedio \pm desviación estándar (n=4).

Propiedad	Unidad	
pH	-	7,8 \pm 0,3
Conductividad eléctrica	(dS m ⁻¹)	1,10 \pm 0,03
Materia orgánica	(%)	2,13 \pm 0,05
N disponible	(mg kg ⁻¹)	20,2 \pm 3,2
P disponible	(mg kg ⁻¹)	20,6 \pm 2,7
K disponible	(mg kg ⁻¹)	340 \pm 33
S disponible	(mg kg ⁻¹)	19,00 \pm 3,17
Cu total	(mg kg ⁻¹)	106 \pm 4
Fe total	(mg kg ⁻¹)	55490 \pm 4462
Densidad aparente	(Mg m ⁻³)	1,22 \pm 0,04

Establecimiento de *Atriplex atacamensis in situ*

El ensayo constó del establecimiento de 27 ejemplares de *A. atacamensis* cultivados durante un año provenientes de esquejes del vivero del Centro de Estudios de Zonas Áridas (CEZA) de la Universidad de Chile y mantenidas en invernadero de investigación del Laboratorio de Química de Suelos y Aguas, hasta la fecha de montaje del ensayo. Para ello, las plantas fueron podadas a 40 cm aproximadamente para luego ser trasplantadas en terreno a una profundidad de 30 cm, distribuidas en 9 parcelas de 1,5 m² conteniendo 3 plantas cada una (Apéndice 2). Previamente, el suelo fue regado con agua de pozo disponible en el lugar. El ensayo se mantuvo durante 150 días, entre los meses de diciembre de 2017 y mayo de 2018, manteniendo las plantas sin aplicación de fertilizante y bajo las condiciones climáticas proporcionadas en el Anexo 3. El suministro de riego durante el período de estudio fue estimado en 120 mm/parcela, el cual se realizó por cintas desde un pozo ubicado a 150 m, con una frecuencia de 2 veces por semana y un tiempo de riego de 2 h. La evapotranspiración potencial del período fue estimada en 448 mm (Santibañez *et al.*, 2017). El agua de riego utilizada durante el período del ensayo en terreno presentó una concentración promedio de sulfatos de $197,9 \pm 13,9$ mg L⁻¹; pH $7,63 \pm 0,08$ y CE de $0,924 \pm 0,04$ dS m⁻¹ (Bustos, 2019).

Análisis del material vegetal

Se determinó la materia seca (MS) y la concentración de Cu y S en la parte aérea (hojas + tallo) y de raíces en la caracterización inicial (día 0) y al final del ensayo en terreno (día 150) mediante evaluaciones destructivas de una planta por parcela (9 plantas). Además, a los 60 y 120 días se determinó la concentración sólo de las hojas y tallos (27 plantas). Para esto, el muestreo de la parte aérea se realizó en una cantidad adecuada (~1,0 g de masa fresca) de plantas visualmente sin estrés. Posteriormente, las plantas se separaron en partes aéreas y raíces, estas fueron lavadas con agua potable y luego agua destilada. Se dispusieron en bolsas de papel rotuladas para ser colocadas en una estufa a $65 \pm 5^\circ\text{C}$ hasta alcanzar masa constante en la balanza. Posteriormente, las muestras fueron molidas y tamizadas a 0,5 mm utilizando un micromolino (IKA, modelo MF10 Basic). Se determinó en las muestras la concentración de S, mediante calcinación a 500°C por 4 h en mufla con nitrato de magnesio y el método turbidimétrico con sulfato de bario (Sadzawka *et al.*, 2007) en el espectrofotómetro UV-Vis (Hach DR5000). En el caso de Cu, se masaron 0,5 g de muestra en frascos de digestión y fueron digeridas con 10 mL de agua destilada, 3 mL de HNO₃ y 2 mL de H₂O₂ en autoclave a 125°C y a 1,5 kPa por 35 min (Moreno- Jiménez *et al.*, 2012), la concentración fue determinada mediante MP-AES (Microwave Plasma-Atomic Emission Spectrometer, modelo 4200 Agilent).

Índices de fitorremediación

Se evaluó la capacidad de fitorremediación de Cu de *A. atacamensis* a partir de la cosecha realizada a los 150 días mediante los índices propuestos por Ghosh y Singh (2005).

Índice de transporte (T_i)

Se determinó la capacidad de la planta de translocar Cu desde las raíces hacia la parte aérea (hojas y brotes). Se calculó de la siguiente manera:

$$T_i = \frac{\text{Concentración de Cu en parte aérea (mg kg}^{-1}\text{)}}{\text{Concentración de Cu en raíces (mg kg}^{-1}\text{)}}$$

Los valores fueron interpretados según Bazihizina *et al.* (2015): $T_i < 1,0$ baja capacidad; $T_i > 1,0$ alta capacidad.

Factor de bioconcentración (FB)

Se determinó la capacidad de la planta para acumular el Cu en parte aérea (FB_A) y raíz (FB_R) en relación al Tecnosol inicial a través de las siguientes relaciones:

$$FB = \frac{\text{Concentración de Cu en parte aérea o raíz (mg kg}^{-1}\text{)}}{\text{Concentración de Cu en Tecnosol inicial (mg kg}^{-1}\text{)}}$$

Valores de FB_A y $T_i < 1$ y $FB_R > 1$ indican una fitoestabilización exitosa debido a la gran absorción y acumulación en las raíces por sobre el tejido aéreo (Méndez y Maier, 2008; Loch, 2017). Mientras que valores de T_i y con $FB_A > 1$ se usan para fines de fitoextracción eficiente dada su acumulación en tejidos aéreos cosechables (Kamari *et al.*, 2014; Surriya *et al.*, 2014). En general el comportamiento de la planta según FB, se clasifican en: $FB < 1$ plantas excluyentes; $1 < FB < 10$ acumuladoras; $FB > 10$ hiperacumuladoras del elemento traza metálico (Baker, 1981; Rezvani y Zaefarian., 2011).

Análisis estadístico

Para los parámetros químicos evaluados en Tecnosol y plantas, se utilizó estadística descriptiva, calculando promedios, máximos, mínimos y desviación estándar.

RESULTADOS

Seguimiento de las propiedades químicas del Tecnosol

Las propiedades químicas del seguimiento del Tecnosol evaluadas en distintas fechas del ensayo se muestran en el Cuadro 7. El pH se mantuvo neutro durante todo el período (USDA, 2017). La CE mostró variabilidad de moderadamente salina en T_M, disminuyendo a muy ligeramente salina y luego volver a la condición anterior en T_F (Jones, 2003). El contenido de MO fue alto en T_M y bajo para T_I y T_F. La CIC fue alta en T_M y moderada para T_I y T_F (Hazelton y Murphy, 2007). En relación a la fertilidad, se encontraron niveles altos de N disponible (Riquelme *et al.*, 2004); P disponible muy alto y luego alto en T_I y T_F, respectivamente; y K disponible se encontró en rangos medios a adecuados (Bernier y Bortolameolli, 2000). El contenido de S disponible fue alto para todo el período (Rodríguez, 1993). La concentración de Cu total superó el rango internacional de 13-24 mg kg⁻¹ para suelos no impactados durante todo el período (Hooda, 2010) siendo T_I y T_F un 41,5 y 52,0 % más bajas en relación al sitio de referencia de la zona de (106 mg kg⁻¹), respectivamente; no obstante, es superado en un 26% por T_M (134 mg kg⁻¹). La concentración de Cu disponible fue media en T_M y T_I, y bajo en T_F (Jones, 2003). El Factor de Enriquecimiento (FE) indica en T_M un enriquecimiento menor para Cu y sin enriquecimiento para T_I y T_F. El FE para el S disponible indica en T_M y T_F un enriquecimiento moderadamente grave y un enriquecimiento menor para T_I.

Cuadro 7. Propiedades químicas para el Tecnosol de monitoreo (T_M), inicial (T_I) y final (T_F). Valores promedio ± desviación estándar (n=9).

Propiedad	Unidad	T _M	T _I	T _F
pH	-	7,11	7,06	7,16±0,3
Conductividad eléctrica	(dS m ⁻¹)	2,76	1,38	2,75±0,7
Capacidad de intercambio catiónico	(cmol _c kg ⁻¹)	26,99	13,85	13,26±3,6
Materia orgánica	(%)	4,68	2,95	2,80±0,2
N disponible	(mg kg ⁻¹)	273	112	142±42,4
P disponible	(mg kg ⁻¹)	37,3	29,7	22,5±12,3
K disponible	(mg kg ⁻¹)	153	150	154±46,2
Cu disponible	(mg kg ⁻¹)	5,0	3,1	2,3±0,8
Cu total	(mg kg ⁻¹)	134	62	51,1±5,5
S disponible	(mg kg ⁻¹)	84,8	23,9	74,9±5,8
Factor de enriquecimiento Cu	-	1,8	0,9	0,8
Factor de enriquecimiento S	-	7,8	2,3	7,3

Distribución de cobre en el Tecnosol

En la extracción secuencial de Cu (Cuadro 8) realizada al Tecnosol en fecha de monitoreo, inicial y final del ensayo, se encontró que se encuentra ligado principalmente a la materia orgánica (FIV) seguido de la fracción residual (FV) asociada a los silicatos, en el orden del 52 % y 33 % con relación a la concentración total de Cu en los suelos, respectivamente.

El Cu asociado con las fracciones solubles en agua FI+FII en T_M, T_I y T_F fue de 3,49; 2,30 y 1,30 mg kg⁻¹, respectivamente. Es decir, el metal presentó una disponibilidad >1 % en estos suelos (4,4 %). Al término del ensayo, la distribución de Cu en diferentes fracciones del suelo no difirió del Tecnosol inicial.

El porcentaje de recuperación de la extracción secuencial realizada al respecto de los valores totales de Cu (mg kg⁻¹) para T_M, T_I y T_F fue de 92, 82 y 91 %, respectivamente.

Cuadro 8. Distribución de cobre en las distintas fracciones del Tecnosol según extracción secuencial realizada al ensayo para diferentes fechas. Valores promedio ± desviación estándar (n=9).

Tecnosol	Distribución de Cu en suelos					Total	*Recuperación
	FI	FII	FIII	FIV	FV		(%)
T _M	1,0	2,9	12,8	49,0	28,8	94,4	92
T _I	0,5	1,8	8,3	37,1	23,5	71,2	82
T _F	0,1±0,2	1,2±0,2	7,3±0,9	27,9±3,5	17,6±3,9	54,1	91

*Recuperación respecto a una digestión ácida pseudo-total.

Concentración de cobre y azufre en plantas de *Atriplex*

Como indica el Cuadro 9, en el caso del Cu, la caracterización inicial en plantas (día 0) indica que los niveles están en el orden de 5,23 mg kg⁻¹ y 10,35 mg kg⁻¹ en parte aérea y raíz, respectivamente. Las plantas a los 60 días del ensayo mostraron para la parte aérea concentraciones en de 8,41 mg kg⁻¹, mientras que a los 150 días las concentraciones aumentaron a 20,52 mg kg⁻¹. Al final del ensayo, la concentración de Cu en parte aérea y raíces fueron similares. Durante todo el período estudiado ambos tejidos se encontraron dentro el rango normal o suficiente 5-30 mg kg⁻¹ de Cu (Kabata-Pendias, 2011).

La concentración de S no presentó variaciones desde el inicio hasta el final del ensayo en parte aérea, superando el rango propuesto por Havlin *et al.* (2014) de 0,2-0,5 % de S; sin embargo, las raíces al final del ensayo disminuyeron su concentración encontrándose dentro del rango sugerido (Cuadro 9).

Cuadro 9. Concentración de Cu y S en tejidos de *Atriplex atacamensis* en el tiempo. Valores corresponden a promedio \pm desviación estándar (n=27 parte aérea y n=9 raíz).

Tiempo (días)	Concentración de Cu		Concentración de S	
	Parte aérea (mg kg ⁻¹)	Raíz	Parte aérea (%)	Raíz
0	5,23	10,35	0,60	0,62
60	8,41 \pm 2,60	-	0,54 \pm 0,13	-
120	13,88 \pm 5,30	-	0,67 \pm 0,20	-
150	20,52 \pm 8,50	22,75 \pm 10,60	0,61 \pm 0,20	0,43 \pm 0,09

Altura de plantas y materia seca de *Atriplex*

La evaluación destructiva de las 9 plantas, indican que la altura de las plantas desde el inicio al final del ensayo mostró un aumento de 56,3 cm en promedio (Cuadro 10). En relación a la materia seca (MS) en la parte aérea mostró un incremento de 5,4 g en 150 días mientras que el tejido radical aumentó en 0,4 g.

Cuadro 10. Parámetros de crecimiento al inicio y final del ensayo para *Atriplex atacamensis*. Valores corresponden a promedio \pm desviación estándar (n=9).

Tiempo	Altura	MS aérea	MS raíz
Días	cm	G	
0	40,0 \pm 1,0	9,4 \pm 3,6	8,7 \pm 1,0
150	96,3 \pm 3,9	14,8 \pm 4,3	9,1 \pm 3,1

Índices de fitorremediación

En el factor de bioacumulación en Cu, tanto en la parte aérea (FB_A), como de raíz (FB_R) de *A. atacamensis* se puede observar que arrojó valores inferiores a 1. El índice de transporte (T_i) de Cu al final del ensayo es menor a 1 (Cuadro 11), es decir, el Cu se concentra preferentemente en la raíz.

Cuadro 11. Índices de fitorremediación para Cu en *Atriplex atacamensis*. Valores corresponden a promedio \pm desviación estándar (n=9).

Tiempo	Cu		
Días	T _i	FB _A	FB _R
150	0,8 \pm 0,2	0,3 \pm 0,2	0,4 \pm 0,2

T_i: índice de transporte; FB_A: factor de bioacumulación aérea; FB_R: factor de bioacumulación en raíz.

DISCUSIÓN

Dentro de los Grupos de Suelos de Referencia (GSR), los Tecnosoles son más factibles de presentar contaminación, por lo que tanto el manejo como el uso de estos deben estar orientado a tratar las sustancias tóxicas resultantes de los procesos industriales de origen. Estos son dispuestos en el paisaje y llegan a ser suelos tan pronto como son capaces de soportar actividad biológica (Menares *et al.*, 2017). En ese sentido, las condiciones químicas iniciales de seguimiento del Tecnosol (T_M) presentaron un aumento de la materia orgánica respecto al sitio de referencia, descrito en la investigación de Gutiérrez (2018), producto del arrastre de sedimentos y material vegetal ocasionado por el derrame de relaves mineros. Esto permitió el poblamiento espontáneo de vegetación del área de estudio (Anexo 4) destacando la presencia de Chilca e Higuierilla; reflejando que el suelo no presentó mayores limitaciones físicas o de fertilidad para el establecimiento de especies vegetales. A su vez, las variaciones de los parámetros químicos desde T_M a T_I presentaron una disminución tanto de la materia orgánica como N, P, K y S disponibles, lo que se atribuye a procesos de lixiviación por exposición en época de precipitaciones (Anexo 2) y a la absorción por parte de la vegetación ya mencionada.

Respecto a las concentraciones de Cu total en el Tecnosol, estas disminuyeron en el orden $T_M > T_I > T_F$ superando el rango internacional de 13-24 mg kg⁻¹ encontrados en suelos no impactados; excepcionalmente se encuentran concentraciones de 100 mg kg⁻¹ Cu, lo cual es cercano al nivel del suelo de referencia del estudio (106 mg kg⁻¹) (Hooda, 2010). Sin embargo, en Chile se observan suelos con concentraciones de metales que superan los niveles de referencia para el resto del mundo, por lo que las comparaciones con estándares internacionales no son adecuadas (Casanova *et al.*, 2013). En relación al Cu disponible, los niveles disminuyen en el seguimiento del Tecnosol en el orden $T_M > T_I > T_F$, valores que, según la literatura internacional, se encuentran dentro del rango de 2-100 mg kg⁻¹ (Kabata-Pendias, 2011) y son clasificados de acuerdo a los valores umbrales descritos por Jones (2003) como valor medio (2,6-5,0 mg kg⁻¹) en T_M y T_I , hasta un valor bajo (0,3-2,5 mg kg⁻¹) en T_F . Además, estas concentraciones se encuentran dentro del rango de valores típicos para suelos no contaminados de acuerdo a las directivas de Kelley (1979). Así mismo, las concentraciones disponibles son menores al promedio encontrado en los suelos de la zona semiárida de Chile, de 70 mg kg⁻¹ de Cu (Menares *et al.*, 2017). La disminución de Cu disponible a través del tiempo puede ser atribuida a la conjunción de pH y la materia orgánica; el pH neutro durante todo el período de estudio y el contenido de la materia orgánica, mediante sus grupos -NH₂, -SH y -OH, que interactúan con Cu⁺², pudieron propiciar la formación de complejos organometálicos de menor movilidad, disminuyendo su concentración disponible y por tanto la concentración total. Esta disminución de Cu disponible también es atribuida a la absorción por parte de las plantas entre T_I y T_F (Antonadis y Alloway, 2002; Amery *et al.*, 2008; Karami *et al.*, 2011). En ese sentido, el análisis de distribución de Cu demostró que el metal se encuentra en mayor medida precipitado y no disponible para la adsorción/absorción de las raíces de *A. atacamensis* al estar en asociación

principalmente a la FV (materia orgánica), luego a FIV y FIII por sobre las fracción intercambiable y la asociada a carbonatos, más fácilmente extraíbles por la planta. Es importante destacar que las FI y FII presentaron un 4,4% de disponibilidad, lo cual según el criterio de RAC de Cu utilizado en el capítulo I, indica bajo riesgo de movilidad de Cu disponible.

Las concentraciones de S disponible en los suelos se presentaron en el orden de $T_M > T_F > T_I$, resultando altas desde el punto de vista de fertilidad en suelos agrícolas ($>12 \text{ mg kg}^{-1}$) (Rodríguez, 1993). Sin embargo, es una concentración posible de encontrar de forma natural en diversos suelos debido a que esta varía según el material parental reportándose un amplio rango, de 20 hasta $>1000 \text{ mg kg}^{-1}$ (Abrol y Ahmad, 2003). A su vez, son concentraciones mayores al sitio de referencia de la zona debido al aporte de relaves mineros, pero menores a las reportadas por Gutiérrez (2018) y Bustos (2019) en los mismos suelos impactados por el derrame, con 95 y 132 mg kg^{-1} , respectivamente. La disminución en la concentración desde T_M a T_I puede ser explicada por la presencia de precipitaciones debido a que el S-SO_4^{-2} es una especie de gran variabilidad estacional. Bustos (2019), reportó la lixiviación *in situ* de SO_4^{-2} en estos suelos obteniendo valores desde 658 a 347 mg L^{-1} en 150 días. Además, considerando que el 90% del S total en los suelos está constituido por S orgánico (Eriksen, 2009), la disminución de la concentración pudo deberse a la formación de complejos estables entre los SO_4^{-2} y el carbono en el contenido de la materia orgánica presente en el período (4,68%) mediante enlaces covalentes, como ocurre en los aminoácidos cisteína y metionina (Stevenson, 1994). Luego, el aumento desde T_I a T_F se atribuye en mayor medida al aporte de SO_4^{-2} en el agua de riego y a la materia orgánica. El aporte de minerales de sulfuro mediante oxidación de S^{-2} a SO_4^{-2} , incluida la oxidación de piritita (FeS_2) que puede ocurrir en los relaves mineros, implicarían en el clima semiárido la formación de una sal soluble acompañada de una disminución del pH, lo cual no ocurrió. Se ha encontrado que a $\text{pH} > 6,0$, la adsorción de SO_4^{-2} es mínima y, por tanto, la mayoría de esta especie se encuentra en solución (Eriksen *et al.*, 1998). Consecuentemente, en términos de factor de enriquecimiento (FE), explicado en el capítulo I, no es posible hablar de contaminación por azufre; sin embargo, T_M y T_F se interpretan de acuerdo a Varol (2011) como enriquecimiento de S moderadamente grave de origen antropogénico.

A. atacamensis en las condiciones del ensayo a través del tiempo, demostró un aumento en sus parámetros de crecimiento, atribuible a algunas de las características propias de su género tales como: el metabolismo C_4 , su morfología y mecanismos de adaptación para poder establecerse en condiciones ambientales desfavorables como sequía, salinidad, plagas y enfermedades, baja temperatura y fertilidad de suelos (Lutts *et al.*, 2004; Walker *et al.*, 2013).

La concentración de Cu en el tejido aéreo de *A. atacamensis* a los 150 días supera el promedio del rango descrito para diferentes especies vegetales ($4\text{-}15 \text{ mg kg}^{-1}$); sin embargo, se encontraron en el mínimo del rango de valores fitotóxicos en hojas ($20 \text{ a } 100 \text{ mg kg}^{-1}$) (Alloway, 2013; Kabata-Pendias, 2011). El tejido radical experimentó un aumento en la concentración de Cu alcanzando $22,75 \text{ mg kg}^{-1}$, similares al tejido aéreo, es decir, la planta continuó absorbiendo el metal en el tiempo. En relación a los indicadores de fitorremediación

A. atacamensis a través del índice de translocación ($T_i < 1$), mostró una preferencia por acumular Cu en la parte radical, por lo que la planta podría ser un buen prospecto para la fitoestabilización. El factor de bioacumulación (FB), fue mayor en raíces que parte aérea; sin embargo, ambos tejidos presentaron valores < 1 , indicando que esta especie es de tipo excluyente, es decir, tolera la presencia de metales y es capaz de sobrevivir con ellos a través de mecanismos de restricción (Becerril *et al.*, 2007; Hanikenne y Nouet, 2011), tales como la absorción y posterior exudación de oxalatos de cationes metálicos a través de las hojas (Lutts *et al.*, 2004). Cabe mencionar que Loch (2017) y Gutiérrez (2018), sobre el mismo relave minero de este estudio han determinado la capacidad de fitoestabilización de Cu utilizando el género *Atriplex* y enmiendas orgánicas. De igual forma, Tapia *et al.* (2016) mostraron la capacidad fitoestabilizadora de *A. atacamensis* en condiciones de campo en suelos del norte de Chile enriquecidos con arsénico.

El S en plantas, es un macronutriente esencial absorbido principalmente como SO_4^{-2} , por lo que los niveles de este elemento son mucho más altos comparados con otros como metales o metaloides (Barceló *et al.*, 2000; Havlin *et al.*, 2014). La concentración de S en el tejido aéreo de *A. atacamensis* se encontró dentro del rango de especies terrestres 0,3-0,5% (Reid *et al.*, 2016) y de cultivos en suelos agrícolas de 0,4-0,6%, sin superar el 0,8% reportado para plantas en suelos ricos en S (Haneklaus *et al.*, 2003). La estrecha diferencia entre la concentración de S en parte aérea y raíz se debe a que es un macronutriente distribuido en forma similar entre sus órganos (Navarro y Navarro, 2003). Los niveles de S en *A. atacamensis* manifiestan que la planta no se comportó como thiofora en las condiciones del estudio. No obstante, Loch (2017) reportó como thiofora a *A. nummularia* ya que presentó concentraciones áreas de S entre 0,7% y 2,4% al ser cultivada sobre relave minero con una concentración de S disponible de 2209 mg kg^{-1} . Esto sugiere que *A. atacamensis* podría comportarse como thiofora a mayor concentración de S disponible en los suelos.

Cabe destacar que estudios con fines de remediación han propuesto mezclar relaves mineros con suelos circundantes como una opción sustentable para aumentar la fertilidad y así poder dar paso al establecimiento de especies vegetales (Anawar *et al.*, 2013; Chen *et al.*, 2015). Igualmente, se ha vuelto relevante para estos fines realizar seguimientos de las plantas nativas que colonizan naturalmente estos suelos mineros, en específico aspectos de adaptación, competencia, nivel de tolerancia a metales y comunidad vegetacional; como por ejemplo el matorral desértico tropical interior compuesto por *A. atacamensis*, *Tessaria absinthioides* y *Distichlis spicata* (Luebert y Plischoff, 2006; Carrillo y González, 2006; Conesa *et al.*, 2006; Conesa *et al.*, 2007; Liu *et al.*, 2016). Considerando lo anterior, se recomienda que el manejo de suelos impactados por relaves mineros deba evaluar si es necesaria la aplicación de enmiendas orgánicas, debido a que el Tecnosol de este estudio fue capaz de soportar la generación de cubierta vegetal nativa para mitigar el impacto físicoquímico del derrame. Además, resulta importante reforzar la propuesta de Orchard *et al.* (2009) con la incorporación de especies nativas y/o endémicas de la zona a remediar en los programas de fitoestabilización, estudiando además sus usos alternativos, con el fin de aportar en la conservación de la flora y fauna, y constituir un valioso recurso fitogenético en la mitigación de problemas ambientales relacionados con el sector minero de la zona centro-norte de Chile.

CONCLUSIONES

El Tecnosol derivado de relaves mineros no presentó niveles de cobre que indiquen contaminación en comparación con suelos de Chile y suelos de otras partes del mundo. El Tecnosol durante el período de estudio se enriqueció moderadamente con azufre disponible, superando los niveles normales sólo para suelos agrícolas. Considerando tanto las propiedades químicas del Tecnosol, como el poblamiento espontáneo de vegetación endémica, autóctona y alóctona de la zona, se concluye que este suelo mantuvo estándares químicos adecuados, sin requerir adición de enmiendas u otro manejo.

La especie arbustiva *Atriplex atacamensis* presentó un crecimiento tolerante a las condiciones químicas y físicas del Tecnosol, aumentando su biomasa aérea y radical a través del tiempo, por tanto se recomienda su establecimiento para generar cobertura vegetal funcional en el ambiente semiárido de la zona de estudio.

Atriplex atacamensis en las condiciones del estudio, demostró capacidad de fitoestabilización de cobre, lo cual permite recomendar esta especie para estos fines. Respecto al azufre, se concluye que la especie no reportó una acumulación de este elemento como planta thiofora, lo que se atribuye a la menor concentración de azufre disponible en el Tecnosol.

LITERATURA CITADA

Abrol, Y. and A. Ahmad. 2003. Sulphur in Plants. Dordrecht, Netherlands: Kluwer Academic Publishers. 398 p.

Acuña, E. 2016. Evaluación de *Atriplex halimus* y *Chrysopogon zizanioides* en la fitorremediación inducida de un suelo contaminado con plomo. Tesis Magíster en Manejo de Suelos y Aguas. Universidad de Chile, Facultad de Ciencias Agronómicas, Santiago, Chile. 97 h.

Adriano, D. 2001. Trace Elements in Terrestrial Environments. Second Edition. Springer. 867 p.

Aganga, A., J. K. Mthetho and S. Tshwenyane. 2003. *Atriplex nummularia* (Old Man Saltbush): A potential forage crop for arid regions of Botswana. *Pakistan Journal of Nutrition*. 2(2): 72-75.

Alloway, B. 2013. Heavy metals in soil. Trace metals and metalloids in soil and their bioavailability. 3rd ed. Dordrecht, Netherlands: Springer. 614 p.

Amery, F., F. Degryse, K. Cheyns, I. De Troyer, J. Mertens, R. Merckx, and E. Smolders. 2008. The UV-absorbance of dissolved organic matter predicts the fivefold variation in its affinity for mobilizing Cu in an agricultural soil horizon. *European Journal of Soil Science*. 59(6): 1087-1095.

Anawar, H., N. Canha, I. Santa-Regina and M. Freitas. 2013. Adaptation, tolerance, and evolution of plant species in a pyrite mine in response to contamination level and properties of mine tailings: Sustainable rehabilitation. *Journal of Soils and Sediments*. 13(4): 730–741.

Antonadis, V. and Alloway, B. J. 2002. The role of dissolved organic carbon in the mobility of Cd, Ni, and Zn in sewage sludge-amended soils. *Environmental Pollution*. 117: 515-521.

Baker, A. 1981. Accumulators and excluders-strategies in the response of plants to heavy metals. *Journal Plant Nutrition*. 3: 643–654.

Baker, A., R. Ginocchio y P. León-Lobos. 2011. Fitoestabilización de depósitos de relaves en Chile. Guía N°3: Flora y vegetación asociadas a relaves mineros abandonados. Centro de Investigación Minera y Metalúrgica (CIMM), Instituto de investigaciones Agropecuarias (INIA). Santiago, Chile. 62 p.

Bakircioglu, D., Y. Kurtulus and H. Ibar. 2011. Comparison of extraction procedures for assessing soil metal bioavailability of two wheat grains. *CLEAN Soil Air Water*. 39: 728-734.

Barbieri, M. 2016. The importance of enrichment factor (EF) and Geoaccumulation index (Igeo) to evaluate the soil contamination. *Journal of Geology and Geophysics*. 5: 1-5.

Barceló, J., G. Nicolás-Rodrigo, B. Sabater, y R. Sánchez. 2000. Fisiología vegetal. Pirámide, Madrid, España. 568 p.

Bazihizina, N., M. Redwan, C. Taiti, E. Giordano, E. Monetti, E. Masi, E. Azzarello and S. Mancuso. 2015. Root based responses account for *Psidium guajava* survival at high nickel concentration. *Plant Physiology*. 174: 137-146.

Becerril, J., O. Barrutia, J. Plazaola, A. Hernández, J. Olano y C. Garbisu. 2007. Especies nativas de suelos contaminados por metales: aspectos ecofisiológicos y su uso en fitorremediación. *Revista Ecosistemas*. 16(2): 50-55.

Bernier, R. y G. Bortolameolli. 2000. Técnicas de diagnóstico de fertilidad de suelo, fertilización de praderas, cultivos y mejoramiento de praderas. Serie Actas INIA N° 4. 71 p.

Bustos, P. 2019. Evaluación de *Carpobrotus aequilaterus* y aplicación de enmiendas orgánicas para la fitoestabilización de sulfatos en relaves mineros. Tesis de Magíster en Manejo de Suelos y Aguas. Santiago, Chile: Universidad de Chile, Facultad de Ciencias Agronómicas. 54 h.

Cao, C., Q. Zhang, Z. Ma, X. Wang, H. Chen and J. Wang. 2018. Fractionation and mobility risks of heavy metals and metalloids in wastewater-irrigated agricultural soils from greenhouse and fields in Gansu, China. *Geoderma*. 328: 1-9.

Carrillo, R. and M.C.A González. 2006. Metal accumulation in wild plants surrounding mining wastes. *Environmental Pollution*. 144: 84-92.

Casanova, M., O. Salazar, O. Seguel, and W. Luzio. 2013. The Soils of Chile. Hartemink A. (Ed.). Springer Science & Business Media. Dordrecht, The Netherlands. 185 p.

Chai, L., H. Li, Z. Tang, X. Min, Q. Liao, Y. Liu, S. Men, Y. Yan and J. Xu. 2016. Heavy metals and metalloids in the surface sediments of the Xiangjiang river, Hunan, China: Distribution, contamination and ecological risk assessment. *Environmental Science Pollution Research*. 24: 874-885.

Chen, F., S. Wang, S. Mou, I. Azimuddin, D. Zhang, X. Pana, F. Al-Misned and M. Mortuza. 2015. Physiological responses and accumulation of heavy metals and arsenic of *Medicago sativa* L. growing on acidic copper mine tailings in arid lands. *Geochemical Exploration*. 157: 27-35.

Conesa, H., Á. Faz and R. Arnaldos. 2007 Dynamics of metal tolerant plant communities' development in mine tailings from the Cartagena-La Unión Mining District (SE Spain) and their interest for further revegetation purposes. *Chemosphere*. 68(6): 1180–1185.

Conesa, H., Á. Faz and R. Arnaldos. 2006. Heavy metal accumulation and tolerance in plants from mine tailings of the semiarid Cartagena–La Unión mining district (SE Spain). *Science of the Total Environment*. 366: 1-11.

Copaja, S. V., G. Díaz, R. Toro, R. Tessada, P. Miranda and J.R. Morales. 2012. Determination of mining activity of river sediments of three Chilean basins by particle induced x-ray emission (pixe). *Journal of the Chilean Chemistry Society*. 57(4): 1400-1403.

Dold, B and L. Fontboté. 2001. Element cycling and secondary mineralogy in porphyry copper tailings as a function of climate, primary mineralogy, and mineral processing. *Journal of Geochemical Exploration*. 74: 3-55.

Dótor, A., M.A Armienta, O. Talavera and J. Ruiz. 2017. Geochemical behavior of Cu and sulfur isotopes in the tropical mining region of Taxco, Guerrero (southern Mexico). *Chemical Geology*. 471: 1-12.

Eriksen, J.; M. D. Murphy and E. Schnug. 1998. The soil Sulphur cycle (pp. 39-73). In: Schnug, E. (ed.), Sulphur in Agroecosystems. Dordrecht, Netherlands: Springer Science. 223 p.

Eriksen, J. 2009. Soil Sulfur Cycling in Temperate Agricultural Systems. *Advances in Agronomy*. 102: 55-89.

Faúndez, A. 2016. Informe Técnico de Identificación de Especies. Proyecto “Evaluación Ambiental de los esteros El Cobre y Chacabuco impactados por un derrame de relaves mineros”. Facultad de Ciencias Agronómicas, Universidad de Chile. 12 p.

García, F. 2007. Modelo del balance hídrico del tranque de relaves Ovejería. Memoria de título de Ingeniero Civil. Universidad de Chile, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, Santiago, Chile. 93 h.

Ghosh, M. and S. Singh. 2005. A comparative study of cadmium phytoextraction by accumulator and weed species. *Environmental Pollution*. 133: 365 - 371.

Ginocchio, R. 1996. Cuantificación de la tolerancia al cobre y al sulfato en dos especies leñosas de Chile central. *Revista Chilena de Historia Natural*. 69: 413-424.

Ginocchio, R. y P. León. 2011. Fitoestabilización de Depósitos de Relaves en Chile. Guía N° 1: Metodología General. Andros Impresores. 82 p.

Gopal, V., H. Achyuthan and M. Jayaprakash. 2017. Assessment of trace elements in Yecaud Lake sediments, southern India. *Environmental Earth Science*. 76: 63.

Grimalt, J. O., M. Ferrer and E. Macpherson. 1999. The mine tailing accident in Aznalcollar. *Science of the Total Environment*. 242: 3-11.

Gupta, D., H. Huang, and F. Corpas. 2013. Lead tolerance in plants: strategies for phytoremediation. *Environmental Science and Pollution Research*. 20: 2150-2161.

Gutiérrez, N. 2017. Fitoestabilización de metales en suelos impactados por relaves mineros mediante *Atriplex halimus* y la adición de sustancias húmicas y magnetita. Tesis de Magíster en Manejo de Suelos y Aguas. Santiago, Chile: Universidad de Chile, Facultad de Ciencias Agronómicas. 81 h.

Hakanson, L. 1980. Ecological risk index for aquatic pollution control. A sedimentological approach. *Water Research*. 14: 975-1001.

Haneklaus S.; E. Bloem and E. Schnug. 2003. The global sulphur cycle and its links to plant environment. (pp. 1-28). In: Abrol Y. P. and A. Ahmad. Sulphur in Plants. Dordrecht, Netherlands: Kluwer Academic Publishers. 398 p.

Hanikenne, M and C. Nouet. 2011. Metal hyperaccumulation and hypertolerance: a model for plant evolutionary genomics. *Current Opinion in Plant Biology*. 14: 1-8.

Havlin, J., S. Tisdale, W. Nelson and J. Beaton. 2014. Soil fertility and fertilizers: An introduction to nutrient management. 8th ed. Upper Saddle River, New Jersey, United States of America: Pearson, Inc. 516 p.

Hazelton, P. and B. W. Murphy. 2007. Interpreting soil test results: What do all the numbers mean?, 2nd ed. Melbourne, Australia: CSIRO Publishing. 160 p.

Hooda, S. P. 2010. Trace elements in soil. West Sussex, United Kingdom: John Wiley and Sons, Inc. 596 p.

Hossner, L. and H. Shahandeh. 2005. Rehabilitation of minerals processing residue (tailings). (pp. 1450-1455) In: Lal, R. (Ed.), Encyclopedia of Soil Science. Marcel Dekker, New York. 1476 p.

IUSS Grupo de Trabajo WRB. 2007. Base referencial mundial del recurso suelo. Primera actualización. Informes sobre recursos mundiales de suelos No. 103. FAO, Roma. 117 p.

Jain, C., H. Gupta, and G.J. Chakrapani. 2008. Enrichment and fractionation of heavy metals in bed sediments of river Narmada, India. *Environmental Monitoring Assessment*. 141: 35-47.

Jones, J. 2003. Agronomic Handbook - Management of crops, soils, and their fertility. CRC Press. 441 p.

Jones, J. 2012. Plant nutrition and soil fertility manual. 2nd ed., CRC Press. 304 p.

Kabata-Pendias, A. 2011. Trace elements in soil and plants. 4th Edition. CRC Press NY. 534 p.

Kamari, A., S. Yusoff, W. Putra, C. Ishak, N. Hashim, A. Mohamed, and E. Phillip. 2014. Metal uptake in water spinach grown on contaminated soil amended with chicken manure and coconut tree sawdust. *Environmental Engineering and Management*. 13(9): 2219-2228.

Kelly, R. 1979. Proc. Conference on reclamation of contaminated land, Eastbourne, UK. Society of the Chemical Industry, London. 567 p.

Kumar, M. and A. Ramanathan. 2018. Vertical geochemical variations and speciation of As, Fe, Mn, Zn and Cu in the sediments of the central Gangetic basin: Sequential extraction and statistical approach. *International Journal of Environmental Research and Public Health*. 183: 1-22.

Le Houérou, H. N. (1992). The role of saltbushes (*Atriplex* spp.) in arid land rehabilitation in the Mediterranean basin: a review. *Agroforestry Systems*. 18: 107-148.

Lindsay, W. L and W.A. Norvell. 1978. Development of a DTPA soil test for zinc, iron, manganese and copper. *Soil Science Society of America Journal*. 42: 421-428.

Liu, Z., A. Hamuti, H. Abdulla, F. Zhang and X, Mao. 2016. Accumulation of metallic elements by native species thriving in two mine tailings in Aletai, China. *Environmental Earth Sciences*. 75(9): 781.

Loch, B. 2017. Evaluación del uso de *Atriplex nummularia* con la aplicación de enmiendas húmicas para fitoestabilización de relaves mineros. Seminario de Título Químico Ambiental. Santiago, Chile: Universidad de Chile, Facultad de Ciencias. 62 h.

Lottermoser, B.G. 2010. Mine wastes. Characterization, treatment and environmental impacts. Springer. 3rd Edition. 400 p.

Luebert, F., and Pliscoff, P. 2006. Sinopsis bioclimática y vegetacional de Chile. Editorial Universitaria. Santiago, Región Metropolitana, Chile. 323 p.

Lutts, S., I. Lefèvre, C. Delpérée, S. Kivits, C. Dechamps, A. Robledo and E. Correal. 2004. Heavy Metal Accumulation by the Halophyte Species Mediterranean Saltbush. *Journal of Arid Environments Quality*. 33: 1271-1279.

Menares, F., M. Carrasco, B. González, I. Fuentes and M. Casanova. 2017. Phytostabilization Ability of *Baccharis linearis* and Its Relation to Properties of a Tailings-Derived Technosol. *Water Air and Soil Pollution*. 228(5): 182.

Méndez, M. and R. Maier. 2008. Phytostabilization of mine tailings in arid and semiarid environments: An emerging remediation technology. *Environmental Health Perspectives*. 116: 278-283.

Moreno-Jiménez, E., R. Manzano, E. Esteban and J. Peñalosa. 2010. The fate of arsenic in soils adjacent to an old mine site (Bustarviejo, Spain): mobility and transfer to native flora. *Journal of Soils and Sediments*. 10(2): 301-312.

Moreno-Jiménez, E.; E. Esteban and J. Peñalosa. 2012. The fate of arsenic in the soil-plant system. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*. 215: 1-37.

Muller, G. 1969. Index of geoaccumulation in sediments of the Rhine River. *Geojournal*. 2: 108-118.

Narváez, J.; P. Richter and M. Toral. 2007. Preliminary physical chemical characterization of river waters and sediments affected by copper mining activity in Central Chile. Application of multivariate analysis. *Journal of the Chilean Chemical Society*. 52: 1261-1265.

Navarro, S y G. Navarro. 2003 Química Agrícola. El suelo y los elementos químicos esenciales para la vida vegetal. Mundi Prensa. Madrid. 508 p.

Nowrouzi, M and A. Porkhabbaz. 2014. Application of geoaccumulation index and enrichment factor for assessing metal contamination in the sediments of Hara Biosphere reserve, Iran. *Chemical Speciation and Bioavailability*. 26(2): 99-105.

Orchard, C., P. León-Lobos, and R. Ginocchio. 2009. Phytostabilization of massive mine wastes with native phytogenetic resources: potential for sustainable use and conservation of the native flora in north-central Chile. *Ciencia e Investigación Agraria*. 36(3): 329-352.

Oyarzún, J., R. Oyarzún, J. Lillo, P. Higuera, H. Maturana, and R. Oyarzún. 2016. Distribution of chemical elements in calc-alkaline igneous rocks, soils, sediments and tailings deposits in northern central Chile. *Journal of South American Earth Sciences*. 69: 25-42.

Páez, F., H. Bojorquéz, M. Bergés, O.A Rubio, J.F. Fierro, J. Ramírez and J.A. León. 2015. Heavy metals in waters and suspended sediments affected by a mine tailing spill in the upper San Lorenzo River, northwestern México. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*. 94: 583-588.

Pérez, J., C. Escolástico, J. Ruiz-Fernández, A. Masaguer and A. Moliner. 2013. Bioavailability and extraction of heavy metals from contaminated soil by *Atriplex halimus*. *Environmental and Experimental Botany*. 88: 53-59.

Perin, G., L. Craboledda, M. Lucchese, R. Cirillo, L. Dotta, M. Zanette and A. Orio. 1985. Heavy metal speciation in the sediments of northern Adriatic Sea. A new approach for

environmental toxicity determination In: Proceedings of the international conference “Heavy Metals in the Environment”; Sep 454–6; CEP Consultants, Athens, Greece.

Pourrut, B., M. Shahid, C. Dumat, P. Winterton, and E. Pinelli. 2011. Lead uptake, toxicity, and detoxification in plants. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*. 213: 113-136.

Raza, A., A. Farooqi, A. Javed and W. Ali. 2016. Distribution, enrichment, and source identification of selected heavy metals in Surface sediments of the Siran River, Mansehra, Pakistan. *Environmental Monitoring and Assessment*. 188: 572-587.

Rech, J.; J. Quade and W. Hart. 2003. Isotopic evidence for the source of Ca and S in soil gypsum, anhydrite and calcite in the Atacama Desert, Chile. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 67 (4): 575-586.

Reid, N.; T. Robson; B. Radcliffe and M. Verrall. 2016. Excessive sulphur accumulation and ionic storage behaviour identified in species of Acacia (Leguminosae: Mimosoideae). *Annals of Botany*. 117(4): 653-666.

Rezvani M and F. Zaefarian. 2011. Bioaccumulation and translocation factors of cadmium and lead in “*Aeluropus littoralis*.” *Journal of Agricultural Engineering*. 2: 114.

Riquelme, J., C. Pérez y S. Yoshikawa. 2004. Manejo y prácticas conservacionista del suelo para un desarrollo sustentable del secano. Boletín INIA N°124. Instituto de Investigaciones Agropecuarias, Centro regional de investigación Quilamapu. Chillán, Chile. 200 p.

Rodríguez, J. 1993. Manual de Fertilización. Rodríguez J. y J. Donoso (eds). Facultad de Agronomía, Pontificia Universidad Católica de Chile Santiago, Chile. 362 p.

Ruiz, J. M., I. López-Cantarero, R.M. Rivero and L. Romero. 2003. Sulphur phytoaccumulation in plant species characteristic of gypsiferous soils. *International Journal of Phytoremediation*. 5(3): 203-210.

Sadzawka, A. 1990. Métodos de análisis de suelos. Estación Experimental La Platina. Serie La Platina N° 16. Santiago, Chile: Instituto de Investigaciones Agropecuarias. 130 p.

Sadzawka, A., M. A. Carrasco, R. Grez, M. L. Mora, H. Flores y A. Neaman. 2006. Métodos de análisis de suelos recomendados para los suelos de Chile. Instituto de Investigaciones Agropecuarias, Serie Actas INIA N° 34, Santiago, Chile, 164 p.

Sadzawka, A., R. Grez, M. L. Mora, N. Saavedra, M. A. Carrasco, H. Flores y C. Rojas. 2007. Métodos de análisis de tejidos vegetales. Instituto de Investigaciones Agropecuarias, Serie Actas INIA N° 40, Santiago, Chile, 140 p.

Sahuquillo, A., A. Rigol and G. Rauret. 2003. Overview of the use of leaching/extraction tests for risk assessment of trace metals in contaminated soils and sediments. *Trends in Analytical Chemistry*. 22: 152 – 159.

Salmanighabeshi, S., M.R Paolo, E. Bernalte, F. Rueda, C. Mió, X. Fadic, and V. Vidal. 2015. Long-term assessment of ecological risk from deposition of elemental pollutants in the vicinity of the industrial area of Puchuncaví-Ventanas, central Chile. *Science of the Total Environment*. 528-529: 335-343.

Santibañez, C., C. Verdugo and R. Ginocchio. 2008. Phytostabilization of copper mine tailings with biosolids: implications for metal uptake and productivity of *Lolium perenne*. *Science of the Total Environment*. 395: 1 - 10.

Santibañez, F., P. Santibañez, C. Caroca, P. González. 2017. Atlas agroclimático de Chile: Estado actual y tendencias del clima. Tomo III: Regiones de Valparaíso, Metropolitana, O'Higgins y Maule. Centro de Agricultura y Medioambiente (AGRIMED). Universidad de Chile, Santiago, Chile, 208 p.

Singh, K., D. Mohan, M.K. Singh and A. Malik. 2005. Studies on distribution and fractionation of heavy metals in Gomti river sediments – a tributary of the Ganges, India. *Journal of Hydrology*. 312: 14-27.

Sepúlveda, B.A., O. Pavez y M. Tapia. 2012. Fitoextracción de metales pesados desde relaves utilizando plantas de *Salicornia* sp. *Revista de la Facultad de Ingeniería, Universidad de Atacama. Chile*. 28: 20-26.

Sonmez, S., D. Buyuktas, F. Okturen and S. Citak. 2008. Assessment of different soil to water ratios (1:1, 1:2.5, 1:5) in soil salinity studies. *Geoderma*. 144: 361-369.

Sparks, D. 2003. Environmental Soil Chemistry. Second Edition. Academic Press. London. 352 p.

Stevenson, F. 1994. Humus chemistry: Genesis, Composition, Reactions. 2nd ed. New York: John Wiley and Sons. 495 p.

Surriya, O., S. Saleem, K. Waqar and A. Kazi. 2014. Phytoremediation of soils: Prospects and challenges. (pp: 1-36). In: Rehman, K., M. Sabir, M. Ozturk and A. Ruhi (Eds.) Soil Remediation and Plants: Prospects and Challenges. Academic Press. 771 p.

Tapia, Y. 2015. Fitoestabilización de cobre en relaves mineros mediante *Carpobrotus aequilaterus* y adición de sustancias húmicas. *Boletín de la Sociedad Chilena de la Ciencia del Suelo*. 27: 98-106.

Tapia, Y., O. Diaz, E. Acuña, M. Casanova, O. Salazar, A. Masaguer. 2016. Phytostabilization of arsenic in soils with plants of the genus *Atriplex* established in situ in the Atacama Desert. *Environmental Monitoring and Assessment*. 188(4): 1 – 11.

- Tapia, Y., P. Bustos, O. Salazar, M. Casanova, B. Castillo, E. Acuña, and A. Masaguer. 2017. Phytostabilization of Cu in mine tailings using native plant *Carpobrotus aequilaterus* and the addition of potassium humates. *Journal of Geochemical Exploration*. 183(A): 102-113.
- Tessier, A., P. Campbell and M. Bisson. 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry* 51(7): 844 - 851.
- Ure, A.M and C.M Davidson. 2001. Chemical speciation in the environment. Blackie, Glasgow. UK. 464 p.
- USDA (United State Department of Agriculture). 2017. Soil Survey Manual. 4th Edition. Agriculture Handbook No. 18. Washington, D.C., USA. 639 p.
- Varol, M. 2011. Assessment of heavy contamination in sediments of the Tigris River (Turkey) using pollution indices and multivariate statistical techniques. *Journal of Hazardous Materials*. 195: 355-364.
- Villalobos-Castañeda, B., R. Cortés, N. Segovia, O. Buenrostro, O. Morton-Bermea and R. Alfaro. 2016. Distribution and enrichment of trace metal and arsenic at the upper layer of sediments from Lerma River in La Piedad Mexico: Case history. *Environmental Earth Science*. 75: 1490.
- Vicente-Beckett, V., G. Taylor and L. Duivenvoorden. 2016. Metal speciation in sediments and soils associated with acid-mine drainage in mount Morgan. *Journal of Environmental Science and Health*. 51: 121 – 134.
- Walker, D.J., S. Lutts, M. Sánchez and E. Correal. 2013. *Atriplex halimus* L.: Its biology and uses. *Journal of Arid Environments*. 100-101: 111-121.
- Zhang, H and B. Shan. 2008. Historical records of heavy metal accumulation in sediments and the relationship with agricultural intensification in the Yangtze-Huaihe region, China. *Science of the Total Environment*. 399: 113-120.

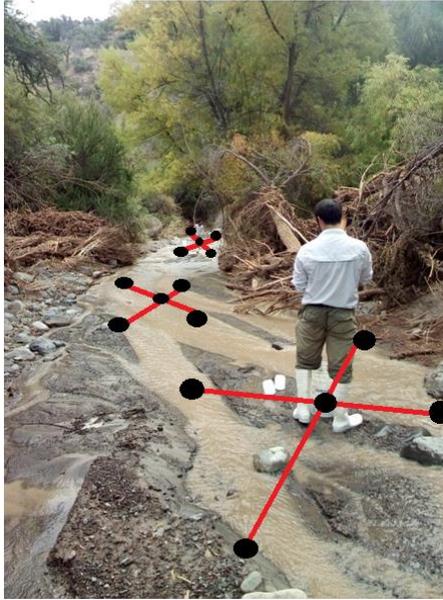
APÉNDICES

Apéndice 1.

Sitios de muestreo, coordenadas UTM y altitud de los sitios. Sedimentos recolectados en distintos esteros en período abril-junio de 2016.

Muestras	Estero	Sitios de muestreo	Coordenadas UTM		Altitud msnm
			Este	Norte	
Sedimentos de referencia	Santa Margarita	B1	340428	6344841	686
	Santa Margarita	B2	341223	6345615	709
	Santa Margarita	B3	342399	6347812	775
	Quebrada el Tuerto	B4	342189	6343909	712
	Quebrada el Llamuco	B5	350045	6347558	1111
	Quebrada Las Rutas	B6	345688	6346570	858
	Quilapilún	B7	337784	6338185	617
Sedimentos impactados por relaves mineros en monitoreo de pre limpieza	El Cobre	C1	347058	6348401	922
		C2	345851	6347945	859
		C3	345097	6346866	813
		C4	343682	6346061	768
		C5	342754	6344985	736
		C6	342006	6343864	703
	Chacabuco	CH1	340878	6342591	672
		CH2	340015	6341390	652
		CH3	339008	6340282	633
		CH4	337978	6339346	619
		CH5	336374	6337955	604
		CH6	334567	6339141	586
		CH7	333302	6339083	582
		CH8	331844	6337955	583
	Sedimentos impactados por relaves mineros en monitoreo de post limpieza	El Cobre	C1	347058	6348401
C2			345851	6347945	859
C3			345097	6346866	813
C4			343682	6346061	768
C5			342754	6344985	736
C6			342006	6343864	703
C7			349021	6347973	1028
C8			349983	6347689	1093
C9			350879	6347264	1172
C10			352390	6347138	1337
C11			353110	6348018	1549
Chacabuco		CH1	340878	6342591	672
		CH2	340015	6341390	652
		CH3	339008	6340282	633
		CH4	337978	6339346	619
Chacabuco	CH5	336374	6337955	604	
	CH6	333302	6339083	582	
	CH7	331846	6337953	583	
	CH8	331844	6337955	583	

Apéndice 2.
Metodología de muestreo en sedimentos.



Apéndice 3.
Apariencia del ensayo y riego proveniente de agua de pozo.



ANEXOS

Registros de Estación meteorológica de Escuela Huechún, Comuna Til Til, Región Metropolitana.

Anexo 1.

Principales condiciones climáticas registradas durante el período del estudio en sedimentos.

Año 2016	Temperatura mínima	Temperatura máxima	Velocidad del viento promedio	Total de precipitaciones
	°C	°C	m/s	mm
22 al 30 Abril	1,7	27,9	1,1	6,0
1 al 30 Mayo	1,1	26,1	0,9	25,0
1 al 30 Junio	-1,4	23,9	0,9	52,2
1 al 31 Julio	-0,2	22,3	1,9	49,1

Anexo 2.

Principales condiciones climáticas, desde el período de caracterización en suelos de monitoreo (T_M) hasta previo a caracterización inicial (T_I).

Año 2017	Temperatura mínima	Temperatura máxima	Velocidad del viento promedio	Total de precipitaciones
	°C	°C	m/s	mm
1 Marzo al 31 Mayo	0,4	36,5	1,2	56,7
1 Junio al 31 Agosto	-4,5	25,2	0,9	90,9
1 Sept al 30 Nov	-1,2	38,8	1,5	35,1

Anexo 3.

Principales condiciones climáticas, durante el período del estudio de cubierta vegetal con *A. atacamensis*.

Año 2017- 2018	Temperatura mínima	Temperatura máxima	Velocidad del viento promedio	Total de precipitaciones
	°C	°C	m/s	mm
1 al 31 Diciembre	8,9	36,8	1,8	0
1 al 31 Enero	10,1	38,5	1,8	0
1 al 28 Febrero	8,3	40,0	1,7	0
1 al 31 Marzo	5,1	34,5	1,6	0
1 al 30 Abril	3,0	31,2	1,3	0
1 al 31 Mayo	0,1	28,4	1,2	6

Anexo 4.
Identificación y origen de especies reconocidas en la zona de estudio.

Especie	Origen*	Distribución	Nombre común
<i>Schinus areira</i> L.	Autóctona	XV-I-II-III-IV-V-RM	Pimiento boliviano
<i>Cestrum parqui</i> L'Hér.	Autóctona	XV-I-II-III-IV-V-RM-VI-VII-VIII-IX-X	Palqui
<i>Lamarckia aurea</i> (L.) Moench	Alóctona	III-IV-V-RM	
<i>Avena barbata</i> Pott ex Link	Alóctona	II-III-IV-V-RM-VI-VII-VIII-IX-X	Teatina, Avenilla
<i>Calandrinia compressa</i> Schrad. ex DC.	Endémica	XV-I-II-III-IV-V-RM-VI-VII-VIII-IX-X	
<i>Otholobium glandulosum</i> (L.) J.W. Grimes	Endémica	IV-V-RM-VI-VII-VIII-IX-X	Culén
<i>Baccharis salicifolia</i> (Ruiz & Pav.) Pers.	Autóctona	XV-I-II-III-IV-V-RM-VI-VII-VIII-IX-X	Chilca
<i>Salsola kali</i> L. var. Kali	Alóctona	IV-V-RM-VI-VII-VIII-IX-X	Cardo ruso
<i>Nicotiana glauca</i> Graham	Alóctona	XV-I-II-III-IV-V-RM	Palqui inglés
<i>Erodium cicutarium</i> (L.) L'Hér. ex Aiton	Alóctona	XV-I-II-III-IV-V-RM-VI-VII-VIII-IX-X-XI-XII	
<i>Moscharia pinnatifida</i> Ruiz & Pav.	Endémica	III-IV-V-RM-VI-VII	Almizcle
<i>Cirsium arvense</i> (L.) Scop.	Alóctona	V-RM-VIII-IX-XII	
<i>Raphanus sativus</i> L.	Alóctona	III-IV-V-RM-VI-VII-VIII-IX-X-XI-XII	Rábano silvestre
<i>Vulpia myuros</i> (L.) C.C. Gmel. f. megalura (Nutt.) Stace & R.Cotton	Alóctona	II-III-IV-V-RM-VI-VII-VIII-IX-X-XI-XII	
<i>Ricinus communis</i> L.	Alóctona	XV-I-II-III-IV-V-RM-VIII	Higuerilla

* Autóctona: que es propia del lugar en que reside. En este caso se refiere a especies que son originarias del país (concepto normalmente conocido como “nativo”). Alóctona: que no es propia del lugar en que reside. En este caso se refiere a especies que han sido introducidas al país y se han naturalizado en él. Endémica: que es propia del lugar en que reside y solo se encuentra en él. En este caso se refiere a especies que solo habitan en Chile.