



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

**"GEOQUÍMICA DE LOS SEDIMENTOS FLUVIALES
DE LA CUENCA DEL RÍO VALDIVIA, XIV
REGIÓN DE LOS RÍOS, CHILE: INFLUENCIA DE
FACTORES ANTRÓPICOS Y NATURALES"**

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE GEÓLOGA

VALENTINA RAYEN QUITRAL CEPEDA

PROFESOR GUÍA:

Dr. JUAN PABLO LACASSIE REYES

MIEMBROS DE LA COMISIÓN:

Dra. KATJA DECKART

Dr. FRANCISCO HERVÉ ALLAMAND

SANTIAGO DE CHILE

2017

RESUMEN

La zona estudiada en este trabajo, corresponde a la cuenca del río Valdivia, ubicada en la XIV Región de los Ríos, en territorio chileno. En particular en este estudio, se analizó la composición química y mineralógica de los sedimentos de drenaje de los distintos ríos y afluentes que drenan a la cuenca del río Valdivia. A partir de estos datos, se buscó identificar aquellos factores, naturales y antrópicos, que puedan estar determinando las condiciones geoquímicas de la cuenca. Para esto, se elaboró una línea de base química y mineralógica, y según los resultados obtenidos, se identificaron aquellas zonas que presentasen un comportamiento anómalo con respecto a la cuenca y se buscaron las causantes de tales anomalías.

Se realizaron 3 campañas de terreno en enero, febrero y marzo de 2016, con el fin de recolectar muestras de sedimentos de drenaje de la cuenca. En esta etapa, se obtuvo un total de 281 muestras de los principales ríos y afluentes, en 262 puntos de muestreo diferentes. Posteriormente, las muestras fueron preparadas para análisis químico y mineralógico, trabajo realizado en el taller de molienda del Sernageomin, donde las muestras fueron secadas, tamizadas, cuarteadas y pulverizadas. La caracterización química se llevó a cabo mediante espectrometría de emisión para los óxidos mayores y mediante espectrometría de masa para los elementos traza, análisis realizado en el Laboratorio Acme Lab, en Canadá. La mineralogía de un subset de muestras (20 muestras) se obtuvo mediante Difracción de Rayos X, realizado en el Laboratorio del Sernageomin. Una vez finalizada esta etapa, se definió el set de datos y se estudió por medio de diferentes diagramas, los cuales incluyen: diagramas TAS, Índice de Meteorización Química (CIA), Índice de Basicidad (BI). Junto con esto, se elaboraron mapas geoquímicos: univariados (representan la variación de la concentración de cada elemento químico en las distintas muestras), mapa geoquímico multivariado (clusterización, representa grupos de elementos, que fueron asignados a partir de características químicas similares) y mapas PEC (parámetro numérico de calidad de sedimentos para evaluar la toxicidad de los sedimentos presentes en la cuenca). Además se elaboraron gráficos de variación geográfica, que representan la variación de las concentraciones normalizadas de los elementos a lo largo del curso de un río.

Así se obtuvo que la zona oeste de la cuenca, caracterizada por el basamento metamórfico y los depósitos morrénicos y fluvioglaciales, presenta contenidos mayores de SiO_2 y por ende bajo Índice de Basicidad, junto con altos valores para el Índice de meteorización química, debido a la composición litológica de estos depósitos (abundancia de minerales de arcilla). En cambio la zona este se caracteriza por mayores contenidos de $\text{MgO-CaO-Na}_2\text{O-Sr}$, a causa de la presencia de lavas modernas asociadas a los centros volcánicos de la parte alta de la cuenca, junto con un bajo Índice de Meteorización Química y mayor Índice de Basicidad. Además, se identificaron dos zonas de la cuenca que presentan mayor concentración de muestras que superaron el parámetro PEC, principalmente para el elemento Ni, una de ellas ubicada en el río Cruces y la otra en torno al lago Calafquén. Mientras que 2 y 1 muestra de sedimento superaron el parámetro PEC para As y Cu respectivamente. Es importante mencionar, que estas concentraciones consideradas como tóxicas por el parámetro PEC, son atribuidas principalmente a factores naturales, específicamente a la composición litológica de la cuenca, considerando además, que los resultados obtenidos en la evaluación del parámetro PEC, son referenciales, debido al efecto que tiene analizar solamente la fracción fina de los sedimentos y no el total de muestra (como ha sido definido el parámetro PEC). Por otro lado, los diferentes factores antrópicos presentes en la cuenca, no fueron causantes de importantes anomalías en la cuenca, sin embargo esto sólo se considera para los elementos analizados en este estudio.

Dedicado a Ada y Coki.

Agradecimientos

En primer lugar, quiero agradecer a Jp, que me dio la oportunidad de ser parte del gran equipo de Geoquímica del Sernageomin, en esta memoria y en las prácticas realizadas con ellos, instancias que me llenaron de aprendizaje y buenos momentos. Además quiero agradecerle lo enseñado en estos años, el conocimiento compartido, junto con su comprensión, confianza puesta en mi y su buena onda. También quiero agradecer a los profesores, Pancho Hervé y Katja, por su buena disposición y por todos los aportes entregados para que este trabajo sea finalmente lo que es.

Quiero agradecerle a mi familia, especialmente a mi MAMÁ, que gracias a/con ella y a su amor incondicional he podido lograr muchas cosas y ser lo que soy hoy, te amo con todo mi corazón Adita, gracias por tanto y gracias por aguantarme siempre! Todos mis esfuerzos van en agradecimiento a ti! Además un agradecimiento especial a mis tías, Pachita y Pía, que han sido mis segundas mamás toda la vida, también les debo mucho! Por supuesto a Cokito, que se que estaría orgulloso de todo esto, le mando un besito gigante y mucho amor. También a mis primos y familia completa, ya que todos han aportado en mi vida y son fundamentales para mi (Seba, Maripi, Rodrigo, Caro, Cabezón, Javi, Tucapel y todos!!) Los amooooo.

Un AGRADECIMIENTO con mayúscula para Seba. Agradezco el estar juntos en esta etapa de mi vida, muchas gracias por toda tu ayuda y empuje para los últimos esfuerzos y en especial por el amor compartido. Te amo!

A las chiquilainas, son realmente especiales para mi. Dani, Belencita, Gechito y Cami las adoro, gracias por estar siempre a pesar de lo ajetreado de la vida. A la Carlita, que se que nacimos hijas únicas para estar unidas en la vida, te quiero flaca!! Otro AGRADECIMIENTO con mayúscula a mis geoamigos VIP ajaja, los adoro con el alma. Clau B, Milenka, Aileen, Guataca, Nati y un poco menos Aldo ajajaj hicieron de Geo y de mi instancia en la Universidad, una etapa bacán. Fueron fundamentales para no flaquear en los momentos difíciles y fundamentales para pasarlo geolarax ajaj la mayoría del tiempo. A todos ustedes espero que nada nos separe !! (me pongo cáncer)

Obvio que le agradezco a los cabezones y negruras de la U, Felix, Perrín, Hugo, Panchito Celis, Cata S y Tom, los conocí de chiquititos ajaja e hicieron de los primeros años de U, años muy entretenidos y soportables. Además al más grande de todos, Basti Sanhueza, que eres de las mejores personas que he conocido en todos estos años. También a la cabeza mayor, Mati, por que junto con todos hemos compartido grandes momentos.

A los chiquillos de geo, Crissita, Rudolph, Tití, Anto, Hugo, Cabello, Alfi, Marzia, Sergio por los buenos momentos y terrenos compartidos.

A todos la gente del Departamento de Geología, que me ayudaron mil veces. Blanquis gracias por responder todas mis dudas, a Don Carlos, Rosita y las tías del aseo por ayudarnos a todos siempre.

Más que agradecida de los chiquillos del Sernageomin (en especial por ese terreno de práctica compartido con ustedes). Queru! Gracias por tu buena disposición (aunque tu cara no me mostrara lo mismo ajaj) de ayudarme y enseñarme siempre. Jimmy, por siempre estar tan atento cuando te preguntaba algo (monofocal ajajaj), no pero en serio, eres un grande! Y gracias por todo. A la Catita y a Coloma, por formar parte del mejor team terreno, el más coqueto y sufrido de todos los tiempos. Estoy en deuda con ustedes chiquillos! Al Astu por apañarme con este trabajo. A la Pancha, en especial por sus regaloneos. A la Paula, por su sabiduría y buena disposición. Y bueno a todos los del sexto piso del Sernageomin, por hacer de los meses trabajados allá una instancia amena y agradable. Les debo el desayuno!! Además a la gente del

Laboratorio del Sernageomin, a los del taller de Molienda y a la señora Eugenia. Gracias a todos ustedes por toda la ayuda para que este trabajo resultara.

Y finalmente agradecer a todos los que han aportado en mi vida de buena manera, me siento agradecida de estar rodeada de gente tan linda!

TABLA DE CONTENIDO

ÍNDICE DE TABLAS	xi
I INTRODUCCIÓN	1
1.1 Exposición del problema	1
1.2 Objetivos.....	2
1.2.1 Objetivo general.....	2
1.2.2 Objetivo específicos	2
1.3 Hipótesis de trabajo	3
II ANTECEDENTES GENERALES DE LA ZONA DE ESTUDIO.....	4
2.1 Descripción de la cuenca del río Valdivia	4
2.1.1 Ubicación de la zona de estudio.....	4
2.1.2 Hidrografía e hidrogeología	6
2.1.3 Antecedentes hidrológicos.....	8
2.1.4 Geomorfología	10
2.1.5 Asentamientos humanos	12
2.1.6 Actividad económica y observaciones antrópicas	13
III MARCO GEOLÓGICO	17
3.1 Aspectos geológicos generales	17
3.2 Unidades litoestratigráficas	21
3.3 Geología estructural.....	28
3.4 Recursos minerales.....	29
IV METODOLOGÍA DE TRABAJO.....	31
4.1 Recolección de muestras	31
4.1.1 Trabajo de gabinete	31
4.1.2 Acceso	32
4.1.3 Trabajo en terreno	33
4.2 Laboratorio	35
4.2.1 Geoquímica	35
4.2.2 Mineralogía	37
4.3 Procesamiento de datos	38
4.3.1 Datos geoquímicos	39
4.3.2 Datos mineralógicos.....	49
V RESULTADOS	50
5.1 Obtención y preparación de muestras.....	50
5.2 Datos Geoquímicos.....	52
5.2.1 Control de calidad de datos	52
5.2.2 Mapas geoquímicos univariantes	56
5.2.3 Mapas geoquímicos multivariantes.....	62
5.2.4 Mapas PEC.....	68
5.2.5 Gráficos de variación geográfica	75

5.2.6 Datos mineralógicos	75
VI DISCUSIONES	78
6.1 Control de calidad de datos	78
6.1.1 Muestreo	78
6.1.2 Laboratorio	78
6.2 Características geoquímicas generales de la cuenca	79
6.2.1 Índice de alteración química	79
6.2.2 Índice de basicidad	83
6.2.3 Mapas geoquímicos multivariantes	86
6.3 Patrones geoquímicos de cada subcuenca y de los ríos principales	90
6.3.1 Subcuenca Río Liquiñe	90
6.3.2 Subcuenca río San Pedro	105
6.3.3 Subcuenca río Quinchilca	114
6.3.4 Subcuenca río Callecalle	119
6.3.5 Subcuenca río Pichoy	126
6.3.6 Subcuenca río Valdivia	133
6.3.7 Subcuenca río Cruces	139
6.4 Condiciones medioambientales de la cuenca del río Valdivia	145
6.5 Comparación con trabajos anteriores	148
VII CONCLUSIONES	151
VIII BIBLIOGRAFÍA	155
IX ANEXOS	160
ANEXO A: Mapas	160
(A.1) Mapa ubicación de muestras	160
(A.2) Mapas univariantes	161
ANEXO B: Datos geoquímicos	177
(B.1) Control de calidad de datos	177
(B.2) Resultados obtenidos análisis parámetro PEC (muestras con concentración superior a parámetro PEC) y PEC-Qmetales	192
(B.3) Resultados obtenidos del análisis mineralógico de las 20 muestras de sedimento seleccionadas de la cuenca del río Valdivia	202
(B.4) Diagramas de clasificación TAS	206
(B.5) Gráficos de variación geográfica	213

ÍNDICE DE FIGURAS

CAPÍTULO II: Antecedentes generales de la cuenca del río Valdivia

Figura 2.1: Posición geográfica de la cuenca del río Valdivia y de las cuencas adyacentes en territorio chileno.	5
Figura 2.2: Subcuencas de la cuenca del río Valdivia	6

Figura 2.3: Red hidrográfica de la cuenca del río Valdivia..	8
Figura 2.4: Mapa geomorfológico de la cuenca del río Valdivia.	12
Figura 2.5: Ubicación de las posibles fuentes de contaminación antrópica en la cuenca del río Valdivia.....	15
Figura 2.6: Desagüe de la planta de celulosa CELCO en el curso del río Cruces.	16
CAPÍTULO III: Marco Geológico	
Figura 3.1: Mapa geológico de la cuenca del río Valdivia.	20
CAPÍTULO IV: Metodología de Trabajo	
Figura 4.1: Rutas y acceso de la cuenca del río Valdivia.	32
Figura 4.2: 1. Muestra recolectada en terreno en bolsa transparente. 2. Muestreo en pala de PVC.	33
Figura 4.3: Preparación de muestras en laboratorio del Sernageomin.	36
Figura 4.4: Ejemplo de gráfico de control para muestras estándares.	43
Figura 4.5: “Clustering”	44
CAPÍTULO V: Resultados	
Figura 5.1: Distribución geográfica de los 262 puntos de muestreo en la cuenca del río Valdivia proyectado sobre el mapa geológico.	51
Figura 5.2: Gráfico de control elemento oro (Au) para muestras gemelas.	52
Figura 5.3: Gráfico de control elemento oro (Au) para duplicados finos.	55
Figura 5.4: Gráfico de control de calidad de estándares donde se utiliza el elemento cobre (Cu) como referencia.	56
Figura 5.5: Mapa geoquímico univariable de MgO-CaO-Sr-Na ₂ O.	57
Figura 5.6: Mapa geoquímico univariable de MgO-CaO-Sr-Na ₂ O.	58
Figura 5.7: Mapa geoquímico univariable de SiO ₂	59
Figura 5.8: Mapa geoquímico univariable de SiO ₂ .	60
Figura 5.9: Concentraciones normalizadas de cada elemento o grupo de elementos analizados en este estudio.....	65
Figura 5.10: Mapa geoquímico multivariable de la cuenca del río Valdivia.	66
Figura 5.11: Mapa geoquímico multivariable de la cuenca del río Valdivia.	67

Figura 5.12: Mapa geoquímico del parámetro PEC..	70
Figura 5.13: Mapa geoquímico del parámetro PEC para la cuenca del río Valdivia.	71
Figura 5.14: Mapa PEC-Qmetales obtenido para la cuenca del río Valdivia.	74
Figura 5.15: Mapa mineralógico de la cuenca del río Valdivia.	76
CAPÍTULO VI: Discusiones	
Figura 6.1: 1. Perfil de elevación de transecta realizada en río San Pedro a través de Google Earth. 2. Perfil de elevación de transecta realizada en río Callecalle a través de Google Earth.	80
Figura 6.2: 1. Perfil de elevación de transecta realizada en el río Pichoy a través de Google Earth. 2. Perfil de elevación de transecta realizada en río Cruces a través de Google Earth.	81
Figura 6.3: Mapa CIA de la cuenca del río Valdivia.	83
Figura 6.4: Mapa BI de la cuenca del río Valdivia.	85
Figura 6.5: Gráfico de variación geográfica estandarizado de los elementos SiO_2 , Al_2O_3 , $\text{MgO}+\text{CaO}+\text{Sr}+\text{Na}_2\text{O}$ y Ga para las muestras del río Los Nadis.	92
Figura 6.6: Gráfico de variación geográfica estandarizado de los elementos As, P_2O_5 y MnO para las muestras del río Los Nadis.	93
Figura 6.7: Central hidroeléctrica ubicada en el centro poblado de Pullinque.	93
Figura 6.8: Gráfico de variación geográfica estandarizado para los elementos SiO_2 , $\text{MgO}+\text{CaO}+\text{Sr}+\text{Na}_2\text{O}$, Co y Ni para las muestras del río Los Nadis.	94
Figura 6.9: Gráfico de variación geográfica estandarizado para los elementos Zn, Cu, Pb y C_{total} para las muestras del río Los Nadis.	94
Figura 6.10: Diagrama de clasificación TAS para rocas volcánicas para las muestras del río El Venado.	95
Figura 6.11: Gráfico de variación geográfica estandarizado de los elementos Al_2O_3 y Ga para las muestras del río El Venado.	96
Figura 6.12 Gráfico de variación geográfica estandarizado de los elementos $\text{Fe}_2\text{O}_2+\text{V}$, Co, MnO, $\text{MgO}+\text{CaO}+\text{Sr}+\text{Na}_2\text{O}$, Ni y Cr_2O_3 para las muestras del río El Venado.	96
Figura 6.13: Ubicación de las fuentes termales y de los volcanes Villarrica y Quetrupillán en la subcuenca del río Liquiñe.	97
Figura 6.14: Gráfico de variación geográfica estandarizado de los elementos SiO_2 , Al_2O_3 . Co, Ni y $\text{MgO}+\text{CaO}+\text{Sr}+\text{Na}_2\text{O}$ para las muestras del río Llancahue.	98

Figura 6.15: Gráfico de variación geográfica estandarizado de los elementos P_2O_5 , Ba, U, Th, Pb, HREE, MnO, Zn, Cu, S_{total} y Cd para las muestras del río Llancahue.	99
Figura 6.16: Gráfico de variación geográfica estandarizado de los elementos C_{total} , Zn, Cd, Pb y Cu para las muestras de los ríos Ranintulefú, Liquiñe, Cuacua y Neltume.	100
Figura 6.17: Clusterización obtenida en los cursos de los ríos Ranintulefú, Liquiñe, Cuacua y Neltume.	101
Figura 6.18 : Gráfico de variación geográfica estandarizado de los elementos SiO_2 , Ba y $MgO+CaO+Sr+Na_2O$ para las muestras de los ríos Ranintulefú, Liquiñe, Cuacua y Neltume.	102
Figura 6.19: Gráfico de variación geográfica estandarizado de los elementos Co, MnO, TiO_2 y Fe_2O_3+V para las muestras de los ríos Ranintulefú, Liquiñe, Cuacua y Neltume.	102
Figura 6.20: Volcán Choshuenco y cursos que drenan desde la base de este volcán..	105
Figura 6.21: Clusterización obtenida en la subcuenca del río San Pedro..	107
Figura 6.22: Diagrama de clasificación TAS para rocas volcánicas para las muestras de los ríos Enco y San Pedro.	108
Figura 6.23: Gráfico de variación geográfica estandarizado de los elementos SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3+V y $MgO+CaO+Sr+Na_2O$ para las muestras de los ríos Enco y San Pedro.	109
Figura 6.24: Gráfico de variación geográfica estandarizado del elemento Th para las muestras de los ríos Enco y San Pedro.	109
Figura 6.25: Plano de ubicación de los deslizamientos ocurridos en el curso del río San Pedro.	110
Figura 6.26: Gráfico de variación geográfica estandarizado de los elementos Bi, MnO, Fe_3O_3+V , Ni, Zn, Cu y TiO_2 para las muestras de los ríos Enco y San Pedro.	111
Figura 6.27: Clusterización obtenida en la subcuenca del río San Pedro.	112
Figura 6.28: Clusterización obtenida en las muestras de la subcuenca del río Quinchilca.	115
Figura 6.29: Tipo de sedimento encontrado en el curso del río Remehue.	116
Figura 6.30: Diagramas de clasificación TAS para rocas volcánicas y plutónicas para las muestras de los ríos Remehue y Quinchilca.	117
Figura 6.31: Gráfico de variación geográfica estandarizado de los elementos HREE, MREE, LREE, U, Th, Zr+Hf, Nb y TiO_2 para las muestras de los ríos Remehue y Quinchilca.	118
Figura 6.32: Gráfico de variación geográfica estandarizado de los elementos SiO_2 , Nb, Ga, Co, HREE, Ba, TiO_2 y Zr+Hf para las muestras del río Collileufú.	120

Figura 6.33: Gráfico de variación geográfica del elemento Cu para las muestras del río Collileufú.	121
Figura 6.34: Diagrama de clasificación TAS para las muestras del estero Huinohuino.	123
Figura 6.35: Gráfico de variación geográfica estandarizado de los elementos SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , K ₂ O+Rb y Fe _s O ₃ +V para las muestras del estero Huinohuino.	123
Figura 6.36: Clusterización de las muestras de sedimento en la subcuenca del río Callecalle.	124
Figura 6.37: Clusterización de las muestras que pertenecen a la Subcuenca del río Pichoy... ..	128
Figura 6.38: Gráfico de variación geográfica estandarizado de los elementos Fe ₂ O ₃ +V, Ni y Cr ₂ O ₃ para las muestras de los ríos Ñiaque y Pichoy.	129
Figura 6.39: Concentraciones de carbón obtenidas en las muestras de sedimentos recolectadas en la subcuenca del río Pichoy.	131
Figura 6.40: Concentración de Au en las muestras del río Pichoy y Putregal dentro de la subcuenca del río Pichoy.	132
Figura 6.41: Estuario del río Valdivia.	134
Figura 6.42: Clusterización de las muestras obtenidas en el curso del río Valdivia y Cutipai.	135
Figura 6.43: Clusterización obtenida para las muestras del río Futa.....	137
Figura 6.44: Gráfico de variación geográfica estandarizado de los elementos Zn, Fe ₂ O ₃ +V, Co y Nb para las muestras del río Futa.	138
Figura 6.45: Gráfico de variación geográfica estandarizado de los elementos U, Th, S _{total} y P ₂ O ₅ para las muestras del río Futa.	139
Figura 6.46: Clusterización obtenida para el primer tramo de las muestras tomadas en el curso del río Cruces.....	140
Figura 6.47: Clusterización obtenida para las muestras del segundo tramo del río Cruces.	142
Figura 6.48: Clusterización obtenida en el río Leufucade.....	144

ÍNDICE DE TABLAS

CAPÍTULO II: Antecedentes generales de la cuenca del río Valdivia

Tabla 2.1: Población total de la cuenca del río Valdivia al año 2002 (DGA,2004).	13
Tabla 2.2: Detalle faenas mineras(Sernageomin, 2016).....	14

CAPÍTULO IV: Metodología de Trabajo

Tabla 4.1: 8 metales evaluados con el parámetro PEC y su respectivo límite de consenso.46

CAPÍTULO V: Resultados

Tabla 5.1: Pares de muestras gemelas, pares de muestras gemelas fallidas y porcentaje total de muestras que dieron fallidas para cada elemento.53

Tabla 5.2: Pares de muestras de duplicados finos, pares de muestras de duplicados finos fallidas y porcentaje del total de muestras que dieron fallidas para cada elemento54

Tabla 5.3: Tabla resumen de los valores utilizados para evaluar la exactitud del análisis55

Tabla 5.4: Número de clústers obtenidos a partir de la agrupación o clustering realizado por el software K-means.63

Tabla 5.5: Caracterización química de cada uno de los clúster63

Tabla 5.6: 8 metales evaluados con el parámetro PEC68

Tabla 5.7: Resultados obtenidos en el trabajo de Ingersoll (2001) para determinar la capacidad de los PEC-Qs para predecir la toxicidad.....72

Tabla 5.8: Resultados obtenidos para el parámetro PEC-Qmetales para las muestras del río Valdivia.....73

Tabla 5.9: Criterios para la selección de muestras analizadas con difracción de rayos X (DRX) 77

CAPÍTULO VI: Discusiones

Tabla 6.1: Caudal del río San Pedro en desagüe Lago Riñihue (m^3/s).81

Tabla 6.2: Caudal del río Ñaqué en Mafil (m^3/s).82

Tabla 6.3: Caudal del río Cruces en Rucaco (m^3/s).82

Tabla 6.4: Comparación de los resultados obtenidos entre los trabajos de Lillo (1973) y este estudio en la zona oriental de la cuenca del río Valdivia para el elemento Cu.149

Tabla 6.5: Comparación de los resultados obtenidos entre los trabajos de Lillo (1973) y este estudio en la zona occidental de la cuenca del río Valdivia para el elemento Cu.149

Tabla 6.6: Comparación de los resultados obtenidos entre los trabajos de Lillo (1973) y este estudio en la zona oriental de la cuenca del río Valdivia para el elemento Zn.....150

Tabla 6.7: Comparación de los resultados obtenidos entre los trabajos de Lillo (1973) y este estudio en la zona occidental de la cuenca del río Valdivia para el element Zn.150

Tabla 6.8: Número de muestras sobre el umbral, obtenido en los trabajos de Lillo (1973) y este estudio para cada una de las zonas de la cuenca del río Valdivia evaluado para los elementos Cu y Zn.....	150
--	-----

I INTRODUCCIÓN

1.1 Exposición del problema

Los sedimentos fluviales activos corresponden a un agregado de material clástico, que se obtiene a partir de la erosión de las distintas litologías presentes en la cuenca que es drenada (cuyos productos son principalmente los menos solubles de la meteorización) y del material precipitado o absorbido en los sedimentos (Ortiz & Roser, 2006; Griem-Klie, 2009).

Específicamente la fracción $<180 \mu\text{m}$ de los sedimentos fluviales se considera como representativa de la carga en suspensión que corresponde al principal medio de transporte de los elementos mayores y en trazas (Ortiz & Roser, 2006) y a partir de esto, su composición química puede reflejar la geología subyacente de la cuenca, los procesos químicos y mecánicos involucrados en la meteorización de la roca y los factores externos a los cuales se encuentran expuestos.

Al contrario de las aguas de un río, cuyo contenido en elementos es más bien homogéneo, los sedimentos presentan heterogeneidades; en muchos casos su composición difiere de la composición de la roca madre debido a múltiples factores que interactúan y operan entre la fuente y el sedimento, entre ellos la meteorización, la selección hidrodinámica, la concentración de metales pesados (Ortiz & Roser, 2006) el contenido de materia orgánica del lugar y el ambiente deposicional de los sedimentos (Parizanganeh, 2008). Por otra parte, las condiciones climáticas bajo las cuales ocurre la meteorización y erosión, las variaciones de las condición Eh y pH, que controlan la movilidad de muchos elementos, y el rol de la contaminación asociado a actividades humanas, especialmente en lugares industriales o con desarrollos urbanos, son igualmente importantes e influyentes (British Geological Survey, 2000). Así, la calidad ambiental de cualquier sistema fluvial depende tanto de factores naturales como antrópicos, y es donde la caracterización geoquímica resulta de gran utilidad para determinar, evaluar y monitorear la influencia de estos factores.

De esta manera, el estudio de la composición química de los sedimentos de un río constituye una serie de datos fundamentales con aplicación en una variedad de campos geológicos y geoambientales. Entre ellos destacan líneas de base ambiental, considerando la tendencia que poseen los metales pesados de fijarse a la fase sólida (Birch et al., 2001), el estudio y construcción de mapas geoquímicos (Ortiz & Roser, 2006) y por último constituye una herramienta fundamental en el sector económico, particularmente en exploración minera, donde representa un robusto método para la identificación de zonas con potencial mineral.

Debido a lo anterior, en el mundo la recopilación de la información geoquímica ha adquirido gran relevancia, y se han confeccionado mapas geoquímicos tanto de escala continental como regional nacional (e.g. Salminen et al., 2005), todos estos con propósitos de evaluación ambiental o con fines económicos. El “International Geochemical Mapping Project (IGCP 259)” examinó las diferencias entre los mapas geoquímicos de los distintos países y estandarizó el método para generar una base de datos común y global de base de línea geoquímica, útil para exploración de recursos minerales y para la protección medioambiental (Ohta et al., 2005).

Siguiendo esta tendencia de carácter mundial, en Chile la elaboración de mapas geoquímicos ha sido llevada a cabo, enmarcado en el programa de cartografía geoquímica de Sernageomin (e.g. Mapas geoquímicos del Sernageomin, Arica, Iquique, Pisagua).

En este estudio, se analizará la composición química y mineralógica de la fracción fina (<180 μm) de los sedimentos fluviales de la cuenca del Río Valdivia, ubicada en la XIV Región de Los Ríos. Y se evaluarán las condiciones medioambientales que puedan tener una posible influencia en estas composiciones.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo general

Determinar la posible existencia de factores antrópicos (urbanización, industria, minería y agricultura) y naturales (geología, hidrodinámica, topografía) sobre la geoquímica de los sedimentos fluviales activos presentes de la cuenca del Río Valdivia.

1.2.2 Objetivo específicos

1. Establecer una línea de base química y mineralógica de los sedimentos fluviales de la cuenca del Río Valdivia.
2. Determinar la calidad ambiental de los sedimentos fluviales activos de la cuenca del río Valdivia, utilizando parámetros medioambientales internacionales (norma PEC).
3. Identificar los orígenes de las posibles anomalías químicas que se encontrasen en el estudio.

1.3 Hipótesis de trabajo

Las características geoquímicas de los sedimentos fluviales de una cuenca pueden proporcionar un registro muy delicado de las influencias ambientales a las cuales están expuestos, en los cuales los factores naturales pueden ser claramente distinguibles de los impactos antrópicos. Estos factores naturales se centran principalmente en las diferencias químicas entre las distintas litologías presentes en la cuenca, mientras que los factores antrópicos pueden incluir actividades agroindustriales, actividades mineras o el grado de urbanización.

II ANTECEDENTES GENERALES DE LA ZONA DE ESTUDIO

2.1 Descripción de la cuenca del río Valdivia

2.1.1 Ubicación de la zona de estudio

La cuenca del río Valdivia (Figura 2.1) es una cuenca binacional compartida por Chile y Argentina, constituyendo, por lo tanto, una hoya calificada como trasandina. Compreendida entre los paralelos sur 39°20' y 40°18', y meridianos oeste 71°13' y 73°23', tiene una extensión aproximada de 11.300 km² de superficie, donde alrededor de 10.400 km² corresponderían a territorio chileno. En Chile ocupa parte de las regiones de la Araucanía y de Los Ríos, territorio que se caracteriza por un relieve de tipo montañoso, dentro del cual se inscriben valles y llanuras de distinta extensión (Feuker et al., 2014).

El mayor centro poblado del área es la ciudad de Valdivia (Figura 2.2), con una población cercana a los 150.000 habitantes, la cual está situada sobre una llanura fluvial, en el punto de confluencia entre los ríos Cruces y Valdivia (Feuker et al., 2014). A nivel provincial, la comuna de Valdivia se ubica en el extremo poniente de la provincia, limitando al norte con la comuna de San José de la Mariquina, noreste con la comuna de Máfil, al este con la comuna de Los Lagos, al sur-este con la comuna de Paillaco, al sur con la comuna de Corral y al oeste con el Océano Pacífico.

La cuenca del río Valdivia se ubica en un sistema hidrográfico formado por dos subcuencas. La primera y más principal corresponde a la del río Callecalle, que se caracteriza por tener un caudal abundante y relativamente uniforme durante todo el año (promedio histórico de caudal, 486,9 m³/s) (MOP-DGA CI, 2004), originada en el extremo poniente del lago Lacar, en el nacimiento del río Huahum. La segunda cuenca correspondiente a la del río Cruces con un caudal medio anual de 92 m³/s, que nace en la parte noreste de la cuenca, en la vertiente occidental de los cerros situados entre los lagos Villarrica y Calafquén, para luego tomar curso suroriental hasta la confluencia con el río Callecalle, dando origen al río Valdivia. La parte alta de la cuenca del río Valdivia está formada por un sistema fluviolacustre, en la cual existe un número importante de grandes lagos conectados entre sí, respecto de los cuales destacan los lagos Calafquén, Pirihueico, Neltume, Panguipulli y Riñihue (Figura 2.3). La parte baja de esta cuenca está formada por el río San Pedro, el cual constituye el desagüe del lago Riñihue para continuar con el río Callecalle y, posteriormente, por un complejo sistema estuarial formado por los ríos Callecalle, Cruces y Valdivia.



Figura 2.1: Cuenca del río Valdivia. Posición geográfica de la cuenca del río Valdivia y de las cuencas adyacentes en territorio chileno. En el mapa además se indica el límite de la cuenca del río Valdivia y la línea de frontera entre Chile y Argentina.

Para este estudio, se trabajará la zona correspondiente a la cuenca del río Valdivia en territorio chileno, enfocándose en lo ideal en todos los ríos que cubren este territorio y donde existan confluencias con los principales esteros. Para facilitar el estudio, análisis y comprensión de la cuenca, esta será dividida en 7 subcuencas, donde tienen su curso los principales ríos (nombre que adoptará cada subcuenca) (Figura 2.2). Estos ríos y sus respectivas subcuencas corresponden a los siguientes:

- **Río Valdivia-** Subcuenca río Valdivia
- **Río Calle calle-** Subcuenca río Calle calle
- **Río Pichoy-** Subcuenca río Pichoy
- **Río Cruces-** Subcuenca río Cruces
- **Río Quinchilca-** Subcuenca río Quinchilca
- **Río San Pedro-** Subcuenca río San Pedro
- **Río Liquiñe-** Subcuenca río Liquiñe

Panguipulli al lago Riñihue. El lago Calafquén, dentro del mismo sistema, se conecta con el lago Panguipulli y el río Pullinque. El río San Pedro es el último emisario lacustre de este sistema, el cual desagua al lago Riñihue, para posteriormente, cambiar de nombre al de río Callecalle, luego de la confluencia con el río Quinchilca. Los ríos Cruces y Callecalle confluyen al sur de la Isla Teja, formando al río Valdivia (Feuker et al., 2014) (Figura 2.3).

Dentro de la cuenca, destacan los volcanes Quetrupillán y Choshuenco como importantes formadores del relieve especialmente en el ámbito de la Cordillera de los Andes (MOP-DGA CI, 2004). Estas formaciones consisten principalmente en coladas, brechas, tobas e ignimbritas con intercalaciones de lutitas, calizas, areniscas y conglomerados de baja permeabilidad y que forman el basamento de este sector de la cuenca. De este modo, las infiltraciones de aguas meteóricas escurren por el subsuelo principalmente hasta los cuerpos lacustres de Panguipulli, Calafquén, Riñihue, Pellaifa, Pirihueico y Neltume. Luego, las aguas de estos lagos se infiltran a través del material morrénico, originando una fuente constante de abastecimiento del acuífero. Además una característica de este acuífero es su baja profundidad que se mantiene hasta su desembocadura con profundidades de 2 a 3 metros (MOP-DGA CI, 2004).

De acuerdo a un estudio realizado el año 2014 por la Unidad de Hidrogeología del Sernageomin, la zona de estudio comprende 14 unidades hidrogeológicas, de las cuales 7 están formadas por depósitos sedimentarios no consolidados del Cuaternario, mientras las 7 restantes corresponden a unidades conformadas por rocas de distinto tipo. A partir de esto, en el valle central de la cuenca, los dos acuíferos que escurren, uno en dirección SWW paralelo al río Cruces, y el otro en dirección oeste paralelo al río Callecalle, lo hacen por un medio material de relleno o depósitos no consolidados de origen glacial, consistente en morrenas y materiales aluviales de alta permeabilidad (Juárez et al., 2012).

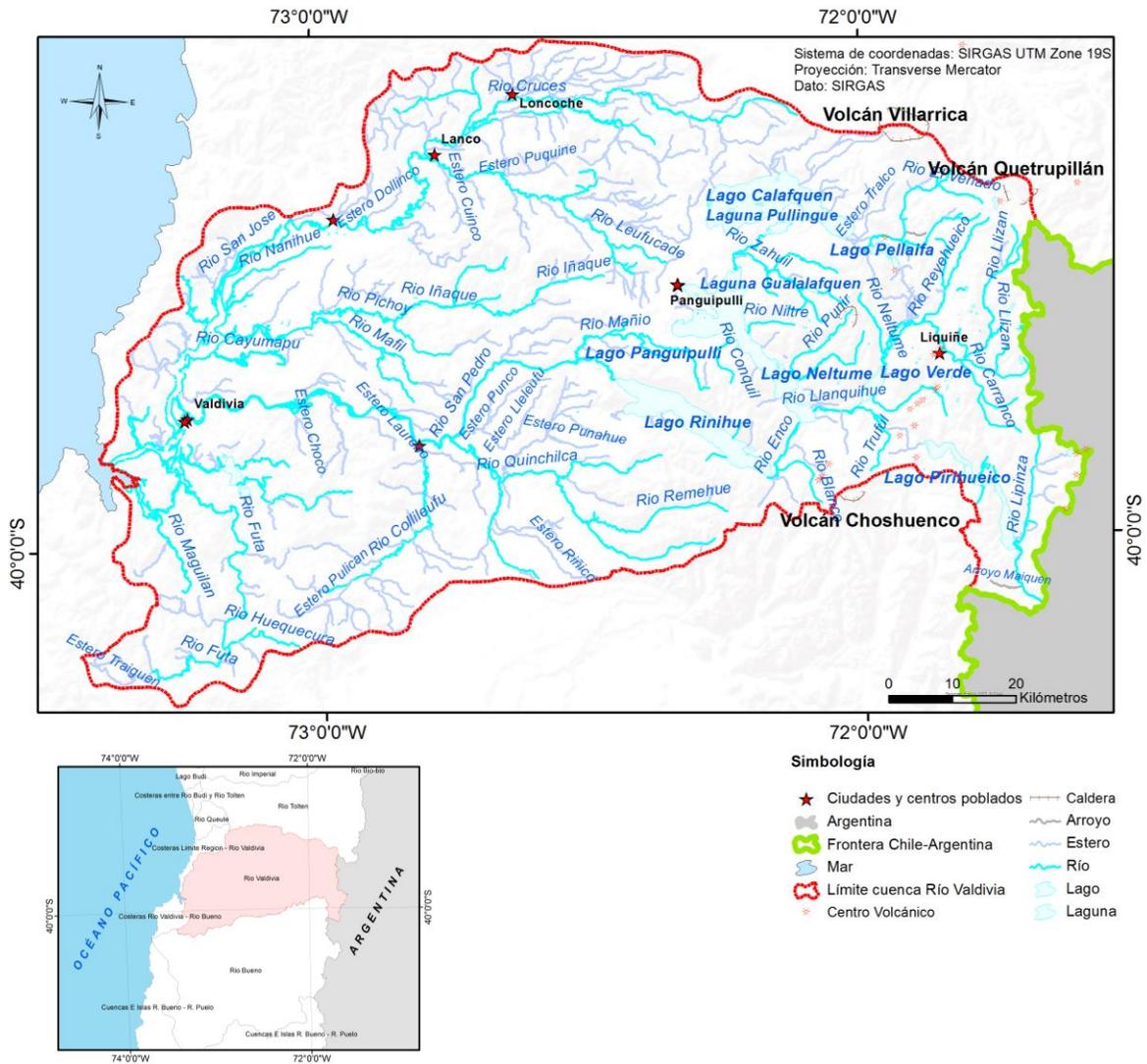


Figura 2.3: Red hidrográfica de la cuenca del río Valdivia. Incluye ríos, esteros, lagos y lagunas. Se incluyen los nombres de las ciudades y centros poblados de la cuenca.

2.1.3 Antecedentes hidrológicos

El control hidrológico de la cuenca lo realiza la Dirección General de Aguas, por medio de 4 estaciones de registro de precipitación, y 9 estaciones de registro fluviométrico.

2.1.3.1 Climatología

La cuenca del río Valdivia presenta dos tipos climáticos según la clasificación de Köppen (1948) modificada por Fuenzalida (1967; en IREN-CORFO, 1974):

1. Clima templado cálido lluvioso con influencia mediterránea (en el sector centro y bajo de la cuenca) que se caracteriza por presentar precipitaciones a lo largo de todo el año con menor pluviosidad en los meses de verano. Las temperaturas no sufren una gran variación por latitud, siendo la unidad térmica y lo poco significativo de las oscilaciones, una notable característica de este clima, debido a la influencia del Océano Pacífico, que se manifiesta en oscilaciones aproximadas de 7°C sobre la temperatura media anual de 12,9°C. El mes más frío tiene una temperatura media comprendida entre 18°C y -3°C (Juárez et al., 2012).

2. Clima templado frío lluvioso con influencia mediterránea (sector precordillerano de la cuenca) caracterizado por bajas temperaturas durante todo el año y el aumento de las precipitaciones con la altura, las cuales llegan a los 3.000 mm anuales, sobre los 1.200 m.s.n.m. Además es posible notar una menor pluviosidad en los meses de verano (Juárez et al., 2012).

2.1.3.2 Temperatura

Las temperaturas mínimas se alcanzan durante los meses de junio, julio y agosto. Dentro de las cuencas precordilleranas la diferencia entre la temperatura máxima absoluta y mínima absoluta alcanza hasta los 20°C (entre 21°C y -4°C), especialmente los meses más fríos. Por otro lado la media del mes más cálido supera los 13°C (Juárez et al., 2012).

2.1.3.3 Precipitaciones

La zona correspondiente a la cuenca del río Valdivia pasa por periodos en que se presenta un superávit o, por el contrario, un déficit en las precipitaciones, cuestiones que están relacionadas con la presencia de dos ciclos o corrientes marinas. El Niño y La Niña. Cuando ocurre este último fenómeno, se viven intensas sequías en la zona austral, las que afectan fuertemente a dos sectores vitales de la economía chilena: la agricultura, actividad económica fundamental en el centro-sur del país, y la generación de energía eléctrica (Juárez et al., 2012).

En la parte costera la precipitación media anual es de 2.588 mm, mientras que en la Cordillera de los Andes se alcanzan 5.500 mm en los meses más lluviosos. Dentro de los meses de enero y febrero las precipitaciones promedio no sobrepasan los 50 mm al mes. La escorrentía registrada es de 2.956 mm/año (Feuker et al., 2014).

En el registro que abarca los años 1970 al 2000, el año más seco fue el de 1988 con 1.483 mm, mientras el año más lluvioso fue 1993 con 2.835 mm. Generalmente, las precipitaciones son de origen ciclónico o frontal y pueden durar varios días. En estos

eventos el aporte de agua puede superar 100 mm por tormenta, con lluvias que pueden llegar a intensidades superiores de 10 mm/h. La evaporación es mayor en el mes de enero y alcanza en promedio 152 mm, y menor en junio con 11 mm. El promedio anual alcanza un valor de 807 mm. Generalmente, entre los meses de noviembre hasta marzo, la evaporación es más alta que los aportes de la precipitación. Con excepción del río Liquiñe, que presenta un régimen pluvio-nival, la mayor parte de la cuenca muestra un régimen pluvial. Mayores caudales de descarga en ríos ocurren entre los meses junio a agosto, período que coincide con la mayor concentración de precipitaciones. Por el contrario, los más bajos escurrimientos se observan en los meses de enero a abril, coincidiendo con la menor concentración de la precipitación (Feuker et al., 2014).

2.1.4 Geomorfología

Desde el punto de vista geomorfológico, existe una serie de elementos fisiográficos que se pueden identificar claramente, existiendo cuatro grupos principales: Cordillera de Los Andes, Cordillera de la Costa, Dorsal de Loncoche y depresiones tectónicas de San José de la Mariquina y Valdivia (Figura 2.4). Junto con estos se distingue además, un dominio precordillerano morrénico y glaciofluvial, que reemplaza en esta parte del territorio a la Depresión Intermedia, reconocida ampliamente hacia el norte y sur, fuera de los límites de la cuenca (Feuker et al., 2014).

La Cordillera de Los Andes está formada por una gran cadena de cordones y macizos montañosos, estructurados principalmente en rocas intrusivas de edades paleozoicas a miocenas y en rocas volcánicas de edades pliocenas a holocenas, destacando dentro de este dominio algunos estratovolcanes y complejos volcánicos, la mayoría de ellos alzados de forma aislada al extremo oriental de los grandes lagos, como los volcanes Villarrica (2.847 ms.n.m), Quetrupillán (2.360 ms.n.m) y Mocho-Choshuenco (2.413 ms.n.m). Además esta zona, se define como un relieve fuertemente rebajado por la erosión de los glaciales y ríos (Feuker et al., 2014; Juárez et al., 2012).

La Cordillera de la Costa se identifica como un dominio de macizos segmentados debido a depresiones tectónicas y profundos valles epigenéticos. Lo conforman principalmente rocas metamórficas del Paleozoico y remanentes dislocados de rocas sedimentarias del Terciario (Mardones, 2005). Al noroeste de la cuenca, estos macizos reciben el nombre de Cordillera de Mahuidanche, mientras que hacia el sur del río Valdivia, reciben la denominación de Cordillera Pelada.

El dominio montañoso denominado Dorsal de Loncoche, consiste en cordones y cerros que alcanzan hasta 800 ms.n.m. Estos interrumpen y fragmentan la depresión intermedia debido a su disposición hacia el este partiendo desde la Cordillera de la Costa y en ocasiones alcanzando el dominio de la Cordillera Andina (Feuker et al., 2014).

Entre la Cordillera de la Costa y la Dorsal de Loncoche se encuentra el dominio de depresiones tectónicas de San José de La Mariquina y Valdivia, que presentan una topografía fuertemente ondulada, con cotas inferiores a 30 ms.n.m. Dentro de sus características destaca el poseer un relleno sedimentario con registro discontinuo desde el Mioceno hasta el presente, destacándose en su nivel superficial, depósitos glaciofluviales y fluvioestuarinos del Pleistoceno-Holoceno (Feuker et al., 2014). Además en estas depresiones los ríos se profundizan enérgicamente creando cada sistema aluvial una importante barrera al desarrollo de las comunicaciones. El cauce del río Callecal y su principal afluente el río San Pedro, presentan un escurrimiento de tipo meándrico con valles fluviales de marcada estrechez (Juárez et al., 2012).

Más al este, la precordillera, posee un carácter de acumulación de sedimentos fluvio-glaciovolcánicos. En esta zona se presenta como formas del relieve de lomas sometidas a una intensa acción erosiva lineal por los cuerpos fluviales y lacustres y por lo mismo es denominado como relieve precordillerano morrénico y glaciofluvial. Elementos relevantes de la geomorfología de la cuenca son también las depresiones y cuerpos lacustres de origen glacial, en el margen oeste de la cordillera andina, y los valles del río Cruces, Leufucade, San Pedro y Callecal, formados por terrazas y llanuras que atraviesan los cordones y cerros de la Dorsal de Loncoche y Cordillera de La Costa, hacia las depresiones de San José de la Mariquina y Valdivia, y finalmente, hacia el Océano Pacífico (Juárez et al., 2012).

Por último, las Planicies Litorales de sedimentación fluvio-marina en esta zona se presentan muy estrechas e interrumpidas por un muro costero que se empina sobre los 600 metros de altitud (Cerro Oncol, 715 ms.n.m) (Juárez et al., 2012).

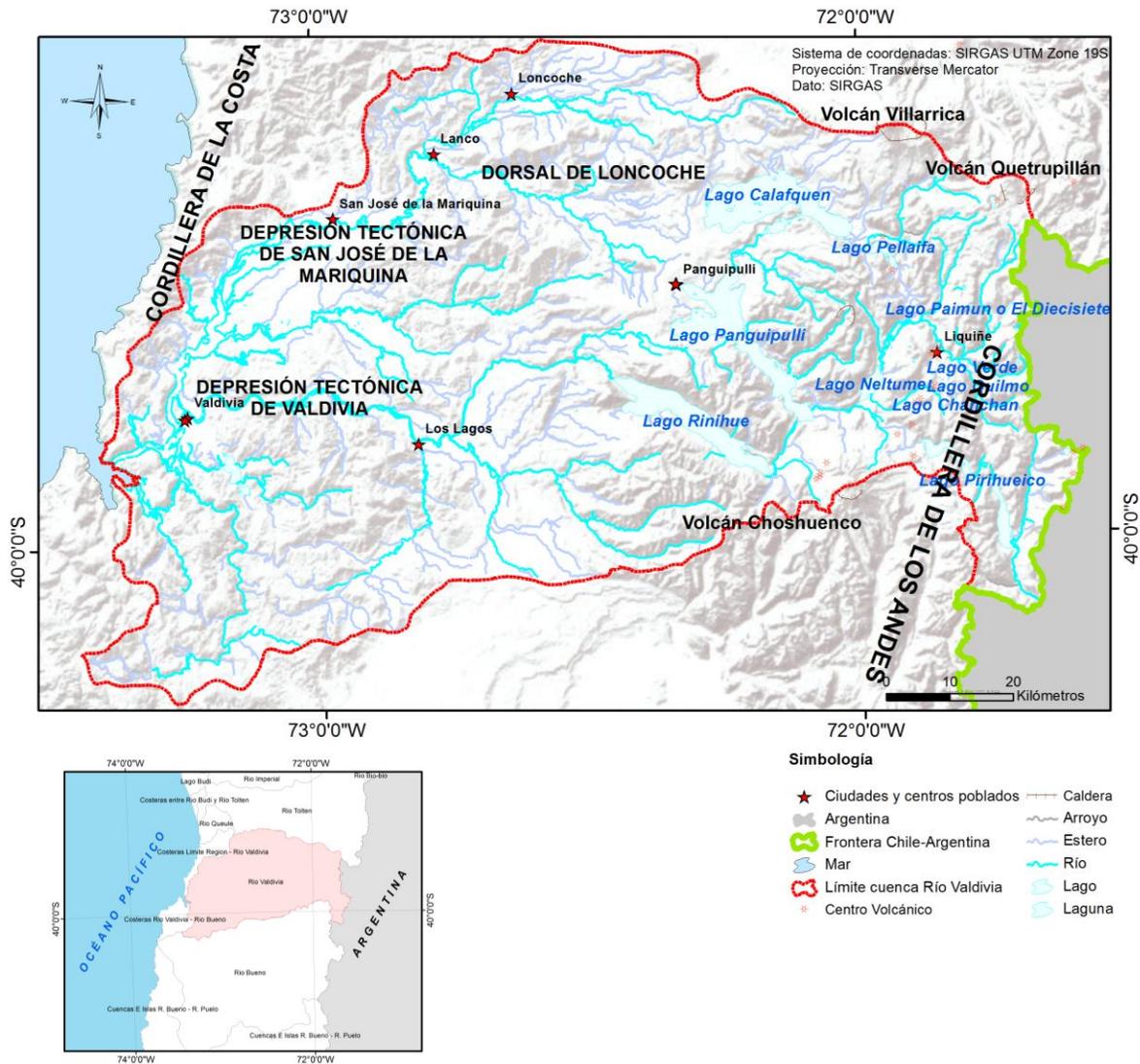


Figura 2.4: Mapa geomorfológico de la cuenca del río Valdivia. Incluye la disposición y nombre de los principales rasgos fisiográficos encontrados en la cuenca.

2.1.5 Asentamientos humanos

Como se describió anteriormente, la cuenca del Río Valdivia, con una extensión aproximada de 10.400 km² en territorio chileno, ocupa parte de las regiones de Los Ríos y de La Araucanía, zona que se caracteriza por un relieve de tipo montañoso, dentro del cual se inscriben valles y llanuras de distinta extensión. La mayoría de la población se concentra en la capital regional Valdivia, la cual está situada sobre una llanura fluvial, en el punto de confluencia entre los ríos Cruces y Valdivia, al extremo oeste de la cuenca. Esta para el año 2002 tenía una población total de 140.559 habitantes, de los cuales 129.952 corresponden a población urbana constituyendo la ciudad más populosa de la región.

A continuación, se presentan otras entidades pobladas dentro de esta misma cuenca con importancia según el número de habitantes y la mayor parte de ellas localizadas también en sectores ribereños fluviales:

Tabla 2.1: Población total de la cuenca del río Valdivia al año 2002 (DGA,2004).

Nombre Asentamiento (comuna)	Población Total 2002	Población Total Urbana 2002	Cauce asociado a Localidad
Valdivia	140.559	129.952	Río Valdivia
Panguipulli	33.273	15.888	Lago Panguipulli
Loncoche	23.037	15.223	Río Cruces
Los Lagos	20.168	9.479	Río Cruces
Paillaco	19.237	9.973	Río Collileufú
San José de la Mariquina	18.223	8.925	Río Cruces
Lanco	15.107	10.383	Río Cruces
Máfil	7.213	3.796	Río Ñaque

*Los datos de población dada por el censo 2002 corresponden a datos a nivel comunal y no de ciudad.

2.1.6 Actividad económica y observaciones antrópicas

En cuanto a las actividades económicas asociadas a la cuenca y al sistema estuarial, la estructura del PIB regionalizado, con cifras preliminares del Banco Central calculadas para el 2010, muestra que los sectores más representativos fueron: Industria Manufacturera (19,9%); Servicios Personales (15,7%), Silvoagropecuario (12,9%); Comercio, Restaurantes y Hoteles (12,7%); Administración Pública (8,3%) y Transportes y Comunicaciones (7,9%) (Sernageomin, 2012).

El rubro silvicultor, se destaca tanto por la extracción de maderas (principalmente pino insigne y en menor medida, eucalipto) como del procesamiento de celulosa en plantas como la de CELCO, ubicada en las cercanías de Mariquina. En la actividad agropecuaria destaca el desarrollo agrícola de cereales, el cultivo de berries, la ganadería y el rubro lácteo.

La actividad industrial ocupa su espacio dentro de la economía de esta zona relacionado en su mayoría a las empresas forestales e industria de la madera y en menor medida se tiene la actividad de acuicultura basado en los cultivos de mitílidos y salmónidos. En cuanto a la actividad minera, según un catastro de faenas mineras del año 2015 realizado por Sernageomin, esta actividad se concentra en 3 comunas dentro de la cuenca, correspondiente a las de Máfil, Mariquina y Lanco, especificadas en la Tabla 2.2:

Tabla 2.2: Detalle faenas mineras, incluye ubicación, provincia y comuna, nombre de la faena, tipo de instalación, recurso minero, recurso principal y estado a enero de 2016 (Sernageomin, 2016).

Provincia Faena	Comuna Faena	Nombre Faena	Tipo Instalación	Recurso Minero	Recurso Principal	Estado
Valdivia	Lanco	Crisol 1	Mina Rajo Abierto	Oro Metálico o Nativo	Oro	Irregular
Valdivia	Máfil	Planta de Gasificación subt. de carbón	Mina Subterránea	Carbón	Carbón	Activa
Valdivia	Máfil	Los Maitenes	Exploración de Superficie	Oro Metálico o Nativo	Oro	Irregular
Valdivia	Valdivia	Mina El Derramamiento 1	Mina Subterránea	Oro Metálico o Nativo	Oro	Irregular
Valdivia	Mariquina	Faenas de Prospección Minera Pumillahue S.A.	Mina Subterránea	Oro Metálico o Nativo	Oro	Irregular
Valdivia	Mariquina	Mina La Familia	Mina Subterránea	Oro Metálico o Nativo	Oro	Activa
Valdivia	Mariquina	Mina Catalán	Mina Subterránea	Oro Metálico o Nativo	Oro	Irregular
Valdivia	Mariquina	Guadalupe 1-60	Mina Rajo Abierto	Oro Metálico o Nativo	Oro	Irregular
Valdivia	Mariquina	Mina Juanito 2	Mina Subterránea	Oro Metálico o Nativo	Oro	Irregular
Valdivia	Mariquina	Pirquen Juanito ¼	Mina Subterránea	Oro Metálico o Nativo	Oro	Activa
Valdivia	Mariquina	Pirquén La Pecososa 2	Mina Subterránea	Oro Metálico o Nativo	Oro	Irregular
Valdivia	Mariquina	Lingue 33	Mina Subterránea	Oro Metálico o Nativo	Oro	Activa
Valdivia	Mariquina	Mina Óscar 1	Exploración de Superficie	Oro Metálico o Nativo	Oro	Irregular

Además de las faenas mineras presentadas anteriormente, según un trabajo realizado por Di Biase y Lillo (Di Biase & Lillo, 1973) en la cuenca del río Valdivia, se registró la existencia de yacimientos metálicos y no metálicos (activos/inactivos al año 1971), algunos de los cuales coinciden con las faenas mineras reportadas actualmente (Figura 2.5).

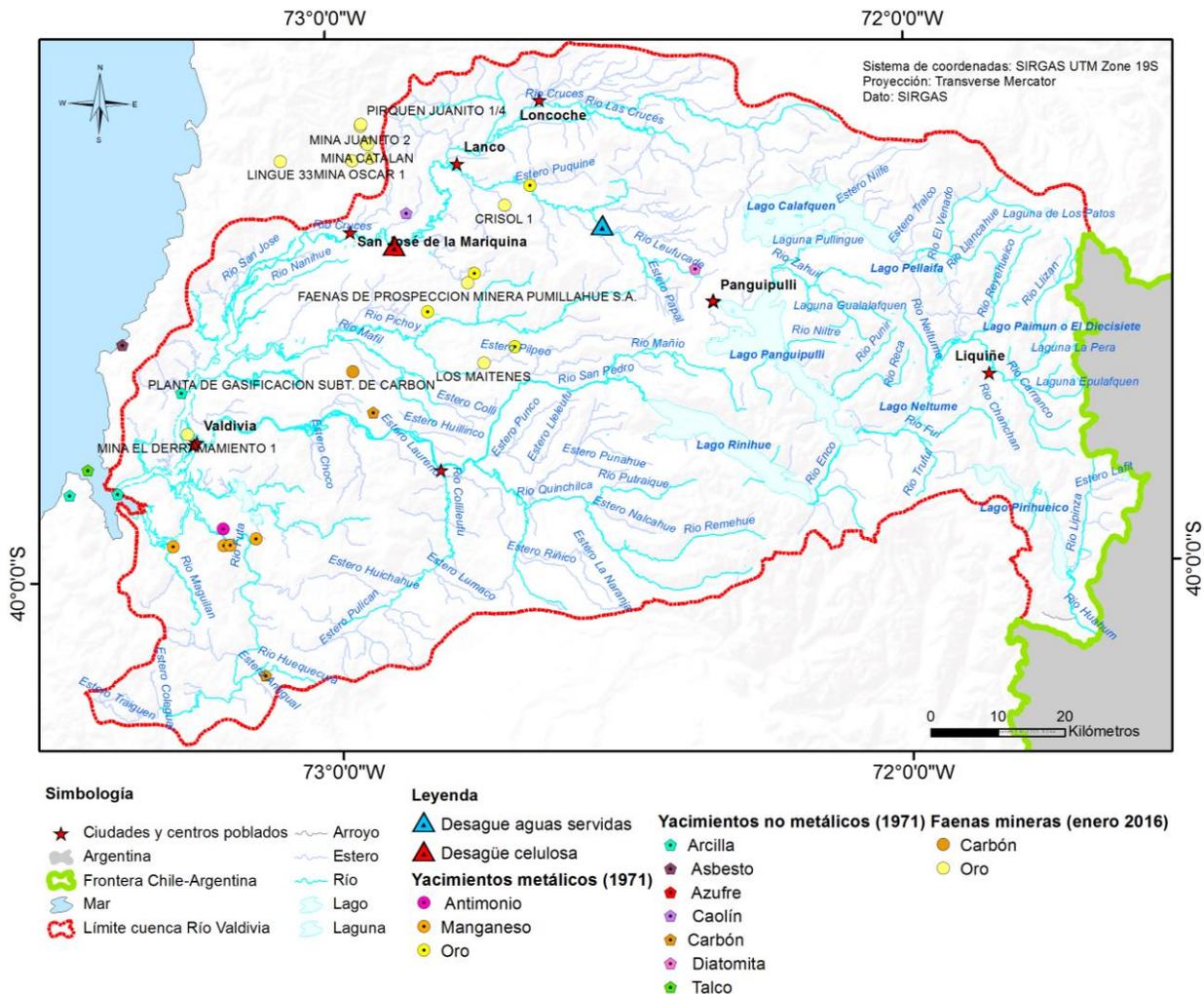


Figura 2.5: Ubicación de las posibles fuentes de contaminación antrópica en la cuenca del río Valdivia. Ubicación de las faenas mineras reportadas al año 2016. Incluye la ubicación de yacimientos metálicos y no metálicos registrados el año 1971 (Di Biase & Lillo, 1973). Además se indica la ubicación de los desagües de la planta de celulosa CELCO en el río Cruces y de aguas servidas en la subcuenca del río Cruces.

Por otro lado, esta cuenca es de importancia turística para la región, siendo también una importante fuente de desarrollo, tanto en Valdivia como en la zona interior lacustre, donde destacan las actividades de pesca deportiva y diversos balnearios. Además constituye una fuente de provisión de agua potable, contando en la ciudad de Valdivia, con los servicios de alcantarillado y de tratamiento de aguas servidas.

Por último, dentro de la cuenca, existen empresas forestales destinadas al procesamiento de celulosa, donde destaca en este ámbito la planta de celulosa CELCO, ubicada en la subcuenca del río Cruces, en las cercanías a San José de la Mariquina, cuyo desagüe fue identificado en terreno, en el curso mismo del río Cruces (Figura 2.5 y 2.6).



Figura 2.6: Desagüe de la planta de celulosa CELCO en el curso del río Cruces. Fotografía obtenida en terreno.

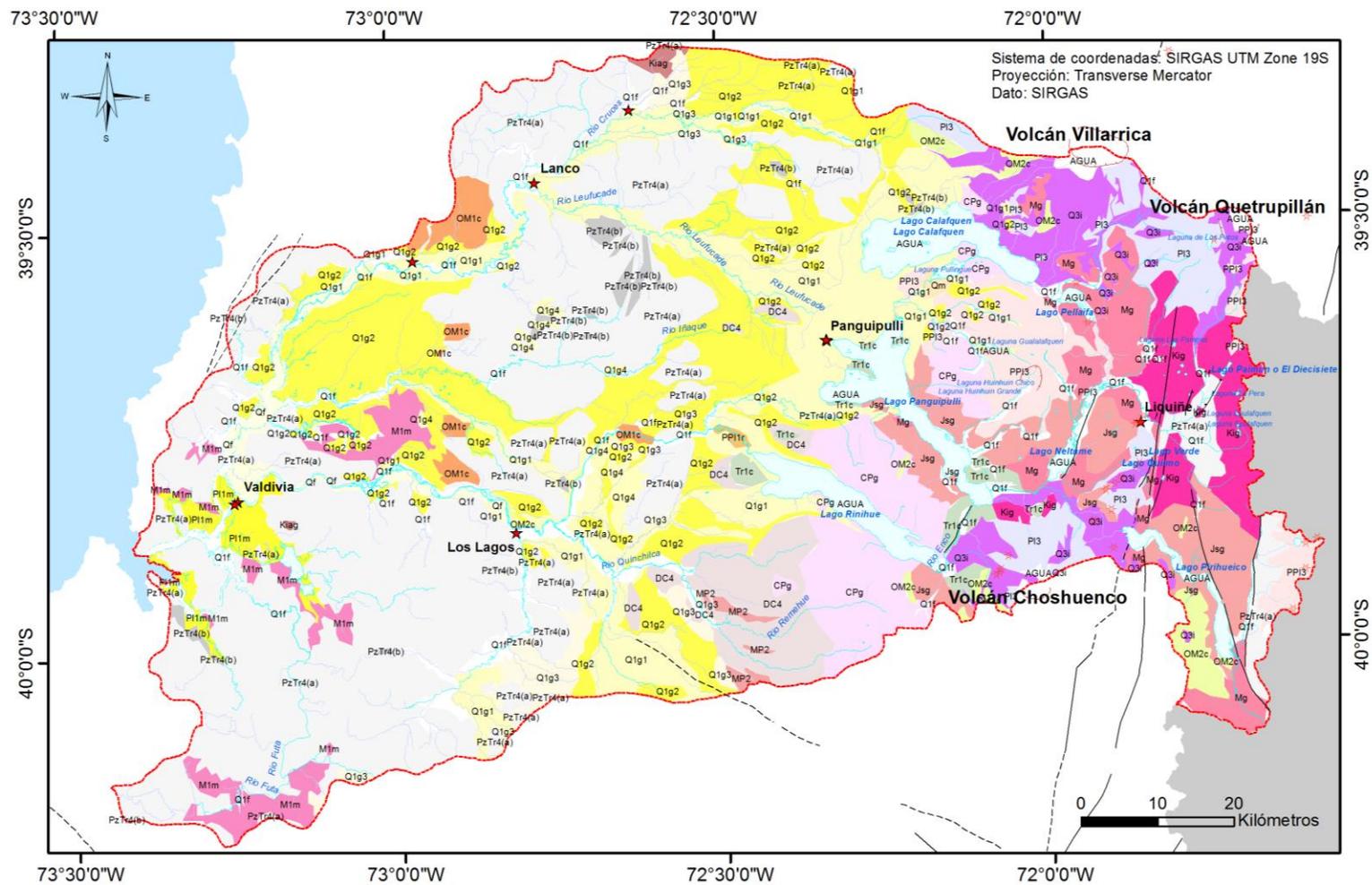
III MARCO GEOLÓGICO

3.1 Aspectos geológicos generales

El área que comprende la cuenca del Río Valdivia presenta un conjunto de rocas ígneas, metamórficas y sedimentarias de edades que fluctúan entre Paleozoico superior y Holoceno. Las rocas más antiguas están distribuidas principalmente hacia el oeste y se presentan como un basamento metamórfico del Paleozoico-Triásico perteneciente al Complejo Metamórfico Bahía Mansa (CMBM) o Serie Oeste que forma casi en su totalidad la Cordillera de la Costa junto con rocas sedimentarias Cenozoicas subordinadas. Este tipo de rocas también pueden ser encontrados en los macizos de la Dorsal de Loncoche y en afloramientos más restringidos de la Cordillera de Los Andes (MOP-DGA CI, 2004; Feuker et al., 2014; Juárez et al., 2012).

El valle central se encuentra constituido por rocas sedimentarias y volcánicas Cenozoicas. El registro geológico lo completa una importante cobertura de sedimentos de origen periglacial, glacial y fluvial del Cuaternario, los que rellenan las cuencas sedimentarias de piedemonte andino (dentro del dominio precordillerano, morrénico y glaciofluvial), las cuencas sedimentarias formadas por las depresiones tectónicas de San José de la Mariquina y Valdivia, y en general, los valles de origen glaciofluvial y fluvial de toda la hoya hidrográfica. Rocas sedimentarias de ambiente continental y marino se originaron a partir del relleno de cuencas sedimentarias de antearco del Oligoceno-Mioceno y afloran en el ámbito de la Cordillera de la Costa. Rocas estratificadas del Triásico se distribuyen en la periferia de los lagos Calafquén, Panguipulli y Riñihue; estas forman parte de un conjunto de cuencas extensionales de relleno continental, distribuidas actualmente en el centro sur de Chile.

Hacia el este, en la parte alta de la cuenca, constituyendo el núcleo de la Cordillera de los Andes se encuentran rocas volcánicas y un conjunto heterogéneo de rocas intrusivas, especialmente graníticas, todas Paleozoicas, Mesozoicas y Cenozoicas (Feuker et al., 2014; Juárez et al., 2012). Un gran número de unidades formales e informales, de origen volcánico y sedimentario continental, abarcan un intervalo desde del Cenozoico al reciente, todos ellos distribuidos dentro del dominio de la Cordillera de Los Andes. Los más extensos corresponden a las rocas volcánicas del Plio-Pleistoceno que se extienden a lo largo del volcán Sierra de Quinchilca junto con las rocas y otros productos volcanoclásticos asociados a los volcanes Villarrica, Quetrupillán y Choshuenco (Feuker et al., 2014; Juárez et al., 2012).



Simbología

- ★ Ciudades y centros poblados
- 🔴 Límite cuenca Río Valdivia
- 🌊 Arroyo
- 🌊 Estero
- 🌊 Río
- 🌊 Lago
- 🌊 Laguna
- 🌊 Mar
- 🌊 Argentina

Leyenda

- ★ Centro volcánico
- 🔴 Caldera
- Observado,
- Inferido,
- ⋯ Inferido, inverso
- ⋯ Inferido, normal
- Observado, inverso
- ⋯ Observado, normal

		SECUENCIAS SEDIMENTARIAS	SECUENCIAS VOLCANOSEDIMENTARIAS	SECUENCIAS VOLCÁNICAS	ROCAS INTRUSIVAS	ROCAS METAMÓRFICAS
CENOZOICO	Cuaternario	<p> Q1 Pleistoceno-Holoceno</p> <p> Qf Pleistoceno-Holoceno</p> <p> Qm Pleistoceno-Holoceno</p> <p> Q1g1  Q1g2  Q1g3  Q1g4 Pleistoceno-Holoceno</p> <p> PH1m Pleistoceno</p>		<p> P13 Pleistoceno</p>		
	Neógeno	<p> PPI1r Plioceno-Pleistoceno</p> <p> M1m Mioceno</p>	<p> MP2 Mioceno Superior- Plioceno</p>	<p> PPI3 Plioceno-Pleistoceno</p>	<p> Mg Mioceno (16-6 Ma)</p>	
	Paleógeno	<p> OM1c Oligoceno-Mioceno</p>	<p> OM2c Oligoceno-Mioceno</p>			



Figura 3.1: Mapa geológico de la cuenca del río Valdivia. Elaborado principalmente a partir del Mapa Geológico de Chile, escala 1:100000.

3.2 Unidades litoestratigráficas

La información de las unidades litoestratigráficas (Figura 3.1), de la geología estructural y de los recursos minerales a continuación presentada fue obtenida a partir de las Cartas Geológicas de Chile, de la Serie de Geología Básica de las áreas Lanco-Loncoche (Quiroz et al., 2007), Liquiñe-Neltume (Lara et al., 2004), Los Lagos-Malalhue (Duhart et al., 2003) y Valdivia-Corral (Mella et al., 2012), realizadas por el Servicio Nacional de Geología y Minería y de la Carta Geológica de la Serie de Hidrogeología año 2014 del Servicio Nacional de Geología y Minería (Feuker et al., 2014).

Paleozoico-Triásico

Los terrenos del Paleozoico-Triásico incluyen un conjunto de rocas metamórficas, en algunos casos intensamente plegadas que constituyen el basamento de las unidades mesozoicas-cenozoicas. Se les ha integrado además a dos complejos metamórficos que representan parte del resultado de los procesos de acreción-subducción ocurridos en el margen suroccidental de Gondwana durante el Paleozoico Superior-Triásico. Hacia el sector occidental de la Cordillera Principal se verifica de oeste a este, un cambio en la litología, en la intensidad de la deformación y en el grado metamórfico, pasando desde esquistos, fuertemente foliados y con sus texturas primarias obliteradas a filitas y desde filitas a pizarras con metareniscas (Duhart et al., 2003).

Complejo Metasedimentario Devónico-Carbonífero DC4 (Aguirre & Levi, 1964)

Corresponde a una secuencia de rocas sedimentarias y metamórficas de bajo grado. Está constituida principalmente por metareniscas, pizarras y filitias oscuras, algo micáceas y en menor proporción por mármoles, cherts, metabasaltos y metaconglomerados; al microscopio presentan cuarzo, albita, muscovita y biotita, como minerales esenciales, y turmalina y leucoxeno como accesorios (Di Biase & Lillo, 1973).

Metabasitas del Paleozoico-Triásico PzTrb (Duhart et al., 2003)

Dentro de las rocas que conforman al Basamento Metamórfico, se encuentra la unidad de Metabasitas conformada por esquistos y anfibolitas y en menor proporción rocas metamórficas ultramáficas.

Esquistos Pelíticos del Paleozoico-Triásico PzTra (Duhart et al., 2003; Lara et al., 2004; Quiroz et al., 2007; Mella et al., 2012)

Conforman, junto a las rocas intrusivas del Paleozoico-Mioceno, el basamento rocoso sobre el que se disponen las secuencias estratificadas. Incluye a cuatro unidades principales que de oeste a este son: Complejo Metamórfico Bahía Mansa, Complejo Metamórfico Trafún, Complejo Metamórfico Liquiñe y Esquistos de Río Lipinza.

La primera de estas unidades es la de mayor expresión superficial en toda la cuenca, dominando en la mitad occidental de la misma, y está conformada, principalmente, por esquistos pelíticos, máficos y cuarzo-feldespáticos y cuerpos ultramáficos serpentinizados, pudiendo también encontrarse metaareniscas, metacherts, rocas miloníticas y ultramiloníticas. Los esquistos pelíticos y cuarzo feldespáticos son los más abundantes y corresponden a rocas de color gris, aspecto lustroso y foliación principal bien desarrollada. Localmente incluyen esquistos cuarcíferos, esquistos filíticos de color gris oscuro, ricos en mica blanca y grafito, y cuarcitas de grano muy fino. Abundante clorita se presenta como reemplazo en muscovita. Localmente se observa biotita, epidota, esfeno, turmalina, granate, circón y opacos. Pirita es el único mineral metálico, que puede presentarse como cristales oxidados diseminados. En general se presenta una leve a fuerte oxidación, que resulta en la formación local de suelo café rojizo. Los esquistos máficos afloran dentro de esquistos pelíticos a semipelíticos. Son rocas de color verde oscuro (frescos) a pardos (meteorizados), con foliación según bandas de epidota-actinolita y epidota-feldespato. En cantidades menores se observa cuarzo, esfeno, mica blanca, turmalina y opacos, especialmente magnetita.

Los cuerpos ultramáficos serpentinizados se caracterizan por ser de color gris verdoso, y presentan una textura caótica de cristales aciculares de crisotilo-antigorita y vetillas de crisotilo, además de magnesita y magnetita sobrepuestas y formas relictas de piroxenos. Las asociaciones de minerales metamórficas indican un metamorfismo en la facies esquistos verdes, además se reconoce un evento previo de alta razón P/T en facies esquistos azules.

Las rocas del Complejo Metamórfico Trafún, se distribuyen al oriente de las anteriores con afloramientos dispersos que cubren una franja aproximada de 30 km de ancho al oeste y suroeste de los lagos Calafquén, Panguipulli y Riñihue. Manifiestan una expresión geomorfológica de macizos montañosos con cotas entre 300 a 850 m.s.n.m. Esta unidad está compuesta por una asociación litológica en la que alternan metaareniscas y pizarras con participación menor de filitas. La mineralogía detrítica para las metaareniscas incluye cuarzo, albita, titanita y muscovita, a la cual se sobrepone clorita como mineral de metamorfismo. En cuanto a las pizarras, se reconocen de color gris a negro, de agregados lepidoblásticos de mica blanca y clorita. Subordinadamente se reconoce cuarzo, epidota, titanita, opacos y restos carbonosos. Para las facies metamórficas se reconoce la zona de clorita en facies esquistos verdes. Las filitas, cuarzo micáceas, son de coloración verde, constituidas por cuarzo y agregados lepidoblásticos de mica blanca, albita, biotita, clorita y subordinadamente grafito, opacos (magnetita) y circón, asociación mineralógica distintiva de metamorfismo de bajo grado de la zona de clorita en la facies esquistos verdes. Los extensos afloramientos de rocas de estas unidades presentan distintos grados de intemperismo que varía desde leve a intenso, manifestándose localmente en altos grados de fracturamiento y desagregación por meteorización física, en cubiertas superficiales que alcanzan hasta una decena de metros y en una intensa oxidación que resulta una coloración general pardo rojiza.

Las rocas del Complejo Metamórfico Liquiñe y de los Esquistos de Río Lipinza cubren una porción de baja significación superficial (aproximadamente un 1% de la superficie de la cuenca), distribuyéndose en el extremo oriental del área del mapa, al oeste de los lagos Piriñueico y Neltume. Las primeras están compuestas por gneises y esquistos cuarzo micáceos y anfibólicos afectados por metamorfismo regional de grado medio-alto y cizalle dúctil en su borde occidental, mientras las segundas corresponden a filitas y esquistos cuarzo-micáceos grises dada por agregados planares de muscovita y biotita.

Rocas plutónicas del Carbonífero-Pérmico CPg (Aguirre & Levi, 1964)

Correspondiente al Batolito Panguipulli-Riñihue dentro del área de estudio. Rocas graníticas correspondientes a granitos, dioritas de piroxeno, tonalitas, granodioritas de biotita, piroxeno y hornblenda, y, en menor proporción, a rocas aplíticas y granitos pegmatíticos. Ocupan gran parte de la Cordillera de los Andes de la Provincia de Valdivia, extendiéndose en una franja N-S. Las rocas granodioríticas presentan cuarzo, plagioclasa (parcialmente alterada a sericita), feldespato potásico, biotita (parcial o totalmente alterada a clorita), hornblenda y minerales opacos.

Triásico-Jurásico

Secuencias sedimentarias aluviales, fluviales y lacustres Tr1c (Aguirre & Levi, 1964)

Corresponde a las rocas que conforman a la formación Tralcán. Consiste en una secuencia de rocas sedimentarias continentales constituidas por conglomerados gruesos de color rojo, con intercalaciones de areniscas y lutitas con abundante flora fósil, expuesta en los cerros Tralcán y Quilahuentru, inmediatamente al norte y oeste del lago Riñihue. Corresponden a rocas de alta consolidación, que en superficie manifiestan bajo nivel de fracturamiento y bajo grado de meteorización.

Jurásico-Cretácico

Batolitos y plutones del Jurásico Medio-Jurásico Superior Jsg (Aguirre & Levi, 1964)

Monzodiorita cuarcífera, dioritas y granodioritas de biotita, piroxeno y hornblenda. Se extiende principalmente a lo largo del margen oriental de la cuenca, dentro del dominio morfoestructural de la Cordillera de los Andes.

Cretácico

Granitoides del Cretácico Inferior Kig (Mapa Geológico de Chile, 2003)

Granitos, granodioritas y tonalitas de hornblenda y biotita en la Cordillera Principal.

Rocas plutónicas del Cretácico Inferior Kiag (Mapa Geológico de Chile, 2003)

Dioritas y monzodioritas de piroxeno y hornblenda, granodioritas, monzogranitos de hornblenda y biotita en la Cordillera de la Costa.

Oligoceno-Mioceno

Se caracteriza, regionalmente, por el desarrollo de cuencas tectónicas debido a extensión cortical, en las cuales se depositaron una serie de secuencias de origen continental, marino y transicional. La depositación habría comenzado en el Oligoceno superior y culminado en el Mioceno medio, cuando las rocas fueron alzadas debido a fallamiento inverso e inversión tectónica.

Secuencias volcanosedimentarias OM2c (Duhart et al., 2003; Aguirre & Levi, 1964)

Correspondiente a la Formación Cura-Mallín (inferior) dentro de la zona de estudio. Esta unidad se reconoce como un conjunto de lavas basálticas a dacíticas (cordadas y de bloque) y piroclastos (brechas, tobas, y bombas de lapilli y ceniza) de composición andesítica y/o basáltica, y lahares.

Secuencias sedimentarias parálicas o aluviales OM1c (Oligoceno-Mioceno) (Illies, 1970)

Consisten en rocas sedimentarias de ambiente continental a paralítico, de la unidad denominada Estratos de Pupunahue. Los Estratos de Pupunahue consisten en una alternancia de conglomerados y areniscas gruesas en las que abunda el componente detrítico metamórfico, con presencia, además, de limolitas micáceas y mantos de carbón. Aflora discretamente, al norte de los ríos Callecalle y Cruces. Aflora predominantemente en el ámbito de la Cordillera de la Costa, a cotas entre 50 a 150 ms.n.m., ligados a la cuenca Sedimentaria del Río Cruces, y entre 150 a 300 ms.n.m. en el extremo sur, dentro de la denominada Subcuenca Osorno. Las rocas se sitúan adosadas a los cordones montañosos de la Cordillera de la Costa en disconformidad sobre rocas metamórficas de basamento (PzTrm). Además subyacen a los depósitos del Cuaternario en depresiones y valles de la cuenca del río Valdivia.

Mioceno-Plioceno

Escasas rocas del Mioceno superior-Plioceno se exponen en el área de estudio. En el ámbito de la Cordillera Principal de esta región, ellas aparecen con reducida expresión areal y de manera discontinua. Representan ambientes subacuáticos y subaéreos asociados a centros volcánicos actualmente erosionados, ancestros del actual arco volcánico.

Formación Ranquil y Cholchol M1m (Mapa Geológico de Chile, 2003)

En esta zona dentro de la Depresión Central, reconocida como la Formación Cholchol. Corresponden a secuencias sedimentarias marinas transgresivas plataformales: areniscas finas, arcillolitas y limolitas.

Granitoides del Mioceno Mg (Mapa Geológico de Chile, 2003)

Granodioritas, dioritas y tonalitas situados en la Cordillera Principal.

Formación Mitrauquén (Vergara, 2010)

Formación que proviene de la unidad informal "Estratos de Mitrauquén" (Sandoval, 1977), luego Suárez y Emparán (1997) definen esta formación formalmente en la Hoja Curacautín, como una unidad de conglomerados, ignimbritas y lavas andesíticas, expuesta a lo largo de una franja ubicada al este del río BíoBío, principalmente entre el río Liucura y el río Mitrauquén. Incluye dos miembros: uno sedimentario y otro volcánico. Este último sobreyace y engrana lateralmente con el primero. A su vez, el miembro sedimentario se acuña hacia el norte. Su edad es Mioceno superior-Plioceno.

Plioceno-Pleistoceno

Secuencias y centros volcánicos parcialmente erodados PPI3 (Lara et al., 2004)

Grupo de rocas que incluye a diversas unidades informales que abarcan desde el Plioceno al Pleistoceno, formadas principalmente por lavas, brechas y aglomerados volcánicos, más rocas sedimentarias continentales. Amplios afloramientos de estas rocas se extienden al sureste del lago Calafquén asociados al volcán Sierra de Quinchilca. Forman secuencias que pueden alcanzar una potencia mínima de hasta 1.000 m. También, se incluye dentro de este grupo a rocas asignadas a la Formación Malleco, que afloran en las cercanías del cordón de cerros de Tracalhue al extremo nororiental de la cuenca del río Valdivia y a la unidad Estratovolcanes Antiguos y Meseta Oriental que afloran al oeste del lago Pihueico, en el límite suroriental de la cuenca.

Depósitos de remoción en masa PPI1r (Quiroz et al., 2007)

Diamictos mal seleccionados, matriz y clastosoportados, con clastos de tamaños decimétricos a métricos, angulosos a subangulosos, y macizos. Frecuentemente incluyen, aunque escasa, una matriz edáfica. Se componen tanto de materiales rocosos como bloques de sedimentos no consolidados. Incluyen pequeños depósitos en la zona cordillerana y grandes depósitos generados por movimientos sísmicos, como se observa al oeste de los lagos Pullinque y Riñihue, y entorno a los escarpes del río San Pedro.

Pleistoceno

Secuencias marinas litorales o fluviales estuarinas PI1m (Mapa Geológico de Chile, 2003)

En la zona de estudio esta unidad es reconocida como Estratos de Niebla (Cancagua). Secuencias sedimentarias marinas litorales o fluviales estuarinas: coquinas, conglomerados coquináceos, areniscas y conglomerados dispuestos en niveles aterrazados emergidos.

Secuencias lávicas y centros volcánicos básicos a intermedios PI3 (Quiroz et al., 2007)

Grupo de rocas de origen volcánico compuestas principalmente por lavas, con intercalaciones de depósitos piroclásticos de caída y de flujo. En esta unidad se agrupan las unidades lávicas del Pleistoceno medio al Holoceno. Las rocas más antiguas representan los remanentes de edificios volcánicos ancestrales y constituyen las secuencias basales de los estratovolcanes modernos, mientras que las más recientes, forman la estructura principal de los estratovolcanes modernos como son los volcanes Villarrica, Quetrupillán y el Complejo Volcánico Mocho-Choshuenco. Las coladas, en su mayoría de composición andesítica-basálticas, manifiestan estructuras tipo cordadas o de tipo 'aa'. Pueden encontrarse interestratificadas junto a secuencias de origen glacial.

Pleistoceno-Holoceno

La amplia secuencia de morrenas y depósitos glaciares que ocupa gran parte de la Depresión Intermedia de la zona, guarda un detallado registro de los ciclos glaciares ocurridos durante el Pleistoceno. Junto con ello, depósitos de remoción en masa, coluviales y fluviales entre otros, que ocupan los fondos y laderas de valles y representan procesos de sedimentación ocurridos durante el Holoceno. Muchas de las rocas y depósitos parecieran ser de origen volcánico, probablemente, depósitos de caída de piroclastos fuertemente alterados (Duhart et al., 2003; Mella et al., 2012). Este tipo de depósitos cae en la categoría de depósitos no consolidados.

Depósitos morrénicos, fluvioglaciales y glaciofluviales Q1g1, Q1g2, Q1g3 y Q1g4 (Mercer, 1976; Porter, 1981)

Corresponden a los depósitos de las glaciaciones de Río Llico, Santa María, Llanquihue y del último período interglacial. Los depósitos morrénicos de la Glaciación Llanquihue corresponden a diamictos glaciares ('till') que se presentan morfológicamente como cordones morrénicos muy bien conservados al oeste de los lagos Calafquén, Panguipulli y Riñihue. Los depósitos glaciofluviales de la Glaciación Llanquihue están conformados por depósitos estratificados de gravas arenosas, gravas gruesas bien seleccionadas y gravas, formados como amplias llanuras de desagüe glacial o 'outwash'. Los depósitos del último interglacial en su conjunto constituyen lo que en la zona se denomina

“cancagua”. Incluyen depósitos fluviales y deltaicos, y depósitos fluvioestuarinos. Los depósitos morrénicos y glaciofluviales de la Glaciación Santa María se conforman por diamictos glaciarios generalmente macizos, compuestos por gravas gruesas de clastos subredondeados a redondeados, con presencia de bloques en una matriz de limos y arenas y por gravas con buena a moderada selección, clastosoportadas, con escasa matriz de arenas gruesas y lentes de arenas y limos respectivamente. En algunos casos estas rocas se intercalan con capas limosas con abundantes fósiles marinos y niveles de turba. Los fragmentos corresponden, principalmente, a rocas volcánicas (basaltos y andesitas), rocas intrusivas, rocas metamórficas (esquistos), cuarzo, magnetita y pómez. En algunos sectores presentan óxidos de hierro y manganeso en forma de pátinas, halloysita, caolinita y montmorillonita (Arenas et al., 2005). Los materiales finos, probablemente correspondan a ambientes de estuario y palustre, con presencia de pantanos y lagunas con importante componente orgánico y fauna marina. Los materiales más gruesos podrían representar ambientes de deposición fluvial y/o litoral. En los sectores costeros corresponderían a depósitos deltaicos. Los depósitos glaciofluviales provendrían de las cuencas glaciadas de los lagos Panguipulli y Riñihue.

Depósitos litorales Qm (Mapa Geológico de Chile, 2003)

Arenas y gravas de playas actuales.

Depósitos fluviales Qf (Quiroz et al., 2007)

Arenas y gravas moderada a bien seleccionadas, con clastos redondeados a subredondeados y de aspecto fresco. Algunos sectores, sobre todo del ámbito de la cordillera andina muestran gravas clastosoportadas. Los depósitos acumulados en valles planos con cursos de ríos meandriformes, muestran facies de llanura de inundación, principalmente arenas de grano fino asociadas con abundante materia vegetal. Los clastos corresponden principalmente a rocas volcánicas (basaltos y andesitas) e intrusivas, con cantidades subordinadas de rocas metamórficas y cuarzo, las que aumentan en las cercanías del basamento metamórfico. Constituyen el relleno de fondo y terrazas bajas de los cauces principales, como por ejemplo en los ríos Cruces, San Pedro, Quinchilca y Leufucade. Se cree que parte de este tipo de depósitos está controlado por estructuras en el Complejo Metamórfico Bahía Mansa.

Cuaternario

Estratovolcanes y complejos volcánicos Q3i (Mapa Geológico de Chile, 2003)

Lavas basálticas a riolíticas, domos y depósitos piroclásticos andesítico-basálticos a dacíticos. Corresponden a rocas principalmente calco-alcalinas. Comprenden depósitos volcánicos de edad cuaternaria. El volcán Villarrica está considerado dentro de esta unidad.

3.3 Geología estructural

La segmentación estructural del territorio, con la delimitación de bloques alzados y superficies deprimidas, es uno de los rasgos característicos identificados dentro del área de estudio. Además se puede reconocer deformación al estado dúctil a frágil-dúctil, que se ha registrado en el conjunto de rocas metamórficas del CMBM, mientras que deformación frágil se sobrepone a la anterior y, además, afecta a las unidades sedimentarias y volcanosedimentarias terciarias que le sobreyacen. Es notable la existencia de un relieve positivo que expone rocas metamórficas del CMBM e interrumpe la continuidad de la Depresión Intermedia. Este alto estructural transversal en relación a las cordilleras de la Costa y Principal, denominado Dorsal de Loncoche, prolonga los afloramientos de rocas metamórficas hacia el dominio de la Cordillera Principal. En distintos trabajos se ha señalado la existencia de la Falla Futrono, de orientación NO-SE, como una de las estructuras responsables de la segmentación del territorio, controlando la disposición de los bloques alzados de la Dorsal de Lonconche y limitando esta extensión de la Depresión Intermedia. Sin embargo, esta estructura no ha sido distinguida en terreno dentro de trabajos regionales de mayor detalle (Feuker et al., 2014) .

En el ámbito de la Cordillera de la Costa, se han identificado dos patrones de lineamientos con orientaciones NE-SO y NO-SE, interpretando que los primeros se relacionarían a fallas normales que estarían cortadas y desplazadas por los segundos. Estos últimos, a su vez, corresponderían a fallas transcurrentes, de importancia regional. Una de estas estructuras de rumbo NE-SO a NNE-SSO ubicada próximo al límite occidental del área de estudio, ha sido interpretada como una falla inversa de bajo ángulo y manteo NO, denominada Falla Río Cruces (FRC). Esta estructura marca el límite occidental de la cuenca sedimentaria del Río Cruces y su prolongación norte, además, coincide con la expresión geomorfológica actual de la Depresión Tectónica de San José de la Mariquina. Además, asociada a la activación de la FRC, 10 km al este del estero Ralicura, se observa una falla subvertical denominada Falla Estero Ralicura, la que corta esquistos pelíticos (Feuker et al., 2014).

También dentro de las rocas metamórficas, en el área oriental de la Cordillera de la Costa y la Dorsal de Lonconche se han reconocido algunas fallas inversas de orientación NNE-SSO y NNO-SSE, con manteo al oeste, interpretadas como resultado de eventos propios del proceso de deformación principal y metamorfismo de estas rocas en facies esquistos verdes y serían las que controlarían los contactos entre rocas metapelíticas y metavolcánicas. Algunas fallas extensionales de orientación NNE-SSO y NO-SE se han trazado en la ribera sur del río Angachilla y al norte del río Callecalle, respectivamente, controlando los afloramientos de rocas terciarias. En el yacimiento carbonífero Mulpún, al sur de Máfil, se ha descrito un sistema de estructuras normales de rumbo general N-S a NNE-SSO y manteo entre 50 y 75°, principalmente al oeste, que afecta a las rocas terciarias (OMs), las que interpreta como fracturas de extensión paralelas al eje de acortamiento principal, dentro de una zona de cizalle dextral de rumbo NO-SE. Estas estructuras, junto a juegos de diaclasas de orientación EO, fueron identificados como los

responsables de migración y movimiento de fluidos dentro de los estratos de la formación afectada (Feuker et al., 2014).

Estructuras frágiles, tipo fallas normales, habrían afectado a las rocas basamentales, y habrían sido las responsables del origen del sistema de cuencas, mejor desarrolladas hacia el Valle Central, durante el Oligoceno Superior-Mioceno Inferior (Sernageomin, 2003).

En el ámbito de la Cordillera de los Andes, el rasgo estructural más relevante lo constituye el Sistema de Falla Liquiñe-Ofqui (SFLO) que se caracteriza por una serie de lineamientos NNE-SSO, fallas y zonas de cizalle que siguen la dirección de los arcos volcánicos del Mioceno-Plioceno y actual (Figura 3.1), en el que se ha interpretado un régimen de desarrollo principal de tipo transpresivo-dextral. En el área de estudio, se encuentran bien identificadas la traza principal de este sistema, inmediatamente al este del poblado de Liquiñe, y de varias de sus fallas subsidiarias. La formación y el Batolito Panguipulli afloran exclusivamente al O de esta falla mientras que el complejo Ígneo-Metamórfico de la Cordillera de los Andes lo hace exclusivamente al este de ella. Aún más al este, la Falla Reigolil-Pirihueico (FRP), de igual orientación NNE-SSO, forma junto a la anterior un sistema estructural mayor de intra-arco (Feuker et al., 2014).

Por último es importante destacar que son todos estos lineamientos estructurales, de carácter regional, los que controlan en gran parte de la red de drenaje de la zona de estudio (Mella et al., 2012).

3.4 Recursos minerales

En el área de Lanco-Loncoche se han identificado ocurrencias minerales de Cr-Ni, Mn y caolín; este último es el único recurso en actual explotación. Las ocurrencias de Cr-Ni están hospedadas en cuerpos ultramáficos serpentinizados del CMBM. Los minerales de mena, pentlandita y cromita, se presentan localmente diseminados y acompañados por magnetita, que constituye siempre el mineral más abundante. Los depósitos de Mn, en el ámbito de la Cordillera de la Costa, corresponden normalmente a delgados mantos, de pirolusita, rodonita y psilomelano. Se encuentran generalmente incluidos en horizontes de metacherts, que se intercalan en esquistos micáceos del Complejo Metamórfico Bahía Mansa. Los yacimientos de caolín se distribuyen entre las latitudes de Gorbea y Loncoche, los que consisten en cuerpos vetiformes y/o irregulares, generados por alteración supérgena de filones y “stocks” tonalíticos a granodiríticos y de pórfidos dacíticos de edad cretácica que intruyen rocas metamórficas del CMBM. Exploración geoquímica de drenaje en el área de estudio, indica anomalías de Cr-Ni y Cr-Ni-Zn y Ni, probablemente relacionadas con la ocurrencia proximal de cuerpos ultramáficos (Quiroz et al., 2007).

En cuanto al área de Liquiñe-Neltume, la mineralización metálica es desconocida. Manifestaciones de alteración de clorita y epidota intensa, junto a abundantes óxidos de hierro, aunque aislados, se presentan, principalmente en rocas volcanoclásticas de los Estratos de Lago Ranco, ubicadas cercanas a la Falla Liquiñe-Ofqui y al contacto con el Granito Liquiñe. Los sedimentos fluviales, a su vez, muestran preliminarmente valores normales de metales básicos, con una media de 20 ppm para Cu, 2 ppm para Pb y 47 ppm para Zn. Sin embargo, el recurso principal, lo constituyen las fuentes termales (Figura 6.13 y 6.17), ampliamente distribuidas en la zona, caracterizadas por temperaturas que fluctúan entre 25 y 90°C con valores de pH entre 6,4 y 9,3 y , generalmente son blandas y de baja salinidad, que según sus iones serían descritas como sulfatadas-sódicas y bicarbonatadas-sódicas, así como de tipos mixtos subordinados. En el área de Neltume no se reconocieron sectores mineralizados o áreas de alteración hidrotermal que pudieran presentar algún interés económico (Lara et al., 2004).

En la zona que abarca el área de Corral-Valdivia, existe explotación de rocas y minerales industriales de forma esporádica y artesanal y se concentra en el aprovechamiento de arcillas, talco y esquistos máficos. Yacimientos escasos en explotación, destacando uno de caolín denominado Las Lomas. En Niebla depósitos de arcillas abandonados y en los entornos del poblado de Corral, reportes de explotación y ocurrencia aprovechable de talco. En el sector de Niebla, un manto de carbón denominado Cutipai, de potencial interés económico se encuentra sin explotación. Esta área de estudio se inserta en la Provincia Metalogénica de la Cordillera de la Costa, donde domina la explotación de placeres auríferos desde la Colonia. Actualmente, placeres de Au obtenidos artesanalmente se encuentran abandonados. La ocurrencia de ellos se relaciona, principalmente, con depósitos glaciofluviales del Pleistoceno. En diversas localidades, como Piedra Negra, Niebla, Pumacapi y Santo Domingo se han reportado anomalías de Mn (pirolusita) que arrojaron leyes inferiores a de 3%. En los sectores de Los Joaquines y El Coke, se han reportado vetas de antimonio con leyes de Sb de 0.28% y 0.25%, respectivamente, en general, los esquistos máficos del CMBM presentan valores de fondo de Zn y V mayor de 100 ppm y, escasamente, poseen anomalías de Au de hasta 30 ppb, asociadas a concentraciones de pirita (Mella et al., 2012).

En el área de Los Lagos-Malalhue, existen ocurrencias de carbón y placeres auríferos, los cuales, en ambos casos, han sido explotados en forma intermitente. Los primeros asociados a depositación en ambientes parálisis en las cuencas terciarias (Oligoceno-Mioceno) mientras que los segundos se asocian a depósitos fluviales (Holoceno) y glaciofluviales (Pleistoceno). El carbón descrito es preferentemente, sub-bituminoso, con un poder calorífico medio, y de bajo contenido en azufre (<0,5%). En el agotado yacimiento de Pupunahue (mina de carbón), el contenido de boro varía entre 120 y 190 ppm. Al igual que en las otras áreas de estudio, los placeres auríferos han sido explotados desde tiempos coloniales, y actualmente la explotación es de manera artesanal y enfocada al retrabajo de desmontes (Duhart et al., 2003).

IV METODOLOGÍA DE TRABAJO

Para el cumplimiento de los objetivos de este estudio se realizaron tres etapas presentadas a continuación:

1. Recolección de muestras: obtención de muestras correspondientes a sedimentos fluviales.
2. Trabajo en Laboratorio: preparación de muestras.
3. Procesamiento de datos: análisis de los datos obtenidos.

4.1 Recolección de muestras

Para llevar a cabo esta etapa del estudio, se organizaron 3 campañas de terreno a la cuenca del río Valdivia, realizadas los meses de enero, febrero y marzo del año 2016. El trabajo ejecutado en cada una de ellas, fue llevado a cabo por una comisión de servicio, compuesta por geólogos profesionales del Sernageomin, pertenecientes a la Unidad de Geoquímica, junto a ayudantes de terreno y choferes.

4.1.1 Trabajo de gabinete

La primera campaña, correspondiente al mes de enero de 2016, requirió de un trabajo previo en oficina, que consistió en la recopilación de antecedentes de la zona en la que se centra el estudio, incluyendo geología, geomorfología, clima, hidrografía, factores antrópicos y cualquier otra información que se considerara relevante y pueda tener repercusión en este estudio.

Además este trabajo previo, incluyó también la definición de los puntos de muestreo (lugar físico donde será tomada la muestra, se define por medio de coordenadas), que para este caso, fueron ubicados en los ríos y algunos de los principales esteros dentro de la cuenca, teniendo en consideración el acceso a ellos. A partir de lo anterior se intentó posicionar la red de puntos de muestreo, mientras fuese posible, donde hubiese algún puente o camino que permitiera acercarse al cauce. Para el caso del primer terreno, el objetivo principal al momento de definir estos puntos de muestreo, fue abarcar la mayor área posible de la cuenca del río Valdivia, posicionando cada punto con un espaciado de 6 km por tramo. Habiendo cumplido esto, los objetivos del segundo y tercer terreno estuvieron dirigidos a la densificación del muestreo, disminuyendo esta distancia (1 muestra cada 3 km de tramo fluvial).

4.1.2 Acceso

Una vez definidos los puntos de muestreo, fue posible realizar las 3 campañas de terreno, donde cada una fue llevada a cabo por una comisión de servicio integrada por 6 personas y con una duración de 12 días cada una. El acceso a cada punto fue en su mayoría en camionetas, dispuestas por Sernageomin, donde los caminos y vías de acceso (casa, puentes) permitieran aproximarse a la ribera del río (Figura 4.1). Para algunos casos, donde ocurrió la ausencia de bajada al río en los puntos de muestreo propuestos, se utilizó el acceso en kayak y se realizó el mismo procedimiento.

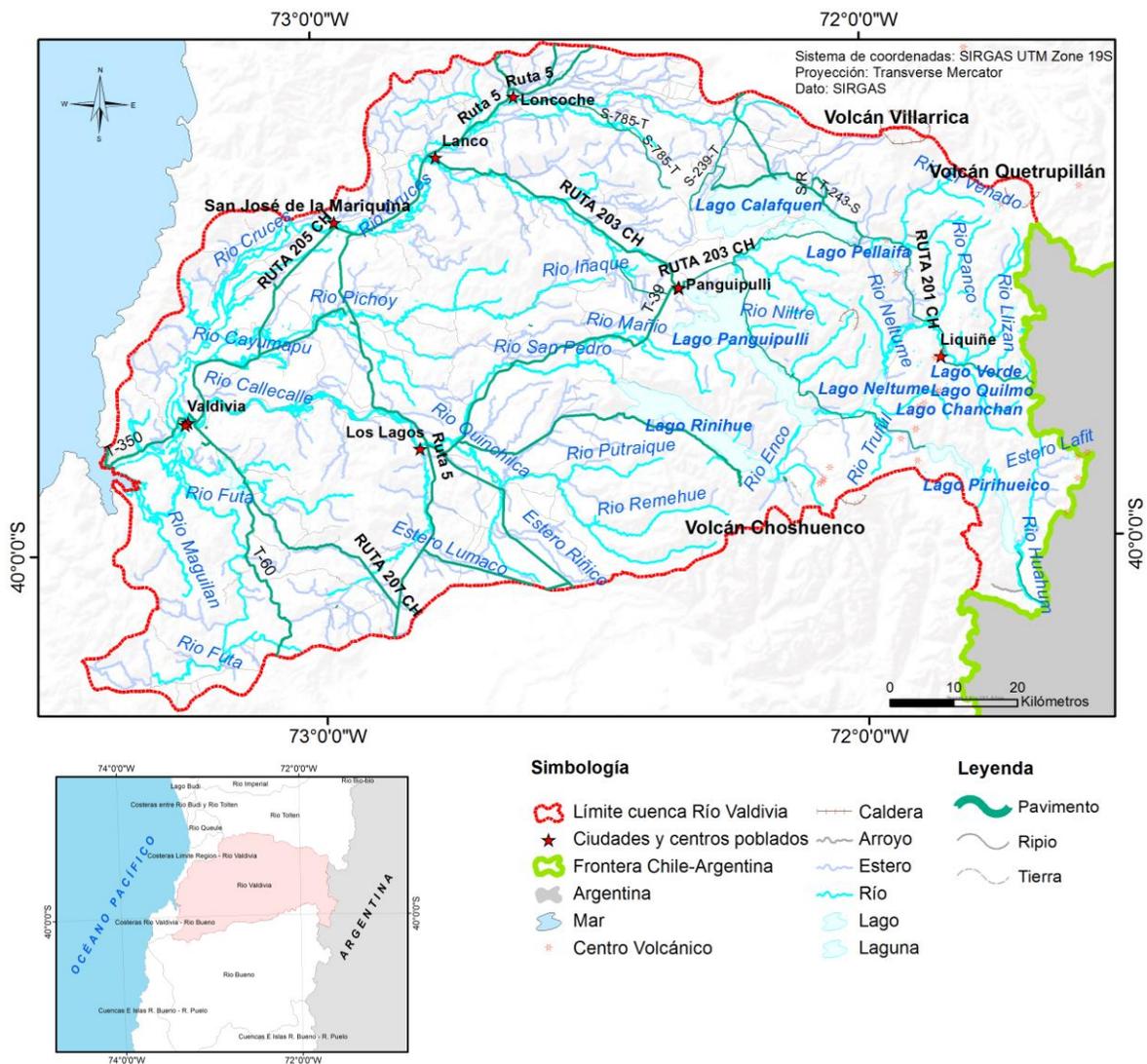


Figura 4.1: Rutas y acceso de la cuenca del río Valdivia. Se incluyen las principales rutas y vías de acceso, incluidos caminos pavimentados y de ripio o tierra.

4.1.3 Trabajo en terreno

Las muestras a recolectar en terreno, consisten en un compósito de entre 2 y 4 kg, constituido principalmente por sedimentos fluviales. Tomando en cuenta las características de la cuenca, se tomaron muestras correspondientes principalmente a sedimentos fluviales activos, es decir, con un curso constante de agua y que en su mayoría son permanentes (perennes). Para cada muestra se realiza un sub-muestreo de 20 o más sub-muestras, a lo largo de ambos o un sólo margen del río, realizando una transecta o en pequeñas playas, dependiendo de las condiciones del lugar. Las sub-muestras tomadas para este tipo de compósito, se recolectan a una profundidad máxima de 15 cm y espaciadas entre 2 y 5 m aproximadamente. Además, hubo casos donde fue posible tomar la muestra desde una terraza fluvial que corresponden a depósitos fluvio-aluviales.

Todas las sub-muestras son almacenadas en una bolsa común de polietileno transparente y selladas y rotuladas utilizando etiquetas de cartón y marcadores permanentes, con un código de muestra correlativo asignado para cada geólogo (Figura 4.2).

La recolección de muestras para todo trabajo del Sernageomin debe cumplir con cierto protocolo que debe seguir quien tome la muestra, el que será detallado a continuación:

1. Dejar las manos libres de elementos u objetos que pudieran contaminar las muestras.
2. Ambientar los elementos de muestreo (palas de PVC), esto quiere decir, tomar sedimentos con la pala y devolver el contenido a su origen, para eliminar residuos de los sedimentos tomados en puntos anteriores.



Figura 4.2: 1. Muestra recolectada en terreno en bolsa transparente. Se muestra la rotulación (código "GQ"). 2. Muestreo en pala de PVC. Se muestra el tipo de sedimento que puede ser recolectado en terreno.

Según lo acordado y establecido por la Unidad de Geoquímica del Sernageomin, en cada punto muestreado, junto con tomar la muestra, se debe recolectar información básica, que incluye una descripción general y dos tipos de fotografía, una general y otra de detalle. Todo esto es registrado en un formulario digital, que facilita y unifica el criterio de observación para todos los geólogos del equipo. La información mínima requerida en el formulario es mostrada a continuación:

- **Identificación de la muestra:** Esto se hace mediante un código consistente en una cifra alfanumérica (Figura 4.2) según la siguiente estructura:

GQ-11-AA-001

- **Duplicado de terreno:** Indica la existencia y el código de identificación de aquellas muestras correspondientes a muestras gemelas.
- **Tipo de muestra:** Indica el ambiente sedimentario del lugar donde se recolectó la muestra: *Compósito de sedimento fluvial activo, Compósito de sedimento fluvial reciente, Compósito de sedimento de terraza fluvial, Compósito de sedimento de drenaje, Compósito de sedimento de pampa, Compósito de sedimento fluvial de planicie de inundación*: Corresponde a muestras recolectadas desde planicies de inundación y *Otro*.
- **Punto de muestreo:** Al igual que la identificación de la muestra, se hace mediante un sistema de codificación compuesto por las siglas del nombre y apellido del geólogo a cargo del muestreo y el número correlativo de las muestras tomadas por él mismo geólogo en las distintas campañas de terreno, por ejemplo, si se tratase de la primera muestra:

AA-001

- **Localidad cercana**
- **Sistema de proyección:** Sistema de referencia en el que fueron calculadas las coordenadas geográficas del mapa. Se utilizó el sistema SIRGAS 19S.
- **UTM N:** Coordenada norte.
- **UTM E:** Coordenada este.
- **Altitud**
- **Fecha del muestreo:** Mes y año en el que se realizó la toma de muestra.
- **Color:** Color observado del compósito.
- **Estimación de la granulometría principal**
- **Descripción de los clastos**
- **Descripción de los afloramientos del entorno**

- **Descripción Geomorfológica**
- **Materia orgánica húmica**
- **Factores antropogénicos que podrían afectar a la muestra**
- **Otras observaciones**
- **Fotografías de la zona de muestreo**

Una vez finalizado el trabajo en terreno (basado en la recolección de muestras) se lleva a cabo una segunda etapa, donde las muestras son preparadas (con el fin de cumplir con los distintos requerimientos que hacen posible el análisis químico y mineralógico), analizadas y una vez que se obtienen los resultados de ambos análisis, estos son estudiados y discutidos.

4.2 Laboratorio

El trabajo en laboratorio fue realizado en el laboratorio del Sernageomin, con el fin de preparar las muestras obtenidas para dos tipos de análisis: análisis geoquímico y análisis mineralógico, cada uno de los cuales se detallan a continuación.

4.2.1 Geoquímica

4.2.1.1 Preparación de muestras

Esta etapa es llevada en el Taller de Molienda del Laboratorio del Sernageomin, donde en primer lugar se procedió a secar las muestras húmedas en un horno a 25°C-27°C. Una vez que las muestras estén secas, son cuarteadas con el fin de conservar la mitad de la muestra intacta y que la otra mitad, sea tamizada utilizando mallas de acero inoxidable cada vez más finas hasta llegar a la malla #80, para así poder separar la fracción fina (180µm). De esta última fracción, se separan 40 gr. aproximadamente, que posteriormente son pulverizados con un mortero de ágata durante 2 minutos. El material obtenido, es almacenado en frascos estériles transparentes. El mismo procedimiento fue repetido para cada una de las muestras (Figura 4.3).

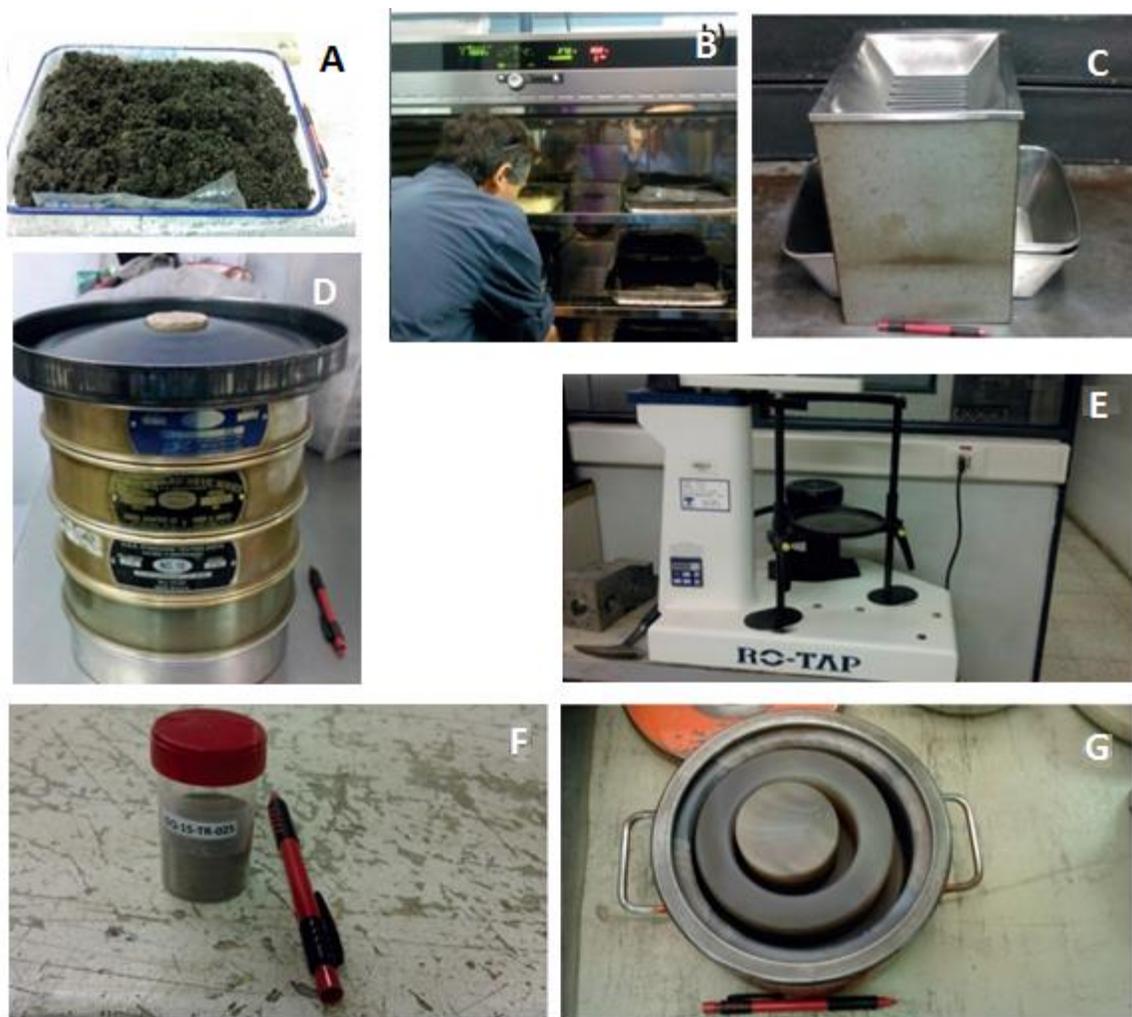


Figura 4.3: Preparación de muestras en laboratorio del Sernageomin. a) Muestra húmeda es distribuida en bandejas. b) Horno utilizado para el secado de muestras a una temperatura entre 25°C y 30°C. c) Cuarteador de muestras, utilizado para dividir la muestra de manera representativa. d) Torre con mallas para tamizar. e) Tamizadora ROTAP que funciona mediante movimientos circulares horizontales y un golpeteo vertical. f) Olla de Anillos de Ágata de ágata que forman parte del Molino Pulverizador de Rocklabs donde el material es pulverizado, y se obtiene la granulometría requerida para los análisis. g) Resultado final, donde aproximadamente 40 gr del material obtenido por cada muestra se almacena en frascos plásticos y se rotulan.

4.2.1.2 Análisis químico

Los frascos con las muestras preparadas son agrupados en lotes de muestras (Batch) y enviados a análisis geoquímico al Laboratorio canadiense con certificación internacional, AcmeLabs. Acá son estudiadas con espectrometría de emisión ICP-ES y espectrometría de masa ICP-MS, con el fin de determinar la abundancia total de óxidos

mayores y de elementos traza respectivamente. Las concentraciones de Ctotal y Stotal son obtenidas por mediante un analizador LECO.

Para los análisis por ICP-ES se tomaron muestras de 0,2 gramos, las que fueron sometidas a fusión con boratos de litio y luego digestión con ácido nítrico (AcmeLabs, 2015).

Para los análisis por ICP-MS se prepararon 2 tipos de muestras:

1. Para análisis de tierras raras y algunos elementos traza (misma preparación que en el ICP-ES).
2. Para análisis de metales preciosos y metales base: se tomaron muestras de 0,5 gramos que fueron digeridas en agua regia (AcmeLabs, 2015).

Los 61 elementos químicos analizados en cada muestra corresponden a:

- 10 óxidos mayores (%): SiO₂, Na₂O, K₂O, Al₂O₃, Fe₂O₃, MgO, CaO, TiO₂, P₂O₅, MnO.
- 49 elementos traza (ppm): Ba, Be, Rb, Sr, Cs, Co, Cr, Ni, Ga, Hf, Nb, Sc, Th, U, V, W, Zr, Y, Sn, Ta, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Mo, Cu, Pb, Zn, As, Cd, Sb, Bi, Ag, Au (ppb), Hg, Tl, Se, Te, B.
- C total (%), S total (%).

4.2.2 Mineralogía

Esta etapa del estudio se realizó mediante Difracción de Rayos X (DRX), método que fue aplicado en 20 del total de muestras de sedimento analizadas previamente mediante análisis químico en este estudio. Los criterios para escoger estas muestras se basaron en:

- Muestras que fueron tomadas en lugares de interés (la muestras fueron obtenidas aguas abajo de los desagües o ubicación de industrias, ciudades, termas, etc).
- Muestras que presentaron fuertes anomalías en elementos químicos con respecto a los valores normales de la cuenca.

4.2.2.1 Preparación de muestras

Las 20 muestras seleccionadas para análisis mineralógico a través del método de Difracción de Rayos X (DRX), corresponden a un subset del total de muestras que fueron analizadas químicamente. Estas muestras fueron tamizadas con la malla 80 (180 μm), trituradas y homogeneizadas mediante un mortero de ágata hasta obtener un tamaño de grano $<20 \mu\text{m}$ (método polvo).

4.2.2.2 Análisis mineralógico

Las 20 muestras destinadas para análisis mineralógico, fueron preparadas y analizadas en el laboratorio del Sernageomin, utilizando un equipo de Difracción de Rayos X marca PANalytical, modelo X'Pert PRO.

4.3 Procesamiento de datos

Con el total de muestras que constituyen el set de datos (262 muestras de sedimento), se realizó previamente al procesamiento de ellos, una correlación con el fin de agrupar aquellos elementos que tuviesen un comportamiento similar en la cuenca (sus concentraciones aumentan, o disminuyen, de la misma manera en los distintos ríos y afluentes de la cuenca). Para la correlación se trabajó con el software *K-means*, creado por McQueen (1967), donde en primer lugar las concentraciones de cada elemento fueron normalizadas, y posteriormente se realizó la correlación mediante una herramienta incluida en el mismo software, donde se estableció que aquellos elementos con *R* superior a 0,8%, corresponden a los elementos correlacionados y serán trabajados en conjunto para el análisis de la cuenca. Cabe destacar que para el caso de las Tierras Raras se realizó una subdivisión más minuciosa (que la generalmente utilizada en estudios similares) según la correlación obtenida, siendo agrupadas en 3 grupos principales (LREE, MREE, HREE). El valor asignado para cada grupo de elementos corresponde a la sumatoria de las concentraciones normalizadas de los elementos que lo constituyen en cada medición. Dados estos resultados, se generaron las siguientes agrupaciones de elementos (usualmente correlacionados):

- Tierras Raras Pesadas (HREE): Y + Dy + Ho + Er + Tm + Yb + Lu
- Tierras Raras Livianas (LREE): La + Ce + Pr + Nd + Pm
- Tierras Raras en Transición (MREE): Gd + Sm + Eu + Tb
- Hierro y Vanadio: $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{V}$
- Potasio y Rubidio: $\text{K}_2\text{O} + \text{Rb}$
- Circón y Hafmio: Zr + Hf
- Magnesio, Calcio, Estroncio y Sodio: $\text{MgO} + \text{CaO} + \text{Sr} + \text{Na}_2\text{O}$

Para todos los análisis subsecuentes de este trabajo se utilizaron las agrupaciones anteriormente detalladas. En caso de que fuese necesario se trabajaron por separado, para analizar características distintivas de ciertos elementos.

4.3.1 Datos geoquímicos

La base de datos geoquímica de los sedimentos fluviales de la cuenca del río Valdivia fue estudiada utilizando diferentes parámetros geoquímicos y estadísticos, los cuales son detallados a continuación:

•**Factor de Enriquecimiento (FE):** Refleja el grado de enriquecimiento de un elemento específico para una muestra en particular respecto al valor promedio de la cuenca. Se dirá que una muestra está *enriquecida o empobrecida en un determinado elemento, si $FE > 1$ o $FE < 1$, respectivamente*. El factor de enriquecimiento (FE) es calculado a partir de la fórmula:

$$\text{Factor de Enriquecimiento (FE)}: \frac{[\text{concentración de una muestra}]}{[\text{concentración promedio de toda la cuenca}]}$$

•**Diagramas de clasificación TAS (Total Alkali Silica):** El diagrama TAS, corresponde un diagrama de clasificación de roca total (rocas intrusivas) basado en las concentraciones en porcentaje de peso (wt%) de SiO_2 y $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ (Maitre et al., 2005). Este tipo de diagrama es utilizado en este estudio para estimar el tipo de roca representativo de la muestra de sedimento estudiada (se está evaluando sedimento fluvial y no roca), por lo tanto en este caso corresponde a un parámetro referencial.

•**Índice de Basicidad (BI):** Este índice refleja la relación de los componentes máficos versus componentes félsicos en rocas intrusivas (Kumon & Kiminami, 1994) y por lo tanto en este estudio se utiliza como un parámetro de referencia para las muestras de sedimentos fluviales de la cuenca. El valor del índice de basicidad para cada muestra es calculado a partir de la fórmula:

$$\text{Basicity Index (BI)} = \frac{\text{FeO} + \text{MgO}}{\text{SiO}_2 + \text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}}$$

•**Índice de Meteorización Química (Chemical Index of Alteration):** Corresponde a un índice utilizado para cuantificar la meteorización de la fuente de los sedimentos (Nesbitt & Young, 1982). Se define como:

$$CIA = 100 \times \left(\frac{Al_2O_3}{Al_2O_3 + CaO + Na_2O + K_2O} \right)$$

Donde CaO para este parámetro corresponde a la cantidad de CaO incorporado en la fracción de silicato de la roca, no incluyendo a la fracción carbonatada (Nesbitt & Young, 1982).

En general a mayor valor de CIA, mayor es la meteorización de los sedimentos involucrados. Para este índice los minerales frescos presentan índices <50%; minerales presentes en basaltos frescos entre 30% y 45%, minerales presentes en granitos y granodioritas frescas entre un 45% y 55%, feldespatos 50%, illita entre 75%-90%, muscovita 75%, mientras que un sedimento totalmente meteorizado o con altos contenidos de kaolinita, gibbsita y/o clorita, entrega un índice cercano al 100% (Nesbitt & Young, 1982; Fedo et al., 1995).

4.3.1.1 Control de calidad de datos

El control de calidad de datos corresponde a una etapa fundamental que deben implementarse en todo tipo de programa de exploración geoquímica. Especialmente si este programa incluye ciclos de muestreo, preparación de muestras, análisis de muestras y registro de datos, ya que todas ellas conllevan errores aleatorios inevitables y errores sistemáticos, los que, si no son controlados, se traspasarán a la etapa siguiente.

A partir de esto, esta etapa del estudio se hace con el fin de detectar problemas asociados al trabajo realizado durante el muestreo, preparación de las muestras y el análisis de estas, lo que permite prevenir, detectar, disminuir y cuantificar los errores asociados a cada proceso y así poder garantizar la calidad de la información que será utilizada para este estudio.

Este control se enmarca dentro de un protocolo establecido por la Unidad de Geoquímica del Plan Nacional de Geología del Sernageomin y que ya ha sido utilizado para otros estudios geoquímicos anteriores. Se realiza una vez que ya se ha obtenido el resultado de los análisis de datos. En particular para este trabajo, se evaluaron las etapas de muestreo y análisis y para ello se insertaron sistemáticamente, y de forma anónima, muestras de control, las que arrojarán resultados en el análisis y que se detallan a continuación:

- **Muestras gemelas:** Consisten en 2 muestras tomadas en un mismo lugar mediante la misma metodología con el fin de medir la precisión de muestreo. Se les llamará "original" y "duplicado" a cada una del par de muestras.

- **Duplicados finos:** Después de pulverizar la muestra, se divide en 2 partes iguales (previo el envío a AcmeLabs), con el fin de evaluar la precisión del análisis. Se les llamará “original” y “duplicado de pulpa” a cada una del par de muestras.
- **Estándar:** Es un material de referencia con valores químicos conocidos certificados por distintos laboratorios, se utilizan con el fin de evaluar la exactitud del análisis. En este caso se utiliza el material de referencia STSD-3 del CCRMP, Canadá. Estas muestras de control se insertaron en cada Batch (lote de muestras), previo al envío de muestras al laboratorio, de manera que se generaron 13 Batch distintos, donde:
 - 10 incluyen: 19 muestras, 2 muestras gemelas, 2 duplicados finos y un estándar, es decir, 24 muestras en total.
 - 1 incluye: 16 muestras, 3 muestras gemelas, 1 duplicados finos, 1 duplicado fino y gemela y un estándar, es decir, 22 muestras en total.
 - 2 incluyen: 15 muestras, 4 muestras gemelas, 2 duplicados finos y un estándar, es decir, 22 muestras en total.

Aplicando la metodología que se detalla a continuación, se evaluó la precisión del muestreo mediante 16 pares de muestras gemelas y del análisis mediante 13 pares de muestras de duplicados finos. Por otro lado, se evaluó la exactitud del análisis mediante 12 muestras estándar, que se insertaron uno en cada batch.

Precisión: Se define como una medida cualitativa que a través de la variabilidad se cuantifica. La variabilidad se mide mediante el error relativo, que se calcula:

$$ER = \frac{|V_o - V_d|}{(V_o + V_d)} \times 2 \quad (1)$$

ER=error relativo
 V_o=valor original
 V_d=valor duplicado

Para evaluar el error relativo, se elaboraron gráficos donde se proyectan las concentraciones de las muestras “original vs duplicado” para cada par de muestras gemelas y para cada muestra con duplicado fino. En cada gráfico se definieron líneas de aceptación, que se construyeron dependiendo del tipo de muestras:

- Muestras gemelas ER=30% reemplazando en (1), se obtienen:

Y=1.35 * X, ecuación recta límite superior

$Y=0.74 * X$, ecuación recta límite inferior

- Duplicado fino ER=10%, reemplazando en (1), se obtienen:

$Y=1.1 * X$, ecuación recta límite superior

$Y=0.9 * X$, ecuación recta límite inferior

De esta manera, se clasificó como par fallido si los puntos quedan fuera del área delimitada por las líneas de aceptación. Se utilizó como criterio de aceptación que la proporción de pares fallidos debe ser inferior o igual al 20%.

Exactitud: Medida cualitativa que se cuantifica mediante el sesgo.

$$Sesgo (\%) = \left[\left(\frac{PR}{MV} \right) - 1 \right] \times 100 \quad (2)$$

PR=Promedio de las mediciones del estándar (entregadas por el laboratorio a controlar).
MV=Valor certificado del estándar.

Como se mencionó anteriormente, previo al envío de las muestras al laboratorio AcmeLabs, estas fueron agrupadas en distintos lotes llamados "Batch". En cada uno de estos lotes se agregó una muestra conocida como estándar (STSD-3 del CCRMP, Canadá). Posteriormente, se identificaron aquellos "batch" que se encuentran fuera de control. Para ello se confeccionó un gráfico de control para cada elemento, donde se graficaron rectas horizontales que corresponden a los valores: MV, PR, $PR \pm 2SD$, $PR \pm 3SD$, con SD=desviación estándar.

De esta manera, se dice que los datos de un batch están fuera de control si:

- Una muestra es $>3SD$
- Dos muestras consecutivas son $>2SD$

Si es que existen muestras fuera de control se debe determinar si corresponde a un error aleatorio (solo una muestra alterada) o error sistemático (todas las muestras alteradas). Para ello se re-analizó el estándar junto con sus muestras contiguas. En el caso de que se detecte que el error fue sistemático, se debe volver a analizar todo el batch. Finalmente, para calcular la magnitud del sesgo, se sacaron las muestras fuera de control y se calculó el promedio sin estas, así, mediante la fórmula descrita en (2), se calculó el sesgo y se clasificó como:

- Bueno si: $|\text{Sesgo}| < 5\%$,
- Cuestionable si: $5\% < |\text{Sesgo}| < 10\%$
- Inaceptable si: $10\% < |\text{Sesgo}|$

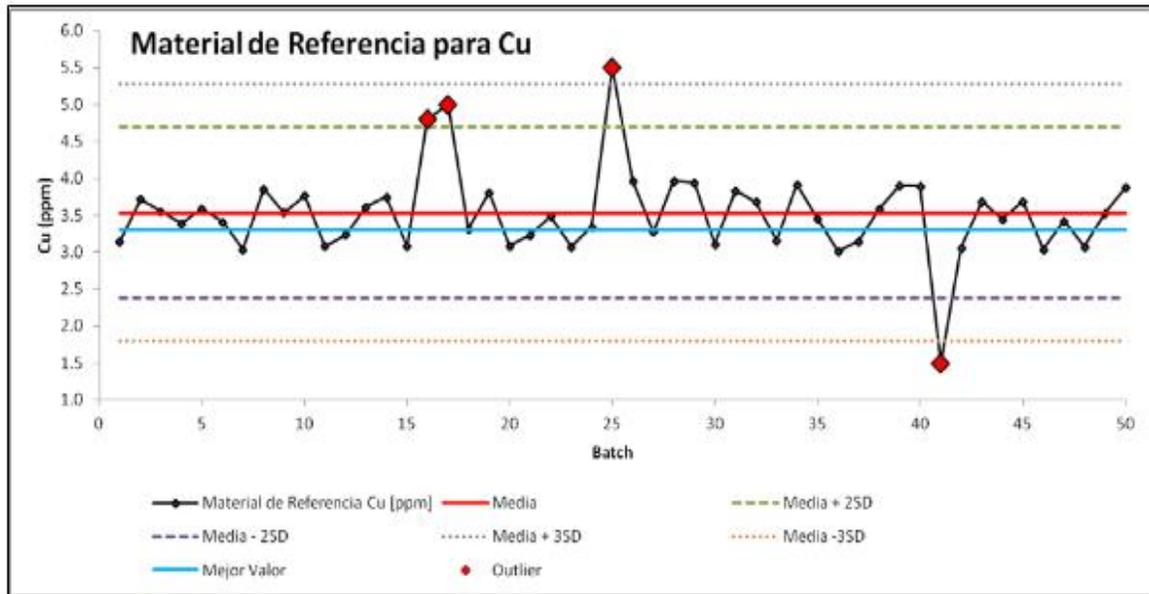


Figura 4.4: Ejemplo de gráfico de control para muestras estándares.

4.3.1.2 Mapas geoquímicos

• **Univariados:** Son el resultado de plotear en la cuenca las concentraciones obtenidas de cada elemento químico o de la sumatoria de las concentraciones normalizadas de cada elemento perteneciente al grupo de elementos químicos obtenidos de la correlación. Esto se realiza por medio del software ArcGis, donde se discrimina por cada elemento y se definen rangos de concentración según los cortes naturales de Jenks (método basado en minimizar la variabilidad interna de cada clase (o rango), y maximizar las diferencias entre clases). Para esta parte del estudio se definieron 5 rangos de concentración (distintos para cada elemento), asignando una simbología para cada uno, variando el tamaño y color para cada rango. Existieron excepciones para algunos elementos en cuanto a los rangos definidos, como es el caso del elemento TI (3 rangos) y el Te que presentaba una concentración única para todas las muestras de la cuenca por lo que no se pudo hacer una separación en rangos para este elemento. Es importante mencionar que, para la elaboración de estos mapas, los datos obtenidos de terrazas fluviales no son utilizados (sólo son utilizados en la etapa de control de calidad).

• **Multivariables:** Para este tipo de mapa, lo que se hizo fue juntar las muestras en distintos grupos, que para este estudio son denominados clúster. Clustering se refiere a la agrupación de objetos (muestras) que son similares entre sí y diferentes a los objetos (muestras) que pertenecen a otros grupos, es decir, existe un conjunto de datos similares entre las muestras que integran un mismo clúster, pero al mismo tiempo los datos difieren totalmente de otro grupo o clúster. Para realizar el clustering se utilizó un algoritmo conocido como *K*-means creado por MacQueen (1967) y que fue empleado en el software RapidMiner Studio. *K*-means es un método de agrupamiento, que tiene como objetivo la partición de un conjunto de n observaciones (muestras en este caso) en k grupos o clúster en el que cada observación pertenece al grupo cuyo valor medio es más cercano. Para emplearlo se tuvo que definir el número de clúster previo a aplicar el algoritmo. Para escoger este valor, se utilizó previamente el algoritmo *X*-means, también implementado en el software RapidMiner, que corresponde a un algoritmo de clustering, pero que determina el número correcto de centroides basado en una heurística (algoritmo basado en encontrar buenos tiempos o buenas soluciones), siendo así una extensión de *K*-means con la estimación eficiente del número de grupos (Langley, 2000). A partir de *X*-means se obtuvo el valor de 5 clúster y se utilizó como referencia para obtener el mejor valor para los objetivos de este estudio. Finalmente se escogió el valor de 6 para el número de clúster, obteniendo así una distribución representativa y más equitativa de las muestras. Para llevar a cabo el clustering, los pasos que sigue *K*-means son los mostrados en la Figura 4.5:

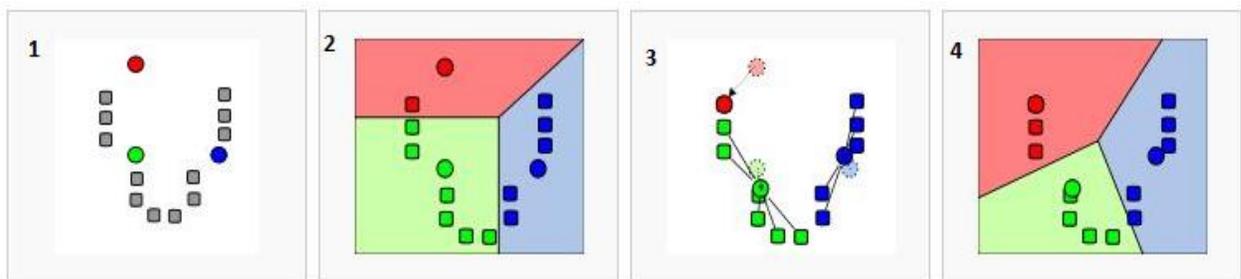


Figura 4.5: “Clustering”. En cada imagen se muestra cada uno de los pasos (indicados por números) que se llevan a cabo en el proceso de clusterización y que es realizado de manera automática por el software *K*-means.

1. Se asignaron aleatoriamente en cada clúster el total de muestras a agrupar. Cada clúster posee un centroide (círculo de color), que corresponde a la media ponderada.
2. Los datos (muestras en este caso) se reasignaron a un clúster según la distancia euclídeana al centroide de cada clúster. De esta manera se reasignaron a cada clúster las muestras que poseen menor distancia al centroide de cada clúster.
3. Se vuelven a calcular los centroides de cada clúster.
4. Se repite el paso 2 y 3 hasta que no existan variaciones (o re-asignaciones).

De esta manera, cada clúster representa la media o centroide de las muestras que lo conforman (Cambronero & Moreno, 2006).

Una vez definidos los clúster se utilizaron diagramas de cajas y bigotes para caracterizar según los elementos químicos o el grupo de elementos (con sus concentraciones normalizadas) cada clúster. Estos diagramas fueron generados en el Software RapidMiner y lo que hacen es trabajar el conjunto de datos en cuartiles, incluyendo información sobre valores mínimos, máximos, cuartiles (que incluyen la mediana) y outliers. Su utilidad se basa en que proporcionan una visión general de la simetría de la distribución de los datos (si la mediana no está en el centro del rectángulo, la distribución no es simétrica) y para encontrar valores atípicos (outliers). A partir de esto, se utilizó principalmente la mediana de cada diagrama para definir el conjunto de elementos que caracterizan a cada clúster (cada elemento se presenta en mayor concentración en un clúster con respecto a los otros). Con el fin de corroborar esta información se utilizó un gráfico generado por el mismo software donde se muestran las concentraciones normalizadas de cada elemento o del grupo de elementos en cada clúster (Figura 5.9).

- **PEC:** El parámetro PEC (Probable Effect Concentration) corresponde a un parámetro numérico de calidad de sedimentos (SQGs), destinado a identificar concentraciones de contaminantes por encima de los cuales se esperan efectos dañinos o nocivos sobre organismos (macro invertebrados bentónicos) habitantes de los sedimentos (Macdonald et al., 2000). Este parámetro, utilizado en conjunto con otras herramientas (pruebas de toxicidad de sedimentos), pareciera representar una útil aproximación para evaluar la calidad de sedimentos de sistemas fluviales (Macdonald et al., 1991).

Para este estudio, se ha decidido utilizar el parámetro PEC con el fin de evaluar la calidad o toxicidad de los sedimentos de la cuenca del Río Valdivia. La guía para trabajar con este parámetro corresponde a la publicada por MacDonald y otros (2000). Existen muchas guías (SQGs) que utilizan este parámetro para medir la calidad del sedimento de agua dulce en el mundo y en un esfuerzo por llegar a un acuerdo entre estas diversas SQGs publicadas, se desarrolló una guía base de consenso (consensus-based SQGs) para 28 sustancias químicas de interés en sedimentos de agua dulce. Así se obtuvo una guía de consenso para el parámetro PEC (consensus-based PEC), mediante el cálculo de la media geométrica de los distintos valores del tipo PEC (Macdonald et al., 2000). Esta base de consenso para PEC se calculó solo si tres o más SQGs publicadas estaban disponibles para una o un grupo de sustancias químicas.

Es importante mencionar que la definición del parámetro PEC (y los respectivos valores de concentraciones consensuadas para este parámetro) fue obtenida utilizando el total de muestra, sin considerar el efecto de la granulometría en estos resultados. A partir de esto, el parámetro PEC, resulta ser un parámetro referencial para ser comparado

con las concentraciones obtenidas en las muestras de sedimentos de la cuenca del río Valdivia, considerando que de estas muestras se está analizando la fracción fina (<180 µm) y que existe una tendencia de los metales pesados de fijarse en este tamaño de grano (fracción fina).

A partir de lo anterior, se procede a evaluar el total de muestras obtenidas en la cuenca del río Valdivia, en base a los valores PEC consensuados por MacDonald y otros (2000) para 8 elementos metálicos (Tabla 4.1). Luego se identificaron aquellas muestras que superaron este parámetro para los metales pesados en cuestión y se plotearon en un mapa geoquímico, mediante círculos de colores distintivo para cada elemento. Dado que en el análisis químico realizado por Acme se midieron las concentraciones de óxidos de cromo (Cr₂O₃), y que el PEC establece un máximo para el cromo (Cr), solo se consideró el 68,4% de la concentración de Cr₂O₃, lo cual corresponde al porcentaje en peso del Cr dentro de la molécula (Astudillo, 2011).

Tabla 4.1: 8 metales evaluados con el parámetro PEC y su respectivo límite de consenso.

Metales	Límite parámetro PEC (consensuado) [ppm]
Arsénico (As)	33
Cadmio (Cd)	4,98
Cromo (Cr)	111
Cobre (Cu)	149
Plomo (Pb)	128
Mercurio (Hg)	1,06
Níquel (Ni)	48,6
Zinc (Zn)	459

Además, debido a que los sedimentos recogidos en terreno típicamente contienen mezclas complejas de contaminantes (D. D. Macdonald et al., 2000), resulta necesario llevar a cabo una segunda evaluación de la capacidad predictiva de los SQGs. Esto se hace por medio de un parámetro que es capaz de predecir la toxicidad para mezclas de varios contaminantes en sedimentos (considera un contenido ponderado de cada contaminante) y que se calcula dividiendo la concentración de cada contaminante en una muestra por su correspondiente PEC (Brien et al., 2003) El valor que resulta de esta operación es denominado PEC-Quotients (PEC-Q):

$$PEC - Q = \frac{[elemento\ contaminante]}{PEC\ elemento}$$

Posteriormente para evaluar el efecto combinado de múltiples contaminantes en una muestra de sedimentos, una media de los cuocientes (mean PEC-Quotients (PEC-

Qm)) es calculada a través de la suma de los valores individuales de PEC-Qs para cada contaminante y dividida por el número de PEC evaluados. De acuerdo a lo realizado por Ingersoll y otros (2001) y Macdonald y otros (2000), mostraron que los PEC-Qm (media de los PEC-Qs) que representan mezclas de contaminantes, están altamente correlacionados con la incidencia de toxicidad en los mismos sedimentos.

$$PEC - Q_m = \frac{\sum(PEC - Qs \text{ individuales})}{n^\circ \text{ de PEC evaluados}}$$

Para el caso particular en que los contaminantes evaluados sean metales, se obtiene un valor de media de PEC-Qs solamente de metales (PEC-Qmetales), que se calcula a partir de la suma de los PEC-Qs individuales de cada metal dividido por el número de metales (Doyle et al., 2003).

$$PEC - Q_{metales} = \frac{\sum(PEC - Qs \text{ individual metal})}{n^\circ \text{ de metales}}$$

Según el Sistema Nacional de Información Ambiental (SINIA) el efecto sinérgico corresponde a aquel que se produce cuando el efecto conjunto de la presencia simultánea de varios agentes supone una incidencia ambiental mayor que el efecto suma de las incidencias individuales contempladas aisladamente. A partir de esto, y con los parámetros PEC-Qm y PEC-Qmetales anteriormente presentados, es posible estudiar el efecto sinérgico cuando existe más de un elemento por sobre la norma. Con estos parámetros, se elaboró un segundo mapa, que muestra la cantidad de muestras por cada rango de PEC-Qm, indicativo de la toxicidad de las muestras y del efecto sinérgico de los elementos, basado en lo estudiado por Ingersoll (2001) en dos especies de organismos de Norteamérica (*hyalella azteca* y *chironomus spp.*) (Tabla 5.7).

4.3.1.3 Gráficos de variación geográfica

Con el fin de evaluar la influencia de la variación geográfica debido a cambios en la litología del basamento, como factor natural, o a factores antrópicos que estén interviniendo la cuenca, y que tengan efectos sobre la composición química estudiada, se construyeron gráficos de variación geográfica para cada elemento químico en los distintos ríos de mayor importancia de la cuenca.

Estos gráficos fueron construidos a partir de la concentración química obtenida en las muestras considerando su ubicación geográfica dentro de la cuenca. Estos consisten en gráficos distancia versus concentración química, como ejes x e y respectivamente. Para ello es necesario establecer un punto de partida dado ($x_0 = 0$) para cada río, y medir con el programa ArcGis las distancias aguas abajo desde el punto 0 hasta cada muestra.

Cada gráfico está constituido por rectas que fueron generadas a partir de puntos (x , y = distancia, concentración) que provenían de las muestras activas de los principales ríos. Los ríos de la cuenca del Río Valdivia que fueron estudiados corresponden a:

- Río Los Nadis
- Río El Venado
- Río Llancahue
- Ríos Ranintulelfú, Liquiñe, Cuacua y Neltume
- Ríos Enco y San Pedro
- Río Mañío
- Ríos Remehue y Quinchilca
- Río Collileufú
- Estero Huinohuino
- Río Callecalle
- Ríos Iñaque y Pichoy
- Río Putregal
- Río Valdivia
- Río Futa
- Río Cruces
- Río Leufucade

Para la elaboración de estos diagramas, las concentraciones utilizadas han sido estandarizadas para cada río, con el fin de facilitar la comparación de estas concentraciones cuando sus valores están en unidades distintas (w% v/s ppm). Para obtener los valores normalizados se utilizó:

$$z_i = \frac{x_i - x}{\sigma}$$

Donde:

z_i = nuevo valor estandarizado

x_i = concentración original de elemento x en cada punto i del río

x = promedio de las concentraciones del elemento x en el río

σ = desviación estándar entre la concentración del elemento y el promedio del elemento en la cuenca

De este modo es posible graficar los datos normalizados en unidades de desviación estándar, con línea central (media) en cero y varianza 1, siendo útil, ya que ayudan a identificar a los elementos que tienen un comportamiento similar a lo largo de un río siendo posible asociarlos a fases minerales que puedan estar controlando la química.

4.3.2 Datos mineralógicos

Los datos obtenidos a partir de la Difracción de Rayos X (DRX), fueron analizados y correlacionados con los mapas geoquímicos univariados, geológico y de puntos con influencia antrópica relevante de la cuenca del río Valdivia.

V RESULTADOS

5.1 Obtención y preparación de muestras

Como resultado de las campañas de muestreo realizadas en los meses de enero, febrero y marzo de 2016, se recolectaron 281 muestras en 262 puntos de muestreo diferentes, distribuidos en los cursos de los principales ríos y afluentes de la cuenca fluvial del río Valdivia. De las muestras recogidas, 256 de ellas corresponden a un compósito de sedimento fluvial activo, 5 a un compósito de sedimento fluvial reciente y 1 de ellas a un compósito obtenido de una planicie de inundación, sumando un total de 262 muestras que serán consideradas para el estudio de la cuenca (Figura 5.1). El resto de las muestras (19 muestras), corresponden a muestras gemelas (16 muestras) utilizadas para evaluar la precisión del muestreo (Ver Control de calidad de datos) y a muestras tomadas en terrazas fluviales (3 muestras) que no serán consideradas en la discusiones de este estudio. Es importante mencionar que para efecto de las discusiones, del par de muestras gemelas recolectadas en terreno, se utilizó la primera muestra de sedimento recolectada.

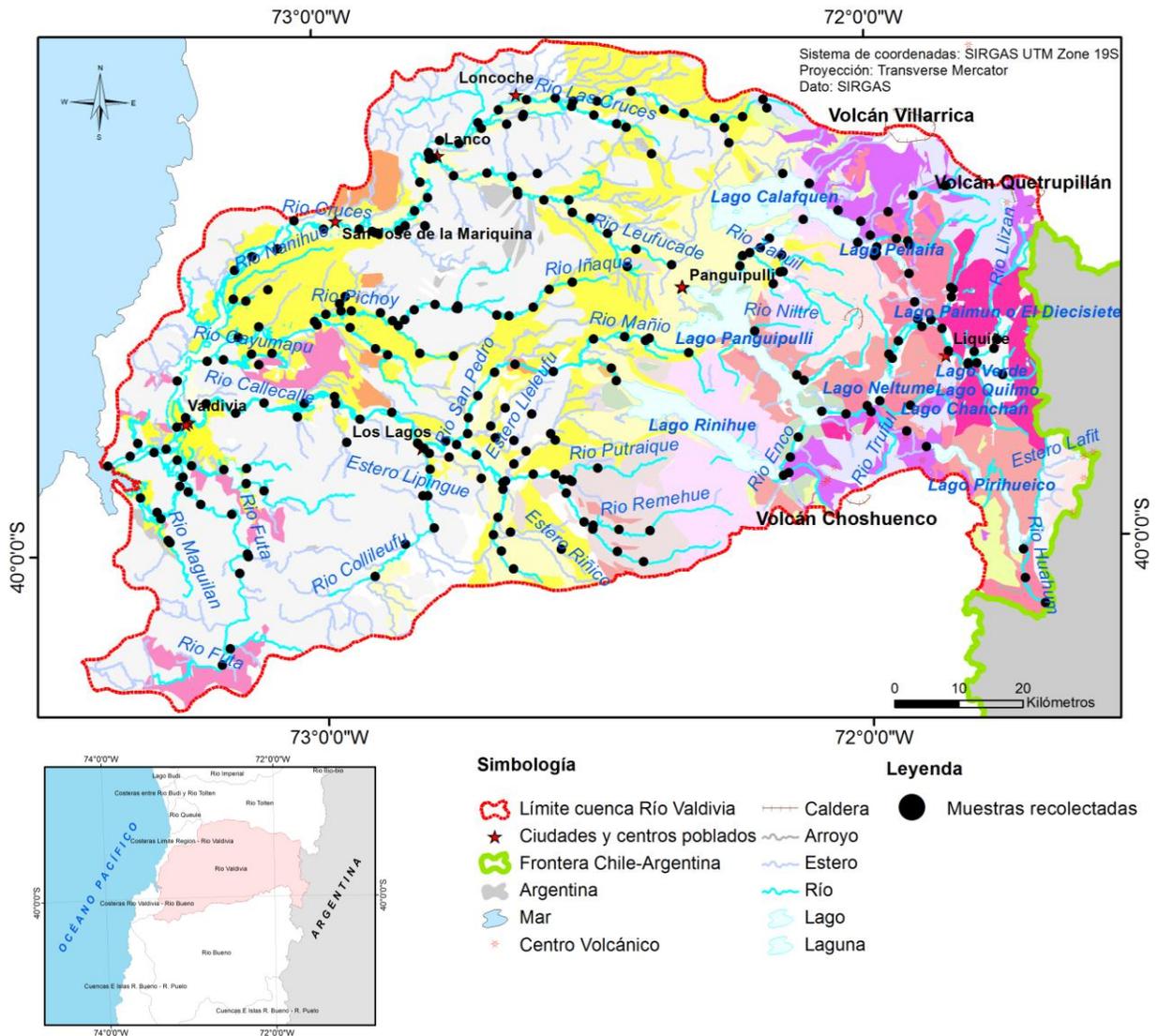


Figura 5.1: Distribución geográfica de los 262 puntos de muestreo en la cuenca del río Valdivia proyectado sobre el mapa geológico. De las 281 muestras recolectadas en terreno, en el mapa se presentan 262 muestras correspondientes a compósitos de sedimentos fluviales activos (256 muestras), a compósitos de sedimentos fluviales recientes (5 muestras) y una de ellas a un compósito de sedimentos obtenido de una planicie de inundación. El resto de las muestras (19 muestras) corresponden a muestras gemelas (16 muestras) y a muestras tomadas en terrazas fluviales (3 muestras).

5.2 Datos Geoquímicos

5.2.1 Control de calidad de datos

•**Precisión del muestreo:** De acuerdo a lo presentado en la sección de Metodología de trabajo (Control de Calidad de datos), se evaluaron 16 pares de muestras gemelas, donde se obtuvo que 12 elementos, correspondientes a Au, Sb, Be, Sn, W, Hg, S_{total}, Ta, U, C_{total}, Mo y Se, arrojaron una proporción de pares fallidos superior a 20% (Tabla 5.1).

Como ejemplo se muestra el gráfico de control para muestras gemelas para el elemento oro (Au) (Figura 5.2) que corresponde al elemento que obtuvo mayor número de pares de muestras fallidas con respecto al total de pares de muestras gemelas (10 de 16 pares en total), lo que corresponde a un 62%. Esto hace que este elemento no se considere aceptable según el criterio de aceptación que establece el control de calidad y que ha sido descrito anteriormente en metodología.

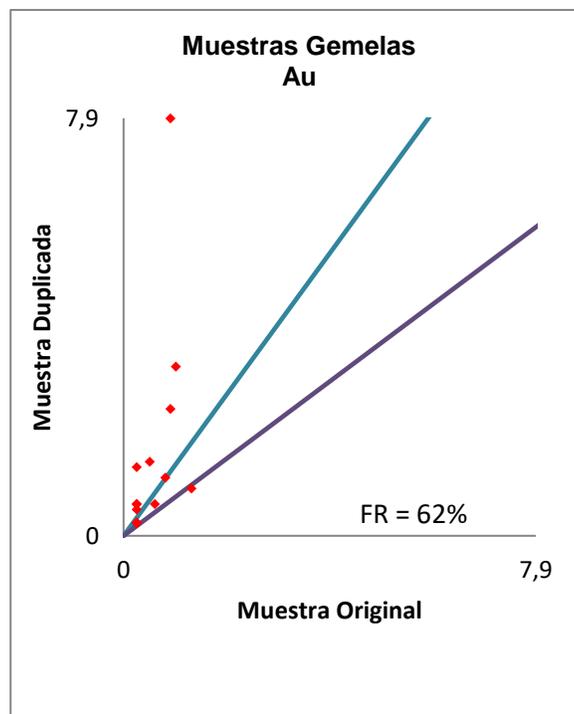


Figura 5.2: Gráfico de control elemento oro (Au) para muestras gemelas.

Tabla 5.1: Pares de muestras gemelas, pares de muestras gemelas fallidas y porcentaje total de muestras que dieron fallidas para cada elemento. En rojo se muestran los elementos con su respectivo error que dieron porcentaje de par fallido superior al 20% del total de muestras gemelas. Se destaca el oro (Au) como elemento mostrado de ejemplo para el gráfico de control.

Elemento	Pares de muestras gemelas total	Pares de muestras gemelas fallidas	% de pares fallidos (FR)	Elemento	Pares de muestras gemelas total	Pares de muestras gemelas fallidas	% de pares fallidos (FR)
Au	16	10	62	P ₂ O ₅	16	1	6
Sb	16	9	56	MnO	16	1	6
Be	16	8	50	Cr ₂ O ₃	16	1	6
Sn	16	8	50	Sc	16	1	6
W	16	8	50	Hf	16	1	6
Hg	16	8	50	Nb	16	1	6
S _{total}	16	5	31	Zr	16	1	6
Ta	16	4	25	Y	16	1	6
U	16	4	25	Ce	16	1	6
C _{total}	16	4	25	Eu	16	1	6
Mo	16	4	25	Ho	16	1	6
Se	16	4	25	Er	16	1	6
K ₂ O	16	3	19	Tm	16	1	6
Rb	16	3	19	Zn	16	1	6
Cu	16	3	19	SiO ₂	16	0	0
Pb	16	3	19	Fe ₂ O ₃	16	0	0
Cd	16	3	19	MgO	16	0	0
Bi	16	3	19	CaO	16	0	0
Tl	16	3	19	Na ₂ O	16	0	0
Ba	16	2	12	TiO ₂	16	0	0
Co	16	2	12	Ga	16	0	0
Cs	16	2	12	Sr	16	0	0
Th	16	2	12	V	16	0	0
La	16	2	12	Tb	16	0	0
Pr	16	2	12	Dy	16	0	0
Nd	16	2	12	Yb	16	0	0
Sm	16	2	12	Lu	16	0	0
Gd	16	2	12	Ag	16	0	0
Ni	16	2	12	Te	16	0	0
As	16	2	12	B	16	0	0
Al ₂ O ₃	16	1	6				

•**Precisión del análisis:** Del total de 13 pares de duplicados finos analizados, se obtuvo que 17 elementos superaron el 20 % de pares fallidos del total de los duplicados. Estos elementos corresponden a W, Be, Hg, Ta, Au, Cs, Mo, Cr₂O₃, Th, B, Sn, U, Yb, S_{total}, Zn, As y Sb (Tabla 5.2). Se ha vuelto a escoger el oro (Au) como ejemplo y se presenta su gráfico de control de duplicados finos (Figura 5.3). Para este elemento se observa que 8 de 13 pares de duplicados finos presentan error, quedando fuera de los límites de aceptación, ya que la proporción de pares fallidos corresponde a un 62% superando el 20% establecido como máximo para ser catalogado como aceptable. Los gráficos de control, tanto para muestras gemelas como duplicados finos, para los 61 elementos químicos analizados, se entregan en Anexo B.1.

Tabla 5.2: Pares de muestras de duplicados finos, pares de muestras de duplicados finos fallidas y porcentaje del total de muestras que dieron fallidas para cada elemento. En rojo se muestran los elementos con su respectivo error que dieron porcentaje de par fallido superior al 20% del total de muestras de duplicados finos. Se destaca el oro (Au) como elemento mostrado de ejemplo para el Gráfico de Control.

Elemento	Pares de muestras de Duplicados Finos total	Pares de muestras de Duplicados Finos fallidas	% de pares fallidos (FR)	Elemento	Pares de muestras de Duplicados Finos total	Pares de muestras de Duplicados Finos fallidas	% de pares fallidos (FR)
W	13	10	77	Er	13	1	8
Be	13	9	69	Lu	13	1	8
Hg	13	9	69	C _{total}	13	1	8
Ta	13	8	62	Cu	13	1	8
Au	13	8	62	Pb	13	1	8
Cs	13	6	46	Bi	13	1	8
Mo	13	5	38	Tl	13	1	8
Cr ₂ O ₃	13	4	31	SiO ₂	13	0	0
Th	13	4	31	Al ₂ O ₃	13	0	0
B	13	4	31	Fe ₂ O ₃	13	0	0
Sn	13	3	23	MgO	13	0	0
U	13	3	23	CaO	13	0	0
Yb	13	3	23	Na ₂ O	13	0	0
S _{total}	13	3	23	K ₂ O	13	0	0
Zn	13	3	23	TiO ₂	13	0	0
As	13	3	23	P ₂ O ₅	13	0	0
Sb	13	3	23	MnO	13	0	0
Ga	13	2	15	Sc	13	0	0
Y	13	2	15	Ba	13	0	0
Ce	13	2	15	Hf	13	0	0
Nd	13	2	15	Rb	13	0	0
Sm	13	2	15	Sr	13	0	0
Dy	13	2	15	V	13	0	0
Tm	13	2	15	Zr	13	0	0
Se	13	2	15	Gd	13	0	0
Co	13	1	8	Tb	13	0	0
Nb	13	1	8	Ni	13	0	0
La	13	1	8	Cd	13	0	0
Pr	13	1	8	Ag	13	0	0
Eu	13	1	8	Te	13	0	0
Ho	13	1	8				

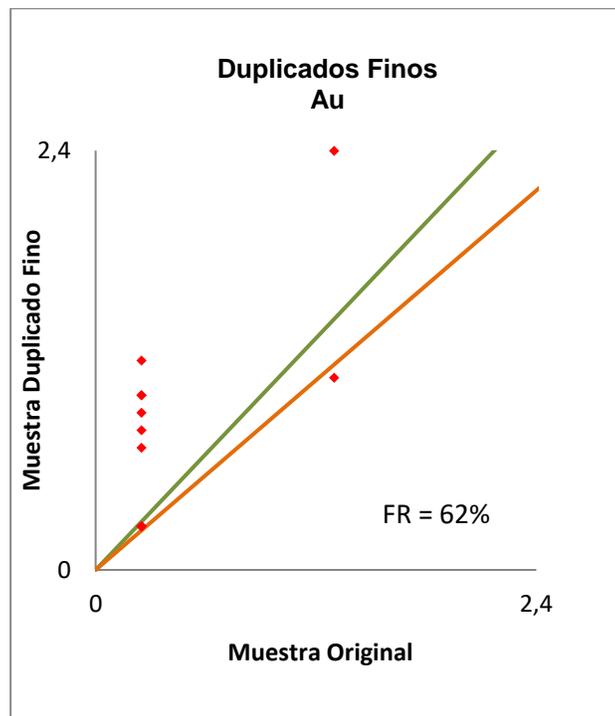


Figura 5.3: Gráfico de control elemento oro (Au) para duplicados finos.

•**Exactitud del análisis:** Utilizando las concentraciones de cobre (Cu) obtenidas de las muestras estándar insertadas previo a análisis en cada “batch”, se calculó un valor de “Promedio” (PR) para este elemento igual a 37,95, el que es comparado con un “Mejor Valor” (MV,) que es la concentración correspondiente a la del estándar utilizado (STSD-3 del CCRMP, Canadá) que es igual a 38 en este caso. Estos valores se detallan en la Tabla 5.3.

Tabla 5.3: Tabla resumen de los valores utilizados para evaluar la exactitud del análisis. Incluye suma total de la concentración del elemento cobre de las muestras (ST), promedio de la concentración de Cu de las muestras (PR), valor referencia (MV) obtenido del estándar y la desviación estándar (SD) calculado con los calores de promedio (PR) y mejor valor (MV).

SUMA TOTAL [Cu] (ST)	493,40 ppm
PROMEDIO (PR)	37,95 ppm
MEJOR VALOR (MV)	38 ppm
DESVIACIÓN ESTÁNDAR (SD)	1,50 ppm
2SD	3,00 ppm
3SD	4,50 ppm
PR+2SD	40,95 ppm
PR-2SD	34,96 ppm
PR+3SD	42,45 ppm
PR-3SD	33,46ppm

Con estos valores fue posible construir el gráfico que evalúa la exactitud del análisis (Figura 5.4). A partir de este se desprende que ni un Batch presenta datos fuera de control. Además, se calculó la magnitud del sesgo obteniendo un porcentaje de 0,13%, el que es clasificado como bueno, según los criterios descritos en metodología de trabajo.

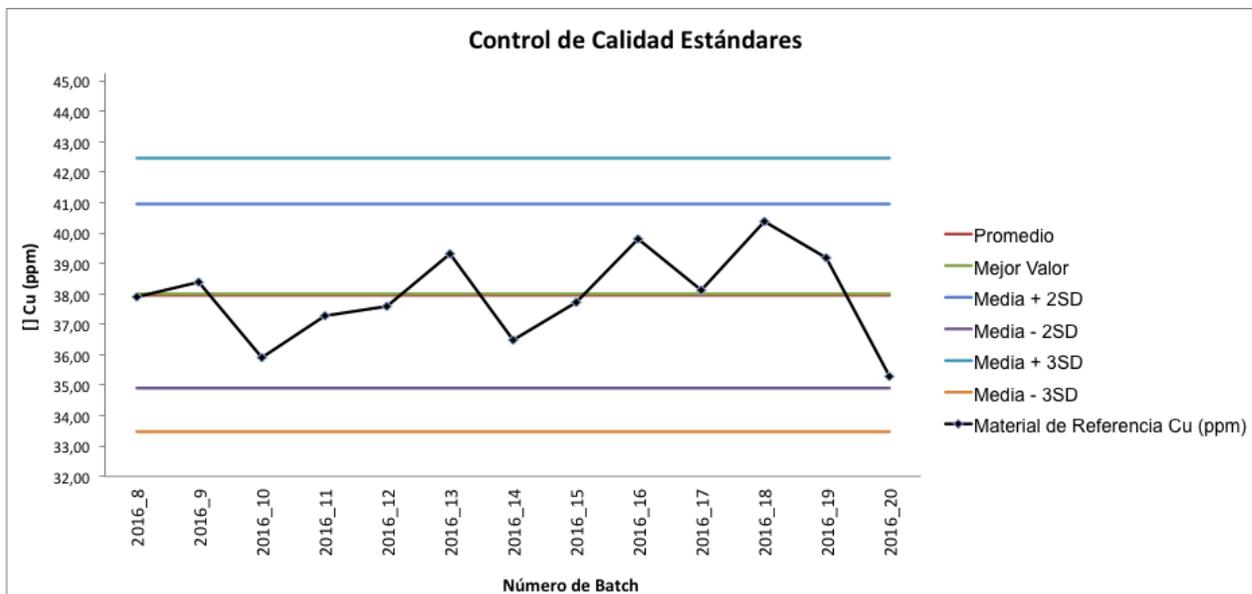


Figura 5.4: Gráfico de control de calidad de estándares donde se utiliza el elemento cobre (Cu) como referencia.

5.2.2 Mapas geoquímicos univariados

A partir de la elaboración y estudio de los mapas geoquímicos univariados es posible identificar zonas donde los elementos químicos analizados presentan un comportamiento anómalo (altas concentraciones) con respecto al promedio de la cuenca. Considerando esto, el comportamiento diverso de ciertos elementos químicos, hace que sea posible caracterizar la cuenca del río Valdivia en dos zonas principales (este-oeste), debido a las altas concentraciones que presentan cada uno de ellos con respecto a la otra mitad de la cuenca respectivamente. La zona oeste para este estudio abarca las subcuencas de los ríos Cruces, Futa, Pichoy, Callecalle, Quinchilca y San Pedro, mientras que la zona este comprende el área que encierra a los grandes lagos, siendo definida como subcuenca del río Liquiñe. El resto de los elementos químicos, a partir de sus concentraciones, caracterizan a cada subcuenca, o a algún área específica de ella mientras que otros sólo se presentan como casos puntuales (única muestra con valor alto) y difieren del comportamiento que caracteriza a la mayoría de la cuenca para dicho elemento.

5.2.2.1 Caracterización por zona

•**Zona Este:** el grupo de elementos correspondientes a $MgO-CaO-Sr-Na_2O$ caracteriza a la zona este de la cuenca del río Valdivia, donde se observan altas concentraciones de estos elementos en toda el área que comprende la subcuenca del río Liquiñe, además debido al curso de los ríos y al transporte fluvial de material sedimentario, su influencia alcanza a la subcuenca del río San Pedro (Figura 5.5 y 5.6).

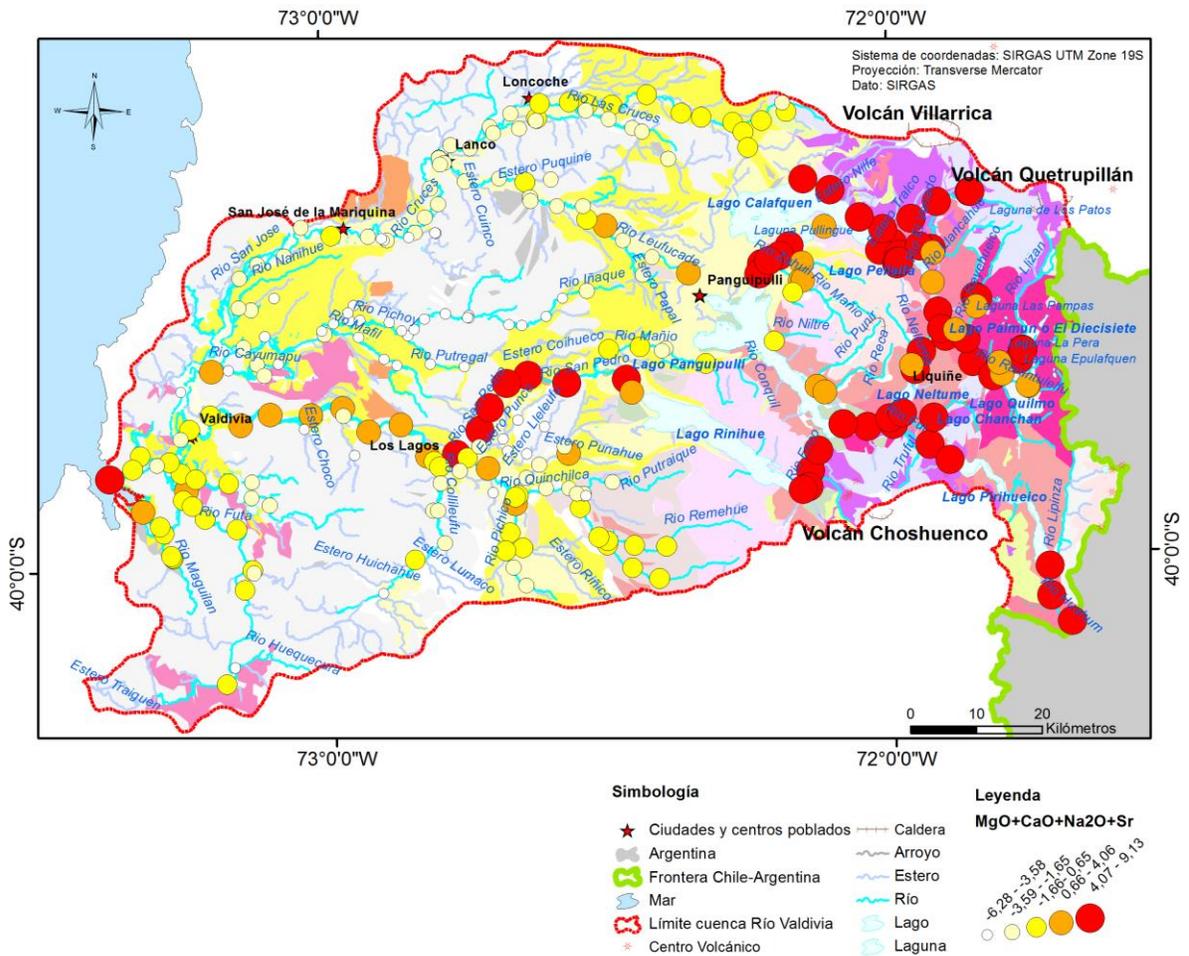


Figura 5.5: Mapa geoquímico univariable de $MgO-CaO-Sr-Na_2O$. Las concentraciones proyectadas corresponden a la sumatoria de las concentraciones normalizadas (por separado) de cada elemento perteneciente al grupo de elementos $MgO-CaO-Sr-Na_2O$. En el mapa se observa la mayor concentración de este grupo de elementos en la zona este de la cuenca. Las muestras fueron ploteadas sobre el mapa geológico para comprender la influencia de la litología en las concentraciones obtenidas.

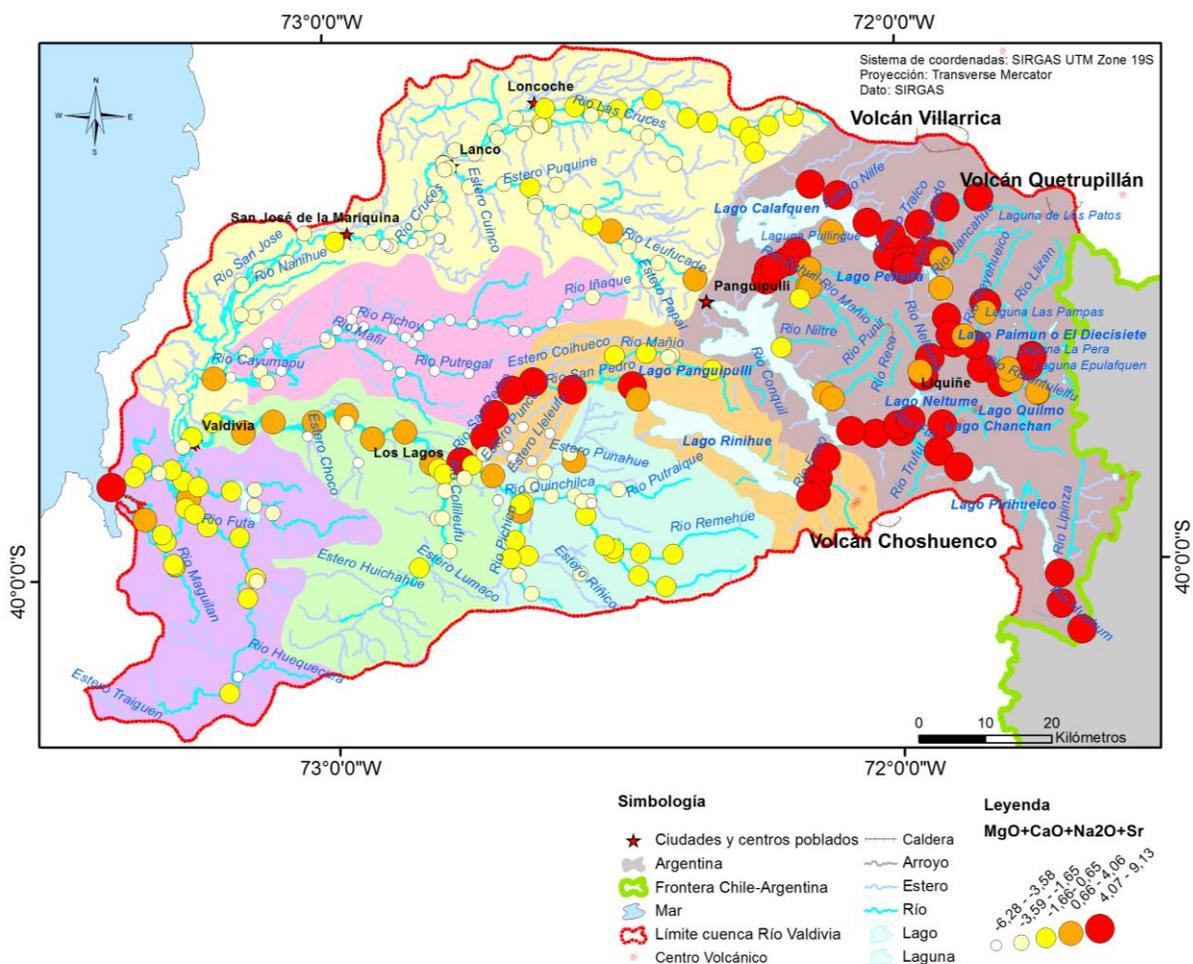


Figura 5.6: Mapa geoquímico univariable de MgO-CaO-Sr-Na₂O. Las concentraciones proyectadas corresponden a la sumatoria de las concentraciones normalizadas (por separado) de cada elemento perteneciente al grupo de elementos MgO-CaO-Sr-Na₂O. Las muestras fueron ploteadas sobre el mapa de subcuencas para facilitar la comprensión de la distribución de las muestras en la cuenca del río Valdivia.

•**Zona Oeste:** esta zona se caracteriza por presentar concentraciones altas y moderadamente altas de los elementos Zr-Hf, K₂O-Rb, Nb, TiO₂, LREE, MREE, HREE, MnO, SiO₂, C_{total}, B y Tl. A modo de ejemplo se muestran los mapas geoquímicos univariables para SiO₂, en las Figura 5.7 y 5.8. El grupo de elementos MgO-CaO-Sr-Na₂O, que caracteriza a la zona este se presenta de forma particular con concentraciones altas en la subcuenca del río San Pedro, a lo largo de los ríos Enco y San Pedro. Los mapas univariables para el resto de los elementos son presentados en el Anexo A.3.

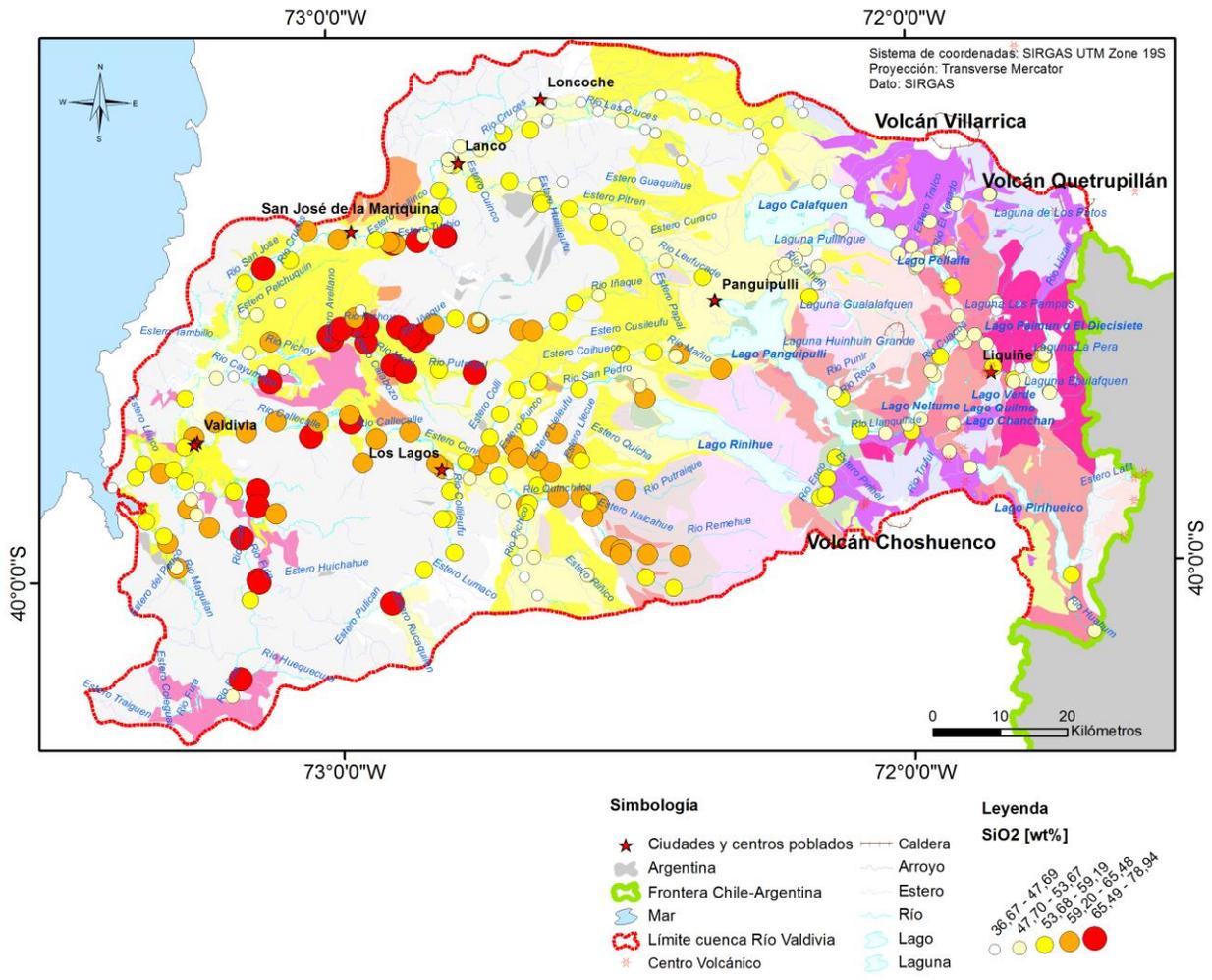


Figura 5.7: Mapa geoquímico univariable de SiO₂ En la figura se reconoce la concentración preferencial de este elementos en el lado occidental de la cuenca del río Valdivia. Igual al caso anterior la concentración de este elemento fue ploteada sobre el mapa geológico.

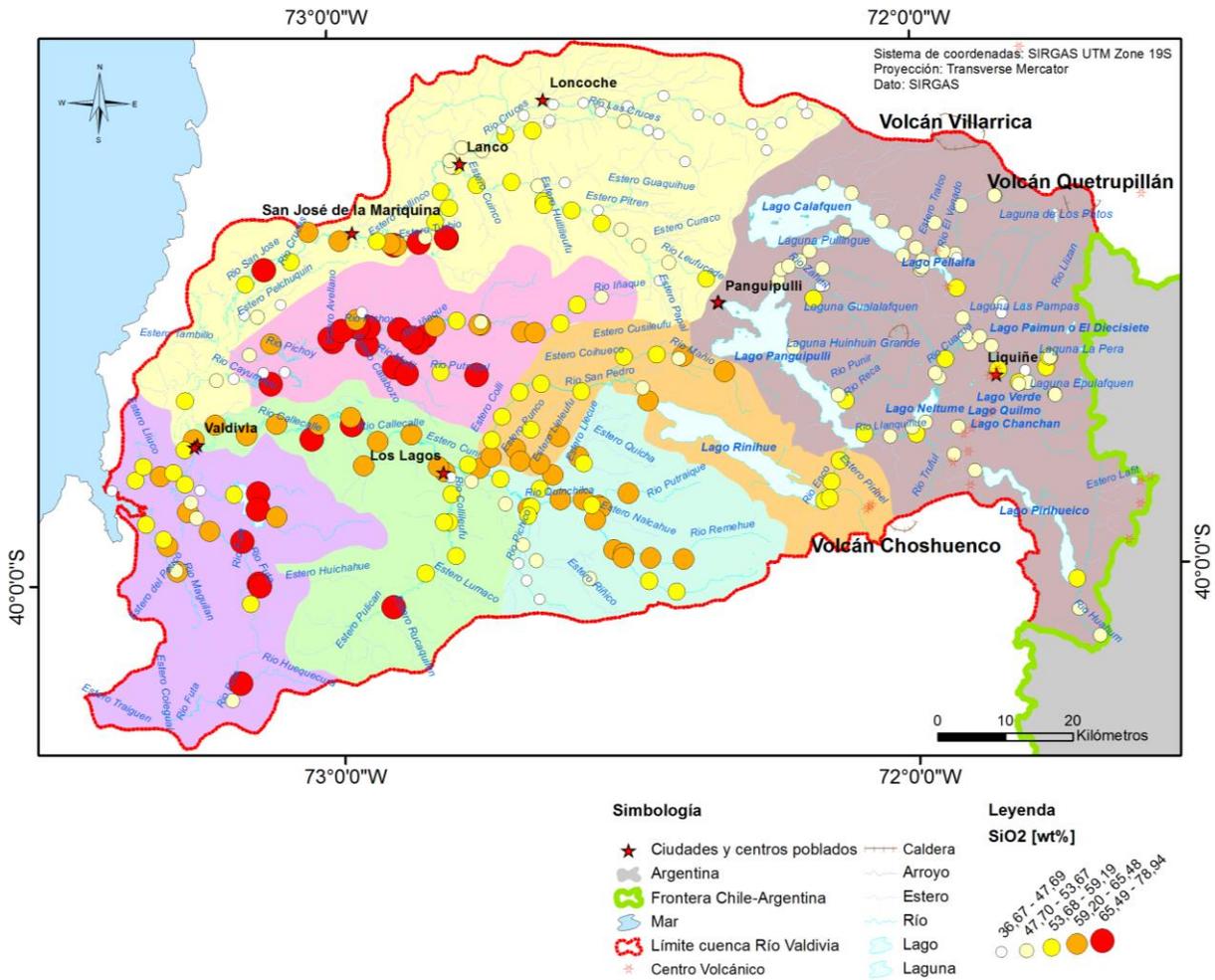


Figura 5.8: Mapa geoquímico univariable de SiO₂. Ploteado sobre el mapa de subcuencas para facilitar la comprensión de la distribución de las muestras en la cuenca del río valdivia.

5.2.2.2 Caracterización por elementos en distintas subcuencas

•Al₂O₃: concentraciones altas de Al se distribuyen principalmente en 3 zonas de la cuenca del río Valdivia:

-Zona 1: hacia el norte, a lo largo de la subcuenca del río Cruces (río Cruces y en alguno de sus afluentes).

-Zona 2: hacia el lado oeste, en la subcuenca del río Pichoy (río Cayumapu), en la subcuenca del río Valdivia (en el río Angachilla) y en el extremo este de la subcuenca del río San Pedro (río Enco).

-Zona 3: hacia el lado este, en la subcuenca del río Liquiñe, en la mayoría de los ríos que drenan a esta subcuenca.

•**Ba:** valores altos se concentran en dos zonas principalmente:

-Zona 1: corresponde a la subcuenca del río Valdivia, en los ríos Futa y Santo Domingo.

-Zona 2: comprende la subcuenca del río Liquiñe, en las cercanías a la comuna de Liquiñe. Valores medios altos se presentan en una franja central en las subcuencas de los ríos Cruces, Pichoy, Quinchilca y Callecalle.

•**Cd:** la subcuenca del río Liquiñe presenta 3 muestras con alto valor para este elemento (río Blanco y Ranintulelfu) y por otro lado, una única muestra en el río Cruces, en la parte baja de la subcuenca del mismo nombre.

•**Co:** valores medios altos repartidos en toda la cuenca y valores altos puntuales en la subcuenca del río San Pedro, en el río del mismo nombre, en la subcuenca del río Valdivia, en la desembocadura del río Valdivia al mar y en la subcuenca del río Liquiñe, específicamente en el río Llanquihue al sur y en el estero Tralco al norte.

•**Cr₂O₃:** Se concentra en dos subcuencas principalmente, en la subcuenca del río Pichoy en la zona de confluencia de los ríos Pillecozcoz con el río Lñaque y en la subcuenca del río Cruces, a lo largo del río Cruces, en los alrededores de la comuna de Loncoche.

•**Fe₂O₃:** dos casos puntuales de muestras con valor alto para este elemento, una en el origen del Río San Pedro en el lago Riñihue y la otra en la desembocadura del río Valdivia al mar.

•**Ga:** muestras con valores altos para este elemento se concentran principalmente en toda la subcuenca del río Cruces, en su parte alta y baja a lo largo del río Cruces y muestras puntuales con valores altos en el resto de las subcuencas.

•**Ni:** Dos valores altos para Ni fueron obtenidos en la subcuenca de los Lagos, en los esteros Tralco y Linoico en las cercanías del lago Calafquén, y una muestra puntual con alto valor en la subcuenca del río Valdivia en la desembocadura del río Valdivia al mar.

•**P₂O₅:** En general la cuenca no presenta altas concentraciones de este elemento, obteniendo valores medios altos y una sola concentración alta en la subcuenca del Río Cruces, en la zona de confluencia del Estero Huellahue con el Río Leufucade y a lo largo del curso de este último. De igual manera, valores medios altos y un único valor alto en la subcuenca del Río Quinchilca, a lo largo del Río Pichico.

•**S_{total}:** valores altos de este elemento se concentran en la subcuenca del Río Valdivia, todas cercanas a la confluencia de los ríos Futa, Magullán, Negro y Anganchilla con el Río Valdivia, aguas abajo de la ciudad de Valdivia.

•**Th**: valores altos de Th fueron obtenidos en la subcuenca del río Quinchilca (río Trafún y río Quinchilca), en la subcuenca del río Cruces (en los ríos Antihue y Leufucade) y en la subcuenca del río Liquiñe, en los ríos Los Nadis y Zahuil, alrededor del lago Panguipulli.

•**U**: valores altos de U se concentran principalmente en la parte oeste de la cuenca, específicamente en la parte baja de la subcuenca del Río Cruces, en el río Nanihue y el estero Pelchuquin (afluentes al Río Cruces), y en la subcuenca del Río Valdivia, en la parte baja del río Futa y aguas abajo del río Tornagaleones. Al lado este de la cuenca, valores altos en la subcuenca del río Liquiñe, aguas arriba de la comuna de Liquiñe, en los ríos Lizán y Ranintulelfu.

5.2.2.3 Caracterización por casos puntuales de concentración anómala

•**Subcuenca del río Liquiñe**: un caso puntual de valor alto y valores medios altos en As fueron obtenidos en el estero Blanco cercano al lago Pellaifa (muestra que supera el parámetro PEC para este elemento), una única muestra con valor alto en Bi en el río Punir, en su desembocadura en el lago Panguipulli y la única muestra con alto valor en Ag coincide con la muestra alta en As, en el estero Blanco.

•**Subcuenca del río Valdivia**: único valor alto para Pb en la desembocadura del río Valdivia al mar.

•**Subcuenca del río Quinchilca**: caso puntual de mayor concentración de B fue obtenido en el río Trafún en la subcuenca del río Quinchilca, en la parte sur de esta subcuenca.

•**Subcuenca del río Cruces**: valor alto de Cu fue obtenido en una única muestra en la subcuenca del río Cruces (muestra que supera el parámetro PEC para este metal), específicamente en el río Leufucade, que coincide con una muestra con alto contenido en Zn. Una única muestra con alta concentración de Se fue obtenida en la parte alta también de esta subcuenca.

5.2.3 Mapas geoquímicos multivariados

A partir de lo realizado con el algoritmo *K*-means explicado en metodologías, las muestras de sedimentos fluviales activos fueron agrupadas en 6 clústers o grupos presentados en la Tabla 5.4:

Tabla 5.4: Número de clústers obtenidos a partir de la agrupación o clustering realizado por el software K-means. Además se indica el número de muestras que fueron asignadas a cada clúster.

N° del Clúster	N° de muestras asignadas a cada Clúster
0	1
1	67
2	55
3	41
4	52
5	46
TOTAL CLÚSTER = 6	TOTAL MUESTRAS = 262

En la Tabla 5.5, se muestra cada Clúster con los elementos químicos que lo caracterizan. Cada clúster está representando a muestras que presentan una mayor concentración de un grupo o un único elemento con respecto a otro clúster o grupo. Esta información fue obtenida analizando diagramas de cajas y bigotes para cada elemento, donde la media y mediana, dependiendo del caso, representaba la distribución concentrada de cierto elemento en un determinado clúster. Además, la Figura 5.9 fue utilizada como apoyo para reforzar esta información, donde se muestra la concentración normalizada de cada elemento en cada uno de los clúster.

La distribución de cada clúster en la cuenca del río Valdivia son presentadas en las Figura 5.10 y 5.11.

Tabla 5.5: Caracterización química de cada uno de los clúster. El color rojo representa que cierto elemento se presenta con mayor concentración en dicho clúster, el color anaranjado corresponde a la segunda mayor concentración (fue marcada siempre y cuando correspondiese a una concentración alta con respecto al resto de los nodos), y el color amarillo representa la tercera mayor concentración, que también fue marcada en caso de que representara una concentración mayor con respecto a los otros clústers.

N° clúster (n° de muestras)	Clúster 0 (1 muestra)	Clúster 1 (67 muestras)	Clúster 2 (55 muestras)	Clúster 3 (41 muestras)	Clúster 4 (52 muestras)	Clúster 5 (46 muestras)
Elementos						
Ag						
As						
Bi						
Th						
U						
MgO+CaO+Na ₂ O+Sr						
SiO ₂						

B						
Ba						
Nb						
Tl						
HREE						
LREE						
MREE						
K ₂ O+Rb						
Zr+Hf						
Al ₂ O ₃						
Cd						
C _{total}						
Cu						
Ga						
Pb						
P ₂ O ₅						
S _{total}						
Se						
Zn						
Co						
Cr ₂ O ₃						
MnO						
Ni						
TiO ₂						
Fe ₂ O ₃ +V						
Te						

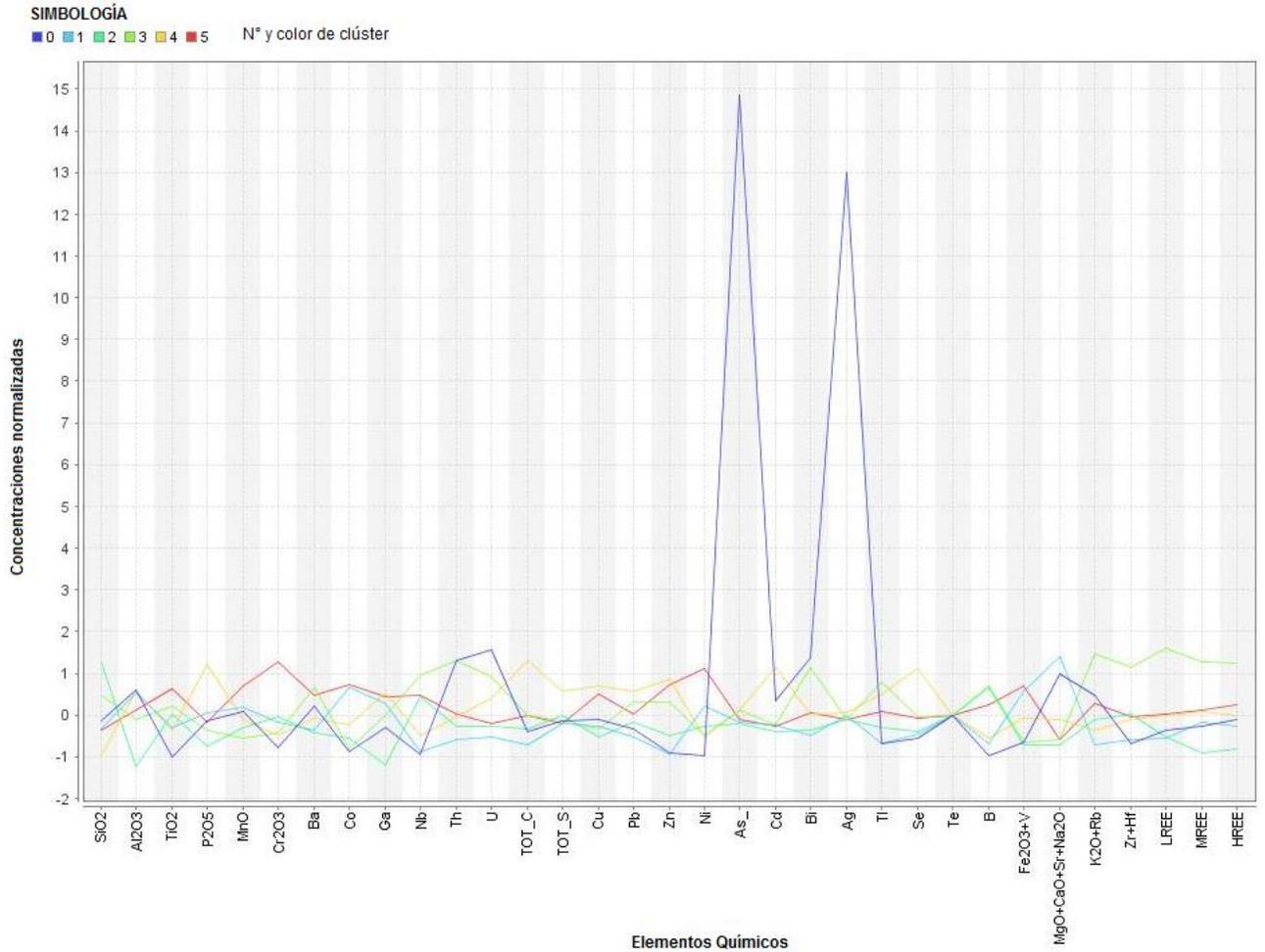


Figura 5.9: Concentraciones normalizadas de cada elemento o grupo de elementos analizados en este estudio. Para cada elemento se tiene su concentración normalizada en cada clúster (representado por un color) y en la simbología se indica el número del clúster correspondiente.

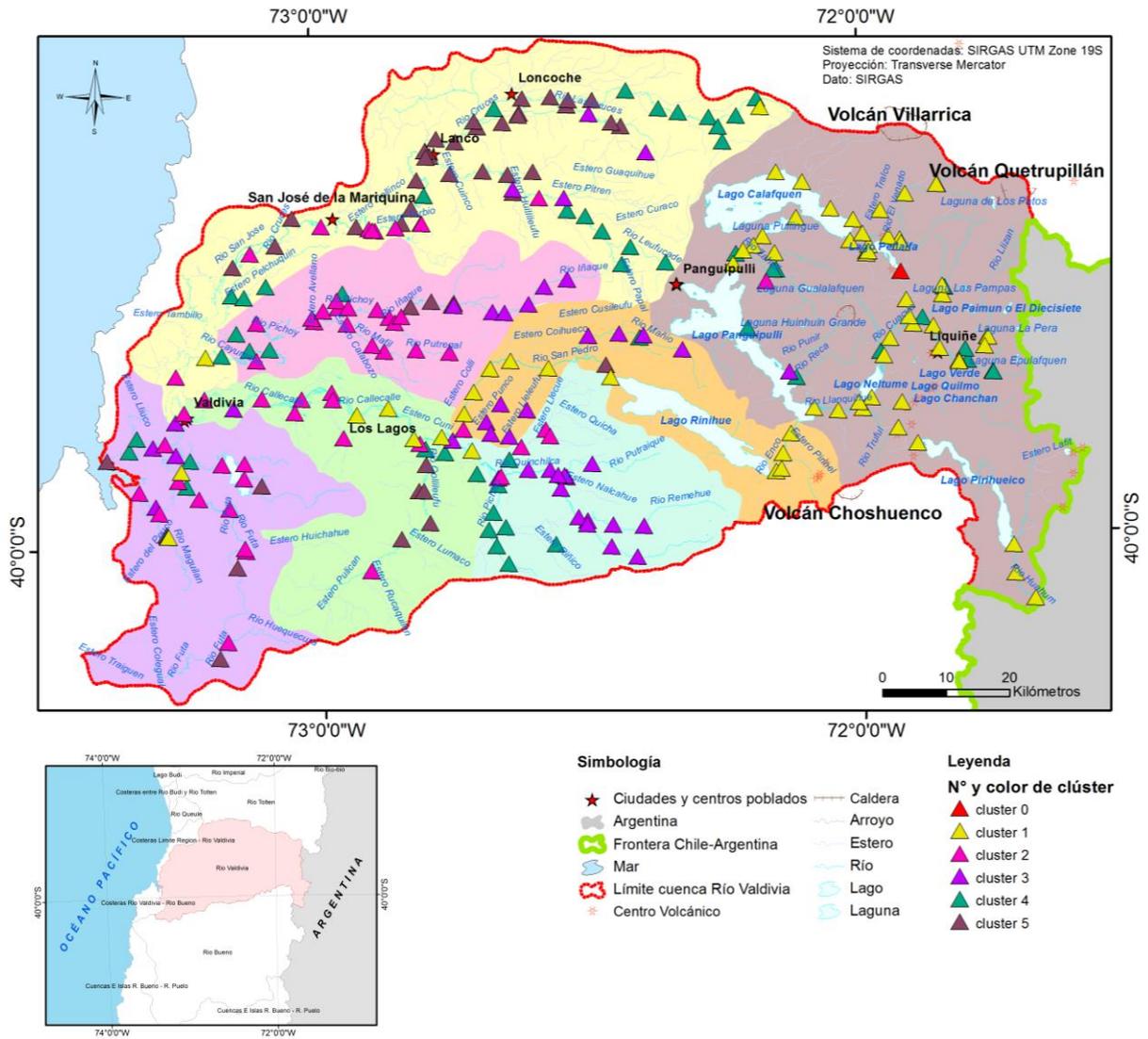


Figura 5.10: Mapa geoquímico multivariante de la cuenca del río Valdivia. Distribución de los clúster o nodos definidos para las muestras de la cuenca del río Valdivia, ploteados sobre el mapa de subcuencas.

5.2.4 Mapas PEC

5.2.4.1 Parámetro PEC

A partir del estudio y comparación del parámetro PEC con las concentraciones de 8 metales presentes en las muestras de sedimento fluvial activo, se obtiene que en sólo 3 elementos (As, Cu y Ni), se han encontrado concentraciones por sobre el parámetro establecido (Tabla 5.6). De esta tabla se desprende que el Ni corresponde al elemento con mayor número de muestras que superan el PEC (25), con una concentración máxima para este elemento de 109,8 ppm versus a los 48,6 establecidos por el parámetro, mientras que el As y Cu, presentan solamente 2 y 1 muestras que superan el parámetro PEC respectivamente.

Es importante mencionar que para la evaluación del parámetro PEC se ha vuelto a considerar el elemento mercurio (Hg), que anteriormente había sido dejado fuera del estudio, debido a ser uno de los elementos que no cumplió con el control de calidad tanto para el caso de muestras gemelas como de duplicados finos. Esto se ha hecho con el fin de cumplir con el protocolo establecido por Macdonald (2000):

Tabla 5.6: 8 metales evaluados con el parámetro PEC. Se indica el límite de concentración consensuado, establecido por el parámetro PEC, el número de muestras que superan este límite por cada elemento, y la concentración máxima de las muestras que superan el PEC.

Metales	Límite parámetro PEC (consensuado) [ppm]	N° de muestras que superan valor PEC	Valor máximo [ppm]
Arsénico (As)	33	2	169,1
Cadmio (Cd)	4,98	x	0,4
Cromo (Cr)	111	x	0,05
Cobre (Cu)	149	1	205
Plomo (Pb)	128	x	106,4
Mercurio (Hg)	1,06	x	0,5
Níquel (Ni)	48,6	25	109,8
Zinc (Zn)	459	x	200

Con los datos obtenidos (resumidos en la Tabla 5.6), se han elaborado las Figura 5.12 y 5.13, de la cual se desprende para los elementos que superan el parámetro PEC:

•**Ni:** existen dos áreas, en dos subcuencas diferentes, donde las muestras que han superado el parámetro PEC para Ni presentan una concentración mayor:

- **Subcuenca del río Cruces:** (11 muestras) área de mayor concentración de muestras con $[\text{Ni ppm}] > \text{PEC}$. Estas se ubican entorno a la comuna de Loncoche (aguas arriba y abajo de esta comuna), específicamente en el río Cruces, río Las Cruces y en esteros de este mismo sector.
- **Subcuenca del río Liquiñe:** (7 muestras) en esta subcuenca se observa un sector donde existe la segunda mayor concentración de muestras con $[\text{Ni ppm}] > \text{PEC}$. El área que lo comprende abarca la zona aguas arriba del lago Calafquén, en los esteros Tralco y Linoico, también un estero al norte del mismo lago y en los ríos El Venado y Llancahue al norte del Lago Pellaifa. Una muestra ubicada en esta misma subcuenca, pero de manera aislada, se sitúa al este del lago Panguipulli, 4 kilómetros aguas arriba del desagüe del río Llanquihue en este lago.

El resto de las muestras donde el PEC se vio superado para Ni se presentan de manera dispersa en las distintas subcuencas:

- **Subcuenca del río San Pedro:** (1 muestra) ubicada donde tiene su origen el río San Pedro, unos 3 kilómetros al NW del Lago Riñihue.
 - **Subcuenca del río Quinchilca:** (1 muestra) en el río Quinchilca, unos pocos kilómetros aguas arriba de su confluencia con el río San Pedro.
 - **Subcuenca del río Pichoy:** (2 muestras) una de las muestras ubicada en el río Pillecozcoz, justo antes de la confluencia de este río con el río Ña que y la otra muestra en el río Ña que, ubicada 4 kilómetros aguas abajo de la misma confluencia.
 - **Subcuenca del río Valdivia:** (3 muestras) las 3 muestras situadas en diferentes ríos (ríos Futa, Santo Domingo y Valdivia).
- As:** (2 muestras) la subcuenca del río Liquiñe presenta dos muestras (distanciadas una de la otra) que superan el parámetro PEC para As. Una de ellas se encuentra ubicada en el estero Blanco, al sur del lago Pellaifa y la otra en el río Punir, a metros de su desagüe en el lago Panguipulli (Figura 5.12 y 5.13).
- Cu:** (1 muestra) la muestra que supera el parámetro PEC para Cu ($[\text{Cu ppm}] > \text{PEC}$) fue obtenida en la subcuenca del río Cruces, específicamente donde tiene su origen el Río Leufucade (Figura 5.12 y 5.13).

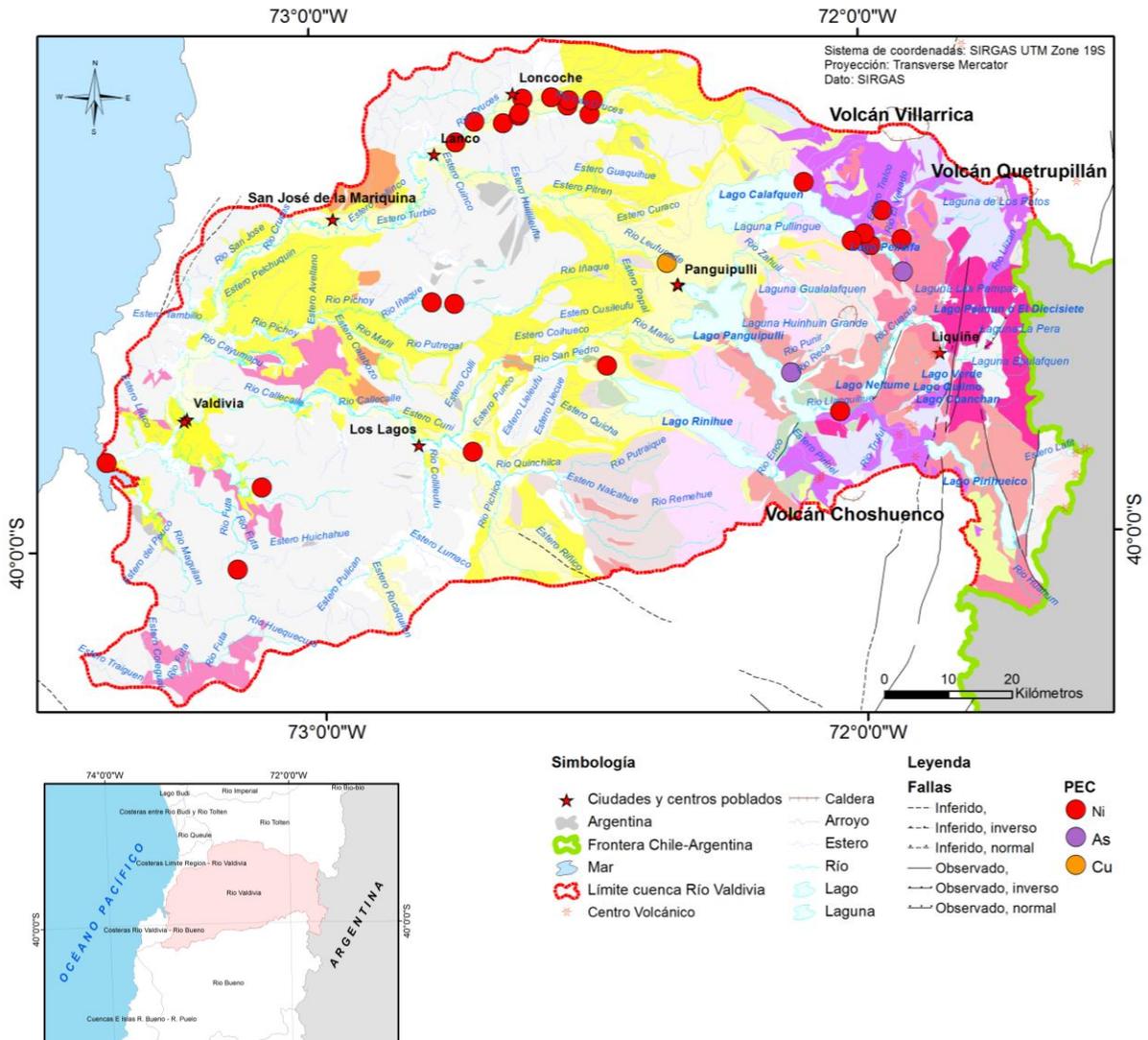


Figura 5.12: Mapa geoquímico del parámetro PEC. Mapa geoquímico del parámetro PEC (Macdonald et al. 2000) de la cuenca del río Valdivia. En el mapa se indican (círculos de color) las ubicaciones de las muestras cuyas concentraciones superaron los valores consensuados por el parámetro PEC (McDonald et al., 2000) en 3 elementos metálicos de los 8 elementos evaluados. Los círculos rojos representan las muestras que superaron el parámetro PEC para Ni (25 muestras), los círculos de color morado representan a aquellas muestras que superaron el parámetro PEC para As (2 muestras) y el círculo de color naranja representa a la única muestra que superó el parámetro PEC para Cu.

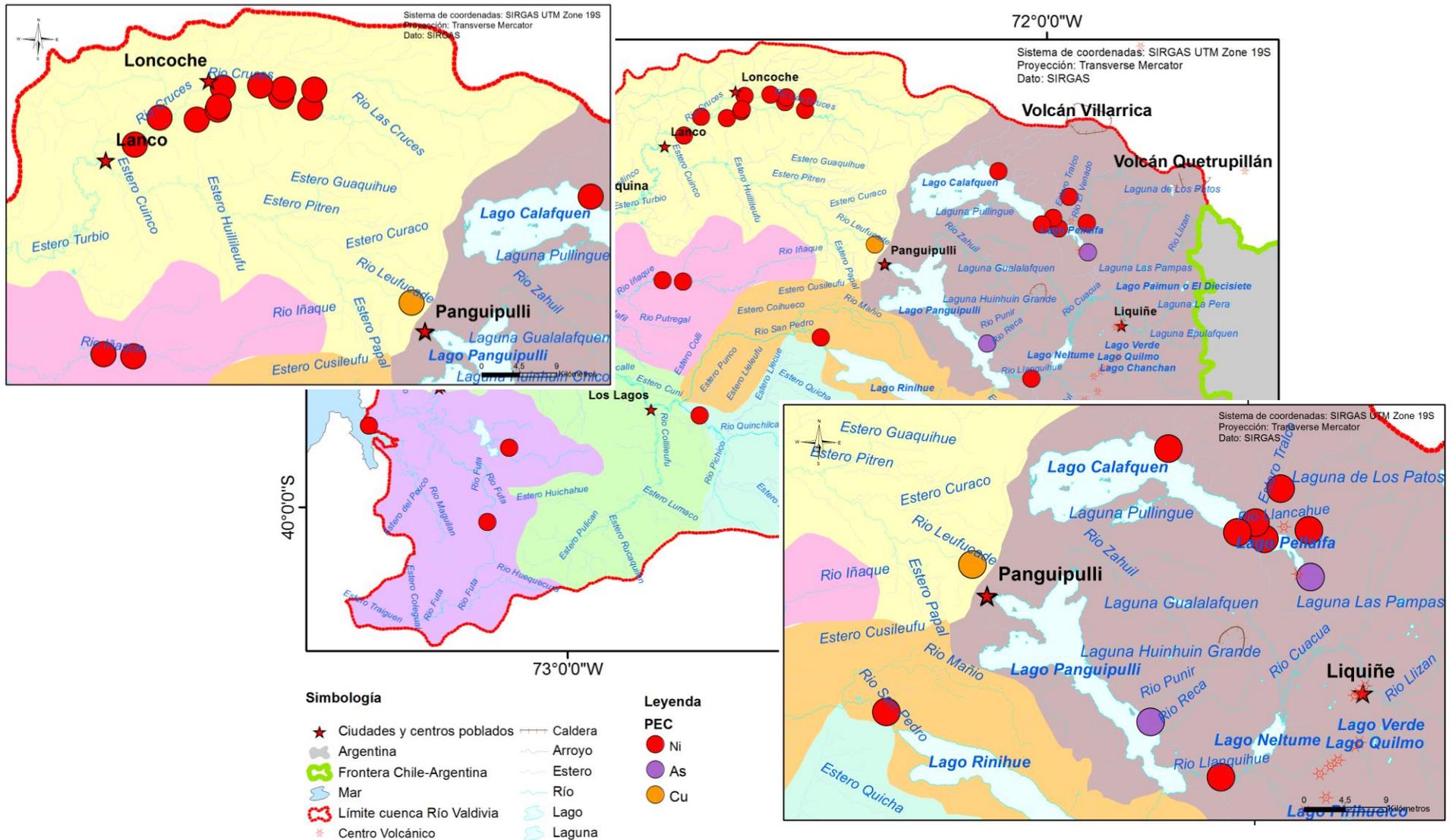


Figura 5.13: Mapa geoquímico del parámetro PEC para la cuenca del río Valdivia. En el mapa se indican (círculos de color) las ubicaciones de las muestras cuyas concentraciones superaron los valores consensuados por el parámetro PEC (Macdonald et al., 2000) en 3 elementos metálicos de los 8 elementos evaluados. Los insertos muestran con mayor detalle las zonas con mayor concentración de muestras que superan el parámetro PEC.

5.2.4.2 Parámetros PEC-Q y PEC-Qmetales

Según lo presentado en metodologías, los parámetros PEC-Q y PEC-Qmetales, han sido utilizados en este estudio para evaluar el efecto sinérgico debido a la presencia de más de un elemento que se encuentra por sobre la norma ambiental ([Ni ppm], [As ppm] y [Cu ppm] >PEC (48,6 ppm, 33 ppm y 149 ppm respectivamente)).

Los resultados obtenidos al evaluar los parámetros PEC-Q y PEC-Qmetales son presentados en los Anexo B.2. A partir de los valores entregados por el parámetro PEC-Qmetales se obtuvo la Figura 5.14, donde es posible evaluar la incidencia de toxicidad según lo presentado por Ingersoll (2001)(Tabla 5.7).

Tabla 5.7: Resultados obtenidos en el trabajo de Ingersoll (2001) para determinar la capacidad de los PEC-Qs para predecir la toxicidad, basándose en pruebas a sedimentos de drenaje de diferentes lugares, utilizando test de toxicidad de 10-42 días con *Hyalella azteca* o de 10-14 días con *Chironomus* spp.

Test Species and Test Duration	Incidence of Toxicity (% of samples where toxicity observed versus no toxicity) Based on the Mean PEC Quotients (Number of Samples in Parentheses)					Total Number of Samples
	Range of Mean PEC Quotients					
	< 0.1	0.1 to < 0.5	0.5 to < 1.0	1.0 to < 5.0	> 5.0	
<i>Hyalella azteca</i> 10- to 14-day tests						
Mean Overall PEC-Q ¹	19 (79)	26 (89)	38 (34)	49 (35)	86 (29)	266
Q _{metals} ²	23 (40)	24 (139)	33 (45)	81 (31)	100 (11)	266
PEC-Q _{total PAHs} ³	25 (123)	33 (76)	35 (20)	49 (33)	100 (14)	266
PEC-Q _{total PCBs} ⁴	20 (98)	25 (61)	47 (43)	47 (34)	73 (30)	266

En la Tabla 5.8 se presentan los resultados obtenidos del parámetro PEC-Qmetales para el caso de la cuenca del río Valdivia utilizando la información entregada en la Tabla 5.7. En esta tabla se muestran el número de muestras que caen en cada rango de media de PEC-Qmetales, y los valores de incidencia de toxicidad de cada especie fueron tomados de los datos obtenidos en el estudio de Ingersoll y otros (2001) (Tabla 5.7).

Tabla 5.8: Resultados obtenidos para el parámetro PEC-Qmetales para las muestras del río Valdivia. Elaborado a partir de Ingersoll y otros (2000).

	Incidencia de Toxicidad (Número de muestras en Paréntesis) Rango de las medias de PEC-Qmetales					Número total de muestras
	<0,1 (22)	0,1 a <0,5 (239)	0,5 a <1,0 (1)	1,0 a <5,0 (0)	>5,0 (0)	
PEC-Qmetales (valores obtenidos del trabajo de Ingersoll y otros (2000,2001) para Hyalella azteca 10-14 días de prueba (Tabla 5.7).	23	24	33	81	100	

A partir de la Tabla 5.8 y la Figura 5.14 se desprende que la mayoría de las muestras se encuentran en el rango de la media de los PEC-Qm inferior a 0,5, y que la distribución de estas es en toda la cuenca ya que corresponden a 261 de las 262 muestras recogidas. Específicamente existe una muestra puntual en la subcuenca del río Liquiñe que presenta media de PEC-Qmetales superior a 0,5 (PEC-Qmetales = 0,73) ubicada en el estero Blanco, al SE del lago Pellaifa. Esta muestra coincide con la muestra que superó el parámetro PEC para As, y además según lo identificado en terreno coincide con la existencia de una instalación de baños termales. Las muestras que se encuentran en el rango inferior a 0,1 (22 muestras) se presentan en algunas subcuencas con un comportamiento puntual, como en las subcuencas del río Cruces, Callecalle, Quinchilca y Futa, mientras que en otras subcuencas presentan un comportamiento más zonal, como ocurre en la subcuenca del río Pichoy a lo largo del río Máfil, en la subcuenca del río San Pedro, en la entrada (río Enco) y salida (río San Pedro) del lago Riñihue y en la subcuenca del río Liquiñe, en las cercanías de la comuna de Liquiñe (río Llizan y río Liquiñe) y en esta misma subcuenca en el río Fui y Llanquihue entorno al lago Neltume. Al utilizar los valores de incidencia de toxicidad entregados en el trabajo de Ingersoll (Ingersoll et al., 2001) (Tabla 5.7), se infiere que todo rango de media de PEC-Qmetales presenta incidencia de toxicidad (para todo rango existe un daño en las especies estudiadas), sin embargo, esta incidencia crece a medida que crece esta media de PEC-Qmetales. De este modo, la cuenca del río Valdivia presenta toxicidad en todas sus muestras, pero ninguna de ellas se encuentra en el rango máximo para PEC-Qmetales y por ende ninguna muestra de la cuenca puede ser considerada 100% tóxica. Este hecho en general, se basa en que la incidencia de toxicidad aumenta con el incremento de concentraciones de los metales individuales (Crane et al., 2000) y que en la cuenca no se obtuvo ninguna muestra de sedimento que superara en sus concentraciones al parámetro PEC en más de un metal (simultáneamente).

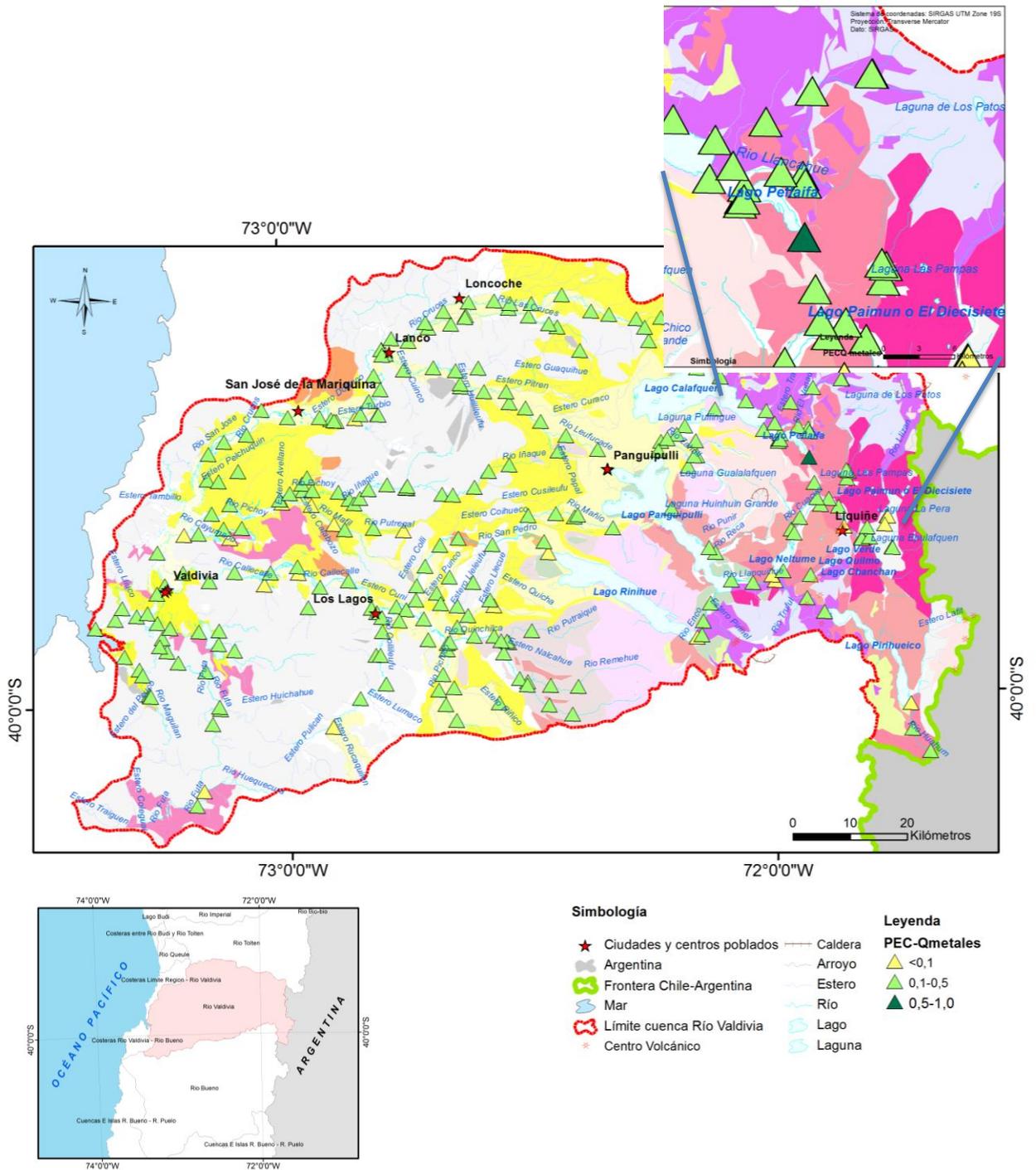


Figura 5.14: Mapa PEC-Qmetales obtenido para la cuenca del río Valdivia. Elaborado a partir de Ingersoll y otros (2001). Se destaca la ubicación de la muestra que obtuvo el mayor valor para PEC-Qmetales (triángulo verde oscuro).

5.2.5 Gráficos de variación geográfica

En el Anexo B.5 se presentan los gráficos de variación geográfica de los ríos principales de la cuenca del río Valdivia.

5.2.6 Datos mineralógicos

Los resultados obtenidos de la Difracción de Rayos X (DRX) son presentados en el Anexo (B.3). En ella se indican los minerales identificados en cada muestra (cuadros negros) a partir de lo reflejado en el difractograma. La tabla además incluye información del número del punto de cada muestra, el río donde fue obtenida la muestra y además en algunos casos, se indican minerales que no fueron reconocidos automáticamente por el equipo, debido a que probablemente constituyen trazas del mineral o dicho mineral presenta baja cristalinidad, pero que sin embargo fueron reconocidos por el experto a cargo de la interpretación de los análisis mineralógicos (Sra. Eugenia Fonseca, Sernageomin), debido a que su peak si aparece en el difractograma. Además, la Figura 5.15 presenta la distribución geográfica de las 20 muestras de sedimento a las que se les realizó el análisis mineralógico proyectado sobre el mapa geológico de la cuenca. La figura además incluye información de los puntos de interés antrópico y de los yacimientos y faenas mineras registradas en la cuenca. Por último la Tabla 5.9 incluye información del punto de las 20 muestras seleccionadas, además de los criterios utilizados para su selección y los elementos en los cuales presentaron anomalías químicas con respecto a la concentración promedio de dicho elemento en la cuenca.

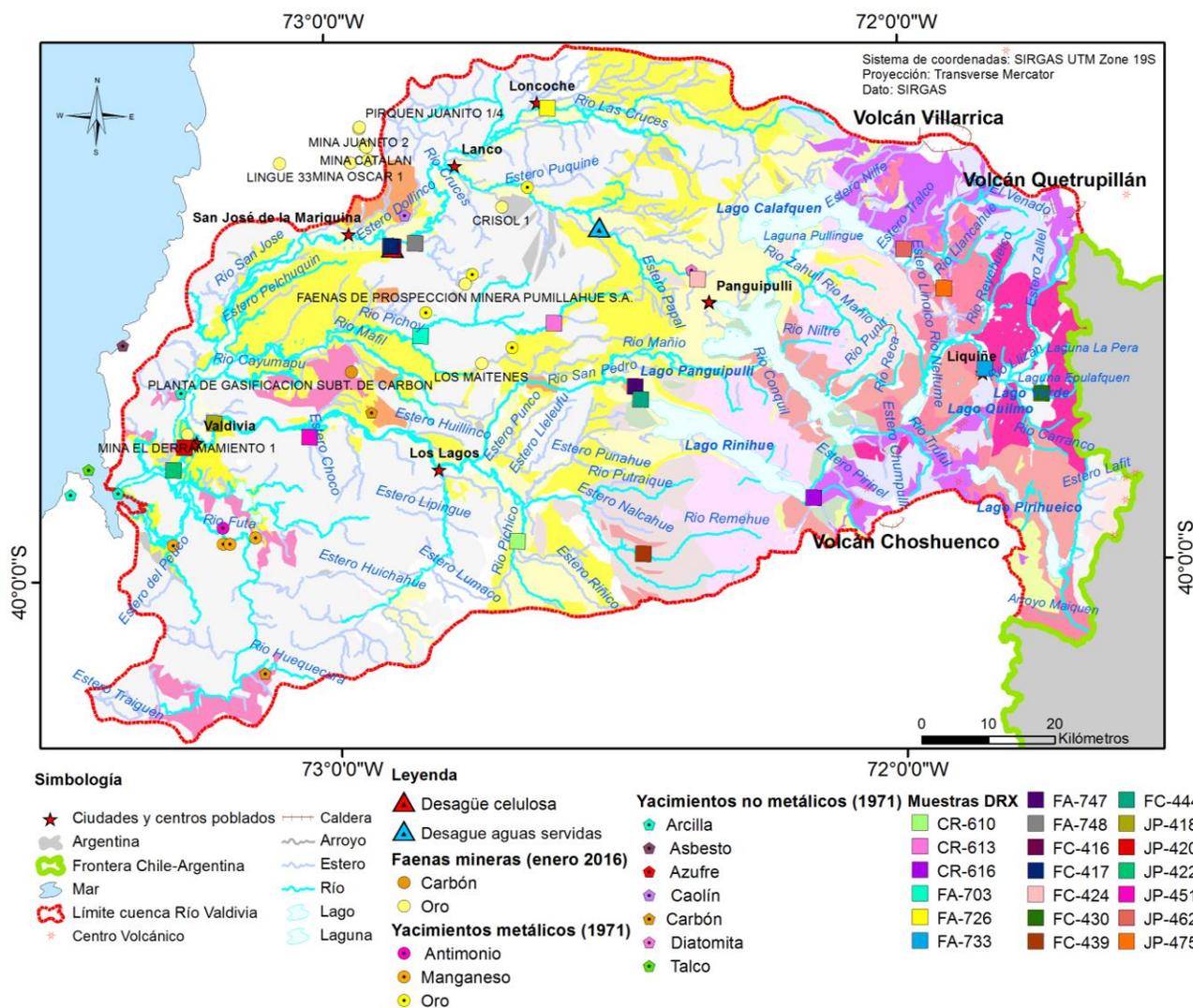


Figura 5.15: Mapa mineralógico de la cuenca del río Valdivia. En el mapa se proyecta la posición geográfica de las 20 uestras de sedimentos analizadas mineralógicamente con Difracción de Rayos X. El mapa además incluye puntos de interés antrópico y las faenas y yacimientos mineros registradas en la cuenca del río Valdivia.

Tabla 5.9: Criterios para la selección de muestras analizadas con difracción de rayos X (DRX). La tabla además incluye los elementos en los cuales algunas muestras presentaron anomalías positivas con respecto a la cuenca y la respectiva subcuenca donde fue tomada la muestra de sedimento.

Punto	Cluster	Elementos con concentración alta con respecto a la cuenca	Subcuenca	Criterios
CR-610	clúster 4	P2O5-Ctotal-Tl	Quinchilca	Río Pichico, aguas arriba del desague en Quinchilca y encuentro con Trafún
CR-613	clúster 3	Rb_K2O-LREE-MREE-Tl	Pichoy	Río Ñiaque, aguas arribas de desague de Pillecozcoz en Río Pichoy
CR-616	clúster 1	Al2O3	San Pedro	Entrada a lago Riñihue
FA-703	clúster 2	SiO2-TiO2	Pichoy	Aguas abajo de desague Pillecozcoz en Pichoy (cambio de cluster)
FA-726	clúster 5		Cruces	Muestra representativa del Río Cruces
FA-733	clúster 1	Ba	Lagos	En Liquiñe
FA-747	clúster 5	Co-Fe2O3	San Pedro	Cluster distinto a todos los del río San Pedro
FA-748	clúster 2			Estero turbio, aporta al cruces, cambio de cluster desde su aporte
FC-416	clúster 2		Cruces	Justo aguas arriba desaguë celulosa
FC-417	clúster 2		Cruces	Justo aguas abajo desaguë celulosa
FC-424	clúster 4	P2O5-Cu-Zn	Cruces	
FC-430	clúster 4	U-Cd	Liquiñe	
FC-439	clúster 3	Rb_K2O-MREE-Tl	Quinchilca	
FC-444	clúster 1			Salida del lago Riñihue-comparar con CR-015
JP-418	clúster 2		Calle Calle	Aguas arriba de Valdivia
JP-420	clúster 3		Calle Calle	Aguas arriba de desaguë calle calle en río Valdivia
JP-422	clúster 2		Río Valdivia	Aguas abajo de desaguë Calle Calle y Cruces
JP-451	clúster 2	SiO2	Calle Calle	Aguas arriba de Valdivia
JP-462	clúster 1	Ni	Liquiñe	
JP-475	clúster 0	As-Ag	Liquiñe	

VI DISCUSIONES

6.1 Control de calidad de datos

Considerando la información obtenida de los análisis de las muestras de duplicados finos, muestras gemelas y estándares (muestras con material de referencia), se evalúan por separado las etapas de muestreo y de análisis de laboratorio.

6.1.1 Muestreo

Para evaluar la calidad del muestreo se utiliza el análisis de muestras gemelas. Para esto, se consideró como no aceptable aquellas muestras que presentaran pares fallidos de muestras superior al 20%, lo que ocurrió para los elementos oro (Au), antimonio (Sb), berilio (Be), estaño (Sn), wolframio (W), mercurio (Hg), azufre total (S_{total}), tantalio (Ta), uranio (U), carbono total (C_{total}), molibdeno (Mo) y selenio (Se), los cuales presentaron porcentaje de pares fallidos superior a 25% (Tabla 5.1).

En este caso, es importante considerar, que, dentro de los pares de muestras gemelas, gran parte de los elementos presentan concentraciones menores o cercanas al límite de detección. Tomando en cuenta esto, y en la escala en la que se está trabajando (generalmente décimas de ppm), la medición se vuelve muy sensible a pequeños cambios en las concentraciones registradas (el equipo es capaz de registrar una mínima variación (límite de detección) que es del mismo orden de magnitud que las concentraciones que se registran), lo que aumenta la posibilidad de obtener un alto valor para el error relativo.

6.1.2 Laboratorio

Como se mencionó en la sección de metodología, para evaluar la precisión de los análisis del laboratorio se utilizan los análisis de duplicados finos. Al igual que en la etapa de muestreo, se consideró como límite de aceptación el porcentaje de pares fallidos inferior a 20%. Los elementos que superaron este límite corresponden a wolframio (W), berilio (Be), mercurio (Hg), tantalio (Ta), oro (Au), cesio (Cs), molibdeno (Mo), óxido de cromo (Cr_2O_3), torio (Th), boro (B), estaño (Sn), uranio (U), iterbio (Yb), azufre total (S_{total}), zinc (Zn), arsénico (As) y antimonio (Sb) (Tabla 5.2).

En primer lugar, es importante considerar nuevamente, que gran parte de los elementos presentes en estas muestras fallidas, presentan concentraciones muy bajas, cercanas o menores al límite de detección, y tal como se explicó anteriormente, este es uno de los factores que influye en un alto valor de error fundamental. Otro factor a

considerar, es que el error relativo máximo aceptable es de un 10%, que es un valor bastante restringido en comparación al error relativo para muestras gemelas (30%). Esto define áreas más acotadas entre las rectas de límite de aceptación en los gráficos de control, aumentando la posibilidad de que pares de muestras queden fuera de esta área. Finalmente, un último factor a considerar es una posible homogenización deficiente de los frascos de muestras preparados en laboratorio, especialmente para los minerales más densos, y que además no presentaron error en el análisis de muestreo. Por último, como ya se explicó en metodologías, se considera que la exactitud del análisis del laboratorio es buena si es que el sesgo es menor a un 5 %. En este caso se obtuvo un sesgo de 0,13%, y por lo tanto, la exactitud del análisis puede considerarse bastante aceptable.

A partir de lo anteriormente presentado, considerando tanto el control de calidad del muestreo como del laboratorio, se decidió que para efectos de la discusión, no se considerarán aquellos elementos químicos que presentaron un alto porcentaje de pares fallidos simultáneamente en ambos análisis. Estos elementos corresponden a W, Be, Hg, Ta, Au, Cs, Mo, Sb y Sn.

6.2 Características geoquímicas generales de la cuenca

Con el fin de evaluar las condiciones geoquímicas generales de la cuenca se utilizarán dos parámetros que ya fueron descritos en metodología. En primer lugar se evaluará el grado de meteorización química de las fuentes de los sedimentos (CIA), a través del índice de alteración química. Posteriormente, utilizando el índice de basicidad (BI), se estudiará el grado de diferenciación química de las rocas fuentes de los sedimentos. Además, con el análisis de los mapas multivariantes, será posible establecer patrones generales de comportamiento geoquímico de la cuenca.

6.2.1 Índice de alteración química

Al proyectar el índice de alteración química (CIA) obtenido para las muestras de sedimento de la cuenca del Río Valdivia, se observa una concentración de valores menores principalmente en los ríos y afluentes de la zona oriental de la cuenca, específicamente en las subcuencas del río Liquiñe y en la del río San Pedro, mientras que la zona occidental, principalmente las subcuencas del río Cruces y la del río Pichoy, presentan valores CIA marcadamente mayores (superior a 80, Figura 6.3). Posteriormente, al evaluar el parámetro CIA considerando las unidades geológicas que componen a la cuenca, se observa que los valores mayores de alteración química de las fuentes de los sedimentos se concentran principalmente en las unidades sedimentarias de depósitos fluviales y en la de depósitos morrénicos, fluvio-glaciales y glaciofluviales (Figura 6.3).

Las rocas y minerales frescos sin importar su composición tienen valores similares de CIA alrededor de 40-50, en tanto que muestras completamente meteorizadas tienen

valores de CIA alrededor de 100 (Aristizábal et al., 2009; Fedo et al., 1995). Nesbitt y Young (1982) y Nesbitt y otros (1996), han demostrado que sin importar la diversa composición de las rocas, los procesos de meteorización siguen tendencias simples y comunes que no son afectados por las condiciones climáticas bajo las cuales se originaron. Además, según ellos la degradación del feldespato y la formación de minerales de arcilla son los procesos dominantes durante la meteorización química de la parte alta de la corteza. El calcio, el sodio y el potasio son generalmente removidos de los feldespatos, incrementando la proporción de alúmina y álcalis en los productos de la meteorización.

Considerando lo anterior, valores altos de alteración química en los sedimentos de depósitos morrénicos, fluvio-glaciales y glaciofluviales (Figura 6.3), son resultados esperados debido a la composición litológica encontrada en esta unidad. En ellos se concentra material removido y alterado por procesos glaciales principalmente, provenientes de la parte alta de la cuenca (zona este). Mientras que en la zona este del área de estudio, donde la geología indica la presencia de rocas fuentes (por ejemplo Granitoides del Mioceno, Granitos del Cretácico Inferior, Estratovolcanes y complejos volcánicos), los valores de CIA son mucho menores. Sin embargo, existe una excepción a estos resultados, específicamente en las muestras obtenidas en el curso del río San Pedro y en las del primer tramo del río Callecalles, donde los valores para el parámetro CIA se encuentran en el mismo rango que los valores obtenidos para las muestras de sedimento del lado oriental de la cuenca (correspondiente con muestras menos meteorizadas), a pesar que la unidad litológica descrita entorno a los cursos de estos ríos corresponde a las unidades de depósitos fluviales y de depósitos morrénicos, fluvio-glaciales y glaciofluviales. Un factor a tomar en cuenta y que podría responder a esta diferencia en el comportamiento de las muestras del río San Pedro y las del primer tramo del río Callecalles es lo encajonado de estos ríos (Figura 6.1) donde por lo tanto es probable que exista un menor aporte morrénico (menores concentraciones de Al_2O_3), a diferencia de lo que ocurre en los ríos Pichoy y Cruces, que corresponden a ríos que ocupan el valle central, caracterizados por una topografía y relieve más rebajado (ríos menos encajonados) y por lo tanto el aporte de material morrénico, fluvio-glacial y glaciofluvial existente (contenidos de Al_2O_3 mayores) es mucho mayor (Figura 6.2).

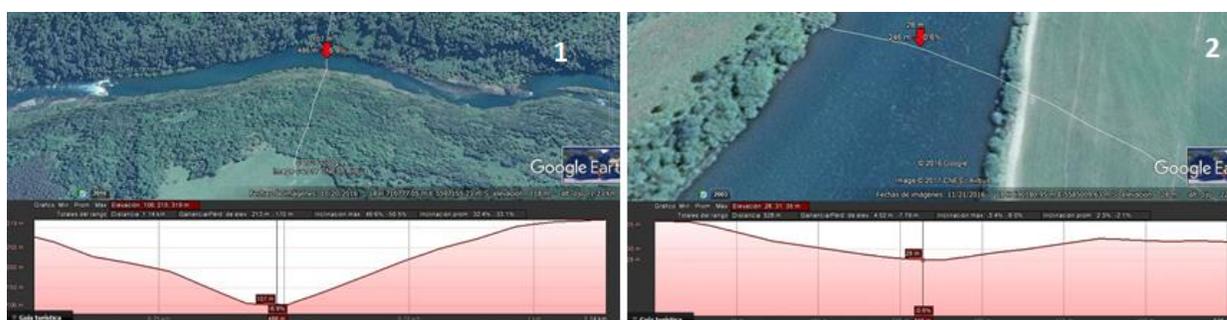


Figura 6.1: 1. Perfil de elevación de transecta realizada en río San Pedro a través de Google Earth. La imagen permite visualizar la topografía del cauce y márgenes del río San Pedro. 2. Perfil de elevación de transecta realizada en río Callecalles a través de Google Earth. La imagen permite visualizar la topografía del cauce y márgenes del río Callecalles.

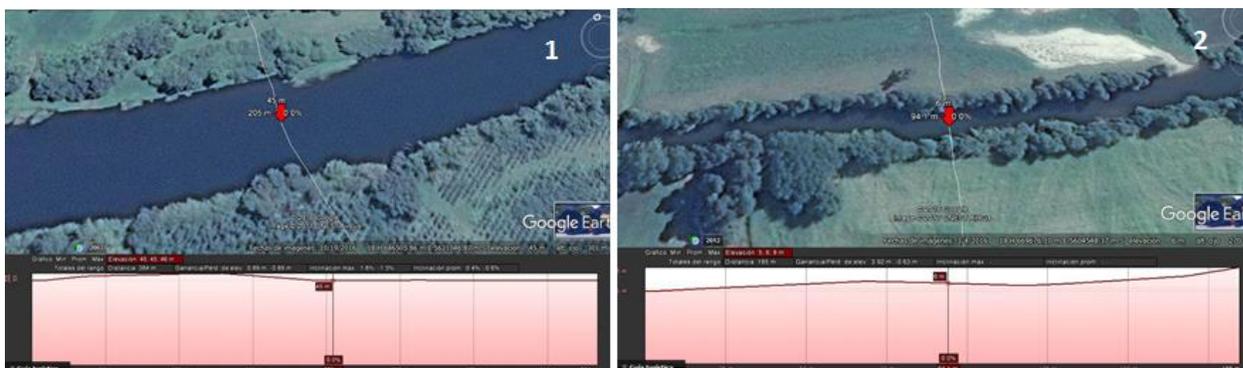


Figura 6.2: 1. Perfil de elevación de transecta realizada en el río Pichoy a través de Google Earth. La imagen permite visualizar la topografía del cauce y márgenes del río Pichoy. 2. Perfil de elevación de transecta realizada en río Cruces a través de Google Earth. La imagen permite visualizar la topografía del cauce y márgenes del río Cruces.

Junto con esto, en el río San Pedro existe la presencia de depósitos de remoción en masa relacionados a deslizamientos generados por el terremoto ocurrido en Valdivia en mayo de 1960 (“Riñihualzo”). Considerando lo descrito por Davis y Karzúlovic (1963), una de las características de los sedimentos de estos deslizamientos en cuanto a su composición litológica es la poca meteorización y presencia de minerales máficos (olivino y diópsido) que aumentaron los contenidos de Fe_2O_3 - MgO - Na_2O y K_2O y disminuyeron los valores relativos de Al_2O_3 . A partir de esto, los bajos valores obtenidos para el parámetro CIA en el curso del río San Pedro también estarían respondiendo a este fenómeno. Finalmente, el caudal abundante del río San Pedro (Tabla 6.1), a diferencia de los caudales menores de los ríos Pichoy y Cruces, serían el último factor a tomar en cuenta, para los resultados obtenidos en el parámetro CIA en la cuenca del río Valdivia. Los valores de caudal registrados en el río San Pedro explicarían el mayor transporte de material fresco desde la zona oriental de la cuenca, alcanzando una mayor distancia previo a la depositación (Figura 6.3).

Tabla 6.1: Caudal del río San Pedro en desagüe Lago Riñihue (m^3/s). MOP-DGA CI (2004)

Pex (%)	Abr	May	Jun	Jul	Ago	Sep	Oct	Nov	Dic	Ene	Feb	Mar
5	419.95	805.12	1059.35	1356.18	866.83	744.86	621.20	603.59	538.23	380.60	219.69	191.16
10	315.86	648.67	928.63	1167.39	778.72	671.54	560.42	534.89	464.65	328.29	199.15	167.09
20	228.96	499.31	787.12	970.21	683.92	595.11	494.70	462.07	388.87	274.45	176.82	143.96
50	135.85	302.79	560.75	671.99	533.52	479.67	389.77	349.32	276.70	194.89	140.88	113.18
85	87.41	163.52	346.16	411.86	392.94	377.12	290.59	247.51	181.96	127.84	106.48	91.00
95	74.51	113.87	246.29	299.58	328.37	330.59	244.56	202.17	142.25	99.80	90.34	82.97
Dist	L3	L2	L3	L3	L2	G	L2	L2	G2	L2	L2	L3

Tabla 6.2: Caudal del río Iñaque en Mafil (m³/s). MOP-DGA CI (2004)

Pex (%)	Abr	May	Jun	Jul	Ago	Sep	Oct	Nov	Dic	Ene	Feb	Mar
5	16.17	55.61	83.56	119.12	82.42	41.19	34.31	24.52	18.29	11.23	8.61	7.16
10	12.92	41.84	67.76	95.12	64.57	37.58	29.47	20.92	15.53	9.92	7.60	6.54
20	9.86	29.65	52.56	72.43	49.58	33.53	24.52	17.26	12.73	8.46	6.54	5.82
50	5.87	15.34	32.35	43.02	33.35	26.69	17.25	11.95	8.69	6.07	4.91	4.59
85	3.10	6.81	17.80	22.65	24.78	19.64	11.19	7.60	5.40	3.80	3.45	3.32
95	2.13	4.23	12.53	15.54	22.47	16.10	8.67	5.82	4.07	2.79	2.80	2.71
Dist	L2	L2	L2	L2	L3	L3	L2	L2	L3	G2	L2	G2

Tabla 6.3: Caudal del río Cruces en Rucaco (m³/s). MOP-DGA CI (2004)

Pex (%)	Abr	May	Jun	Jul	Ago	Sep	Oct	Nov	Dic	Ene	Feb	Mar
5	57.12	255.77	305.38	401.97	303.41	193.80	169.93	108.30	76.04	39.33	27.10	22.52
10	46.17	189.98	277.49	345.31	265.01	173.48	144.78	91.76	63.19	34.38	23.99	20.38
20	35.68	132.51	243.71	286.25	224.95	151.69	119.21	75.07	50.50	29.20	20.75	18.07
50	21.81	66.56	179.14	197.04	164.46	117.38	82.16	51.15	32.90	21.31	15.86	14.36
85	11.89	28.51	99.62	117.79	111.82	85.59	51.81	31.88	19.41	14.35	11.51	10.81
95	8.33	17.32	52.90	81.83	89.15	71.10	39.45	24.16	14.24	11.32	9.54	9.15
Dist	L2	L2	N	G	L2	L2	L3	L2	L2	L3	G	L2

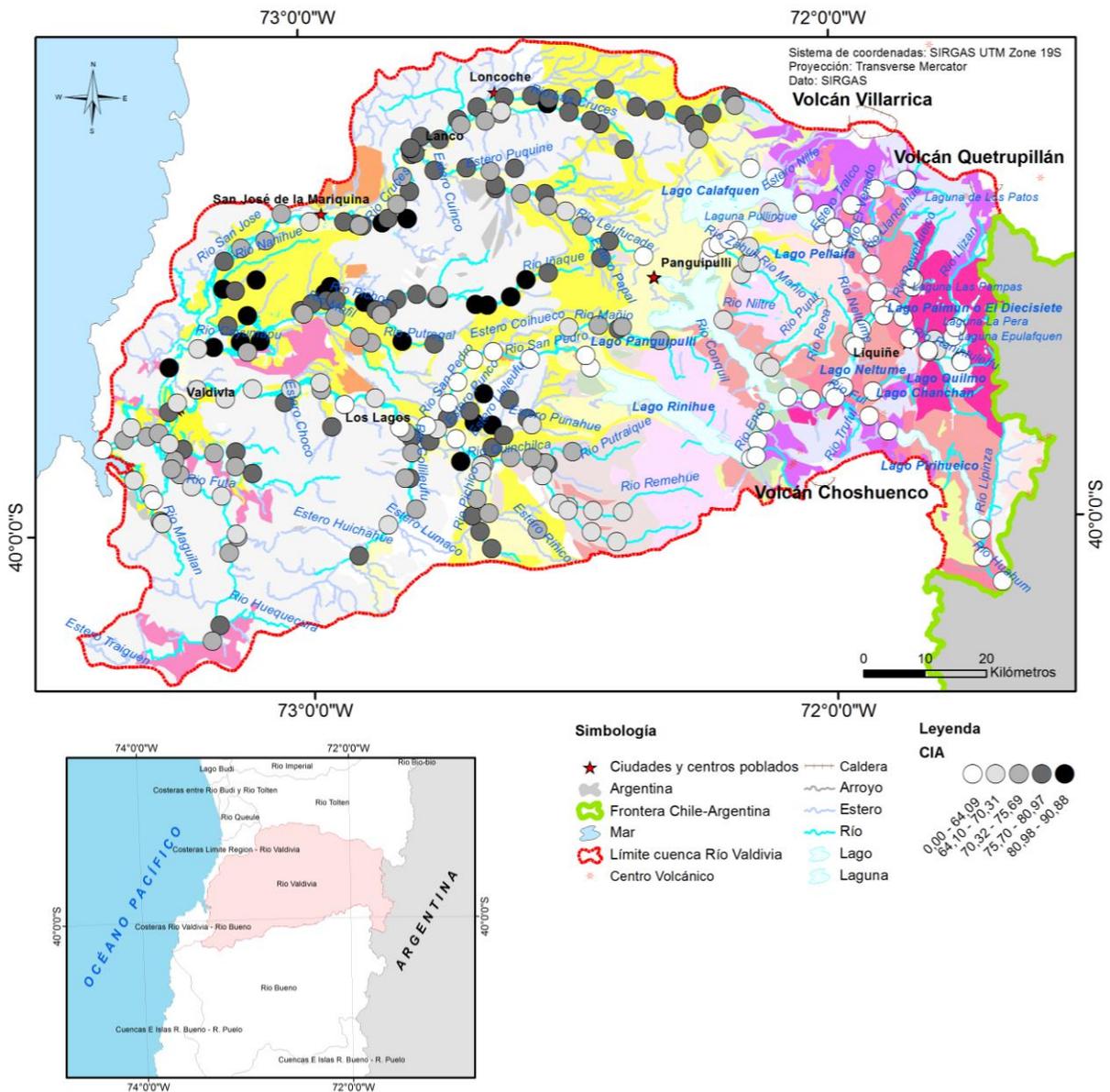


Figura 6.3: Mapa CIA de la cuenca del río Valdivia. Índice de meteorización química (C.I.A.) de los sedimentos fluviales de la cuenca del río Valdivia.

6.2.2 Índice de basicidad

El índice de basicidad (BI) corresponde a un parámetro utilizado para estimar la proporción de rocas máficas y/o félsicas en el área de proveniencia de los sedimentos clásticos (Kumon & Kiminami, 1994), basándose en los contenidos de los compuestos químicos (óxidos) asociados a aportes máficos ($\text{FeO} + \text{MgO}$) y en los asociados a aportes félsicos ($\text{SiO}_2 + \text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$), estableciendo y evaluando la razón entre ambos. En este estudio, este parámetro está siendo utilizado para evaluar los sedimentos de la cuenca del río Valdivia, por lo tanto correspond a un parámetro referencial.

Según los resultados obtenidos para este parámetro, en primer lugar, se observa que solamente unas pocas muestras (aproximadamente 10) están dentro del rango máximo de basicidad para esta cuenca (sobre 0,32). En segundo lugar, al analizar los resultados ploteados en el mapa (Figura 6.4), se observa que los valores máximos (dentro de los dos rangos mayores) se concentran principalmente en los ríos y afluentes de la zona este de la cuenca, específicamente en las subcuencas del río Liquiñe y San Pedro, y en la parte alta de la subcuenca del río Cruces. Por último, al analizar este mismo parámetro considerando la geología de la cuenca del río Valdivia, se observa que los valores más altos obtenidos para el BI, están correlacionados con aquellos ríos y afluentes cuyas fuentes son las Unidades de Estratovolcanes y complejos volcánicos y Secuencias lávicas y centros volcánicos básicos a intermedios, donde predomina la presencia de andesitas basálticas y dacitas. Cabe destacar que en esta zona del área de estudio (zona este), se encuentran emplazados estratos volcanes y complejos volcánicos de composición básica a intermedia (ver 2.1.4 Geomorfología). En lo que a la subcuenca del río Cruces refiere, los valores altos de BI obtenidos en los sedimentos muestreados, pueden ser consecuencia del material removido desde la parte alta de la cuenca, y de la base del volcán Villarrica y transportado a esta subcuenca por el curso del río.

Los casos puntuales con valores altos del parámetro BI, al lado oeste de la cuenca, se correlacionan en algunos casos con la presencia de fuentes máficas también puntuales a este lado de la cuenca, como ocurre en la subcuenca del río Pichoy, donde aflora la unidad de Metabasitas del Paleozoico-Triásico (esquistos, anfibolitas y rocas ultramáficas), fuente para el río Pillecozcoz, afluente al río Ñaquel. Otra muestra puntual, también con alto valor de basicidad, fue muestreada en el límite occidental de la cuenca, dentro de la subcuenca del río Valdivia, justo antes de la desembocadura de este en la ensenada San Juan. El primer factor a tomar en cuenta, para el valor obtenido en el parámetro BI en esta muestra, es el efecto del estuario, lo que genera concentración de minerales densos por corrientes fluviales y marinas, junto con la mayor disponibilidad de hierro producto de la urbanización (actividad humana, puertos, embarcaderos, entre otros). Por último, aunque no se considera como fuente directa, se tiene la misma aparición de la unidad de Metabasitas al sur del río Tornagaleones, el cual también desemboca en el mismo lugar. Además en el trabajo de Di Biase y Lillo (1973), se describe la presencia de cuerpos ultrabásicos asociados a la Unidad Tirúa, en lo que ellos definen como Basamento Cristalino, reconocido en este estudio como Basamento Metamórfico (Unidad de Esquistos Pelíticos del Paleozoico-Triásico), que también podría tener influencia en estos resultados..

Claramente y como era esperable, el factor litológico coincide con los resultados de basicidad obtenidos en la cuenca.

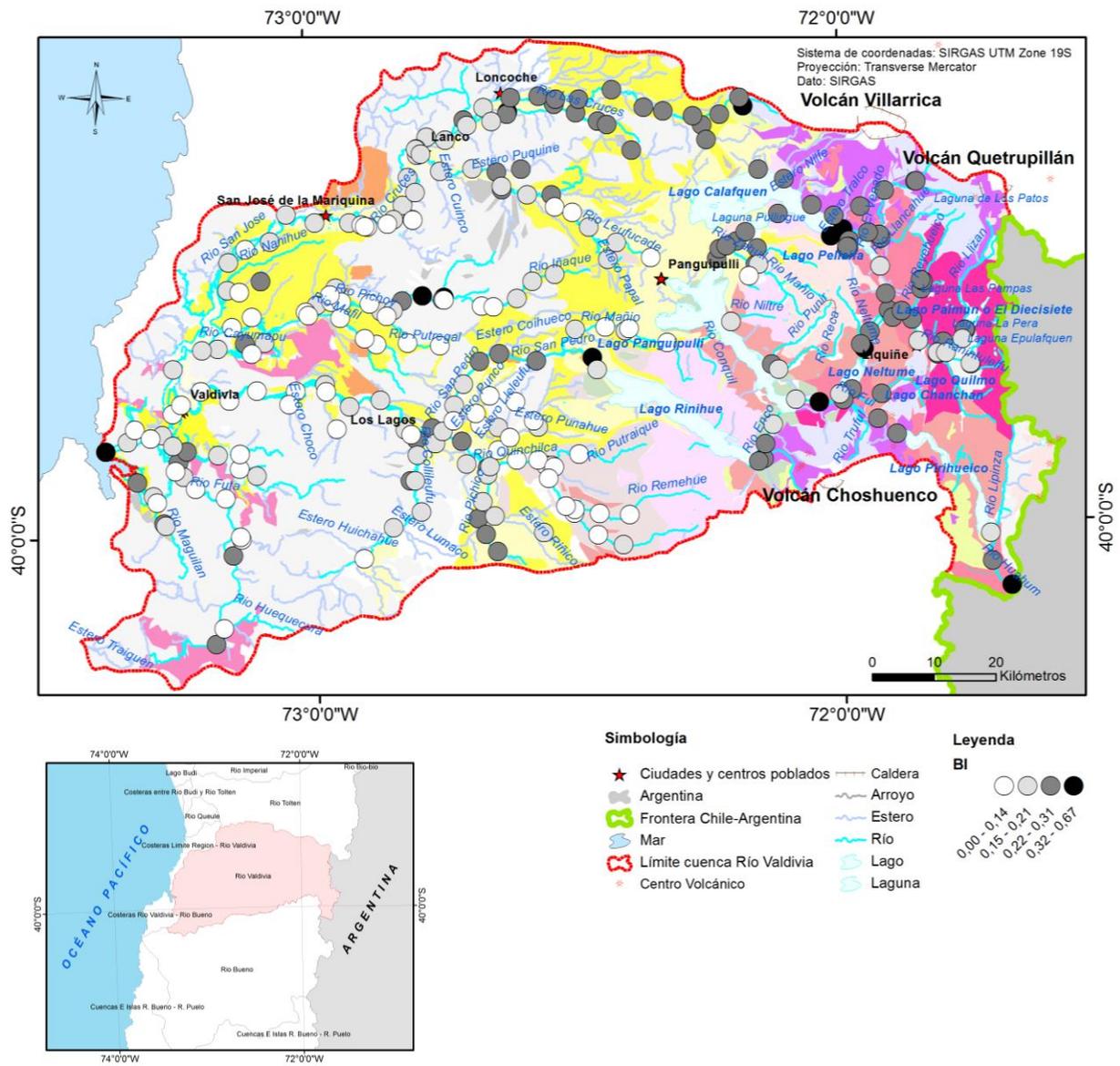


Figura 6.4: Mapa BI de la cuenca del río Valdivia. Índice de Basicidad para las muestras de sedimento fluvial de la cuenca del río Valdivia.

6.2.3 Mapas geoquímicos multivariados

En las Figuras 5.10 y 5.11 se presenta la distribución de los clúster resultantes del análisis multivariable (*K-means*), en el mapa de subcuencas y en el mapa geológico respectivamente. A continuación se realizará un análisis detallado de cada clúster y su distribución geográfica:

Clúster 0 (Ag, As, Bi, Th, U)

Este grupo, representa una muestra puntual ubicada en el estero Blanco, dentro de la subcuenca del río Liquiñe. La naciente de este estero, al igual que la de sus afluentes, drena desde la unidad de Granitoides del Mioceno, mientras que a lo largo de su curso drena sobre la unidad de secuencias y centros volcánicos parcialmente erodados hasta su desembocadura en el lago Pellaifa. A partir de la Clústerización se obtiene que esta muestra presenta valores altos de concentración en As, Ag, Bi, Th y U, valores moderadamente altos en Al_2O_3 , Cd, K₂O-Rb y MgO-CaO-Na₂O-Sr y valores medios de Ba. En particular esta muestra destaca por presentar los valores más altos en As y Ag de toda la cuenca (169,10 [ppm] y 1,0 [ppm] respectivamente).

Al observar los mapas univariados se observa que esta muestra presenta concentraciones altas en As, Ag y Na₂O y moderadamente altas en K₂O-Rb, U, Th, Sr, CaO y Al_2O_3 . Según lo descrito en terreno, los clastos que componen la litología de este punto corresponden principalmente a granitos (algunos argilizados) y muy pocas andesitas, además se describe la presencia de un pequeño canal confluyente que trae agua de mayor temperatura que el cauce principal y la presencia de aguas termales en el sector. A partir de esta información se podría predecir como fuente de arsénico, las exhalaciones volcánicas relacionadas a los centros volcánicos o procesos hidrotermales que son característicos del sector, mientras que los altos contenidos de Ag, podrían estar relacionados con un enriquecimiento de este metal en rocas alcalinas debido al reemplazo de Na⁺ por Ag⁺. Además una de las principales mineralogías asociadas a la plata es el arseniuro de plata o arsenargentina (Ag₃As), que estaría relacionando a ambos elementos (Salminen et al., 2005).

Finalmente, según los resultados obtenidos en el análisis mineralógico, en esta muestra se encontró la presencia de arseno-polibasita, que corresponde a un sulfuro antimoniuro de cobre y plata. Es importante tener en cuenta que este mineral se forma por alteración hidrotermal de baja y media temperatura en vetas de minerales de plata y por lo tanto habría que realizar un análisis detallado en esta zona, para verificar la presencia de este tipo de mineralizaciones en la cuenca, o específicamente en este punto.

Clúster 1 (MgO+CaO+Na₂O+Sr)

Las muestras asociadas a este grupo o clúster, son muestras que se distribuyen principalmente en los ríos y afluentes de la zona oriental de la cuenca del río Valdivia, correspondiente a la subcuenca del río Liquiñe. Además, en este mismo tipo de muestras se observa también en las muestras obtenidas en el curso del río San Pedro, en las del primer tramo del río Callecalle y solamente en dos muestras puntuales en la subcuenca del río Valdivia, en los ríos Maguilán y Tornagaleones.

Este clúster se caracteriza por presentar las concentraciones más altas en el grupo de elementos MgO-CaO-Na₂O-Sr y valores moderadamente altos en Al₂O₃, Co y Fe₂O₃-V. A partir de estos datos, y sumado a la información entregada por el mapa geológico y el mapa de basicidad (BI) se sugiere que:

1. Los sedimentos asociados a las muestras del clúster 1 se originan y/o provienen de la parte alta de la cuenca (zona este), cuyas fuentes principales son los estratovolcanes, centros volcánicos y secuencias lávicas de composición básica e intermedia y/o parcialmente erodados, característicos de la región. Esto se correlaciona con los datos geoquímicos obtenidos y lo mostrado en el mapa de basicidad (BI), donde se obtienen valores mayoritariamente medios para las muestras de este clúster, al igual que en las muestras del río San Pedro, en las del primer tramo del río Callecalle y en las muestras puntuales de la subcuenca del río Valdivia. Se asume así, una fuente de composición principalmente intermedia para estas muestras.
2. Las muestras pertenecientes al clúster 1 y que fueron obtenidas en el río San Pedro y Callecalle son consecuencia del transporte fluvial de material que proviene de la erosión de las rocas de la parte alta de la cuenca. Esto se correlaciona con el curso de estos ríos a través de la unidad de depósitos fluviales.

Clúster 2 (SiO₂)

Las muestras que han sido agrupadas en el clúster 2, se presentan marcadamente en la zona oeste de la cuenca (subcuenca del río Valdivia, parte baja de la subcuenca del río Cruces, tramo final del río Callecalle y la parte baja de la subcuenca del río Pichoy), a excepción de una única muestra obtenida en la subcuenca del río Liquiñe, específicamente en el río Los Nadis (Figura 5.10).

Esta clústerización se caracteriza por sus altos valores de concentración de SiO₂, lo que se correlaciona con la presencia de cuarzo masivo y esquistos cuarzo-micáceos descrita en terreno y observada en el mapa geológico de la cuenca. Además cabe mencionar que las nacientes de los ríos y afluentes en los cuales se obtuvo esta clústerización, drenan generalmente desde la unidad de esquistos (pelíticos) del

Paleozoico-Triásico, luego la señal química de estas muestras refleja la composición del basamento metamórfico. Además, siendo el cuarzo de los minerales más resistentes a la meteorización, podría también estar reflejando el producto final de las muestras provenientes de la parte alta de la cuenca.

Clúster 3 (B, Ba, Nb, Th, TI, HREE, MREE, LREE, K₂O+Rb, Zr+Hf)

Las muestras asociadas al clúster 3, se presentan en la cuenca del río Valdivia principalmente como una franja central de dirección norte-sur, abarcando las subcuencas de los ríos San Pedro, Quinchilca, la parte alta de la subcuenca del río Pichoy y unas pocas muestras en la parte alta de la subcuenca del río Cruces. Fuera de esta franja, también se presentan algunas muestras de este Clúster en la subcuenca del río Valdivia, y una única muestra en la subcuenca del río Liquiñe.

Los elementos que caracterizan a este clúster con sus altas concentraciones, corresponden a B, Ba, Nb, Th, TI, HREE, LREE, MREE, K₂O-Rb y Zr-Hf y concentraciones moderadamente altas en Bi, Pb, SiO₂, TiO₂ y U. Según esta clústerización y lo mostrado por el mapa BI (Figura 6.4) para estas muestras, se infiere que la composición de la fuente de estos sedimentos corresponde a una fuente más félsica (contenidos altos y moderadamente altos de K₂O-Rb y SiO₂ y bajo índice BI). Además al observar esta clústerización en el mapa geológico, se desprende que los ríos en los cuales fueron tomadas estas muestras, drenan principalmente desde o sobre la unidad de complejos metasedimentarios Devónico-Carbonífero o sobre rocas plutónicas del Carbonífero-Pérmico, siendo estas las fuentes principales de aporte sedimentario para estas muestras. Además el contenido de tierras raras (alto coeficiente de distribución de REE), puede reflejar la presencia de minerales accesorios, tales como, apatito, circón, monacita y allanita, que se presentan en rocas silíceas, tales como granitos.

Clúster 4 (Al₂O₃, C_{total}, Cd, Cu, Ga, Pb, P₂O₅, S_{total}, Se, Zn)

Al observar la distribución de las muestras pertenecientes al clúster 4 en el mapa geológico de la cuenca, se desprende que estas se concentran principalmente en los ríos que drenan desde la unidad de depósitos morrénicos, fluvio-glaciales y glaciofluviales provenientes de la parte alta de la cordillera, específicamente en las subcuencas de los ríos Quinchilca, Callecalle, Cruces, Pichoy y Valdivia. Por otro lado, en la subcuenca del río Liquiñe, también se observan algunas muestras asociadas a este Clúster, sin embargo, estas drenan desde una unidad diferente, como las unidades de centros volcánicos básicos a intermedios o centros volcánicos parcialmente erodados.

A partir de los resultados obtenidos del análisis multivariable, se tiene que los elementos que caracterizan a este Clúster corresponden a Al₂O₃, C_{total}, Cd, Cu, Ga, Pb, P₂O₅, S_{total}, Se y Zn y en menor medida TI. Además según el índice de basicidad y el

mapa BI para esta cuenca, se tiene que estas muestras coinciden con valores medios y medios-altos para este parámetro. Considerando lo anterior, se plantea:

1. Los sedimentos generados en la parte alta de la cuenca, provienen de una fuente de composición básica a intermedia propia de los volcanes, estratovolcanes y secuencias lávicas de la zona este. Esto se condice con los valores del parámetro BI obtenido para estas muestras.
2. El material sedimentario presente en la unidad de depósitos morrénicos, fluvio-glaciales y glaciofluviales, es material generado por la erosión de la parte oriental de la cuenca y se encuentra presente en estos depósitos producto del transporte fluvial de la carga sedimentaria. Los valores altos de Al_2O_3 , se correlacionan con la alta meteorización química producto de procesos glaciales, que generan la degradación de feldespato y la generación de minerales de arcilla, aumentando los contenidos de Al_2O_3 en esta unidad.
3. En el área de estudio, la zona de morrenas coincide con zona agrícola principal, por lo que se tiene alto contenido de materia orgánica (alto C_{total}) y alto uso de fosfatos (alto P_2O_5). Junto con esto, los altos contenidos de materia orgánica en los sedimentos, aumenta las concentraciones de ciertos elementos como Pb, Zn y Cd.

Clúster 5 (Co, Cr_2O_3 , MnO, Ni, TiO_2 , Fe_2O_3)

Las muestras asociadas al clúster 5 se concentran principalmente en la subcuenca del río Cruces, a lo largo de todo el curso del río del mismo nombre. Además también existen muestras de este clúster, en el tramo final del río Ñaque (subcuenca del río Pichoy), en el río Collileufú (subcuenca del río Calle calle), una muestra puntual en el río San Pedro (subcuenca del río San Pedro) y muestras más puntuales en los ríos Futa, Maguilán, Valdivia y Santo Domingo (subcuenca del río Valdivia).

La señal química que caracteriza a este clúster, está dada por altas concentraciones en los elementos Co, Cr_2O_3 , MnO, Ni, TiO_2 y Fe_2O_3 -V y valores moderadamente altos en B, Cu, Ga, Nb y Zn. Estas características, sumada a la información entregada por el mapa geológico y mapa BI sugiere o infiere:

1. Gran parte de las muestras asociadas a este clúster, fueron tomadas en ríos o afluentes que drenan desde (o cercano) a la unidad de metabasitas del Paleozoico-Triásico, caracterizada por rocas de composición máfica-ultramáfica.

2. Los elementos que caracterizan a este clúster, tienen en común el ser elementos de mayor densidad. A partir de esto, puede existir una concentración de minerales densos por efectos hidrodinámicos.

Cabe mencionar que los sedimentos del río Cruces, no tienen una fuente de composición máfica como fuente directa, sin embargo si existen pequeñas apariciones de la unidad de metabasitas cercano a la naciente de este río, además de rocas fuentes de composición básica provenientes de la base del volcán Villarica.

6.3 Patrones geoquímicos de cada subcuenca y de los ríos principales

6.3.1 Subcuenca Río Liquiñe

Ubicada en la zona más oriental de la cuenca del río Valdivia, la subcuenca del río Liquiñe corresponde a la subcuenca que encierra a gran parte de los principales lagos de esta zona. Hacia la parte NW de esta subcuenca se encuentran los depósitos morrénicos, fluvio-glaciales y glaciofluviales, distribuidos al oeste del Lago Calafquén y en el extremo norte del lago Panguipulli, donde también se presentan pequeños depósitos de la unidad de secuencias sedimentarias continentales aluviales, fluviales y lacustres, mientras que más al sur, al oeste del Lago Panguipulli se exponen rocas plutónicas del Carbonífero-Pérmico y la unidad que representa a el Batolito y plutones del Jurásico Medio-Superior. La franja central de de la subcuenca, al este de los lagos Panguipulli y Calafquén puede ser dividida en tres áreas: en la zona norte se tiene la presencia litológica de material volcánico piroclástico, andesitas basálticas y dacitas, pertenecientes a los estratovolcanes y complejos volcánicos, con algunas intercalaciones de las unidades de secuencias volcanosedimentarias (andesitas, dacitas, material sedimentario y volcánico piroclástico), depósitos morrénicos, fluvio-glaciales y glaciofluviales y granitoides del Mioceno. Siguiendo por esta misma franja central, más hacia el sur, existe una predominancia en el área de basaltos, tobas y conglomerados provenientes de secuencias y centros volcánicos parcialmente erodados, y en algunas áreas, de menor cobertura, se presentan rocas plutónicas del Carbonífero-Pérmico, el Batolito y plutones del Jurásico Medio-Superior y el comienzo de los depósitos morrénicos, fluvio-glaciales y glaciofluviales que provienen de los glaciares que se presentan en la zonas más altas de esta subcuenca. Ya al sur de esta franja central, en el extremo SE del Lago Panguipulli, se presentan secuencias sedimentarias continentales aluviales, fluviales y lacustres, granitoides del Mioceno, material volcánico piroclástico, andesitas basálticas y dacitas provenientes de los estratovolcanes y complejos volcánicos y de las secuencias lavicas y centros volcánicos básicos a intermedios. Finalmente la franja este de la subcuenca, correspondiente al extremo este de la cuenca del Río Valdivia, presenta material volcánico piroclástico, andesitas basálticas en su parte norte provenientes de secuencias lávicas y centros volcánicos básicos a intermedios y de los estratovolcanes y complejos volcánicos que se alzan por estas zonas. Más al sur, continuando por esta misma franja, afloran intrusivos correspondientes a Granitoides del Mioceno y Granitoides del Cretácico Inferior, los que ocupan casi toda esta zona con una pequeña exposición de los esquistos

pelíticos del basamento metamórfico. En el extremo sur de esta franja, se presenta una variada litología, compuesta de esquistos pelíticos, basaltos, tobas y conglomerados que provienen de las secuencias y centros volcánicos parcialmente erodados, granitoides del Mioceno, secuencias volcanosedimentarias y el Batolito y plutones del Jurásico Medio-Superior, todas ellas rodeando al lago Pirihueico (Figura 3.1).

A partir de los mapas univariados es posible determinar que esta subcuenca presenta las concentraciones más altas con respecto a toda la cuenca en As, Bi y Ag, y además gran parte de sus muestras presenta altas concentraciones en el grupo de elementos MgO-CaO-Na₂O-Sr (Figura 5.5 y 5.6). Además valores altos de concentración (pero no únicos con respecto a la cuenca) fueron encontrados en los elementos K₂O-Rb, U, Th, Ga, Co, Ba, MnO, C_{total}, Al₂O₃, Ti y Ni, y valores moderadamente altos en las concentraciones de Zr-Hf, Se, S_{total}, P₂O₅, TiO₂, LREE, MREE, Cr₂O₃, Pb, Cu y Zn. Por otro lado, el mapa multivariable muestra que la mayoría de las muestras estudiadas en esta subcuenca, pertenecen al clúster 1 (amarillo) y menor número de ellas pertenecen al clúster 4 (verde), existiendo sólo un número menor de muestras que pertenecen a otros clústers, siendo esto una referencia inicial, del comportamiento geoquímico homogéneo de la subcuenca.

6.3.1.1 Río Los Nadis

El río Los Nadis tiene su origen a orillas de la laguna Pullinque, teniendo como afluentes al río Zahuil y al estero Quichiquichi, hasta terminar su curso en el lago Calafquén. Su nacimiento drena sobre depósitos litorales, los que se intercalan continuamente con depósitos morrénicos, glaciofluviales y fluvio-glaciales. Las 4 muestras tomadas en este río pertenecen al clúster 1 (amarillo) y a partir de los mapas univariados se obtiene que este río presenta altas concentraciones de Ga, MnO, MgO-CaO-Sr-Na₂O, Al₂O₃ y Th y valores moderadamente altos en las concentraciones de Co. Además fueron encontrados en algunas muestras valores medios en Ni, Zn, Fe₂O₃-V, Cu, As, Zr-Hf, C_{total} y P₂O₅. En terreno, para las 4 muestras, se describió la presencia de lavas andesíticas y dioríticas, predominando por sobre los intrusivos graníticos o granodioríticos. Al considerar todo lo anterior, es posible establecer una relación entre las litologías presentes y la signatura geoquímica de las muestras. En primer lugar, la presencia de Al₂O₃ y MgO-CaO-Sr-Na₂O, se vincula fuertemente con la presencia de minerales formadores de roca, como plagioclasas, micas y anfíbolos, señal que se refuerza por el comportamiento de las concentraciones de SiO₂ a lo largo del río (Figura 6.5). Además estos elementos también pueden estar relacionados a la presencia de arcillas, montmorillonita (Salminen et al., 2005) según la geología de la zona (depósitos morrénicos, glaciofluviales y fluvio-glaciales).

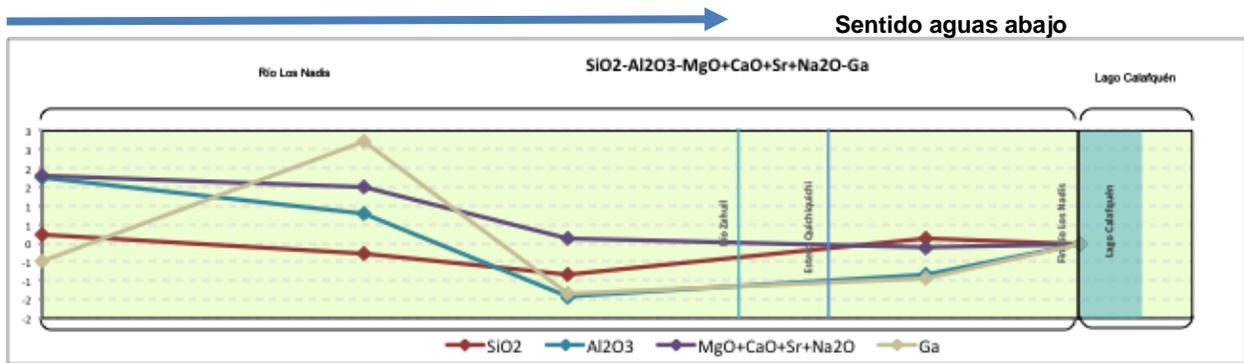


Figura 6.5: Gráfico de variación geográfica estandarizado de los elementos SiO₂, Al₂O₃, MgO+CaO+Sr+Na₂O y Ga para las muestras del río Los Nadis.

El Ga por su parte corresponde a un elemento que generalmente se correlaciona con el Al, enriqueciéndose en la fracción arcillosa. Además se presenta como elemento accesorio reemplazando a Al o Fe en anfíbolos, feldspatos, micas y arcillas (Salminen et al., 2005). En particular en este río el Ga presenta un comportamiento que difiere para las dos primeras muestras con respecto al Al₂O₃ (en especial para la primera), pero si se observa esta tendencia similar en la tercera y cuarta muestra (Figura 6.5).

Por otro lado, a partir de los gráficos de variación geográfica, se ha observado una correlación en el comportamiento de las concentraciones de los elementos As, MnO y P₂O₅ (Figura 6.6). La concentración de As en esta subcuenca (aunque baja), si se encontrase correlacionada con los contenidos de P₂O₅ producto de un factor litológico, podría ser por la presencia del mineral apatito, el que se presenta normalmente como mineral accesorio en rocas ígneas. Otra explicación podría ser el comportamiento que puede tener el As en algunos minerales formadores de roca (al igual que el MnO y el P₂O₅), debido a reemplazo iónico de ciertos elementos. En el caso de As, reemplazo de Fe³⁺ o Al³⁺, por As³⁺ (Salminen et al., 2005). Por otro lado, el Mn, pareciera haberse depositado conjuntamente con los sedimentos clásticos, que por metamorfismo dieron origen a los esquistos micáceos y cuarcitas del basamento cristalino, sin embargo no se reconoce la relación entre el proceso de metamorfismo y el enriquecimiento de este mineral (Di Biase & Lillo, 1973).

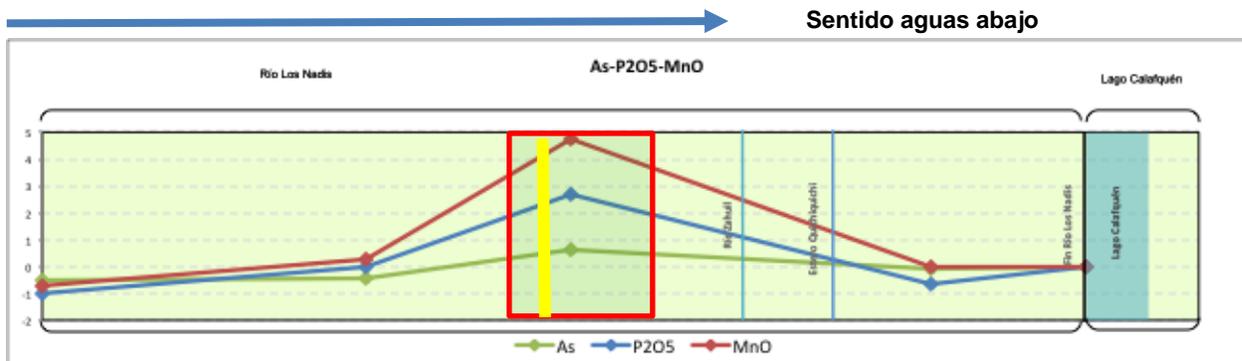


Figura 6.6: Gráfico de variación geográfica estandarizado de los elementos As, P₂O₅ y MnO para las muestras del río Los Nadis. El cuadro rojo indica una anomalía positiva de estos elementos en la segunda muestra. La línea amarilla representa la posición de la central Hidroeléctrica Pullinque con respecto a la tercera muestra.

Además un punto importante a destacar es que todos estos elementos pueden estar vinculados a fuentes antrópicas (desechos domésticos, tráfico, etc), y justamente en el punto donde fue tomada la tercera muestra y se observa un aumento notorio de las concentraciones de estos elementos (rectángulo rojo en Figura 6.6), está ubicado el pequeño poblado de Pullinque. Además en este punto se encuentra instalada una central hidroeléctrica (Figura 6.7).



Figura 6.7: Central hidroeléctrica ubicada en el centro poblado de Pullinque, ubicada en el curso del río Los Nadis, aguas abajo donde fue tomada la tercera muestra (JP-459).

Es posible también establecer relaciones en los contenidos de Co y Ni, y en menor medida con los contenidos de Cr_2O_3 y el grupo de elementos $\text{MgO-CaO-Sr-Na}_2\text{O}$ (Figura 6.8). Específicamente, la presencia de Cr, Mg, Co y Ni se correlaciona en rocas ígneas (Salminen et al., 2005) encontrándose en concentraciones mayores en el basamento, debido a la presencia de cuerpos intrusivos ultrabásicos (Di Biase & Lillo, 1973).

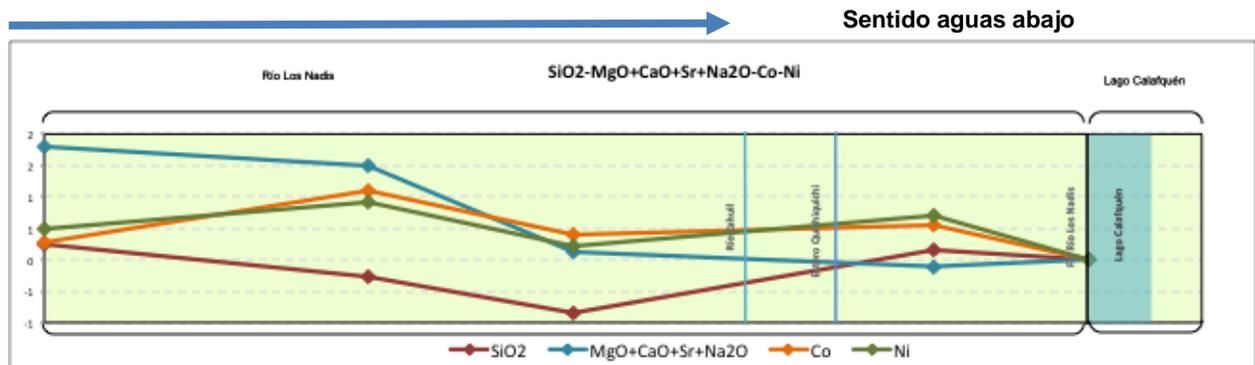


Figura 6.8: Gráfico de variación geográfica estandarizado para los elementos SiO_2 , $\text{MgO+CaO+Sr+Na}_2\text{O}$, Co y Ni para las muestras del río Los Nadis.

La presencia de Cu, al igual que los contenidos de Ni, Zn y Cr_2O_3 , se vinculan a la presencia de cuerpos intrusivos ultrabásicos, y a posibles mineralizaciones en ellos (Di Biase & Lillo, 1973). Junto con esto, como ha sido visto en casos anteriores, la presencia de C_{total} , posiblemente esté relacionado a la presencia de materia orgánica, concentrando los elementos pesados (Ni, Zn y Cr_2O_3).

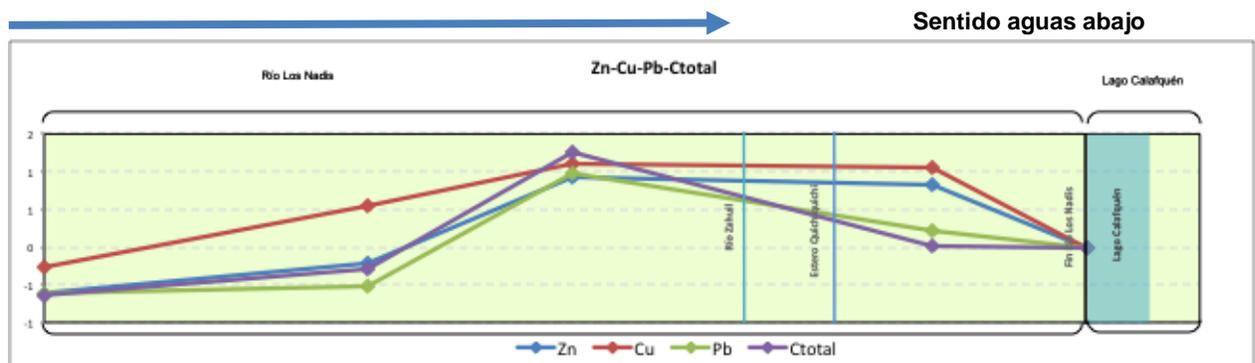


Figura 6.9: Gráfico de variación geográfica estandarizado para los elementos Zn, Cu, Pb y C_{total} . para las muestras del río Los Nadis.

6.3.1.2 Río El Venado

Su nacimiento drena sobre las secuencias lávicas y centros volcánicos básicos a intermedios, específicamente drena desde la base del volcán Quetrapillán. Al igual que el comportamiento geoquímico de la mayoría de las muestras en los distintos ríos en la

subcuenca del río Liquiñe, las muestras del río El Venado pertenecen al clúster 1, caracterizado en primer lugar por los elementos MgO-CaO-Sr-Na₂O y luego por los elementos Fe₂O₃-V, Co y Al₂O₃. A partir de los mapas univariados, se obtuvo, que de las 3 muestras tomadas en el río, todas ellas presentan concentraciones entre altas y medias en los elementos MgO-CaO-Sr-Na₂O, Fe₂O₃-V, Co, Ni y Al₂O₃. Al igual que en el caso anterior, estos elementos tienen una fuerte relación con la litología presente en esta zona (Figura 6.10), donde destacan basaltos, andesitas basálticas y dacitas provenientes de los centros volcánicos, secuencias lávicas y estratovolcanes (presencia de feldespatos potásicos, plagioclasas, anfíbolos y micas).

La primera muestra (desde la naciente), además de los elementos ya mencionados, presenta concentraciones medias de Ga, MnO y Ni. El Ga ha sido vinculado previamente al Al₂O₃ presente en feldespatos, micas, entre otros (Figura 6.11), el MnO, para esta zona en específico pareciera no estar vinculado directamente al MgO o Fe₂O₃ (Figura 6.12), sino a la presencia de óxidos de manganeso, como pirolusita, lo que se condice con lo descrito en terreno (presencia de óxidos), y finalmente el Ni, se correlaciona con MgO-Cr₂O₃ y Fe₂O₃ y con la presencia de óxidos de Fe y Mn. A partir de los gráficos de variación geográfica, es posible visualizar que los contenidos de Al₂O₃ aumentan en la segunda muestra, al igual que el contenido de Ga, disminuyendo nuevamente ambos elementos en la tercera muestra.

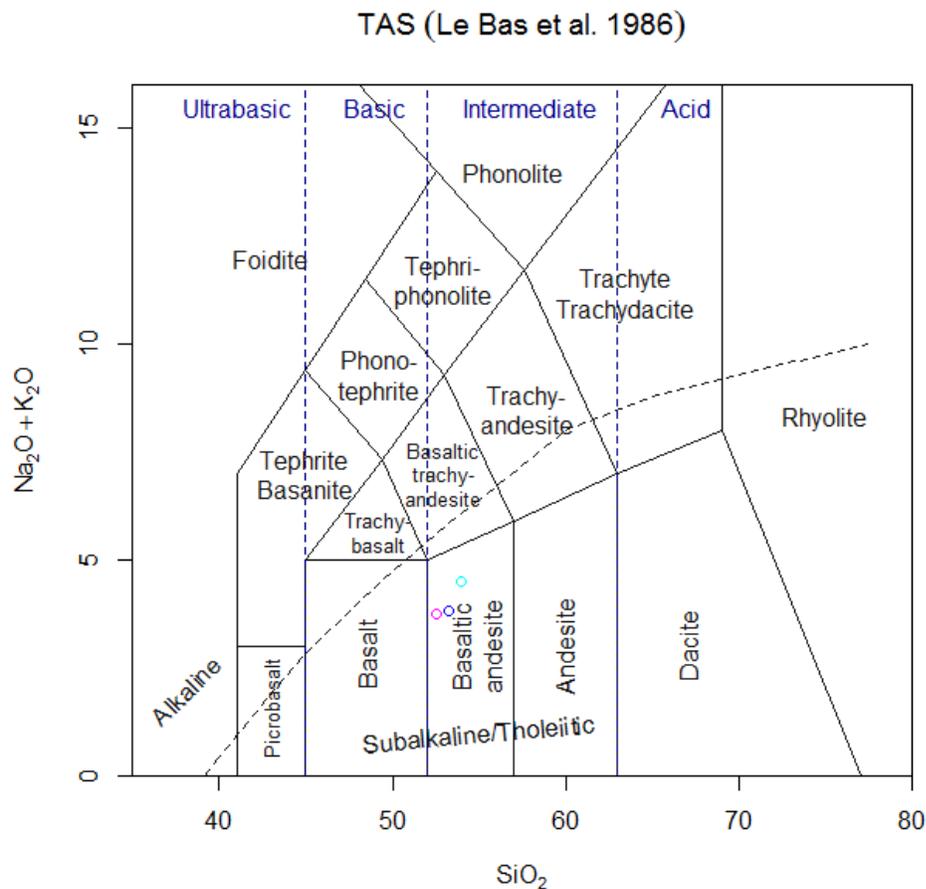


Figura 6.10: Diagrama de clasificación TAS para rocas volcánicas para las muestras del río El Venado. Los colores celeste, rosado y azul representan la primera, segunda y tercera muestra respectivamente.

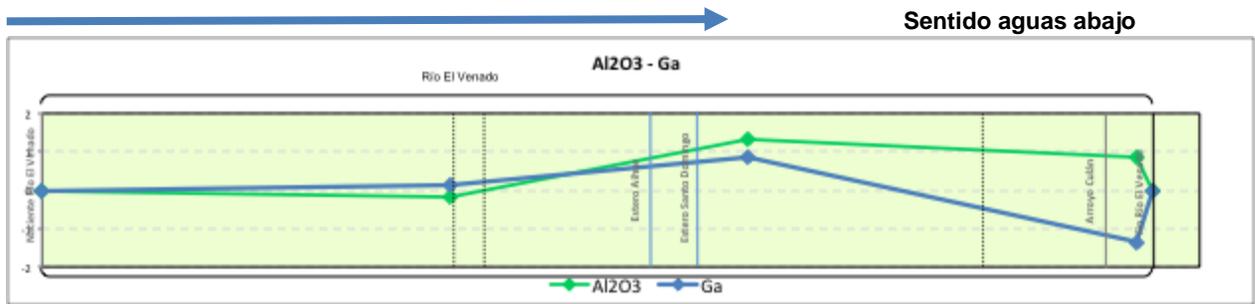


Figura 6.11: Gráfico de variación geográfica estandarizado de los elementos Al_2O_3 y Ga para las muestras del río El Venado.

Además a partir de este mismo tipo de gráfico, es posible visualizar el comportamiento similar que tienen los elementos $\text{MgO-CaO-Sr-Na}_2\text{O}$, Co, Ni y Cr_2O_3 , de acuerdo a lo presentado anteriormente.

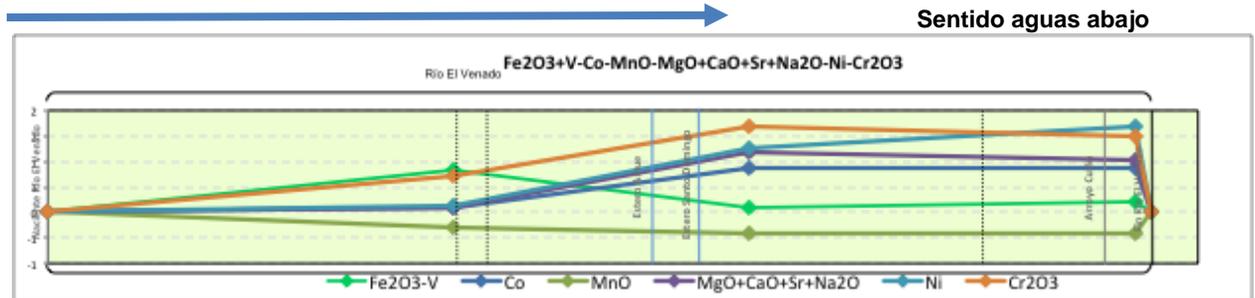


Figura 6.12 Gráfico de variación geográfica estandarizado de los elementos $\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{V}$, Co, MnO, $\text{MgO}+\text{CaO}+\text{Sr}+\text{Na}_2\text{O}$, Ni y Cr_2O_3 para las muestras del río El Venado.

Es importante mencionar, que en esta zona intervienen dos factores importantes, que podrían modificar la química de las aguas estudiadas. En primer lugar, existe la presencia de tres fuentes termales de dominio volcánico que podrían tener influencia en el río El Venado (Termas Geométricas, Rincón y Vergara) (Figura 6.13). Según la tesis de Pablo Sanchez (2010), las aguas provenientes de las termas Geométricas, de características incoloras y con un pH levemente alcalino (8,4), presentan un contenido relativamente alto de sólidos disueltos (540 mg/l), un leve olor a azufre, precipitación de carbonatos y una leve alteración a minerales de arcilla, además de burbujeo de gases en aquellas vertientes en que el agua es acumulada, sin embargo, a pesar de estas características, según los resultados obtenidos en este estudio, estas aguas termales parecieran no intervenir en la química de las muestras tomadas en el río El Venado, ya que no fueron encontrados valores de concentración alto en S_{total} , que es una característica principal de las aguas de estas termas. Sin embargo los valores altos de CaO encontrados, podrían estar asociados a la precipitación de los carbonatos ya mencionados. Por otro lado, las otras dos fuentes termales, Rincón y Vergara, presentan un pH levemente alcalino (7,8-8,0) y un bajo contenido de sólidos disueltos (240-250 mg/l), siendo incoloras e inodoras, sin precipitación de minerales ni alteración hidrotermal como tampoco burbujeo (Sánchez, 2010).

El segundo factor que se encuentra presente y que puede intervenir en los resultados de este estudio es la presencia de los volcanes Quetrupillán y Villarrica. El primero, con una geoquímica de tendencia bimodal, presenta productos basálticos a dacíticos (51 a 68% SiO₂) y con escasez de composiciones intermedias (Pavez & Moreno, 1994). Por su parte, el volcán Villarrica, se caracteriza por emisión de lavas mayor que piroclastos, donde el contenido de SiO₂ de estos productos varían entre 51 y 57%, con una predominancia de basaltos y andesitas basálticas (Pavez & Moreno, 1994). Tomando en cuenta esto, es posible establecer una correlación entre la composición de los volcanes y las concentraciones químicas encontradas en el río. La primera muestra que drena desde la base del volcán Quetrupillán, presenta concentraciones menores con respecto a la segunda muestra en los elementos Al₂O₃ y Ga, y mayor en MnO, que representa una signatura más máfica, apuntando a la presencia de basaltos y no tanto así composiciones intermedias, como si ocurre con la segunda muestra, que recibe el aporte de los esteros Aihue y Santo Domingo que drenan desde la base del volcán Villarrica. Es importante mencionar que los contenidos de Al₂O₃ en la subcuenca del río Liquiñe, se puede deber principalmente con la presencia de lavas modernas en esta zona, relacionado a los centros volcánicos, las que se caracterizan por una señal básica a intermedia, aluminosa (Di Biase & Lillo, 1973).

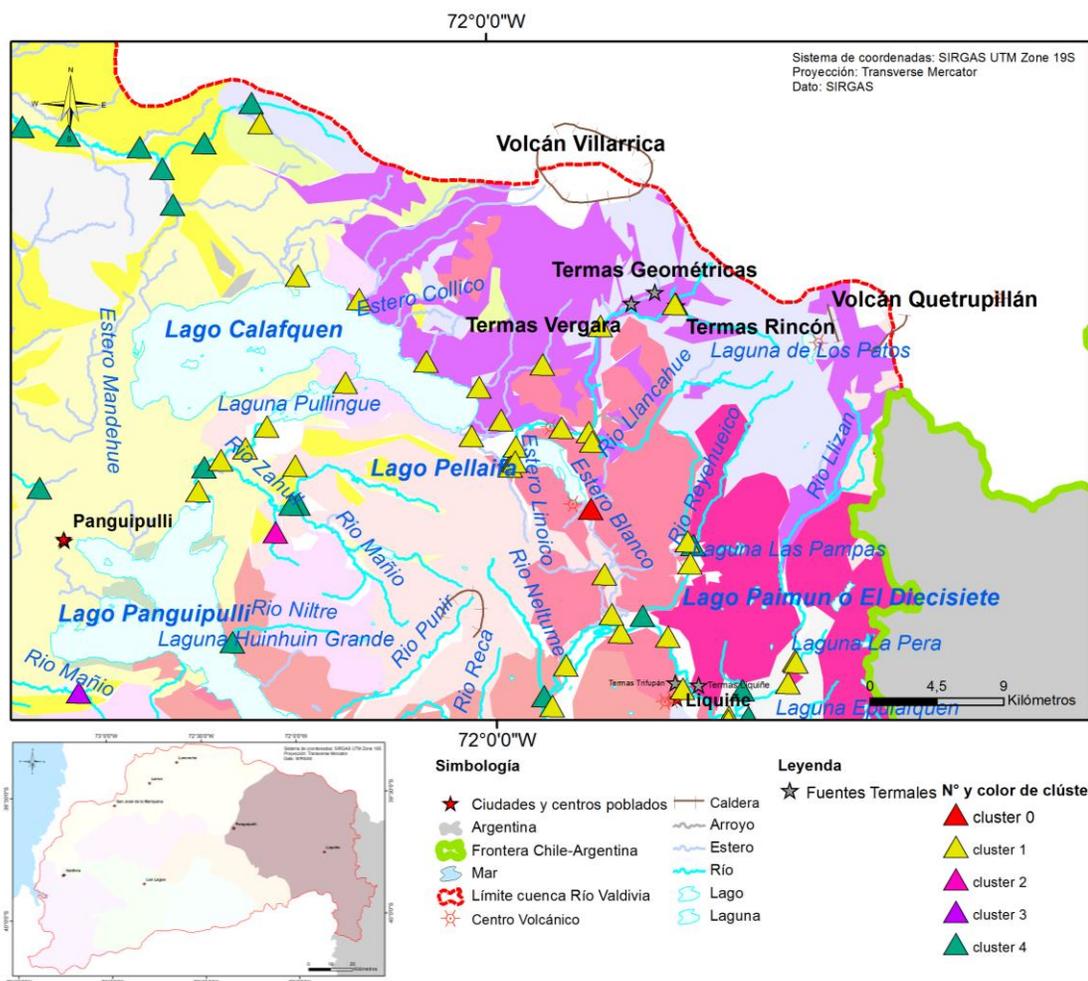


Figura 6.13: Ubicación de las fuentes termales y de los volcanes Villarrica y Quetrupillán en la subcuenca del río Liquiñe. Se incluye la clusterización obtenida en esta zona de la cuenca.

6.3.1.3 Río Llancahue

El río Llancahue tiene su nacimiento en la confluencia del río Quilalefú con el estero Zallel. En un comienzo su curso drena sobre material piroclástico y andesitas basálticas (unidad correspondiente a secuencias lávicas y centros volcánicos), con intercalaciones dacíticas provenientes de los estratovolcanes y complejos volcánicos. Su curso también atraviesa la unidad correspondiente a granitoides del Mioceno, hasta finalizar, en la confluencia con el estero Linoico, sobre depósitos fluviales compuestos de arenas y gravas. Las tres muestras de este estero pertenecen al clúster 1 (amarillo), que se encuentra caracterizado principalmente por las altas concentraciones del grupo de elementos MgO-CaO-Sr-Na₂O, elementos que a la vez caracterizan a casi toda la subcuenca del río Liquiñe. A partir de un análisis más detallado, con la observación de los mapas univariados, se ha obtenido que además de los elementos mencionados anteriormente, las muestras tomadas en este río, presentan concentraciones altas en Al₂O₃, moderadamente altas en Co y Ni y medias en los elementos Ga, Fe₂O₃-V, Cr₂O₃, MnO, Ctotal y P₂O₅. A partir de estos mismos mapas es posible inferir que el río el Venado, afluente al río Llancahue, genera cierta influencia en la concentración de algunos elementos que se encuentran en las muestras que le siguen a su afluencia (segunda y tercera muestra), específicamente en Co, Ni y el grupo de elementos MgO-CaO-Sr-Na₂O (Figura 6.14), justamente elementos que se presentaron con altas concentraciones en la última muestra tomada en el río el Venado y que pueden significar un aporte de la litología transportada por el río El Venado (andesitas basálticas y basaltos) (Figura 6.10).

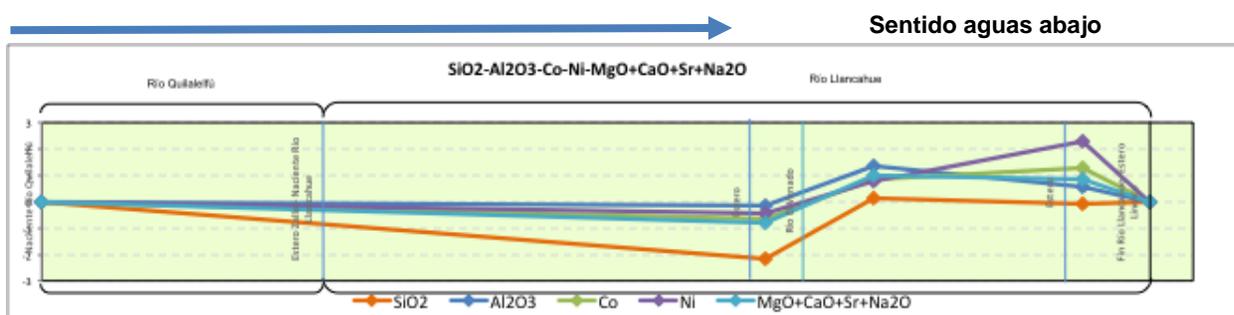


Figura 6.14: Gráfico de variación geográfica estandarizado de los elementos SiO₂, Al₂O₃, Co, Ni y MgO+CaO+Sr+Na₂O para las muestras del río Llancahue.

Según lo descrito en terreno, la primera muestra, que no recibe la influencia del río El Venado, presenta clastos angulosos a subangulosos de andesitas, basaltos, granitos, tobas, escorias y pomez, lo que se condice con lo establecido en el mapa geológico en esta zona (esta muestra se encuentra ubicada entre la unidad correspondiente a granitoides del Mioceno y la unidad estratovolcanes y complejos volcánicos). Junto con esto se menciona la presencia de una agrícola en la ribera derecha y de sanguijuelas y didymo en el curso del río. La presencia de la agrícola podría tener efecto en algunos elementos cuya fuente antropogénica es la agricultura o el uso de pesticidas y fertilizantes, como ocurre con el MnO, S_{total} y el Cu (Salminen, 2005), justamente elementos que presentan una mayor concentración (aunque no anómala) en la primera muestra (Figura 6.15). Por otro lado, las siguientes dos muestras, presentan una signatura geoquímica más similar entre ellas, ambas fueron tomadas sobre depósitos

fluviales y además las dos reciben la influencia del río El Venado. Según las descripciones en terreno, para estas 2 muestras, la segunda presenta mayor contenido de epidota, mientras que la primera presenta olivino no descrito en las muestras previas. Por último, cabe destacar que estas mismas muestras superaron el parámetro PEC para Ni, que según lo descrito anteriormente, tiene relación con el aporte de material de el río El Venado y las lavas andesíticas del volcán Villarica.

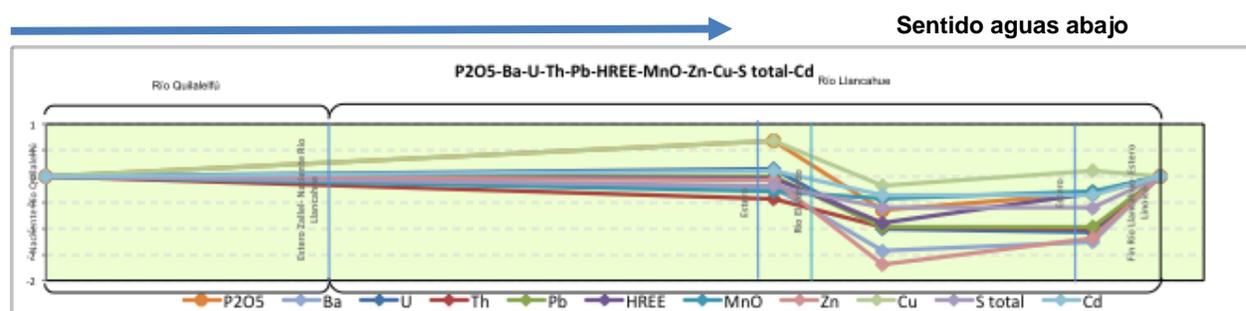


Figura 6.15: Gráfico de variación geográfica estandarizado de los elementos P₂O₅, Ba, U, Th, Pb, HREE, MnO, Zn, Cu, S_{total} y Cd para las muestras del río Llancahue.

6.3.1.4 Ríos Ranintulefú-Liquiñe-Cuacua-Neltume

El río Ranintulefú tiene su origen cercano al límite oriental de la cuenca, al lado este de la laguna Mellizos. Su nacimiento drena sobre los granitoides del Cretácico Inferior (granitos, granodioritas y tonalitas), hasta terminar su curso sobre los esquistos pelíticos del Paleozoico-Triásico, donde ocurre la confluencia con el río Lizán, dando origen al río Liquiñe. Las dos muestras tomadas en el río Ranintulefú, pertenecen al clúster 4 (verde), igual que la muestra tomada en su afluente, el río Blanco (Figura 6.17). Los elementos que caracterizan a este clúster, corresponden a Cd, Se, Zn, Pb, S_{total}, C_{total}; Ga, P₂O₅, Al₂O₃ y Cu. En particular, a partir de los mapas univariados, las muestras de este río, presentan altas concentraciones en Cd con respecto a toda la cuenca, y además concentraciones moderadamente altas y medias en Ga, P₂O₅, C_{total}, Al₂O₃, Zn, U, Bi, As, HREE, MREE, LREE, Ba, Pb, Ti, Rb-K₂O, MgO-CaO-Sr-Na₂O y MnO. Tal como lo describe la geología de esta zona y que coincide con lo observado en terreno, destaca la presencia de intrusivos como granitos, granodioritas y tonalitas. Además, en terreno fue descrita la presencia de milonitas y gneises. Así, las concentraciones de elementos obtenidas, serían consecuencia de la geología de la zona. El Al₂O₃ y Ga, nuevamente estarían vinculados a la formación de minerales como felsdespatos, micas y anfíbolos. El MnO, puede estar vinculado a la presencia de Fe y Mg en minerales máficos (reemplazo iónico), como biotitas y anfíbolos, presentes también en las tonalitas, granitos y granodioritas antes mencionados. La presencia de As puede responder a variadas hipótesis: el As se caracteriza por presentarse como óxidos (As₂O₃ y As₂O₅) en sedimentos de drenaje (Salminen et al., 2005), o vinculado también a la presencia de apatito, que es un mineral accesorio en muchas rocas ígneas, especialmente presente en fundidos graníticos, mineral que también responde a la presencia de P₂O₅, Bi y U en estas muestras. Además el Bi, en sedimentos de drenaje, es absorbido por óxidos de Fe y Mn, los que fueron descritos en la primera muestra de este río. La presencia conjunta

de Cd, Zn, Cu y Pb, podría ser un indicador de minerales sulfurados, sin embargo estos no fueron observados en terreno. La presencia de Cd por sí solo, se daría como elemento traza en minerales como anfíbolos y biotitas, el Pb por su parte también se presenta en niveles traza en minerales como K-feldespatos, plagioclasas, micas y magnetitas y puede reemplazar al K^+ y Ca^{2+} , en feldespatos, micas y apatito. El Zn por su parte, sustituye al Fe y al Mg, en óxidos y minerales silicatados y está disperso como elemento traza en piroxenos, anfíbolos, micas, granates y magnetitas. De todos modos se observa una correlación en el comportamiento de estos elementos (Cd, Zn, Cu y Pb) en el curso de estos ríos, sumados a la presencia de C_{total} (Figura 6.16), donde el carbono, para estos elementos influye en su solubilidad y transporte (Salminen et al., 2005).

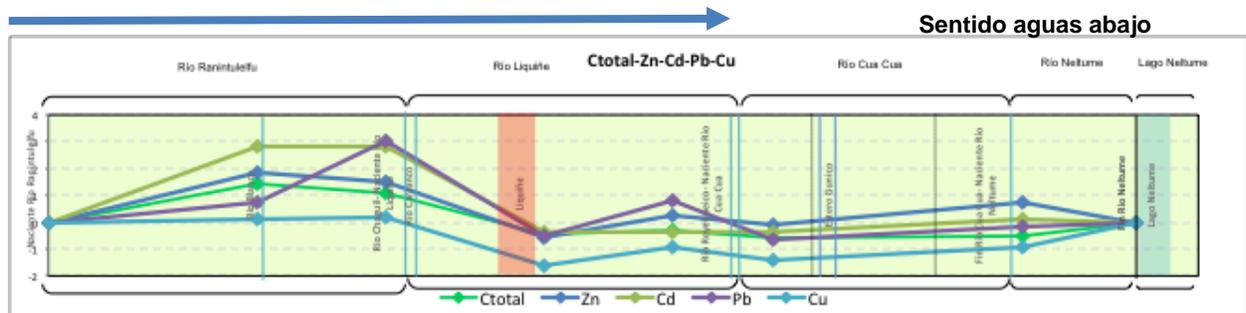


Figura 6.16: Gráfico de variación geográfica estandarizado de los elementos C_{total} , Zn, Cd, Pb y Cu para las muestras de los ríos Ranintulefú, Liquiñe, Cuacua y Neltume.

Es importante mencionar, que además, puede que exista la influencia del río Blanco sobre la segunda muestra del río Ranintulefú. A pesar de que el río Blanco drena sobre los mismos granitoides que la naciente del río Ranintulefú, presenta concentraciones mayores en ciertos elementos que generan un aumento también en las concentraciones de la segunda muestra. Estos elementos corresponden a Pb, Tl, Rb- K_2O , Ba y LREE, donde los elementos Rb- K_2O , puede ser vinculados a la presencia de K-feldespatos y micas, así mismo como ocurre con el Ba (sustitución de K^+ por Ba^{2+}), mientras que el Tl se encuentra presente en minerales huéspedes en rocas ígneas que incluyen a plagioclasas, K-feldespatos y micas.

Como se mencionó anteriormente, seguido a la confluencia del río Ranintulefú con el río Lizán, tiene su naciente el río Liquiñe, que drena en la mayoría de su curso sobre los esquistos pelíticos del Paleozoico-Triásico, correspondientes por su distribución espacial al Complejo Metamórfico Liquiñe y a los esquistos del río Lipinza. Este río a lo largo de su curso atraviesa por el poblado de Liquiñe, y se encuentra rodeado por centros volcánicos y fuentes termales (termas Liquiñe y Trifupán) mostrados en la Figura 6.17. La figura incluye las fuentes termales y el sistema de fallas que afectan a esta zona de la subcuenca del río Liquiñe. Las tres muestras tomadas en el río Liquiñe, pertenecen al clúster 1 (amarillo), al igual que las del río Lizán, modificando a partir de este punto, la caracterización geoquímica que llevaba el río Ranintulefú (Figura 6.17).

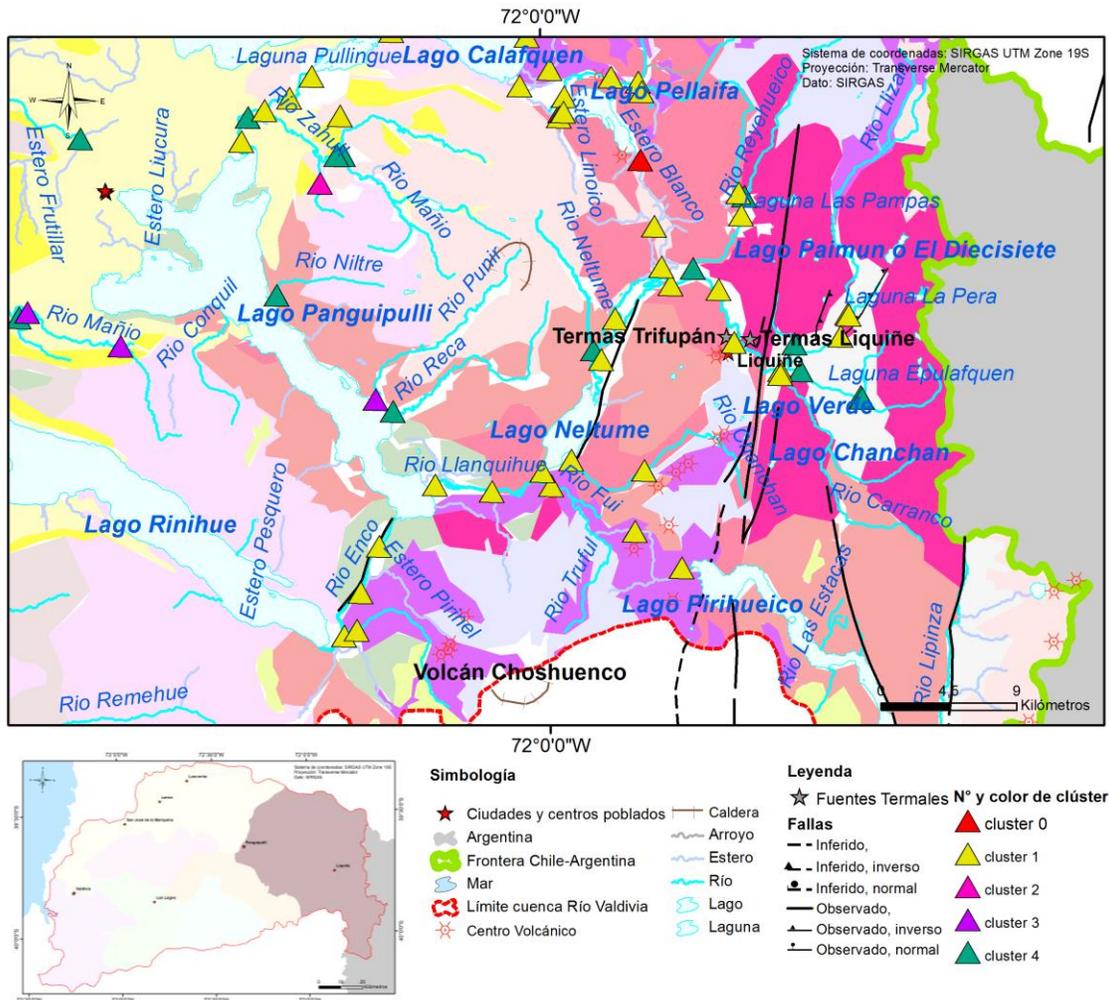


Figura 6.17: Clusterización obtenida en los cursos de los ríos Ranintulelfú, Liqueñe, Cuacua y Neltume. La figura incluye las fuentes termales y el sistema de fallas que afectan a esta zona de la subcuenca del río Liqueñe.

A partir de los mapas univariados es posible establecer, que este río presenta altas concentraciones evaluando a toda la cuenca en Ba y el grupo de elementos MgO-CaO-Sr-Na₂O. Además presenta concentraciones moderadamente altas en Co, U, Th, MnO, Bi, Ag, Fe₂O₃-V, MREE, HREE y Al₂O₃. Debido a que el único factor que afecta a las condiciones naturales de esta zona es un puente de acero, unos 100 m aguas arriba del primer punto muestreado en este río, una hipótesis para responder a la alta concentración de Ba en esta zona, es la litología, ya que sustituye al K⁺ en micas y feldespatos y al Ca²⁺ en plagioclasas, piroxenos y anfíbolos, minerales encontrados en los esquistos cuarzo micáceos y anfibólicos y gneises de esta zona. Además, el Ba también sustituye al Ca en los minerales no silicatados apatito y calcita (ambos minerales accesorios en esquistos).

Por otro lado, la presencia de MgO también está relacionada a muchos minerales máficos formadores de roca, particularmente a los presentes en esta zona, anfíbolos, biotitas y cloritas. El Ca también se encuentra en minerales como feldespatos, anfíbolos, clorita, calcita y apatito. El Sr está vinculado a minerales que contengan Ba (sustitución iónica preferencial) y además es un elemento sustituto en varios minerales como K-feldespato, plagioclasa, calcita y dolomita. Por último, el Na, similar a estos elementos, forma parte de feldespatos y micas (Salminen et al., 2005). En el gráfico de variación geográfica que se muestra a continuación (Figura 6.18) se puede observar la relación que existe en las concentraciones del grupo de elementos MgO-CaO-Sr-Na₂O, el Ba y el SiO₂, lo que podría ser un indicador de la presencia de estos elementos como componente de los minerales formadores de roca antes mencionados.

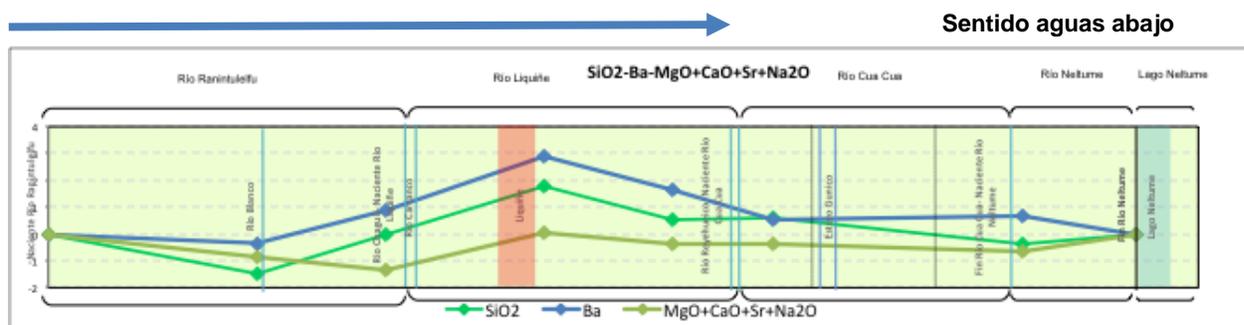


Figura 6.18 : Gráfico de variación geográfica estandarizado de los elementos SiO₂, Ba y MgO+CaO+Sr+Na₂O para las muestras de los ríos Ranintulefú, Liquiñe, Cuacua y Neltume.

Los contenidos de Fe₂O₃-V por su parte, pueden estar vinculados a la presencia de minerales silíceos ferromagnesianos (anfíbolos y micas) o con menor probabilidad, a la presencia de acero debido a distintos puentes a lo largo de las rutas Coñaripe-Liquiñe. Además, asociado a los minerales ferromagnesianos, se encuentra también la presencia de Co y MnO, este último también vinculado a los óxidos de Fe y Ti (Figura 6.19).

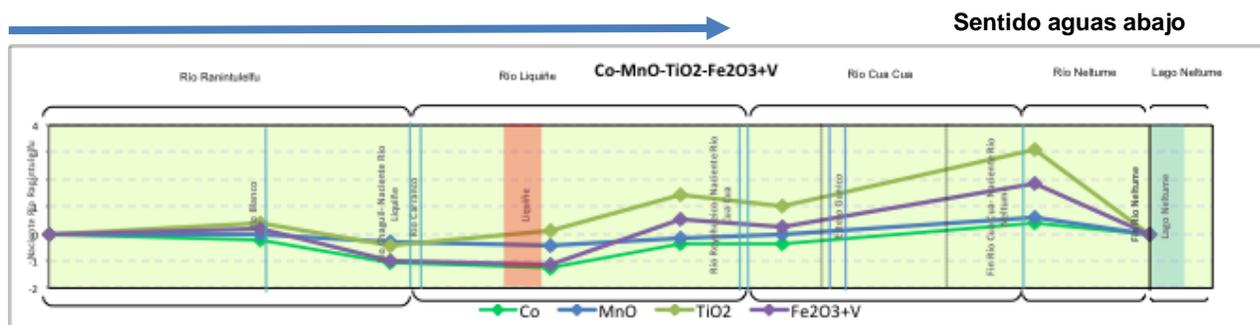


Figura 6.19: Gráfico de variación geográfica estandarizado de los elementos Co, MnO, TiO₂ y Fe₂O₃+V para las muestras de los ríos Ranintulefú, Liquiñe, Cuacua y Neltume.

Como se mencionó en un comienzo, el río Liquiñe, a la altura del poblado del mismo nombre, presenta en sus alrededores la presencia de centros volcánicos. Además, justo a la altura de este poblado, se presenta la traza de la falla Liquiñe-Ofqui, donde una de

sus consecuencias en la zona es la de dar origen a las fuentes termales de dominio estructural (Sánchez, 2010), correspondientes a las Termas Liquiñe y Trifupán (Figura 6.17).

La segunda muestra (desde el origen del río Liquiñe) fue tomada 1 km aguas abajo del desagüe de aguas termales, sin embargo, la presencia de estas termas pareciera no tener ningún efecto directo sobre los sedimentos muestreados, en los cuales no se encontraron valores altos de S_{total} , aunque cabe mencionar un aumento en la concentración de los elementos U, Th, Zr-Hf y Ag con respecto a la primera muestra, aunque no se ha encontrado alguna relación de estos elementos con aguas termales.

Una vez que ocurre la confluencia del río Reyehueico con el río Liquiñe, se da origen al río Cuacua. El curso de este río drena sobre depósitos fluviales, y las muestras tomadas en él (2 muestras), pertenecen al mismo clúster que las muestras del río Liquiñe. Las concentraciones más altas en este río, fueron en el grupo de elementos MgO-CaO-Sr-Na₂O, y las concentraciones moderadamente altas y medias son muy similares a las muestras que las preceden, y al tratarse de depósitos fluviales, es esperable encontrar los minerales observados en las muestras aguas arriba, producto del arrastre y transporte fluvial de carga sedimentaria de los ríos, lo que coincide con lo descrito en terreno, de una disminución del tamaño de grano y la presencia de minerales de plagioclasas, cuarzo, feldespato, biotitas y magnetitas. Además se menciona en la descripción de la segunda muestra, la extracción de maderas nativas en el lugar, pero según los resultados obtenidos, no pareciera tener ningún efecto sobre la geoquímica de los sedimentos estudiados. Según el trabajo del Sernageomin realizado en esta zona para el ordenamiento territorial (Arenas et al., 2005), la industria forestal y maderera puede generar contaminación por pesticidas en el caso de la primera, y por organoclorados en el caso de la segunda.

Finalmente, el río Cuacua termina su curso, dando origen al río Neltume, el que sigue su curso drenando sobre los mismos depósitos fluviales antes mencionados, hasta desembocar en el lago del mismo nombre. La muestra tomada en el tramo final del río pertenece al mismo clúster que las muestras del río Lizán, Liquiñe y Cuacua (clúster 1), y a partir de los mapas univariados es posible observar un aumento en la concentración de algunos elementos, como TiO₂, Co, Fe₂O₃-V, MnO, U, Zr-Hf y en las REE, con respecto a las muestras anteriores (las del río Cuacua), teniendo una signatura geoquímica que se asemeja más a la del río Liquiñe. Según lo descrito en terreno, la mineralogía observada coincide con la que se muestreó en los puntos anteriores: cuarzo, feldespato potásico, plagioclasa, biotita, magnetita, siendo la magnetita una posible respuesta al aumento de Fe₂O₃-V y Co. Además, se observó en esta zona, un aumento en la presencia de factores antrópicos: camino de ripio al costado del río Neltume y la construcción de una central hidroeléctrica de pasada en la ribera derecha, 1 km al NO del punto de muestreo (en uno de los afluentes del río).

6.3.1.6 Río Llanquihue

El río Llanquihue tiene su nacimiento en el lago Neltume hasta su desembocadura en el lago Panguipulli. En su parte inicial drena sobre la unidad litológica Granitoides del Mioceno, para continuar drenando sobre secuencias sedimentarias continentales aluviales, fluviales y lacustres constituidas por conglomerados, brechas, areniscas y lutitas, hasta terminar su curso sobre depósitos fluviales. Al igual que los ríos Huahum y Fui, y como ocurre con la mayoría de las muestras recogidas de esta subcuenca, las muestras pertenecen al clúster 1.

Según los mapas univariados, valores altos se presentan en los elementos Co, MgO-CaO-Sr-Na₂O y Al₂O₃ y valores medianamente altos en las concentraciones de Fe₂O₃-V, As, Ni y S_{total}. A pesar de todas las muestras pertenecer al mismo clúster, existen variaciones en las concentraciones de algunos elementos en cada muestra al seguir el curso del río. La primera muestra desde la naciente, presenta los valores mayores en MgO-CaO-Sr-Na₂O y Al₂O₃ y valores medios en Ga, Ba, P₂O₅, MREE, HREE, MnO y Fe₂O₃-V. Como se mencionó en un comienzo esta muestra drena sobre las granodioritas, dioritas y tonalitas de la unidad litológica Granitoides del Mioceno, así la presencia de MgO-CaO-Sr-Na₂O, Al₂O₃ y Fe₂O₃-V puede estar relacionada a la presencia de minerales formadores de roca, donde estos elementos cumplen un rol fundamental. Junto a esto, la presencia de Ga, como ya ha sido mencionado, se vincula al Al, mientras que el Ba reemplaza al Ca²⁺ en plagioclasas, piroxenos y anfíbulas.

La segunda muestra está ubicada seguida al paso del río sobre secuencias sedimentarias continentales aluviales, fluviales y lacustres. Esta muestra presenta concentraciones mayores de MgO-CaO-Sr-Na₂O y Co, y valores medianamente altos de Al₂O₃, Fe₂O₃-V, As, Ni y S_{total}. La concentración mayor de Co, puede estar relacionada al aumento en la concentración de Fe₂O₃-V en este punto, hecho que a la vez también puede estar relacionado con la disminución Al₂O₃ con respecto al punto anterior. Las altas concentraciones de As ocurren en sedimentos aluviales ricos en materia orgánica concordante con la geología de esta zona, además que también se puede dar reemplazo de Fe³⁺ o Al³⁺ por As³⁺ (Salminen et al., 2005). La presencia en conjunto de todos estos elementos, refuerza una signatura geoquímica dirigida a la presencia de lutitas (correspondiente con la unidad litológica), ya que todos estos elementos suelen concentrarse más en este tipo de rocas (Salminen et al., 2005). Por otro lado es importante mencionar, que esta muestra, a diferencia de la primera, recibe la influencia del estero Chumpulli y del río Fui. El primero, drena desde la base del volcán Choshuenco hasta su desagüe en el río Llanquihue, justo aguas arriba donde fue tomada la segunda muestra (Figura 6.20). Este volcán se caracteriza por una signatura geoquímica que tiene fuertes diferencias respecto de los volcanes vecinos en el segmento (volcán Villarrica y el Complejo Volcánico Puyehue-Cordón Caulle), presentando valores de SiO₂ (52-68%), destacando en ambos la ausencia de basaltos, y un predominio de magmas andesíticos y andesíticos-silíceos y una menor presencia de dacitas y la ausencia de riolitas (Moreno & Lara, 2007). Para el caso del río Fui, este corresponde a un curso que puede resultar como transporte de material del tipo volcánico piroclástico, andesitas basálticas y dacitas

al río Llanquihue, ya que drena sobre la unidad litológica Estratovolcanes y complejos volcánicos, lo que también tendría un efecto en las altas concentraciones de elementos como $MgO-CaO-Sr-Na_2O$, Co , Al_2O_3 y Fe_2O_3-V . Además es importante señalar que la segunda muestra, corresponde a una muestra que supera el parámetro PEC para Ni (ver mapa PEC) y una posible explicación para esta alta concentración, es el paso del río Fui y de sus afluentes como el estero Quebrada Onda por el complejo volcánico Fui (conos Fui Sur y Fui Alto), el que posee una evolución magmática independiente y que se caracterizan por un rango restringido de composiciones, entre andesitas y andesitas basálticas ($54\% \leq SiO_2 \leq 58\%$) para el cono Fui Sur y exclusivamente por basaltos de olivino con SiO_2 5% y hasta 10,6%), Cr (hasta 530 ppm), y Ni (hasta 200 ppm) para el segundo (Gardeweg et al., 2012), de este modo pareciera tener una influencia complementaria a la que tiene el volcán Choshuenco en la geoquímica de este río.



Figura 6.20: Volcán Choshuenco y cursos que drenan desde la base de este volcán. Se indican las muestras tomadas en el río Llanquihue (Muestras 1, 2 y 3).

6.3.2 Subcuenca río San Pedro

Desde la parte oeste, hasta su zona central, la subcuenca del Río San Pedro se caracteriza por presentar depósitos morrénicos, fluvio-glaciales y glaciofluviales con pequeñas apariciones del basamento metamórfico. Parte de la zona oeste y central, pero en menor medida, se encuentra cubierta por secuencias sedimentarias continentales aluviales, fluviales y lacustres (conglomerados, brechas, areniscas y lutitas); depósitos

de remoción en masa (brechas, arenas y limos); secuencias sedimentarias continentales paralicas o aluviales y una exposición del Complejo Metasedimentario Devónico-Carbonífero. Más hacia el este rocas plutónicas del Carbonífero-Pérmico, constituidas por granitos, granodioritas, tonalitas y dioritas, rodean al lago Riñihue. Al final del extremo este del lago, el basamento metamórfico se encuentra cubierto por secuencias sedimentarias continentales aluviales, fluviales y lacustres del Triásico Superior, estratovolcanes y complejos volcánicos (materiales volcánicos piroclásticos, andesitas basálticas y dacitas); el Batolito y plutones del Jurásico Medio-Superior (monzodioritas cuarcíferas, dioritas y granodioritas) y en pequeñas áreas secuencias volcanosedimentarias de andesitas, dacitas, material sedimentario y volcánico piroclástico, terminan por rellenar esta subcuenca (Figura 3.1).

Considerando las variadas litologías presentes en esta subcuenca, y con la observación de los mapas univariados, se ha obtenido una amplia gama de elementos que se presentan en concentraciones altas y moderadamente altas. Dentro del primer grupo se encuentran los elementos Co, HREE, Nb, Al_2O_3 , MgO-CaO-Sr- Na_2O , Co, Al_2O_3 y Fe_2O_3 -V, Ti, Zr-Hf y K_2O -Rb, mientras que en el segundo se encuentran U, Th, Ga, Ba, LREE, MREE, SiO_2 y C_{total} .

6.3.2.1 Ríos Enco-San Pedro

El límite oriental de esta subcuenca está dado por el origen del río Enco a orillas del lago Panguipulli, curso de corta extensión que se mantiene hasta desaguar en el lago Riñihue. Este río drena principalmente sobre las unidades de Secuencias sedimentarias continentales aluviales, fluviales y lacustres y depósitos fluviales, con una pequeña aparición de rocas plutónicas del Carbonífero-Pérmico casi al final del curso del río. A partir de los mapas multivariados, se observa que las 4 muestras tomadas en este río pertenecen al mismo clúster (clúster 1, amarillo) y la tendencia geoquímica de este pareciera seguir el comportamiento geoquímico presentado tanto en las muestras obtenidas en el curso previo al lago Panguipulli, el río Llanquihue, como en la mayoría de las muestras de la subcuenca del río Liquiñe. Además es posible notar este mismo comportamiento en el río San Pedro y en la parte inicial del curso del río Callecalle (Figura 6.21).

Aunque en algunas circunstancias un lago podría tener un efecto en la depositación y concentración de ciertos elementos, debido a que favorece el estancamiento y acumulación de sedimentos finos, en este caso particular no se observan cambios ni contrastes importantes en las concentraciones de elementos aguas arriba y abajo de los lagos (Figura 6.21), tanto para el caso del lago Panguipulli (río Llanquihue-río Enco), como para el caso del lago Riñihue (río Enco-río San Pedro). En particular, según los resultados obtenidos del análisis mineralógico, las muestras tomadas aguas arriba y abajo del lago Riñihue, se diferencian en su mineralogía solo por los contenidos de plagioclasa andesina, sanidina (alta t^0) y hedenbergita en la primera y de annita, albita intermedia y cordierita en la segunda. En ambas muestras, se interpretó en el

difractograma el contenido de cuarzo, pigeonita (piroxeno de alta temperatura y no alterado), diópsido y anortoclasa. En general este grupo de minerales están representando rasgos generales condiciones de alta temperatura.

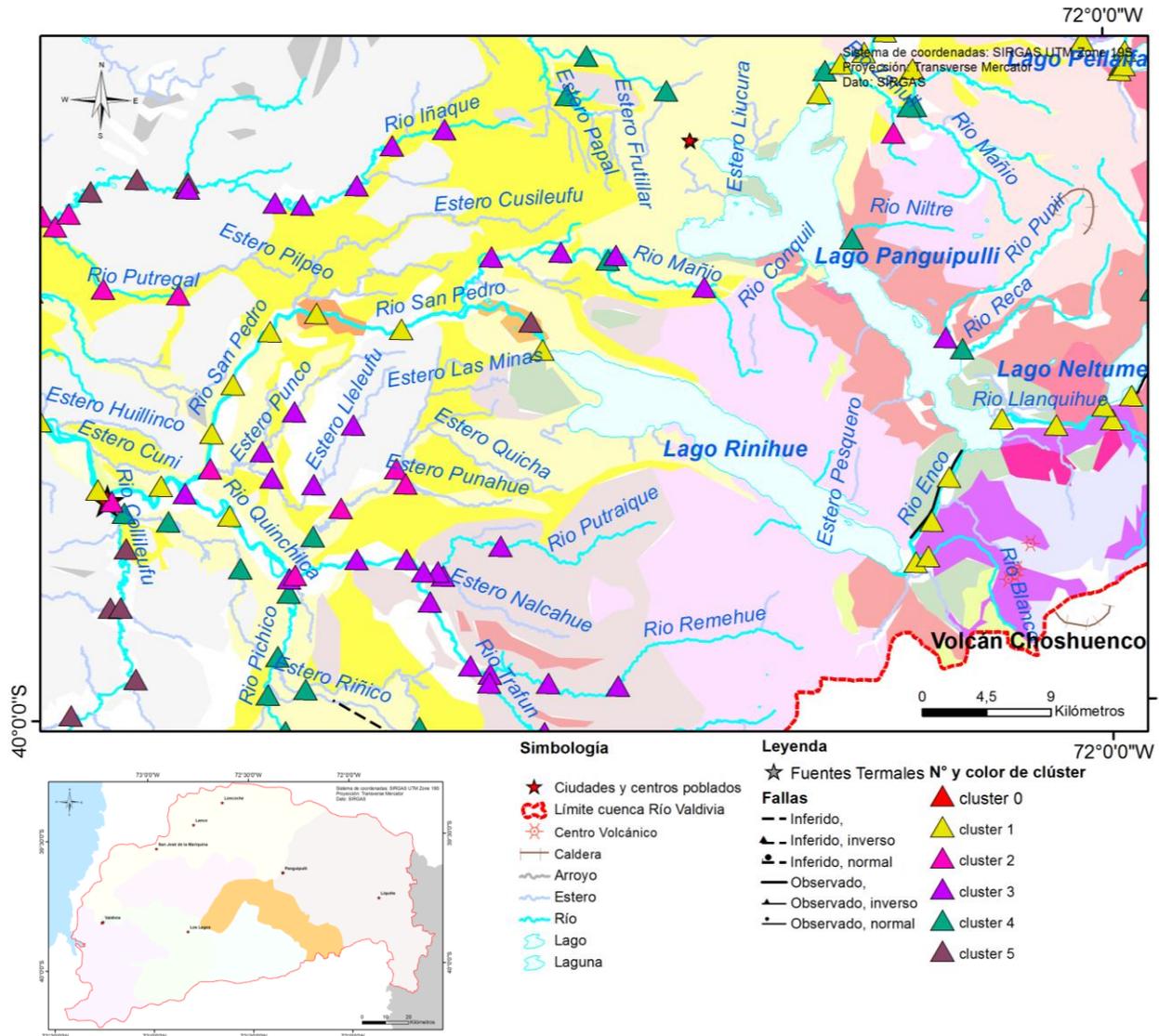


Figura 6.21: Clusterización obtenida en la subcuenca del río San Pedro. En la figura se puede evidenciar que las muestras obtenidas aguas arriba y abajo de los Lagos Panguipulli y Riñihue pertenecen al mismo clúster. Se incluyen algunos rasgos geomorfológicos y estructurales como el volcán Choshuenco y el sistema de fallas que afecta a esta zona.

Al evaluar a toda la cuenca con los mapas univariados, en particular el río Enco presenta altas concentraciones en Al_2O_3 y $MgO-CaO-Sr-Na_2O$, y valores moderadamente altos en Ga, MREE y HREE. Según lo descrito en terreno, en las 3 muestras tomadas en este río, destaca la presencia de andesitas basálticas y basaltos, litología presente también en las muestras del río Llanquihue y que tendría relación con las concentraciones de elementos obtenidas y con lo indicado por el diagrama TAS (Figura 6.22).

TAS (Le Bas et al. 1986)

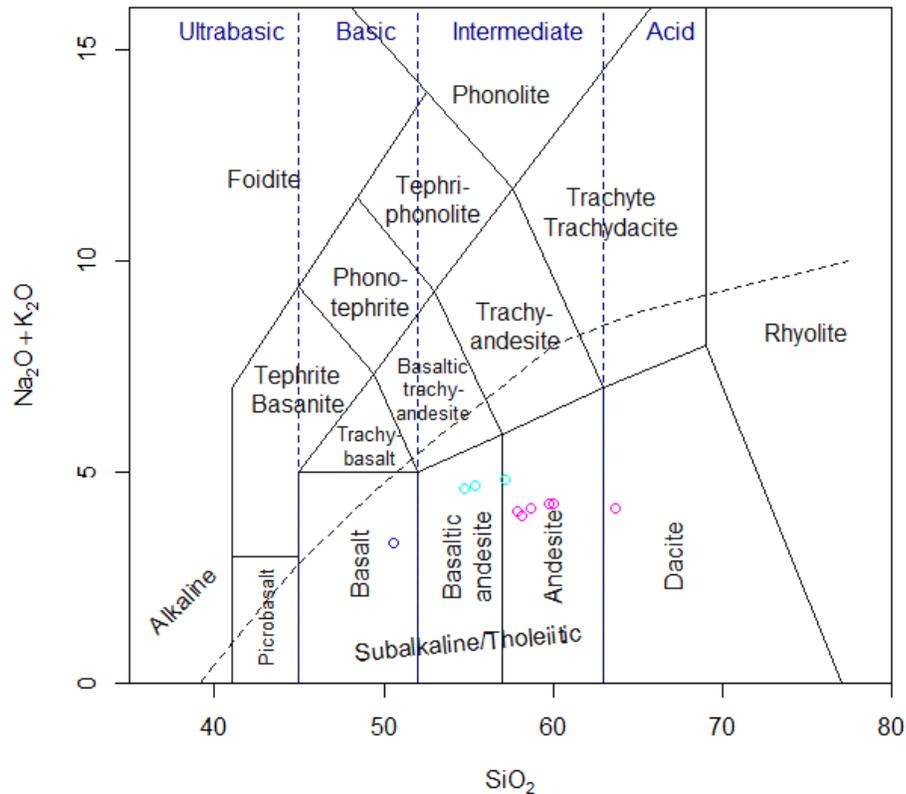


Figura 6.22: Diagrama de clasificación TAS para rocas volcánicas para las muestras de los ríos Enco y San Pedro. Las muestras del río Enco fueron identificadas con el color celeste y las del río San Pedro con el color rosado. La segunda muestra del río San Pedro fue identificada con el color azul, debido a que difiere del comportamiento del resto de las muestras del río San Pedro.

Similar al río Enco, el río San Pedro drena principalmente sobre depósitos fluviales, sin embargo, aunque con un menor emplazamiento, su curso también circula sobre las unidades de depósitos morrénicos, glaciofluviales y fluvio-glaciales, secuencias sedimentarias continentales parálicas o aluviales y depósitos de remoción en masa. Como se mencionó previamente, el río San Pedro presenta un comportamiento que sigue la tendencia geoquímica que presentan las muestras del río Enco y río Llanquihue, perteneciendo, salvo la segunda muestra, todas al clúster 1 (Figura 6.21). Como la segunda muestra tomada en sentido aguas abajo en el curso de este río presenta una signatura geoquímica y clústerización que difiere del resto de las muestras tomadas en el río San Pedro, será estudiada por separado.

Según los mapas univariados, los elementos que presentan concentraciones mayores son bastante similares a los del río Enco, presentando valores altos en MgO-CaO-Sr-Na₂O y moderadamente altos en Al₂O₃ y Th, por lo que aún se infiere que el factor geológico es el que controla la química de los sedimentos estudiados. En el gráfico de variación geográfica (Figura 6.23), se observa que la primera muestra presenta un peak

en el contenido de SiO_2 con respecto a las demás muestras estudiadas en el río San Pedro, lo que ha sido asociado a la presencia de cuarzo masivo descrita en terreno. El contenido de $\text{MgO-CaO-Sr-Na}_2\text{O}$, $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-V}$, SiO_2 y Al_2O_3 pareciera estar representando la presencia en los sedimentos con cuarzo, K-feldespatos, plagioclasas y biotitas (también descritos en el análisis mineralógico), asociado a los granitos, granodioritas, andesitas y esquistos, que de igual manera al caso anterior fueron observados y descritos en terreno (Figura 6.22).

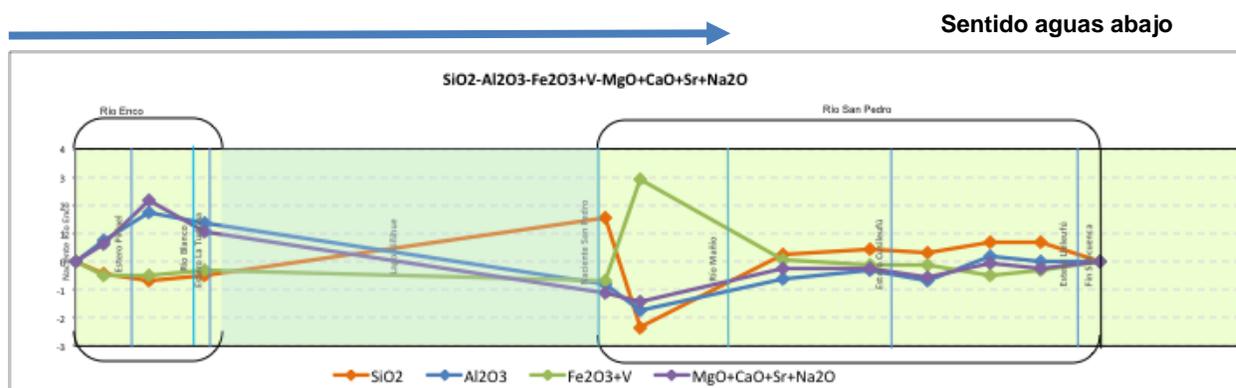


Figura 6.23: Gráfico de variación geográfica estandarizado de los elementos SiO_2 , Al_2O_3 , $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{+V}$ y $\text{MgO+CaO+Sr+Na}_2\text{O}$ para las muestras de los ríos Enco y San Pedro.

Por su parte, el aumento en el contenido de Th probablemente es consecuencia del desague del río Mañío en el río San Pedro. Este peak en la concentración de Th se observa una vez que existe aporte de sedimentos desde el río Mañío (Figura 6.24), y es este último el que presenta concentraciones moderadamente altas en este elemento.

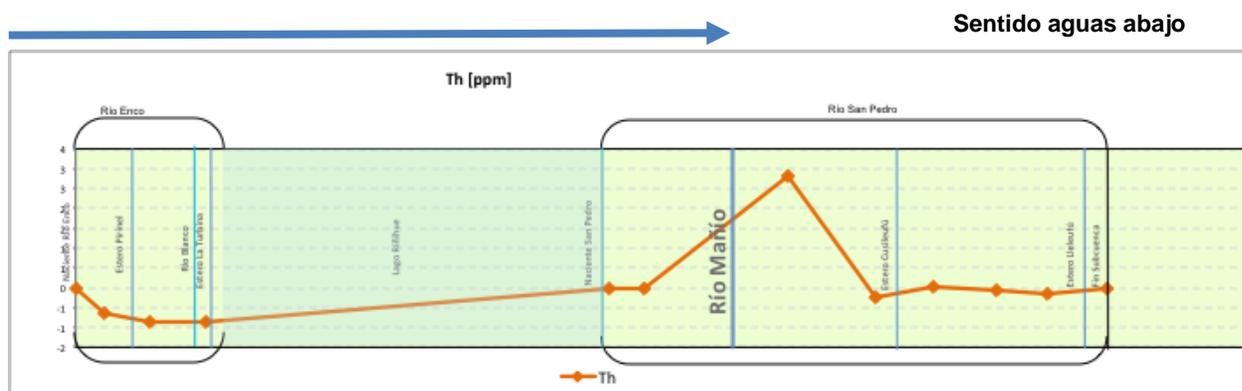


Figura 6.24: Gráfico de variación geográfica estandarizado del elemento Th para las muestras de los ríos Enco y San Pedro.

Por su parte, la segunda muestra, como se mencionó anteriormente, representa un caso puntual en comparación al resto de las muestras obtenidas en el río San Pedro. En primer lugar, es importante mencionar que esta muestra fue tomada en la unidad de Remociones en masa, vulgarmente conocida en esta zona como “Riñihuazo”, siendo esta la única aparición de esta unidad en toda la cuenca del río Valdivia. Esta corresponde al resultado de tres grandes deslizamientos, taco 1, 2 y 3 (Figura 6.25), generados por el terremoto de mayo de 1960 ocurrido en Valdivia, los que cerraron la salida del Lago Riñihue y represaron al río San Pedro por dos meses, donde el más grande, denominado “taco 3”, tipo multi-rotacional (Hauser, 2000) removió cerca de $30 \times 10^6 \text{ m}^3$ de sedimentos pobremente consolidados alcanzando en su parte más baja, 29 m por encima del nivel normal del Lago Riñihue (Davis & K, 1963).

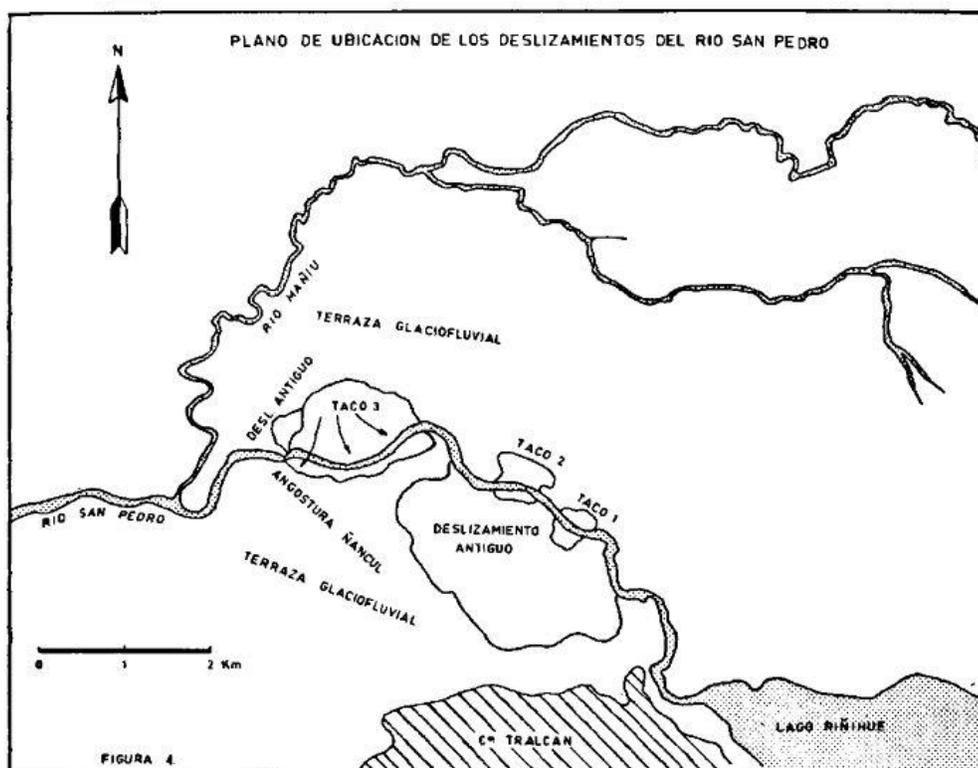


Figura 6.25: Plano de ubicación de los deslizamientos ocurridos en el curso del río San Pedro.

Estos depósitos se ubican en torno a los escarpes del río San Pedro, y corresponden a diamictos con mala selección de brecha, arena y limo (Duhart et al., 2003). Según lo descrito en terreno, en este punto fueron observados clastos redondeados de tamaño grava compuestos de clastos de granito, granodiorita y clastos subangulosos de limolita. Esta muestra representa un caso particular, ya que escapa en sus resultados de lo observado a lo largo del río San Pedro y de la tendencia geoquímica que seguían los ríos Llanquihue, Enco y San Pedro, perteneciendo a un clúster distinto (clúster 5) y teniendo valores altos de concentración (anomalía positiva) en varios elementos, como se muestra a continuación en el gráfico de variación geográfica

estandarizado (Figura 6.26), mientras que en los elementos analizados en la Figura 6.23, se presentan con valores bajos de concentración:

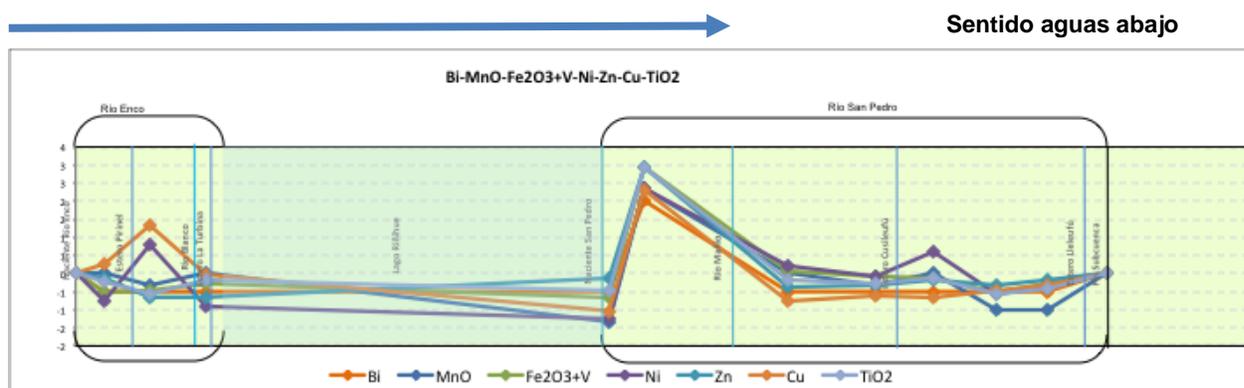


Figura 6.26: Gráfico de variación geográfica estandarizado de los elementos Bi, MnO, Fe₂O₃+V, Ni, Zn, Cu y TiO₂ para las muestras de los ríos Enco y San Pedro.

Davis y Karzúlovic (1963), describieron que el primer y más abundante componente litológico de estos deslizamientos se deriva de rocas volcánicas extrusivas, relacionadas además con la actividad glacial, donde los sedimentos depositados se caracterizan por ser no calcáreos y con poca meteorización posterior a la depositación. También describen la presencia de lutitas, limos y arcillas en ellos, donde las lutitas podrían ser las que están relacionadas al peak observado en el gráfico anterior. Según los resultados obtenidos en el análisis mineralógico, esta muestra posee minerales de cuarzo, muscovita, plagioclasa anortita, diópsido y olivino. A partir de esto, la presencia de olivino y diópsido podrían ser indicadores de una signatura más máfica en esta muestra y que se correlacionaría con los contenidos anómalos de Ni, Zn, Cu, TiO₂, Bi y Fe₂O₃-V, y con lo mostrado en el diagrama TAS, donde esta muestra es representada por el círculo de color azul. Cabe destacar que esta muestra supera el parámetro PEC para el elemento Ni, sin embargo esta anomalía, no estaría asociada a ningún factor externo a las condiciones naturales de la cuenca, por lo que no sería adecuado definir como zona contaminada a los alrededores de este punto.

6.3.2.2 Río Mañío

Este río tiene su nacimiento al norte del lago Riñihue. En su primer tramo desde la nacimiento, drena sobre granitos, granodioritas, tonalitas y dioritas del Carbonífero-Pérmico, luego circula sobre depósitos morrénicos, fluvio-glaciales y glaciofluviales y finalmente termina su curso, sobre depósitos fluviales, hasta la confluencia con el río San Pedro. El comportamiento geoquímico de este río difiere de lo obtenido en el río San Pedro, partiendo desde el punto que las litologías presentes en el curso del río son distintas, obteniendo una clústerización y concentración de elementos también diferentes. De las 5 muestras obtenidas en el río Mañío, 4 pertenecen al clúster 3 (Figura 6.27), mientras que una de ellas, tomada en un brazo del río que tiene su nacimiento en los

depósitos morrénicos, fluvioglaciales y glaciofluviales, pertenece a un clúster diferente (clúster 4, verde).

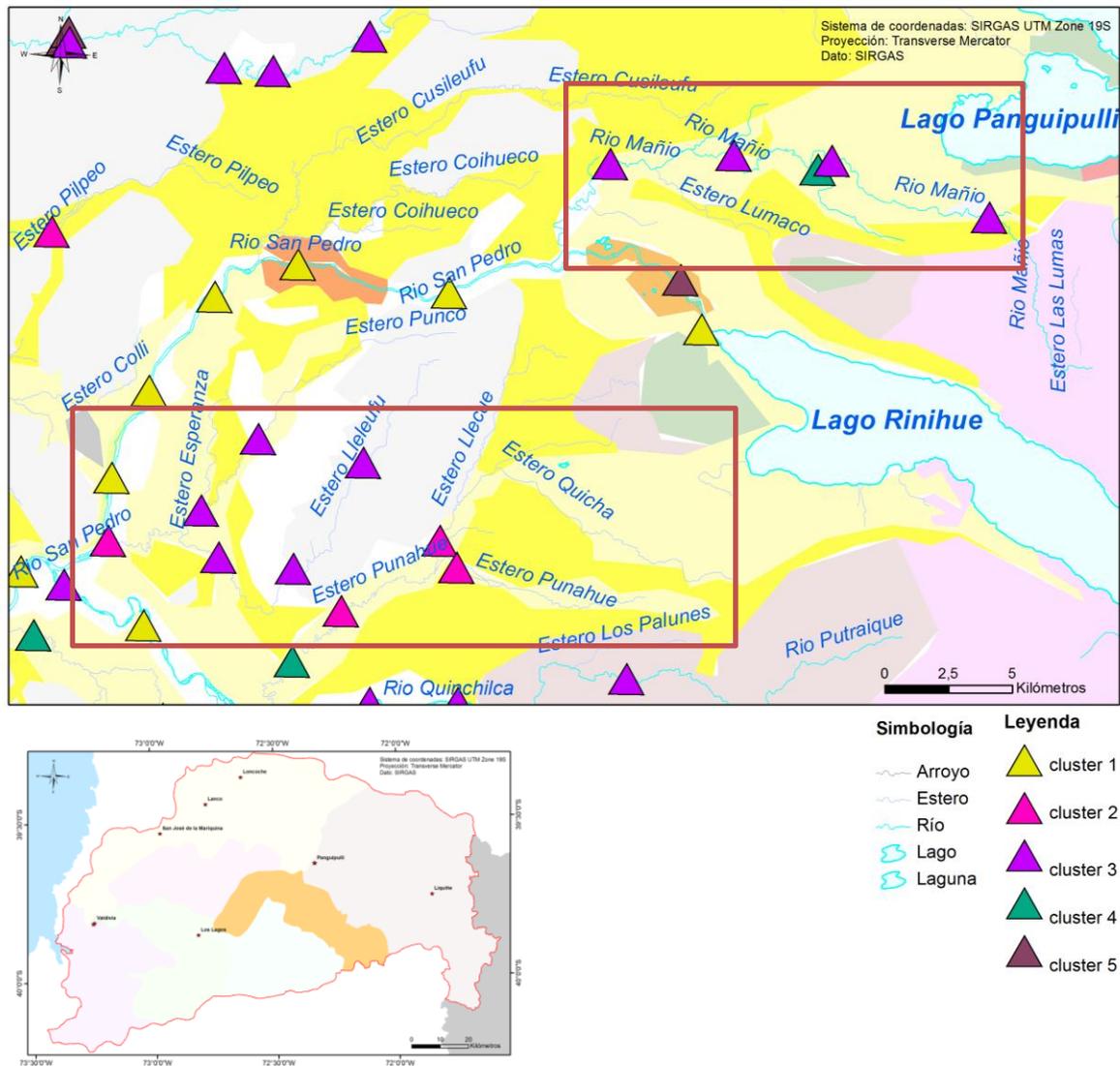


Figura 6.27: Clusterización obtenida en la subcuenca del río San Pedro. Las muestras han sido ploteadas sobre el mapa geológico para visualizar la influencia de la litología en las muestras. Los cuadros rojos destacan las clusterizaciones obtenidas en el río Mañío y en los esteros Punco y Lleleufú.

A partir de los mapas univariados, se ha obtenido que el río Mañío presenta concentraciones altas en K_2O-Rb y moderadamente altas en $Zr-Hf$, U , Th , Ba , Tl , $LREE$, $MREE$, $HREE$, Ga y SiO_2 . Según lo descrito en terreno, se obtiene que en cuanto a la litología presente a lo largo del curso del río, destaca la presencia de granitos, granodioritas y rocas metamórficas (metaareniscas cuarcíferas, metapelitas con granate, gneis) y minerales de cuarzo, feldespato potásico, plagioclasas, biotita, moscovita y clorita. Los valores altos en K_2O-Rb , Ga y SiO_2 se condicen tanto con el tipo de rocas,

como con la presencia de feldespatos, moscovitas y biotitas. Los valores moderadamente altos de Ba, pueden estar correlacionados con la presencia de feldespatos y micas (reemplazo de K^+ por Ba^{+2}), mientras que la presencia de Zr-Hf, U, Th y TI se relaciona principalmente con la presencia de rocas ígneas félsicas, especialmente intrusivas (Salminen, 2005). Por su parte, la muestra obtenida en el brazo del río Mañío (Figura 6.27), presenta concentraciones moderadamente altas de los elementos Zr-Hf, Ga, TiO_2 , MREE, C_{total} , Al_2O_3 y TI, y según lo descrito en terreno presenta al igual que el curso principal, clastos de granito y granodiorita, sin embargo no cuenta con la presencia de las rocas metamórficas antes descritas.

6.3.2.3 Estero Llleufú-estero Punco

El estero Llleufú y su afluente, el estero Punco, inician su curso drenando desde la unidad de Esquistos pelíticos del Paleozoico-Triásico. Las muestras de ambos esteros, pertenecen en su mayoría al clúster 3 (Figura 6.27), que como se mencionó anteriormente para el caso del río Mañío, esta clústerización coincide con el tipo de rocas graníticas y granodioríticas, metamórficas y la presencia de minerales de cuarzo masivo, moscovita y feldespatos que también fueron descritos en terreno para estos esteros. Sumado a estos minerales, durante el muestreo en terreno también fue descrita la presencia de óxidos e hidróxidos de hierro, sericita, areniscas y limolita.

A pesar de estas muestras estar ubicadas dentro de áreas con actividad humana (fundo agrícola y forestal) y una de las muestras ser tomada aguas abajo de bombas de extracción de agua del Fundo Santa Margarita que corresponde a una lechería, no se encontraron concentraciones anómalas en las muestras, o algún resultado que pudiera estar relacionados a estas actividades. Generalmente el tipo de residuos relacionados a la industria de la leche corresponden a plaguicidas y pesticidas, los que se atribuyen a su aplicación en suelos y en los componentes de concentrados para animales. Por su parte la actividad agrícola y forestal, genera contaminación principalmente relacionada al uso de pesticidas de diversa composición (Arenas et al., 2005).

La última muestra del estero Llleufú, que drena sobre depósitos fluviales y que corresponde a la única muestra que difiere en la clústerización de ambos esteros (Figura 6.27), perteneciendo al clúster 2 (fucsia), se encuentra caracterizada por las altas concentraciones de SiO_2 , no así de los elementos que caracterizaron a los esteros Punco y Llleufú anteriormente. Para esta muestra, en terreno, fue descrita la presencia de clastos redondeados de granito, granodiorita, andesita y arenisca, con ausencia de rocas metamórficas, característica que la distingue del resto de las muestras antes descritas.

6.3.3 Subcuenca río Quinchilca

Esta subcuenca se caracteriza por presentar tres franjas principales. Una franja oriental, donde comienza su curso el Río Remehue, compuesta de rocas plutónicas del Carbonífero-Pérmico, una central integrada principalmente por los Complejos Metasedimentarios del Devónico-Carbonífero, con pequeños afloramientos de conglomerados, andesitas y tobas hacia el SW de esta franja, que constituyen a la Formación Mitrauquén, y una tercera franja de depósitos morrénicos, fluvio-glaciales y glaciofluviales, que además cubre la parte norte de la franja central. Depósitos fluviales rodean los cursos de los Ríos Remehue y Quinchilca.

A partir del mapa multivariable es posible observar 3 tendencias geoquímicas representadas por 3 clúster diferentes, en el cual la litología pareciera ser un factor controlador. Por su parte, los mapas univariados, indican valores altos de concentración en esta subcuenca de Zr-Hf, K₂O-Rb, REE, C_{total} y TI, y casos puntuales de muestras con valores altos en Th, Nb, P₂O₅ y B.

6.3.3.1 Río Remehue-Quinchilca

El río Remehue, al igual que su afluente el río Trafún, drena desde su nacimiento sobre granitos, granodioritas, tonalitas y dioritas del Carbonífero-Pérmico. Luego, continúa su curso drenando sobre rocas metasedimentarias hasta su confluencia con el río Trafún, donde su curso continúa sobre depósitos fluviales hasta terminar en la confluencia con el río Putraique, dando origen al río Quinchilca. Las muestras del río Remehue y su afluente, al igual que las del río Quinchilca (a excepción de una) pertenecen todas al mismo clúster (clúster 3), (Figura 6.28).

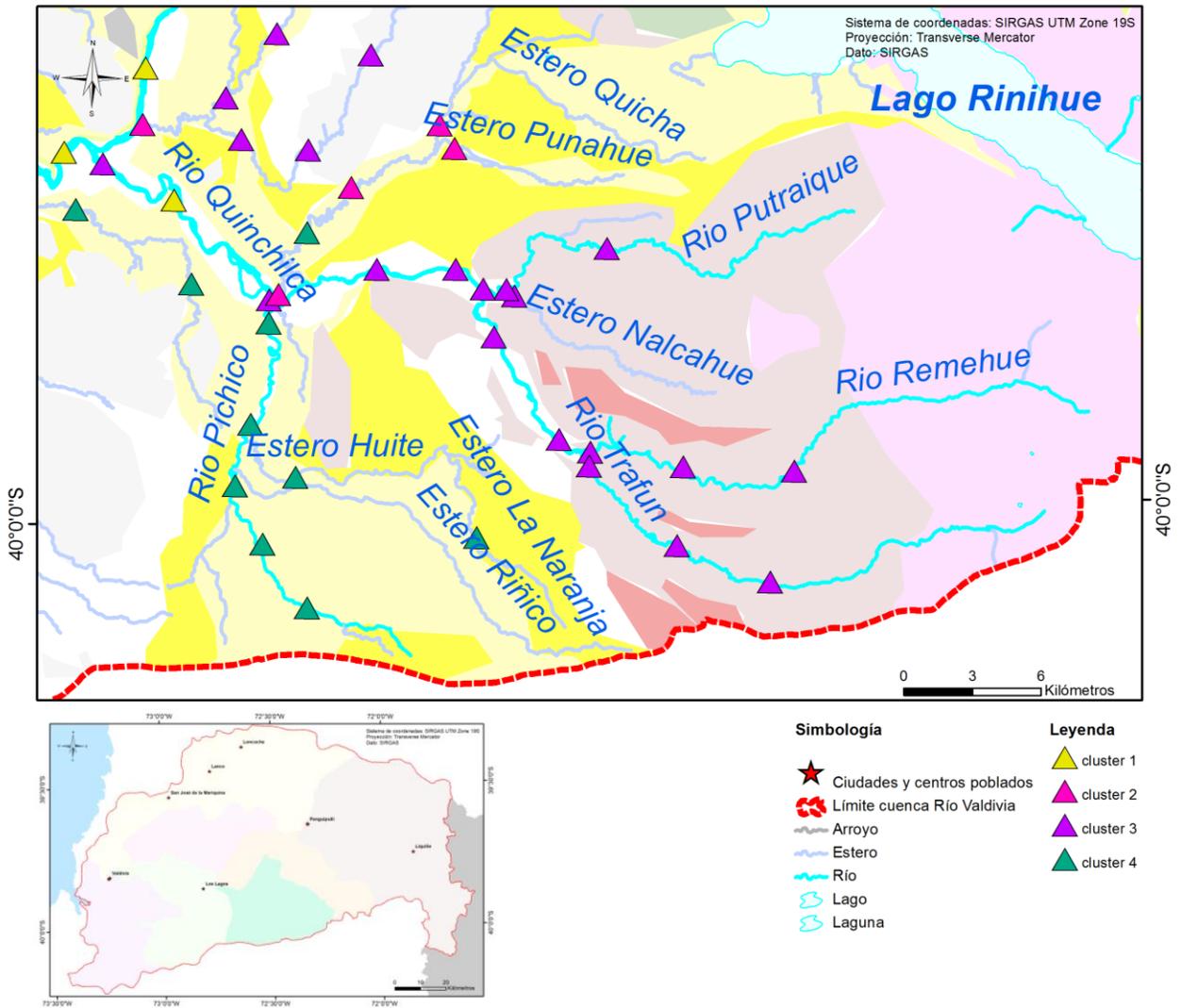


Figura 6.28: Clusterización obtenida en las muestras de la subcuenca del río Quinchilca.

Según los mapas univariados se observa que el río Remehue presenta altas concentraciones y enriquecimiento en K_2O-Rb , MREE y TI y un caso puntual en una muestra con alto valor de Th. Además presenta concentraciones moderadamente altas en Zr-Hf, Ba, LREE, HREE y SiO_2 . Como se explicó anteriormente para el río Mañío, cuya fuente corresponde al mismo tipo de rocas que las del río Remehue y además la clusterización es la misma, los contenidos de K_2O-Rb , Ba y SiO_2 tienen una fuerte relación con las litologías descritas en el marco geológico, y que queda reforzado con lo observado en terreno, donde en todas las muestras del río Remehue se menciona la presencia de granodioritas y/o granitos, y metapelitas o metasedimentitas con granate, andalusita o anfíbol (Figura 6.29). Las concentraciones altas de K_2O-Rb y TI (muestras más enriquecidas de toda la cuenca en los elementos K_2O-Rb), que se observan marcadamente en la unidad de rocas metasedimentarias, puede deberse a la presencia de estos elementos en minerales de arcilla y además en minerales formadores de roca

como micas y feldespatos. Además, elementos como Rb y Ba comúnmente se incorporan en el feldespato potásico, y se mantienen cuando el feldespato sufre meteorización química, debido a que se adsorben a las arcillas (Nesbitt et al., 1980). Es importante mencionar que la unidad correspondiente a la Formación Mitrauquén (lavas andesíticas) pareciera no tener ninguna influencia en la química del río Remehue, donde no se observan cambios en los contenidos de los elementos $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-V}$, P_2O_5 o MgO que le entreguen una signatura más máfica a las muestras, lo que también puede ser evidenciado en el diagrama TAS, utilizado como parámetro referencial, donde ninguna de las muestras de sedimento del río Remehue fue clasificada como andesita, si no que todas fueron clasificadas como granodioritas para el caso de rocas plutónicas y en caso de que se trataran de rocas volcánicas, cayeron en la categoría de dacitas.



Figura 6.29: Tipo de sedimento encontrado en el curso del río Remehue.

La muestra estudiada en este río con análisis mineralógico reafirma la presencia de arcillas, específicamente de vermiculita, la que se forma producto de la alteración hidrotermal de biotita, mineral también identificado en esta muestra.

Agua abajo, en la confluencia del río Remehue con el río Putraique tiene su origen el río Quinchilca, que a lo largo de todo su curso drena sobre depósitos fluviales. Como se mencionó anteriormente, este río sigue un comportamiento similar al del río Remehue, perteneciendo las muestras a excepción de la cuarta, al clúster 3 (Figura 6.28). Según los mapas univariados, el río Quinchilca presenta altas concentraciones en K_2O-Rb , Th, Nb y en REE. A pesar de la clústerización homogénea en este río, se observan cambios a lo largo de su curso en las concentraciones de algunos elementos, especialmente en la tercera muestra, la que recibe la influencia del río Pichico, y en la cuarta muestra, que pertenece al clúster 1 y que fue tomada según lo observado en el mapa geológico sobre la unidad de Depósitos morrénicos, glaciofluviales y fluvio-glaciales. Las primeras dos muestras siguen el comportamiento que llevaba el río Remehue hasta la confluencia con el río Putraique, y según lo descrito en terreno, bajo condiciones naturales, se continúan observando granitos, granodioritas, tonalitas y metapelitas o metasedimentitas, sin embargo es importante recalcar que el diagrama TAS las clasifica como dioritas (Figura 6.30). La tercera muestra presenta un aumento puntual en las concentraciones de los elementos U, Th, Zr-Hf, Nb, TiO_2 y en REE (Figura 6.31). Además es posible observar un aumento en las concentraciones de Fe_2O_3-V y MnO y una disminución en las concentraciones de Al_2O_3 , SiO_2 y K_2O-Rb , lo que se puede resumir en un aumento en la presencia de composiciones más básicas en esta muestra, como posible consecuencia de la influencia del río Pichico, que drena desde Depósitos morrénicos, glaciofluviales y fluvio-glaciales, y que desagüa unos metros aguas arriba de donde fue tomada esta muestra. Esta señal se ve reforzada por la descripción en terreno de andesitas y dacitas para esta muestra y por la clasificación entregada por el diagrama TAS (Figura 6.30).

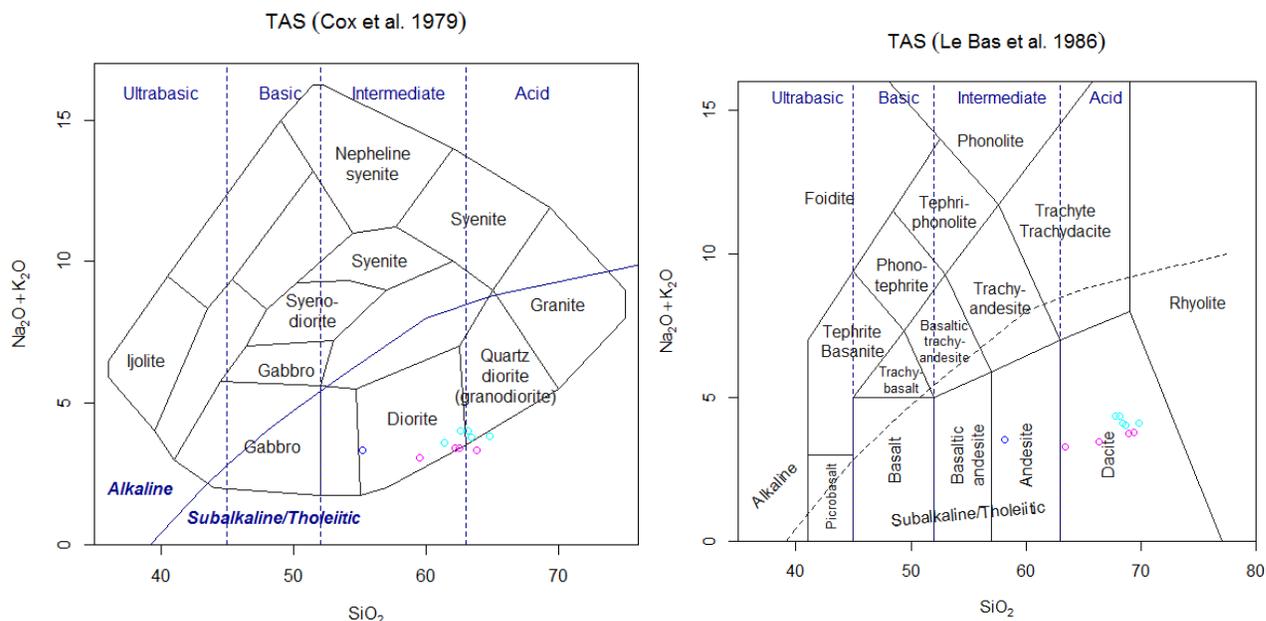


Figura 6.30: Diagramas de clasificación TAS para rocas volcánicas y plutónicas para las muestras de los ríos Remehue y Quinchilca. Las muestras del río Remehue son identificadas con el color rosado y las del río Quinchilca con el color celeste. La tercera muestra del río Quinchilca ha sido identificada con el color azul.

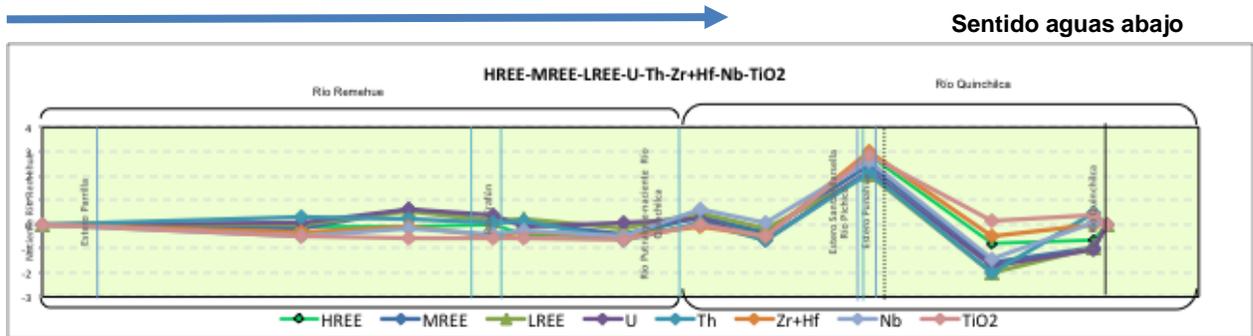


Figura 6.31: Gráfico de variación geográfica estandarizado de los elementos HREE, MREE, LREE, U, Th, Zr+Hf, Nb y TiO₂ para las muestras de los ríos Remehue y Quinchilca.

La cuarta muestra, presenta concentraciones moderadamente altas de Ga, Co, Ni, Al₂O₃ y MgO-CaO-Sr-Na₂O, diferenciándose de las otras muestras del río Quinchilca principalmente por valores de concentración más bajos en K₂O-Rb, REE y SiO₂, lo que se traduce también en un cambio de clúster (clúster 1). Esta diferencia en las concentraciones (y clúster) al encontrarse este punto bajo condiciones naturales, sería consecuencia principalmente de la mineralogía presente (cuarzo y feldespatos). Cabe destacar que en terreno dentro de la litología observada un 18% corresponden a andesitas basálticas y basaltos, versus un 80% aproximado de granodioritas.

La última muestra del río Quinchilca, vuelve a seguir el patrón geoquímico que llevaban las muestras del río Remehue y del río Quinchilca antes de la cuarta muestra, perteneciendo también al clúster 3 (Figura 6.28), nuevamente con valores moderadamente altos de K₂O-Rb, Th, Zr-Hf y REE.

6.3.3.2 Río Pichico

El río Pichico es un afluente al río Quinchilca cuya naciente dreña desde la unidad de depósitos morrénicos, fluvio-glaciales y glaciofluviales y finaliza su curso drenando sobre depósitos fluviales. La clústerización de este río corresponde al clúster 4, que se caracteriza por presentar valores altos de concentración en Al₂O₃, P₂O₅, Ga, C_{total}, S_{total}, Pb, Zn, Cu, Cd y Se. En particular, al observar los mapas univariados, el río Pichico, presenta altas concentraciones en C_{total}, P₂O₅ y TI y valores moderadamente altos en Se, Ga, MREE, HREE, MnO, Al₂O₃, Zn y Cd. Según lo descrito en terreno, la litología presente en las muestras de este río es variada, desde rocas intrusivas graníticas y granodioríticas, volcánicas andesíticas hasta brechas, conglomerados y tobas. La presencia de P₂O₅, C_{total}, TI, Zn, Cd y Pb, podrían correlacionarse con la presencia de arcillas y/o materia orgánica en los puntos muestreados, o también algunos de ellos pueden presentarse como trazas en algunos minerales formadores de roca. Además a partir del análisis mineralógico se identificó la presencia de grafito, cuyo origen se debe al metamorfismo de rocas carbonosas y que podría estar vinculado a las altas concentraciones de C_{total} detectadas. El Ga en ambientes sedimentarios se concentra con el Al en minerales de arcilla durante procesos de meteorización, o también puede permanecer en el feldespato

detrítico. Además es un elemento accesorio reemplazando a Al o Fe en anfíbolos, feldespatos y micas (Salminen et al., 2005). Junto a los minerales formadores de roca (cuarzo, muscovita, anortoclasa, albita cálcica, tremolita), en el análisis mineralógico se identificó la presencia de dickita, lo que concuerda con la presencia de arcillas, y de clinocloro, que suele ser producto de alteración hidrotermal de minerales de silicatos de hierro y magnesio.

Por último, la presencia de una planta de tratamiento de desechos orgánicos 1 km aguas abajo de la primera muestra (desde la naciente), y la presencia de una piscícola en el río Pichico, entre la cuarta y quinta muestra parecieran no influir en la composición química (inorgánica) de los sedimentos estudiados.

6.3.4 Subcuenca río Callecalle

Al igual que la mayoría de las subcuencas ubicadas en la parte oeste de la cuenca del Río Valdivia, la subcuenca del Callecalle deja expuesto el basamento metamórfico en gran parte del área que la comprende. Depósitos cuaternarios correspondientes a los depósitos morrénicos, fluvioglaciales y glaciofluviales cubren la parte este de esta subcuenca, específicamente en el límite que separa a la subcuenca del Callecalle con la subcuenca del Río Quinchilca y se presentan en menor medida hacia el norte de esta misma, donde colinda hacia el este con una pequeña aparición de secuencias sedimentarias continentales parálicas o aluviales, compuestas de conglomerados, areniscas, lutitas y carbón y con las Formaciones Ranquil y Cholchol hacia el oeste. Por último, depósitos fluviales rodean al Río Callecalle desde la comuna de Los Lagos hasta su desembocadura en el Río Valdivia, zona también cubierta por secuencias marinas litorales o fluviales estuarinas.

A partir de los mapas geoquímicos univariados es posible observar, que en general la subcuenca del río Callecalle presenta concentraciones altas solo en 4 elementos químicos con respecto a toda la cuenca y que estos a la vez presentan valores altos también en otras subcuencas, sin otorgarle a esta subcuenca algún patrón único que la caracterice. Estos elementos corresponden a K_2O+Rb , Ga, SiO_2 y MnO. Valores medios altos fueron obtenidos para Zr+Hf, Nb, Co, Ba, TiO_2 , MREE, HREE, C_{total} , Al_2O_3 , B, Fe_2O_3 , Zn y Tl.

6.3.4.1 Río Collileufú

Ubicado en la subcuenca del río Callecalle, el río Collileufú drena sobre el basamento metamórfico, compuesto principalmente, por esquistos pelíticos del Paleozoico-Triásico y con pequeñas apariciones de la unidad de metabasitas del Paleozoico Triásico. Su naciente recibe la influencia del estero El Pescado (que drena sobre los mismos esquistos pelíticos) y su curso se extiende hasta su desagüe en el río

Callecalle, recibiendo el desagüe de distintos esteros a lo largo de él. Según los gráficos de variación geográfica normalizados, solamente la primera y última muestra, correspondientes a las muestras 1 y 6 del río Collileufú, presentan un comportamiento geoquímico opuesto (similar entre ellas), del comportamiento que tienen la mayoría de las muestras de este río, lo que también puede ser observado en la clústerización, donde ambas muestras pertenecen a un clúster diferente (clúster 2) del resto de las muestras (clúster 5). Una explicación para esta diferencia, puede ser obtenida, a partir de que la primera y última muestra fueron recolectadas aguas arriba de esteros que drenan sobre depósitos morrénicos, fluvioglaciales y glaciofluviales, que provienen de la zona alta de la cuenca del río Valdivia, caracterizado por la presencia de depósitos volcánicos intermedios (andesitas basálticas), estrato volcanes, granitoides y granodioritas. A partir de esta información es posible explicar altos contenidos de SiO₂, obtenidos en ambas muestras.

En la Figura 6.32 es posible observar este comportamiento inverso para la primera y última muestra, donde se observa en ellas un valor alto en la concentración de SiO₂ y un peak negativo en un grupo de elementos que presentan valores mayores en el resto del curso del río, mientras que el SiO₂, para el resto de las muestras se presenta en concentraciones en torno a 0. Junto con esto es importante destacar, que la primera y última muestra correspondientes con los códigos GQ-16-FC-021 y GQ-16-JP-019 respectivamente, presenta enriquecimiento en SiO₂ de 1,31 (el más alto de todo el río) para la primera muestra y 1,14 para la última.

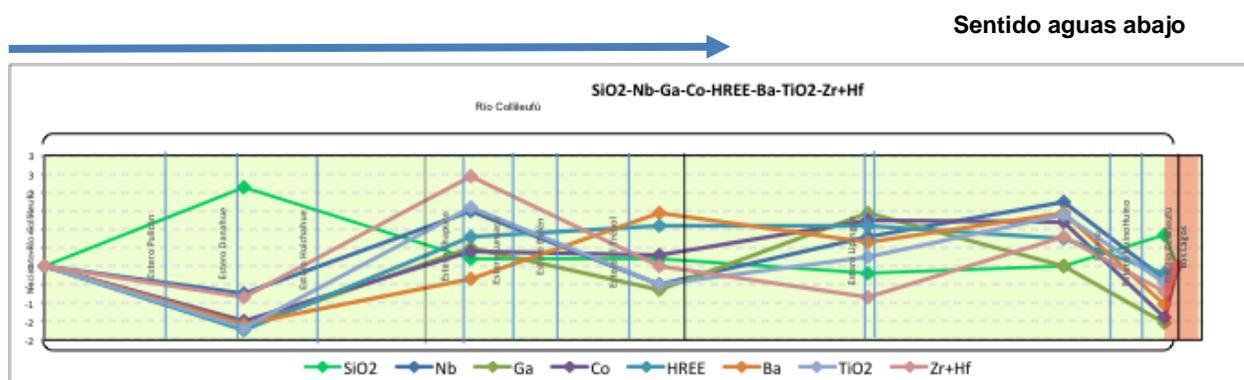


Figura 6.32: Gráfico de variación geográfica estandarizado de los elementos SiO₂, Nb, Ga, Co, HREE, Ba, TiO₂ y Zr+Hf para las muestras del río Collileufú.

Con la observación de los mapas geoquímicos univariados fue posible distinguir, que para el río Collileufú se observan concentraciones altas en 5 elementos evaluando a toda la cuenca, correspondientes a Ga, MnO, K₂O-Rb y SiO₂, signatura común y que se condice con el basamento metamórfico expuesto en esta zona. La presencia de Ga es esperada en rocas metamórficas que contengan micas y feldespatos, ya que suele reemplazar al Al en estos (Salminen et al., 2005). Valores moderadamente altos de concentración a lo largo del curso del río son observados en los elementos Zr-Hf, Nb, Co, Ba, TiO₂, MREE, HREE, C_{total}, Al₂O₃, Zn y Tl. Específicamente valores altos y

moderadamente altos con respecto a la subcuenca del Callecalle fueron obtenidos en los elementos K_2O-Rb , TiO_2 y MnO .

Es importante destacar la influencia del estero Lipingue en la caracterización geoquímica del río, ya que una vez que este estero desagua en el río Collileufú ciertos elementos presentan cambios en su concentración, especialmente en las dos muestras que siguen aguas abajo de este desagüe, donde se observa un aumento en la concentración de ciertos elementos que se presentan en altas concentraciones en la muestra tomada en el estero, lo que es observable para los elementos K_2O-Rb , Ga, Co, Al_2O_3 , Cu, Zn y Ni. Además de estos elementos, el estero Lipingue presenta enriquecimientos en los elementos TiO_2 , Nb, Bi y B. El set de elementos representativos para este estero, podría presumir fases mineralógicas más densas como fuente de sedimentos, y aunque su nacimiento drena sobre los mismos esquistos pelíticos del Paleozoico-Triásico que drena el río Collileufú, también cercano a ella se presenta la unidad de Metabasitas del Paleozoico-Triásico, caracterizada en el mapa geológico por la presencia de anfibolitas y ultramáficos, signatura que se correlaciona con las altas concentraciones en los elementos como Zn, Ni y Co. Se muestra la Figura 6.33 a modo de ejemplo, correspondiente al gráfico de variación geográfica del elemento Cu en el río Collileufú respectivamente. Esto se condice con lo presentado por Di Biase y Lillo (1973), donde se relaciona a los contenidos de Cu, Zn y Ni, con cuerpos ultrabásicos presentes en el Basamento Metamórfico.

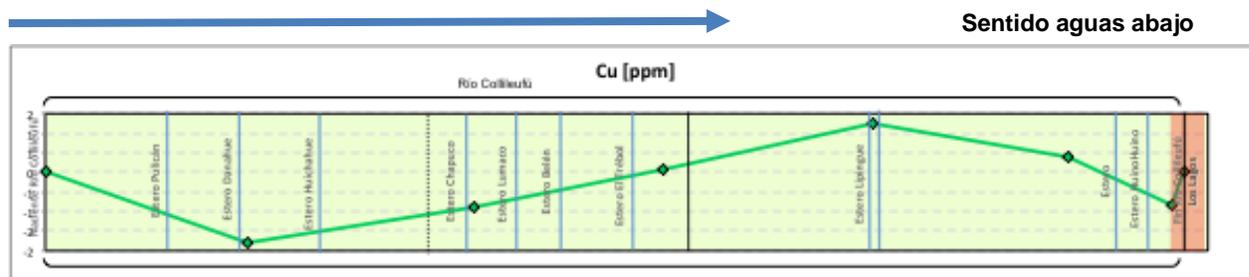


Figura 6.33: Gráfico de variación geográfica del elemento Cu para las muestras del río Collileufú.

6.3.4.2 Estero Huinohuino

Presente en la subcuenca del río Callecalle, el estero Huinohuino desagua en el río Collileufú, cercano al desagüe de este último en el río Callecalle. Drena sobre los depósitos morrénicos, fluvioglaciales y glaciofluviales, donde la litología predominante corresponde a bloques, limos, arcillas y gravas, de composición dacítica y andesítica, provenientes de la Cordillera Principal. Este estero se posiciona cercano al límite oriental de la subcuenca del Callecalle, colindando con la subcuenca del río Quinchilca.

A partir de los mapas geoquímicos univariados se obtiene que en particular este estero presenta las concentraciones mayores con respecto a la subcuenca en C_{total} y

Fe_2O_3 , y valores moderadamente altos en Ba, Al_2O_3 , $\text{K}_2\text{O-Rb}$, Zn y Tl al evaluar a toda la cuenca. Las concentraciones de estos elementos, se presentan con altos valores en las tres muestras analizadas a lo largo del estero, es decir, no existen grandes variaciones en la caracterización geoquímica de cada una de las muestras a lo largo del curso, lo que además se puede corroborar por el hecho de que las tres muestras pertenecen al mismo clúster (clúster 4-verde). Junto con esto, el rol que toma la geología en esta caracterización es de gran importancia, ya que el estero Huinohuino drena sobre los mismos depósitos que drena el río Pichico en la subcuenca del río Quinchilca, y las muestras de este río pertenecen al igual que las del estero, al clúster 4, por lo que sería la litología de esta área la que determinaría la signatura geoquímica predominante en ambos cauces (Figura 6.).

La presencia de Ba, $\text{K}_2\text{O-Rb}$ y Al_2O_3 , infiere la idea de una señal de feldespatos y micas y además arcillas, que apoya la influencia del factor litológico en la química de las muestras estudiadas. El Ba^{2+} frecuentemente sustituye al K^+ debido a que presentan similar radio iónico. El Rb reemplaza al K en micas muscovíticas y en menor proporción al K contenido en feldespatos potásicos como microclina y ortoclasas y finalmente el Al representa un constituyente mayor en muchas rocas formando minerales como feldespatos, micas, anfíbolos, piroxenos y granate (Salminen et al., 2005). Con respecto a las concentraciones de estos elementos, no existen mayores variaciones a lo largo del curso del estero, sin embargo existen variaciones con respecto a otros elementos que podrían ser indicativos de nuevas litologías presentes que modifiquen la geoquímica a lo largo de su curso. La primera muestra (considerada como primera la que se encuentra más cercana a la naciente del estero), presenta como concentraciones mayores a los mismos elementos que caracterizan a todo el estero Huinohuino, mientras que la segunda y tercera muestra presentan una disminución progresiva en el contenido de $\text{K}_2\text{O-Rb}$ y Al_2O_3 y con un comportamiento inverso (en aumento) se observa la concentración de Fe_2O_3 . Junto con esto, el contenido de SiO_2 , presenta el mismo comportamiento que los elementos $\text{K}_2\text{O-Rb}$ y Al_2O_3 , disminuyendo desde la primera a la última muestra (Figura 6.365). Esto puede indicar un cambio en el tipo de roca que predomina en cada punto, pasando de dacita a andesita basáltica como lo evidencia el diagrama TAS (Figura 6.354) o un aumento de la oxidación en las matrices de las rocas presentes, que es una característica de los depósitos morrénicos, glaciofluviales y fluvio-glaciales de la zona.

TAS (Le Bas et al. 1986)

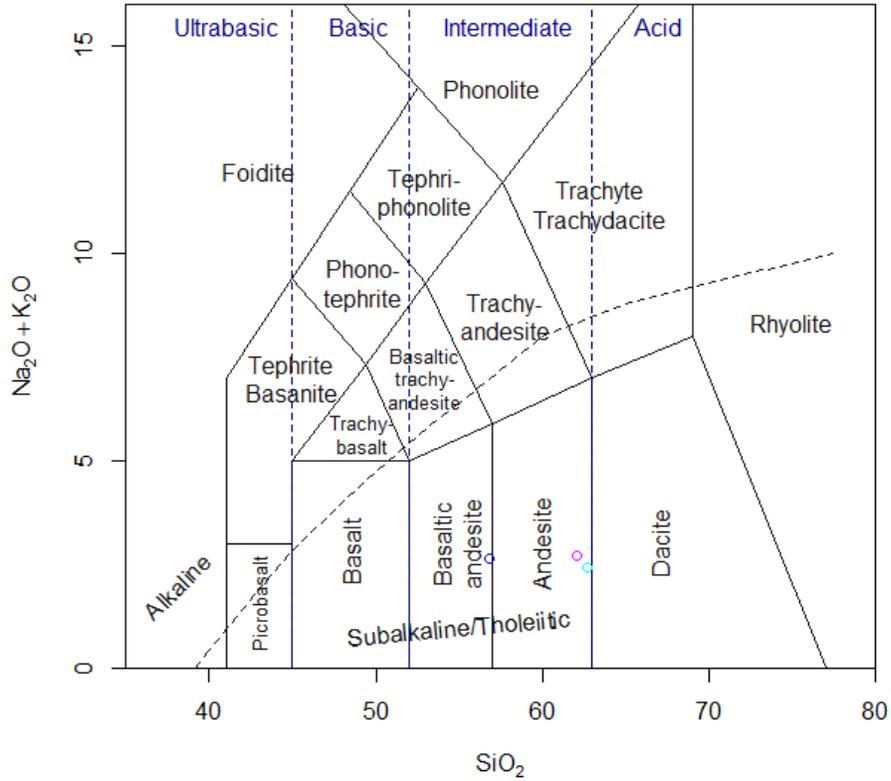


Figura 6.354: Diagrama de clasificación TAS para las muestras del estero Huinohuino. La primera muestra ha sido identificada con el color celeste, la segunda con el color rosado y la tercera con el color azul.

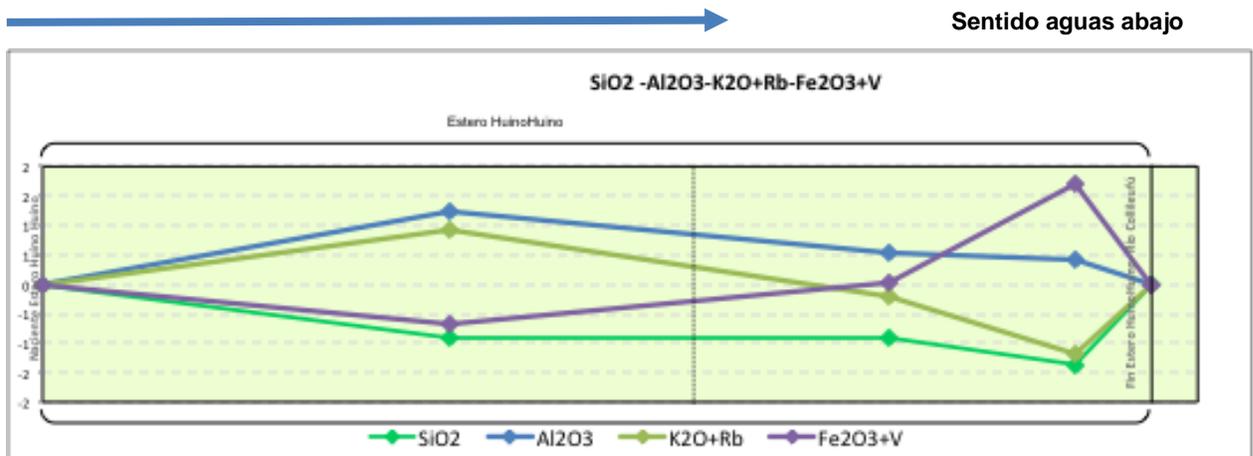


Figura 6.365: Gráfico de variación geográfica estandarizado de los elementos SiO_2 , Al_2O_3 , $\text{K}_2\text{O}+\text{Rb}$ y $\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{V}$ para las muestras del estero Huinohuino.

Por otro lado el contenido moderadamente alto de C_{total} , Al, Rb, Ba, K, Zn y Fe, junto con concentraciones menores de Ga, B, Cd, Mn, Nb, Ni, V, Cu, Pb, S y Th, podrían ser indicativos de la presencia de lutitas en la zona, ya que todos estos elementos, suelen tener en común, presentarse mayormente en lutitas cuando se trata de depósitos de rocas sedimentarias.

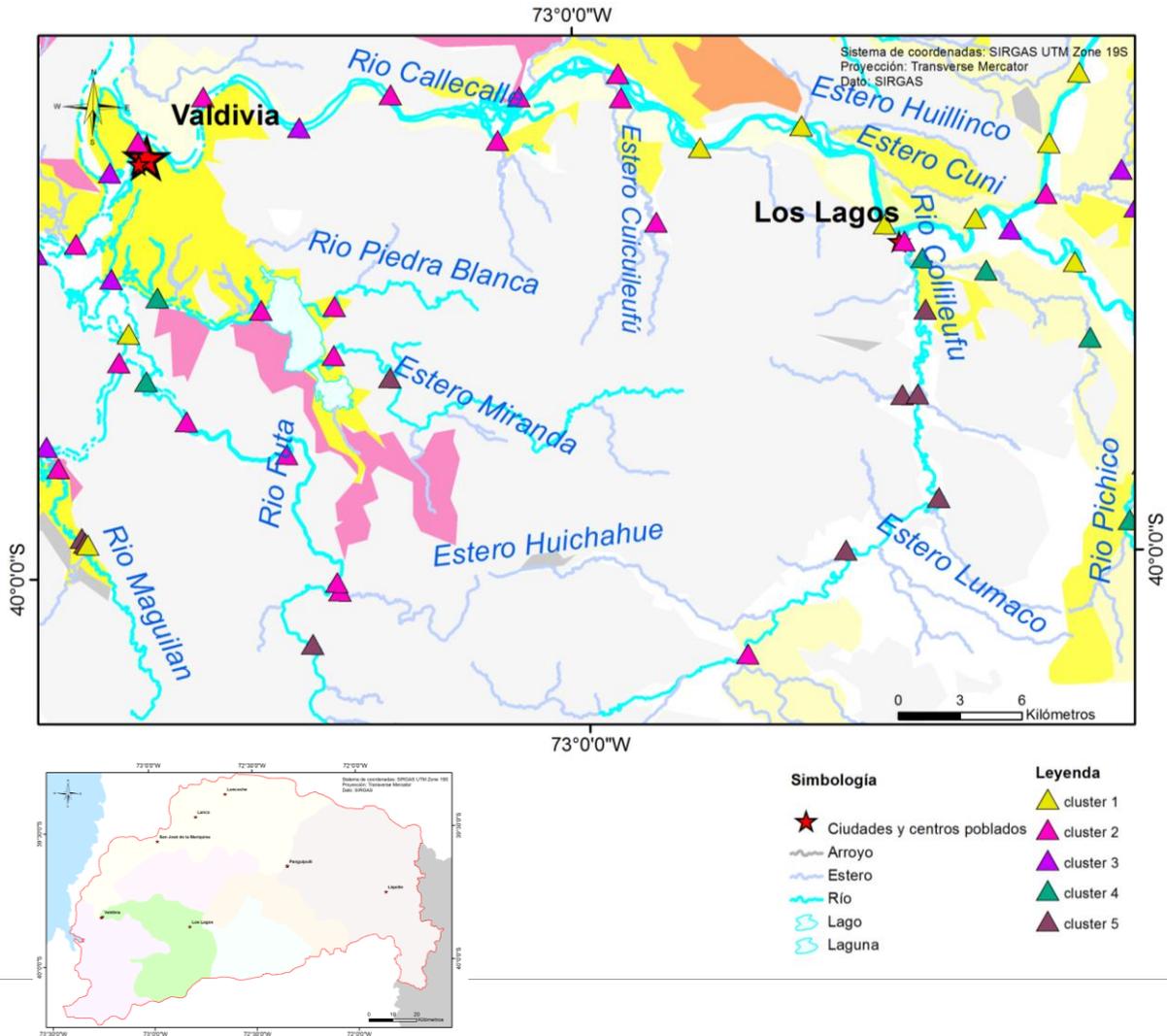


Figura 6.36: Clusterización de las muestras de sedimento en la subcuenca del río Callecalles. En la Figura se puede observar que la clusterización obtenida en el estero Huinohuino (Subcuenca del río Callecalles) coincide con la clusterización obtenida en las muestras del río Pichico (Subcuenca del río Quinchilca). Se infiere que el factor litológico sería el causante de este resultado.

6.3.4.3 Río Callecalle

El río Callecalle tiene su nacimiento donde se encuentra la confluencia de los ríos Quinchilca y San Pedro. El primer tramo del río Callecalle (4 muestras) sigue una signatura geoquímica similar a la que predomina en el río San Pedro, perteneciendo las muestras de ambos ríos al mismo clúster (clúster 1). A partir de esto se puede inferir que corresponden a muestras con altas concentraciones de MgO-CaO-Sr-Na₂O, lo que también queda evidenciado por los mapas geoquímicos univariados. Además de los elementos mencionados anteriormente, este tramo también se caracteriza por presentar concentraciones moderadamente altas y medias en Co, Ba, SiO₂, Ga, Al₂O₃ y REE. A partir de esto, es importante destacar que ambos ríos drenan sobre depósitos morrénicos, glaciofluviales y fluvio-glaciales, por lo que sería la geología un factor determinante en la geoquímica de estos ríos. La presencia de los elementos MgO-CaO-Sr-Na₂O puede indicar la presencia de minerales formadores de rocas como anfíbolos, plagioclasas y feldespatos. En particular el Sr, principalmente se encuentra contenido en los fragmentos líticos y en feldespato detrítico, y puede ser un elemento sustituto en varios minerales como yeso, plagioclasa, calcita y dolomita. Además el Sr se encuentra fuertemente vinculado con el Ca, donde este último se hospeda principalmente en plagioclasas, aunque también se encuentra en otros minerales como feldespato, anfíbola y piroxeno, y se asocia a minerales de arcilla como illita, clorita y Ca-montmorillonita. Por último, para este conjunto de elementos, el MgO representa una signatura más máfica, siendo parte de minerales como olivino, piroxeno, anfíbola, espinela, biotita, clorita, serpentinita, talco y minerales de arcilla, como montmorillonita. Todos estos minerales se encontrarían presentes en rocas provenientes de la parte alta de la cuenca del río Valdivia, siendo fuente de los bloques, limos, arcillas y gravas que componen a los depósitos cuaternarios de la cuenca. El Ba, por su parte reemplaza al Ca²⁺ en plagioclasas, piroxenos y puede asociarse con Ca, Mg y Sr en rocas calcáreas (Salminen et al., 2005). Además de estos elementos, el Al₂O₃ (vinculado a la presencia de Ga como se explicó anteriormente en el estero Huinohuino) y el SiO₂ son elementos también presentes en los minerales formadores de roca como felsdespatos, micas, anfíbolos, piroxenos y granates y en rocas como esquistos. Esta información se suma a lo descrito en terreno en cuanto a las muestras recolectadas, donde se detalla la presencia de granodiorita, granitos, andesitas, tonalitas y dioritas en los clastos y también de esquistos (cuarzo micáceos) y cuarzo masivo.

Dentro de las actividades industriales existentes en la zona de estudio, es la presencia de lecherías, como lo es la planta PROLESUR, en el primer tramo del río Callecalle, específicamente entre la primera (desde la nacimiento) y segunda muestra aguas abajo recolectadas en este río. A partir de los resultados obtenidos de los análisis químicos, se obtiene que las muestras que siguen aguas abajo al desagüe de esta planta no presentaron concentraciones anómalas en elementos considerados contaminantes y por lo tanto se puede establecer que la planta PROLESUR no corresponde a un factor antrópico que intervenga en la geoquímica de los sedimentos estudiados, sin dejar de tomar en cuenta que para el análisis químico se está considerando sólo el estudio de elementos inorgánicos (a excepción de S_{total} y C_{total}), siendo los compuestos orgánicos componentes posibles de los desechos de este tipo de actividad industrial.

El segundo tramo del río Calle calle se ha diferenciado del primero debido a que las muestras pertenecen a clústers diferentes a los que pertenecían las muestras de los cursos de los ríos Enco y San Pedro, y las del primer tramo del río Calle calle. En este tramo, el curso del río Calle calle drena sobre la unidad de Depósitos fluviales y recibe la influencia de esteros que drenan desde la unidad de Esquistos Pelíticos del Paleozoico-Triásico. El cambio de clúster ocurre una vez que el estero Cuicuileufú desagüa en el río Calle calle (Figura 6.6), pasando a pertenecer las muestras al clúster 2, a excepción de la cuarta muestra que pertenece al clúster 3.

En general estas muestras se caracterizan por presentar concentraciones altas y moderadamente altas en SiO_2 , elemento que caracteriza a la clusterización obtenida. Además a partir de los mapas univariados se observan concentraciones moderadamente altas en $\text{K}_2\text{O-Rb}$ y Al_2O_3 . Todos estos elementos pueden ser relacionados a la litología presente en los sedimentos fluviales que transporta el río, provenientes de la zona más alta de la cuenca. En general estos elementos se asocian con minerales formadores de roca, como plagioclasas, K-feldespatos, micas y cuarzos.

Es importante mencionar que el tramo final del curso del río Calle calle tiene su paso por la ciudad de Valdivia (Figura 6.6), sin embargo no se han obtenido anomalías en esta zona que puedan ser asociadas al factor antrópico propio de un centro urbano (el más importante y más poblado de toda la cuenca). Sin embargo, como se ha mencionado anteriormente, pueden existir influencias en las características geoquímicas de la cuenca debido a la actividad humana que no han sido identificadas en este estudio, especialmente por que no se está considerando en los análisis realizados, el contenido de orgánicos en la cuenca, y que corresponden a unos de los principales residuos de la actividad industrial (Arenas et al., 2005).

6.3.5 Subcuenca río Pichoy

La zona oeste de esta subcuenca, en el tramo final del Río Pichoy, no presenta mayores apariciones del basamento metamórfico, ya que se encuentra cubierto principalmente por los depósitos morrénicos, fluvio-glaciales y glaciofluviales, además de un pequeño afloramiento de las Formaciones Ranquil y Cholchol hacia el SW de la misma. Los depósitos morrénicos continúan con su aparición pero en menor proporción a lo largo del límite sur de esta subcuenca. Más hacia el centro aparecen dos pequeñas áreas cubiertas por secuencias sedimentarias continentales paralicas o aluviales. Desde la parte central de esta subcuenca y hasta su límite oriental con la subcuenca del río Cruces, aflora el basamento metamórfico de esquistos pelíticos, con una pequeña aparición del Complejo Metasedimentario Devonico-Carbonífero.

En esta subcuenca destaca la presencia de faenas mineras de oro reconocidas a la fecha, así como de yacimientos mineros de este mineral identificados en el trabajo de Di Biase y Lillo (1973). Dentro de esta subcuenca se ubican zonas que fueron las más

importantes desde el punto de vista aurífero (Di Biase & Lillo, 1973), aunque actualmente se encuentran sin actividad. Además en esta subcuenca se encuentra la Planta de gasificación subterránea de carbón, activa al año 2016 (Tabla 2.2).

6.3.5.1 Río Ñaque-río Pichoy

La naciente del río Ñaque drena sobre un pequeño afloramiento de rocas de los Complejos Metasedimentarios Devónico-Carbonífero descrito como metareniscas, filitas, mármol y chert. Su curso continúa sobre las unidades de Depósitos morrénicos, fluvio-glaciales y glaciofluviales, y la de Esquistos pelíticos del Paleozoico-Triásico, hasta terminar drenando sobre la unidad de Depósitos fluviales, donde ocurre la confluencia con el río Putregal, dando origen al río Pichoy. Las muestras del río Ñaque hasta el desagüe del río Pillecozcoz en él (Figura 6.377), pertenecen todas al clúster 3 (morado) y para este tramo, los mapas univariados muestran que presenta altas concentraciones en K_2O-Rb , Tl , Nb , $MREE$, $LREE$ y una única muestra (la última), con alto valor en Cr_2O_3 . Además presenta valores de concentración moderadamente altos en $Zr-Hf$, Th , Ga , Ba , TiO_2 , $HREE$, SiO_2 , Pb , Zn y Al_2O_3 . A partir de esto, y similar a lo que se vio en el caso del río Mañío, los resultados de concentraciones de elementos presentados para estas muestras tienen correlación con la litología presente y lo descrito en la geología de la zona. En todas ellas fue descrita en terreno la presencia de clastos centimétricos de cuarzo y esquistos micáceos, y para las dos primeras muestras de este río (desde la naciente), también fueron observados además intrusivos graníticos y granodioríticos. Es importante mencionar la presencia de un empresa forestal, una empresa agrícola-ganadera y desechos en la ribera del río en los puntos muestreados dentro de este tramo, sin embargo no se encontraron anomalías asociadas a estas actividades en los resultados obtenidos, ya que al igual como se explicó anteriormente, el tipo de residuos asociados a estas industrias, corresponde principalmente a orgánicos y pesticidas (Arenas et al., 2005).

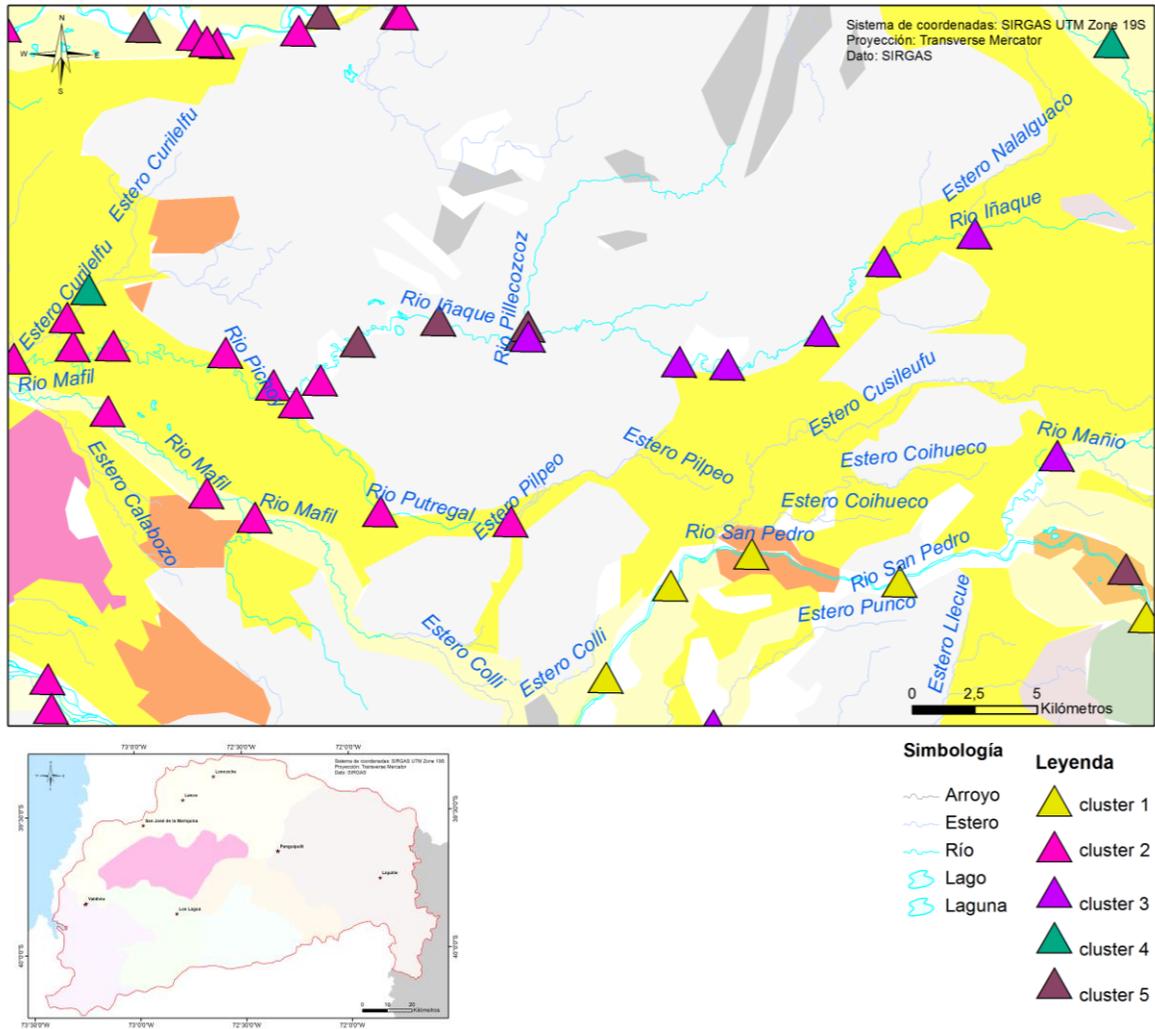


Figura 6.377: Clusterización de las muestras que pertenecen a la Subcuenca del río Pichoy. Las muestras han sido ploteadas sobre el mapa geológico con el fin de visualizar la influencia del factor litológico en la clusterización obtenida.

El río Pillecozcoz, a diferencia del río Lñaque, tiene su nacimiento sobre la unidad de metabasitas del Paleozoico-Triásico, caracterizada por esquistas, anfibolitas y rocas ultramáficas (Figura 6.377), lo que pareciera tener un efecto en la química de los sedimentos del río Lñaque, ya que a partir de su desagüe existe un cambio de clúster en las 3 primeras muestras, perteneciendo al clúster 5, igual que la muestra tomada en el río Pillecozcoz. Este clúster se caracteriza por presentar concentraciones altas en los elementos Cr_2O_3 , Co, MnO, Ni, $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-V}$ y TiO_2 , y al analizar estas 3 muestras con los mapas univariados, se obtiene que presentan concentraciones altas en Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , TiO_2 y Nb y moderadamente altas en Co, Ni, Nb, SiO_2 , MnO y Tl. Estas concentraciones se correlacionan con la litología fuente del río Pillecozcoz, donde valores elevados de Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , TiO_2 Nb, Co, Ni, Nb y MnO, infiere un control y contribución de rocas máficas y ultramáficas (Ohta et al., 2005). La Figura 6.388 muestra el fuerte cambio en la concentración de los elementos $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-V}$, Cr_2O_3 y Ni a partir del desagüe del río Pillecozcoz en el río Lñaque. Probablemente estas Metabasitas, están representando lo

que en el trabajo de Di Biase y Lillo (1973), se definió como la unidad Tirúa, unidad dentro del Basamento Cristalino (esquistos pelíticos), que dentro de ella presenta emplazados filones y filones mantos ultrabásicos.

Cabe considerar que las dos muestras que siguen al desague del río Pillecozcoz superan el parámetro PEC para Ni, sin embargo, estas altas concentraciones han sido asociadas a condiciones naturales, debido al aporte de sedimentos provenientes de las Metabasitas anteriormente mencionadas, donde la presencia de Ni, es común en este tipo de rocas.

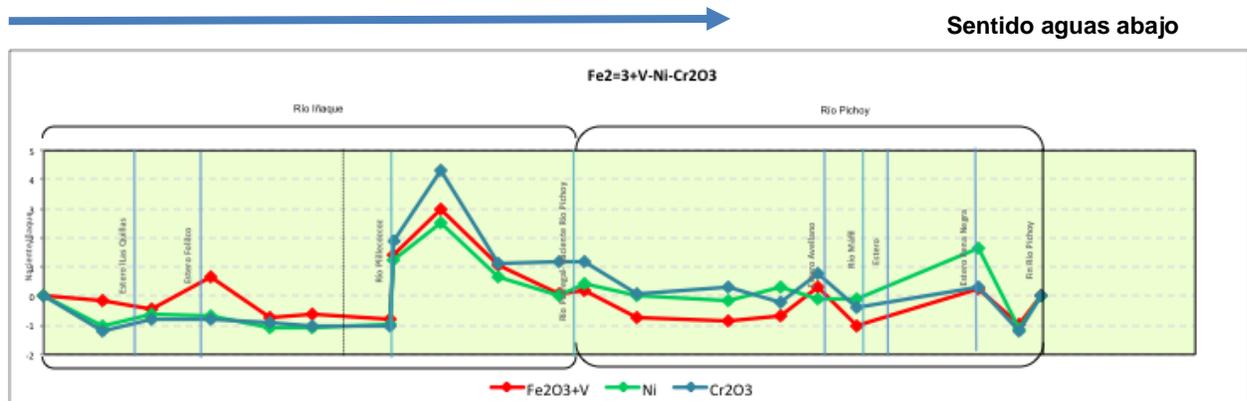


Figura 6.388: Gráfico de variación geográfica estandarizado de los elementos Fe_2O_3+V , Ni y Cr_2O_3 para las muestras de los ríos Ñaque y Pichoy.

La última muestra del río Ñaque, antes de su confluencia con el río Putregal (para dar origen al río Pichoy), drena sobre depósitos fluviales (Figura 6.377) y al igual que las muestras del río Putregal, del río Máfil (afluente al río Pichoy) y las del río Pichoy (a excepción de la última), pertenecen todas al clúster 2. En particular esta muestra se caracteriza por presentar concentraciones altas en Nb, TiO_2 y SiO_2 y valores moderadamente altos de Zr-Hf, Fe_2O_3 y Cr_2O_3 . En terreno fue descrita la presencia de pequeños clastos angulosos de cuarzo y filita y clastos argilizados y oxidados (no se describe la roca). Las concentraciones de Nb, TiO_2 , Zr-Hf, Fe_2O_3 y Cr_2O_3 obtenidas pareciera ser efecto de la signatura geoquímica presentada en las muestras aguas arriba del río Ñaque, descritas anteriormente, y que estarían presentes en este punto como consecuencia del transporte de material propio del río, mientras que los valores elevados de SiO_2 , que se correlaciona con la clústerización obtenida, se condice con la presencia de clastos de cuarzo detrítico, que debido a su alta estabilidad mecánica y química, lo convierten en un constituyente frecuente de arenas (Tortosa et al., 1988). Según el análisis mineralógico, esta, presenta minerales formadores de roca como cuarzo, muscovita, flogopita, andesina y enstatita. Además cuenta con la presencia de faujasita (zeolita), sillimanita, hematita, magnetita y spurrita. Por un lado la presencia de faujasita se asocia con la presencia de basaltos y tobas que no fueron precisamente descritos en terreno, pero que podría correlacionarse con la presencia de enstatita y las Metabasitas presentes aguas arriba. La sillimanita y la spurrita están indicando presencia de metamorfismo de contacto en la zona, que se condice con la unidad rocas metasedimentarias presentes en la naciente del río Ñaque. Por su parte la andesina se

puede presentar como mineral detrítico en rocas sedimentarias o como principalmente es el tipo de plagioclasas presente en las andesitas.

El río Pichoy a lo largo de su curso drena principalmente sobre depósitos fluviales, aunque parte de su recorrido también lo hace sobre depósitos morrénicos, fluvioglaciales y glaciofluviales, hasta terminar desembocando en el río Cruces en el límite occidental de la subcuenca del río Pichoy. Como se mencionó anteriormente, las muestras tomadas en el río Pichoy pertenecen al clúster 2, a excepción de la última que pertenece al clúster 4 y que será tratada por separado. A partir de los mapas univariados se observa que estas muestras presentan concentraciones elevadas principalmente en SiO_2 , además de los elementos Nb y TiO_2 . Concentraciones moderadamente altas fueron obtenidas en los elementos Zr-Hf, MnO, Th, Ba y Cr_2O_3 . Las concentraciones de SiO_2 , Zr-Hf y Th se da principalmente en rocas félsicas, especialmente intrusivos graníticos, mientras que las concentraciones de Nb, TiO_2 y MnO, sumado a lo que se observa en el Mapa de Basicidad (Figura 6.4), se condice con la presencia de litologías con una signatura más básica o intermedia. Todo lo anterior se vio reflejado en terreno por la presencia de andesitas, tonalitas, cuarzo masivo (que se correlaciona con los altos valores de SiO_2), clastos redondeados de intrusivos graníticos y granodioríticos y clastos angulosos de filitas y esquistos, algunas de estas litologías con pátinas de óxidos e hidróxidos de hierro o epidota.

La presencia de una empresa agrícola ganadera en la zona de la primera muestra pareciera no tener ningún efecto en los resultados obtenidos, del mismo modo puentes de hormigón y acero en la quinta y sexta muestra respectivamente, tampoco parecieran afectar la química estudiada.

La última muestra del río Pichoy en cambio, cuyo punto de muestreo drena sobre depósitos morrénicos, fluvioglaciales y glaciofluviales, pertenece a un clúster diferente (clúster 4, verde) y observando los mapas univariados es posible determinar que presenta altas concentraciones en los elementos Ga y C_{total} y concentraciones moderadamente altas en Al_2O_3 . Lo importante de esta muestra, es que fue tomada aguas abajo del desagüe de el río Máfil en el río Pichoy. El río Máfil, recibe la influencia del estero Calabozo, el que drena desde la unidad de secuencias sedimentarias continentales paralicas o aluviales (OM1c), que dentro de su composición litológica se encuentran presentes mantos de carbón (Ver Unidades litoestratigráficas). A partir de esto, las altas concentraciones de C_{total} , en el río Pichoy, estarían relacionadas con la presencia de esta unidad. Junto con esto, aguas abajo de la aparición de esta misma unidad, en el curso del estero Calabozo, se encuentra instalada la planta de gasificación subterránea de carbón, activa al año 2016 (Tabla 2.2) y se observa la relación de un antiguo yacimiento no metálico (Di Biase & Lillo, 1973), también relacionado a esta unidad (Figura 6.393939).

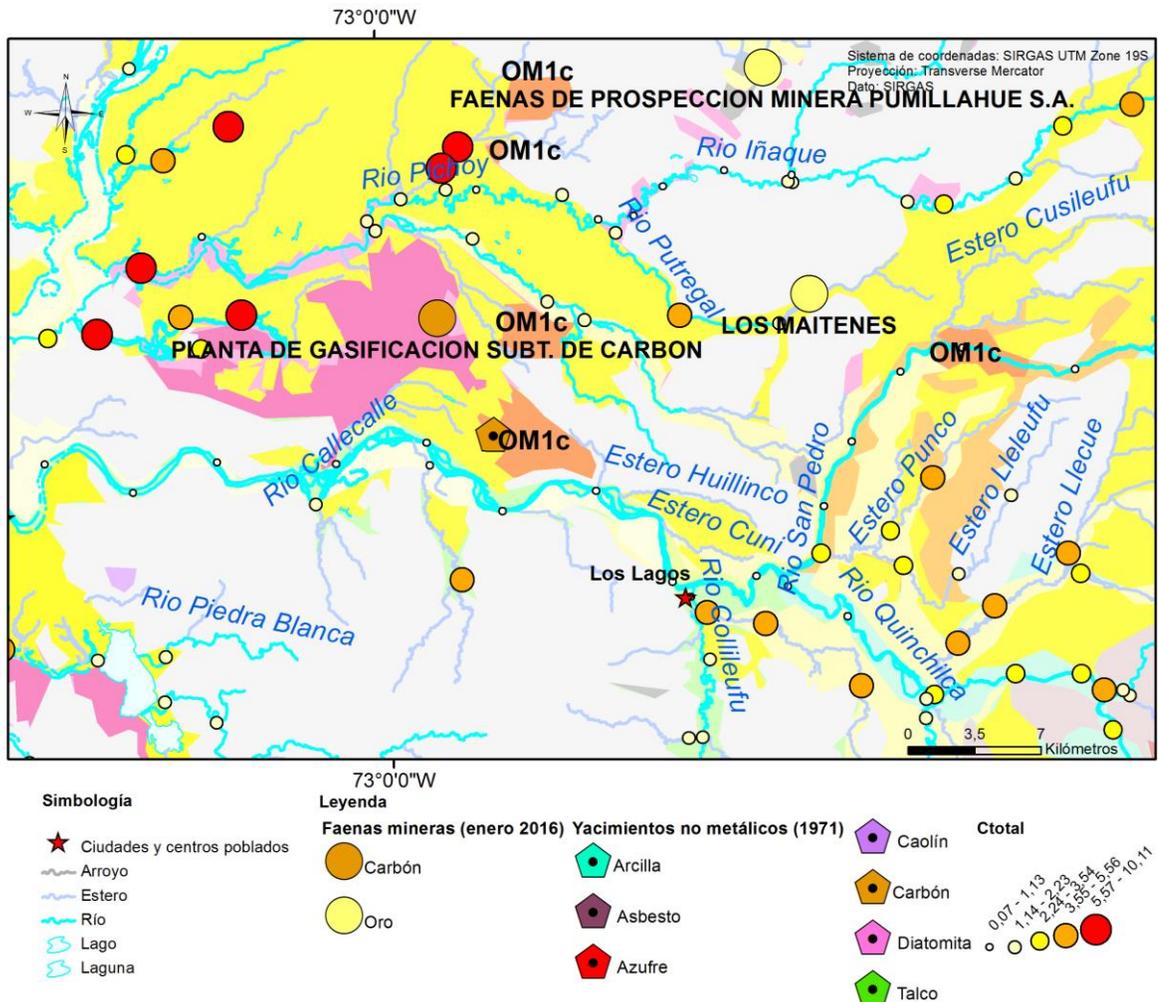


Figura 6.3939: Concentraciones de carbón obtenidas en las muestras de sedimentos recolectadas en la subcuenca del río Pichoy. En la figura se observa la influencia de la unidad litológica de secuencias sedimentarias continentales y aluviales (OM1c), en los resultados obtenidos. Además se indica la presencia de la faena minera y yacimiento de carbón asociados a esta unidad.

6.3.5.2 Río Putregal

El río Putregal tiene su origen donde tiene su término el estero Pilpeo, drenando a lo largo de todo su curso sobre Depósitos morrénicos, fluvio-glaciales y glaciofluviales hasta su término en la confluencia con el río Lñaque, dando origen al río Pichoy. Las muestras de este río pertenecen al clúster 2 (rosado) y a partir de los mapas univariados se observa que presentan altas concentraciones en SiO₂ principalmente, MnO y TI y concentraciones moderadamente altas en Zr-Hf, Nb, B, Th, Co, C_{total} y TiO₂, química que al igual que en el caso del río Pichoy, se correlaciona con la litología descrita en terreno para estas muestras, que se basa en la presencia de cuarzo masivo, granitos y granodioritas, andesitas, tonalitas, pizarras y filitas.

En general el río Putregal no presenta ningún comportamiento anómalo según los resultados obtenidos, sin embargo la importancia de este río, para este estudio, radica en que su nacimiento recibe la influencia del estero Pilpeo, y este último a lo largo su curso drena en una zona donde actualmente se encuentra ubicada una faena minera de oro nativo o metálico, “Los Maitenes”, que a enero de 2016 se encontraba en estado irregular en cuanto a su actividad. Además un brazo de este mismo estero, drena desde un antiguo yacimiento metálico de oro lo que se muestra en la Figura 6.4039:

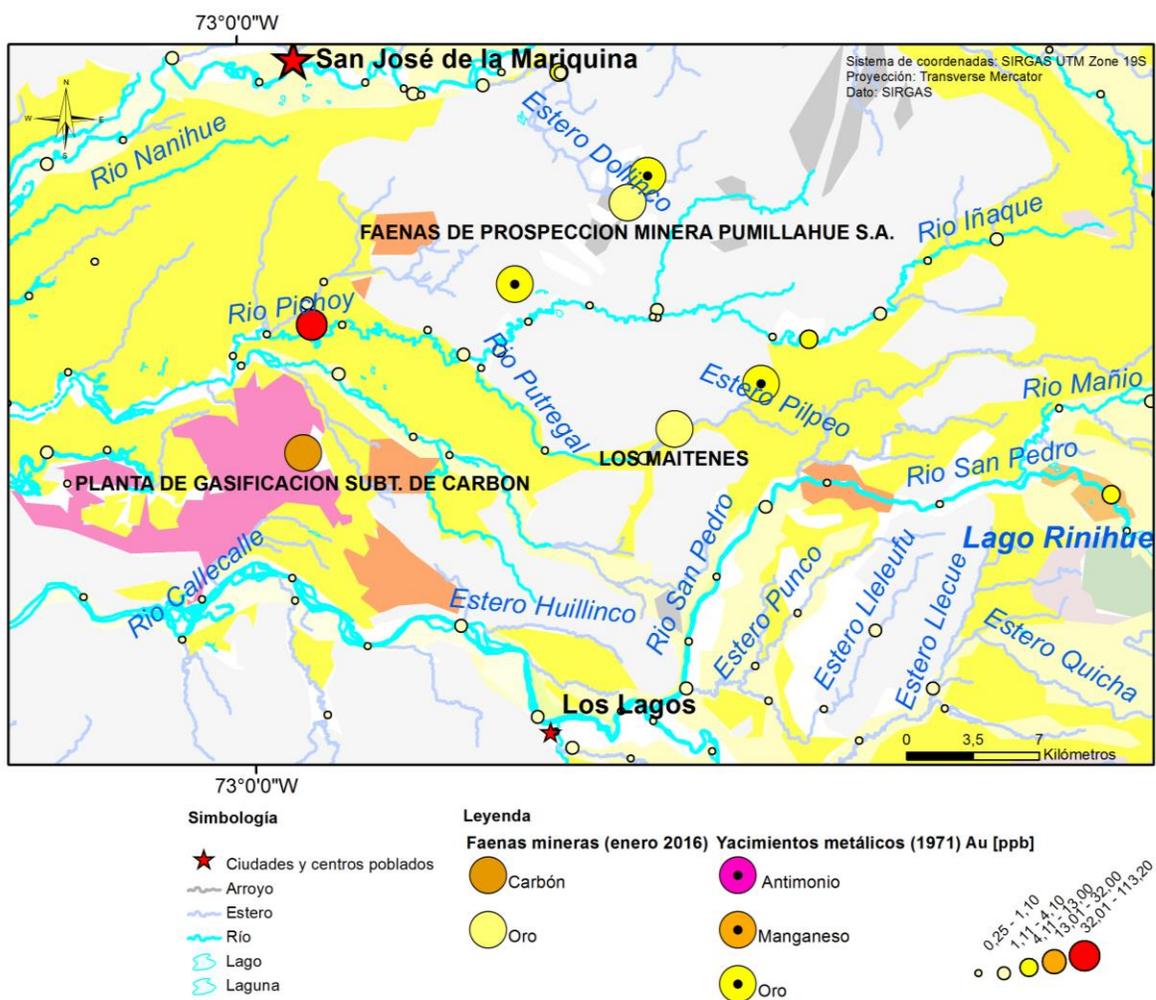


Figura 6.40: Concentración de Au en las muestras del río Pichoy y Putregal dentro de la subcuenca del río Pichoy. La figura además incluye la ubicación geográfica de las faenas mineras (2016) presentes en esta zona de la cuenca del río Valdivia y de los yacimientos metálicos identificados por Di Biase y Lillo (Di Biase & Lillo, 1973) en su trabajo.

A pesar de esto, en el río Putregal no se presentaron valores elevados en las concentraciones de oro, lo que si se obtuvo en el río Pichoy para una muestra (Figura 6.4039). De todos modos es importante mencionar que el elemento oro (Au), presentó un alto porcentaje de error en el control de calidad de los análisis (ver metodología y resultados), y por lo mismo fue quitado para el análisis de la cuenca, sin embargo, con el fin de evaluar el impacto de estas faenas y yacimientos sobre los sedimentos del río Putregal o sobre la red de drenaje de esta subcuenca, ha sido reconsiderado. Así se

obtuvo, como antes se mencionó, un valor alto para oro en el río Pichoy, cuya fuente podría ser un yacimiento metálico ubicado en las cercanías del río Ñaqué (Figura 6.4039) y un valor medio en el río Ñaqué que podría estar relacionado al yacimiento ubicado en el estero Pilpeo, aunque no hay nada que drene desde este yacimiento hacia este río.

Sumado a esto, en el trabajo realizado por Di Biase y Lillo (1973), se menciona la importancia que tuvo la hoya hidrográfica del río Ñaqué como zona aurífera dentro de la cuenca. En este mismo trabajo se hace referencia del origen de los placeres de oro de la provincia de Valdivia, producto de la disgregación de las rocas del Basamento Cristalino, (reconocido en este estudio como Basamento Metamórfico; Esquistos pelíticos del Paleozoico-Triásico), donde se menciona que estas rocas contienen venillas de cuarzo aurífero, de donde el oro fue liberado y concentrado por procesos de erosión, transporte y sedimentación derivados de la acción fluvial. De este modo puede encontrarse en depósitos aluviales o en los lechos actuales de los ríos y esteros (Di Biase & Lillo, 1973).

6.3.6 Subcuenca río Valdivia

En la mayor parte del área que comprende a la subcuenca del río Valdivia se encuentra expuesto el basamento metamórfico (esquistos pelíticos del Paleozoico-Triásico). Pequeñas zonas de la parte norte de la subcuenca se encuentran cubiertas por coquinas, conglomerados y areniscas que conforman las secuencias marinas litorales o fluviales estuarinas, acompañado de pequeños afloramientos de las Formaciones Ranquil y Cholchol, compuestas principalmente de arenisca, arcillolita y limolita. Estas Formaciones tienen una mayor aparición al sur de esta subcuenca, colindando con depósitos morrénicos, fluvio-glaciales y glaciofluviales.

A diferencia del resto de las subcuencas estudiadas, la red de drenaje de la subcuenca del río Valdivia es más bien caracterizada como un estuario (Figura 6.410), donde existe la confluencia del océano y del agua de los ríos. La zona está compuesta por la ensenada de San Juan, bahía de Corral y los ríos Valdivia, Tornagaleones, Cutipai, Cruces y Callecalle (Garcés-Vargas et al., 2013).

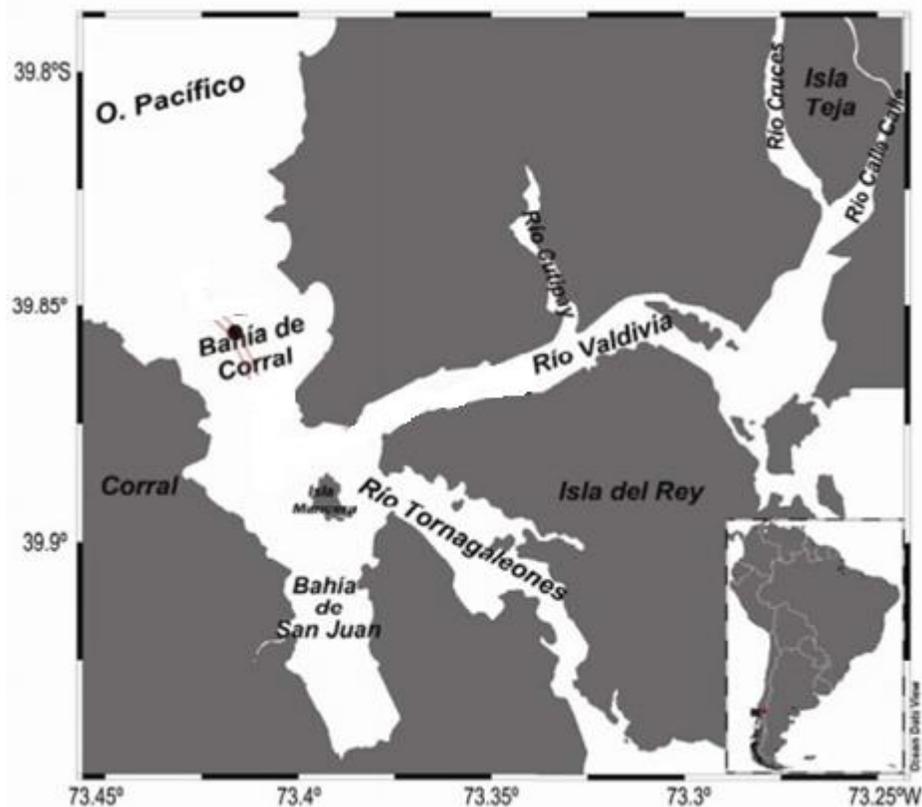


Figura 6.411: Estuario del río Valdivia.

A partir de esto, se obtiene un comportamiento que difiere del resto de los ríos de la cuenca, que al tratarse de un sistema estuarial, varía estacionalmente comportándose como un estuario de cuña salina (alta descarga del río, escasa mezcla mareal) en invierno y primavera producto del mayor caudal de los ríos afluentes, mientras que en verano y otoño se comporta como parcialmente mezclada (condición intermedia), producto del menor caudal de los ríos (Garcés-Vargas et al., 2013).

Información importante de esta subcuenca se encuentra relacionada a la actividad económica, principalmente a la comuna de Valdivia que corresponde al mayor centro poblado de la cuenca del río Valdivia. Además, en la comuna de Valdivia, en el límite de la subcuenca del río Valdivia con la subcuenca del río Cruces, se ubica la faena minera “Mina el Derramamiento 1” de estado irregular, de la que se extrae oro metálico o nativo. Además en esta subcuenca, se registraron yacimientos metálicos de antimonio y manganeso (Di Biase & Lillo, 1973), en torno a los ríos Futa y Maguilán (Figura 6.421).

6.3.6.1 Río Valdivia

El río Valdivia, nace en la ciudad del mismo nombre, donde confluyen los ríos Calle calle y Cruces. A lo largo de su curso desembocan los ríos Estancilla, Tornagaleones y Cutipai, hasta terminar desembocando en la bahía de Corral, en el límite occidental de la cuenca. Es el segundo río con mayor caudal en Chile, después del río Baker. Su nacimiento drena sobre secuencias marinas litorales o fluviales estuarinas para luego terminar su curso sobre los esquistos pelíticos que componen a basamento metamórfico. Las 4 muestras tomadas en este río pertenecen a clústers diferentes lo que pareciera ser resultado de los aportes de los distintos ríos que desagúan en él o de la característica de estuario de este río (Figura 6.41).

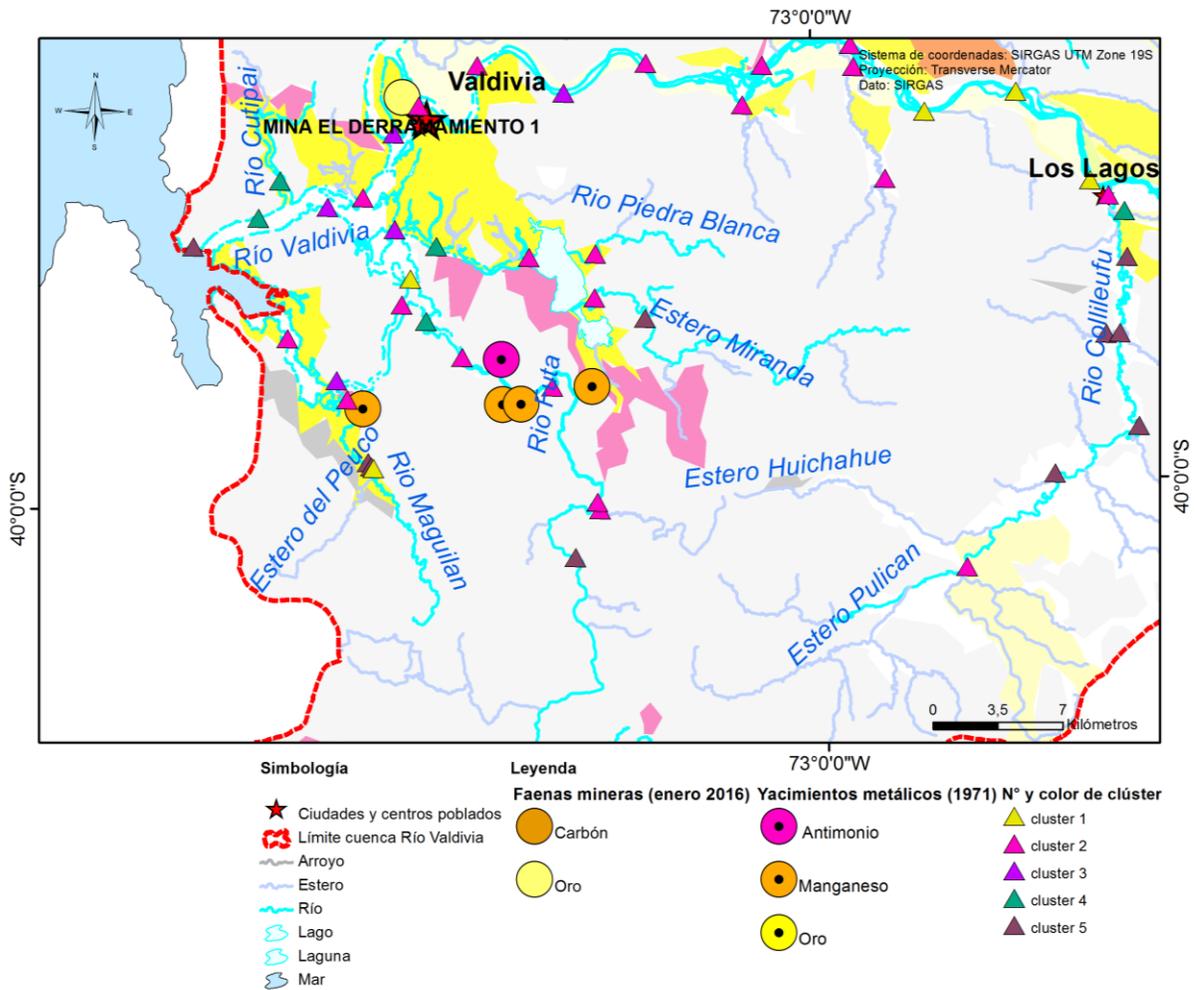


Figura 6.422: Clusterización de las muestras obtenidas en el curso del río Valdivia y Cutipai. Además se incluye la ubicación de las faenas mineras y yacimientos metálicos registrados en la zona.

La primera muestra de sedimento desde la naciente del río Valdivia, sigue la clústerización que llevaba el río Calle calle en el final de su curso, perteneciendo al clúster 2 (Figura 6.42). Según los mapas univariados, esta muestra presenta concentraciones moderadamente altas en Al_2O_3 y B y valores medios en U, Co, MgO, SiO_2 , Rb, Sr, Au y

Pb. Según lo descrito en terreno, no fue posible distinguir los minerales que caracterizaban a la muestra, sólo que correspondían a areniscas. Tampoco fue descrita la presencia de coquinas que tendría correspondencia con lo establecido en el mapa geológico, ni se obtuvo valores altos de CaO que se correlacionaran con material calcáreo. Sin embargo, al corresponder a un sistema estuarial y con alta influencia marina, es probable que las concentraciones de elementos presentadas, puedan estar asociada a una litología variada presente en las areniscas y conglomerados descritos en el punto muestreado.

La segunda muestra de este río, tomada aguas abajo de la confluencia con el río Tornagaleones, donde el río Valdivia ya drena sobre los Esquistos pelíticos del Paleozoico-Triásico, pertenece al clúster 3 (morado) y según los mapas univariados presenta altas concentraciones en K_2O-Rb y valores moderadamente altos en las concentraciones de U, Ba, LREE, MREE, SiO_2 , Al_2O_3 y B. En terreno fue descrita la presencia de esquistos azules con bandas de cuarzo y epidota, y una mineralogía compuesta por cuarzo, K-feldespato, plagioclasa, biotita, epidota, moscovita, hematita, goethita, jarosita y talco.

La tercera muestra tomada en el río Valdivia, se ubica aguas abajo del desagüe del río Cutipai en él, y al igual que la muestra tomada en el río Cutipai, pertenece al clúster 4, correlacionándose principalmente en el contenido de Na_2O . A partir de los mapas univariados se obtiene que esta muestra presenta altas concentraciones en Pb, siendo la muestra con mayor concentración de Pb de toda la cuenca. Además también se tiene concentraciones moderadamente altas de Al_2O_3 , B y Na_2O . Según lo descrito en terreno la litología encontrada corresponde a esquistos cuarzo micáceos principalmente y andesitas y areniscas, y se detalla que para la toma de esta muestra se aprovechó la marea baja para muestrear limo. Tomando en cuenta esto, se considera que en sedimentos de drenaje alrededor del 35% de Pb se encuentra en la fracción arenosa, pero la mayoría se encuentra en la fracción de limo y arcilla, asociado con caolinita y mica, y precipitado de óxidos de hierro secundario (Salminen et al., 2005). Dentro de esta misma zona, alteración hidrotermal e intrusiones graníticas del Cretácico Superior afectaron el basamento cristalino y dieron lugar a depósitos de caolín, en este caso, los depósitos de Punucapa, en la ribera occidental del estero Cutipai, 1 km aguas arriba de su desembocadura en el río Valdivia (Di Biase & Lillo, 1973), lo que se correlaciona con los altos contenidos de Al_2O_3 obtenidos.

Finalmente, la última muestra del río Valdivia, justo antes de la desembocadura de este en la ensenada San Juan, pertenece al clúster 5. Los valores de concentración observados en los mapas univariados, corresponden a valores altos de Co, Fe_2O_3-V , Ni y MgO y moderadamente altos en Ga, TiO_2 , MnO y Zn, lo que se condice con una signatura más máfica (Ohta et al., 2005). Según lo descrito en terreno, la muestra corresponde a sedimento de playa (arena) por lo que no se describe su mineralogía, por otro lado al tratarse de una playa la muestra de sedimento no es comparable con el resto del set de datos, debido a que esta sometida a otros procesos no fluviales, como corrientes marinas que tendrían un efecto en la concentración de minerales densos. Junto

con esto, existe una influencia por la presencia de puertos, embarcaderos y actividad humana que también explicarían las concentraciones de elementos encontradas en este punto de muestreo. Por último, Di Biase y Lillo (1973), describieron en esta zona, en los alrededores del Puerto de Corral, un yacimiento de talco, el que presenta íntimamente relacionado importantes masas de serpentinas asociadas con la unidad Tirúa. Las serpentinas en este caso, representan el metamorfismo regional de rocas ígneas básicas (Di Biase & Lillo, 1973) y sería un factor también a tener en cuenta en este punto.

6.3.6.2 Río Futa

El río Futa tiene su origen con la confluencia de los esteros Torres y Colegual, en el límite suroeste de la cuenca del río Valdivia. Su nacimiento drena sobre las unidades de Esquistos pelíticos del Paleozoico-Triásico y las Formaciones Ranquil y Cholchol, y a lo largo de su curso drena principalmente sobre las unidades de Esquistos pelíticos. De las seis muestras tomadas en este río, las dos primeras muestras pertenecen al clúster 5, las tres siguientes al clúster 2 y la última al clúster 4 (Figura 6.43).

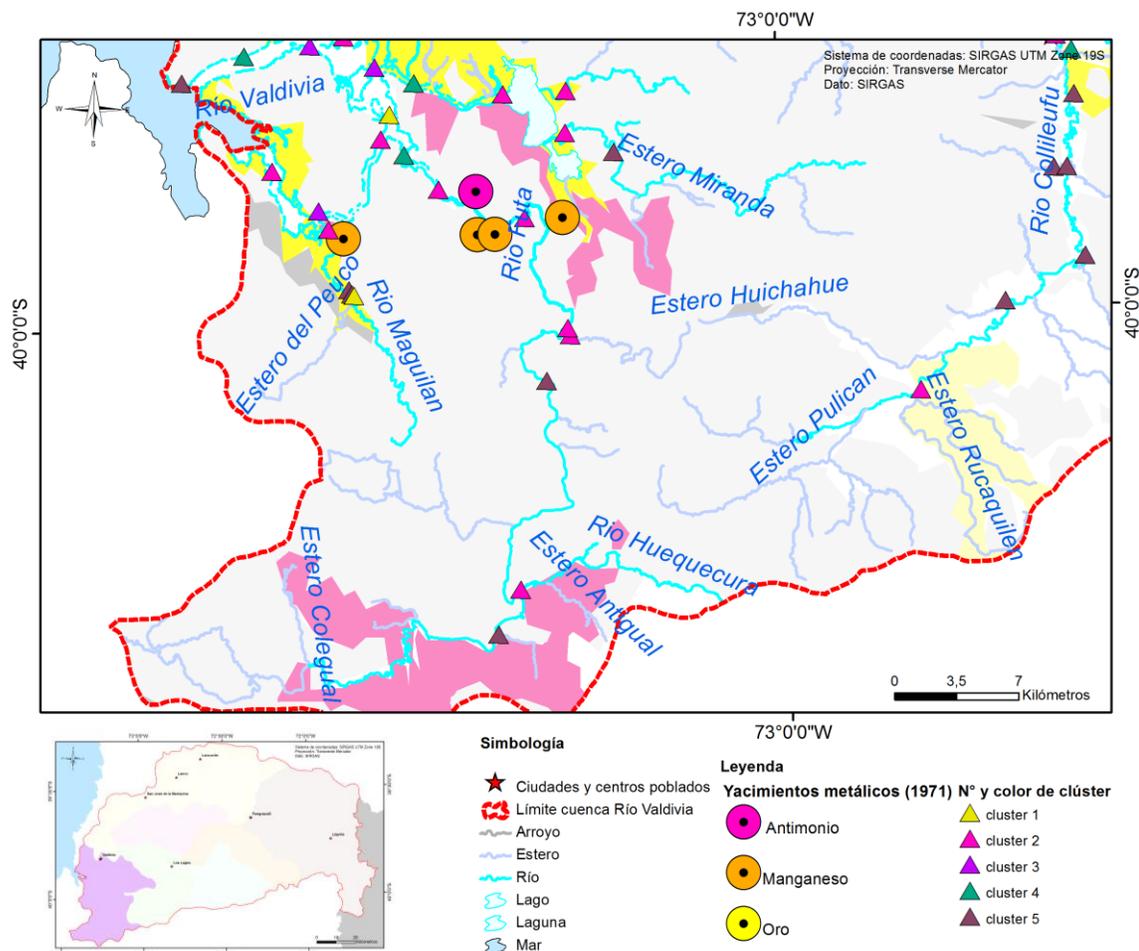


Figura 6.433: Clusterización obtenida para las muestras del río Futa. Las muestras han sido ploteadas sobre el mapa geológico para visualizar la influencia del factor litológico en los clústers resultantes.

Las dos primeras muestras se caracterizan por presentar concentraciones más altas comparado al resto de las muestras de este río en elementos más pesados (Figura 6.44) y correlacionados con una signatura más máfica (lo que se correlaciona también con el clúster 5). La primera muestra presenta concentraciones altas en Al_2O_3 y moderadamente altas en Ga, Co, MREE, HREE, Fe_2O_3 y Zn, mientras que la segunda muestra presenta altas concentraciones en K₂O-Rb y Ba, y concentraciones moderadamente altas en Nb, Ga, Co, Al_2O_3 , Zn y Ni. Según lo descrito en terreno, los puntos de muestreo para ambas muestras se caracterizaron por la presencia de esquistos micáceos, filitas, cuarzo y bloques de arcillas, lo que se correlaciona bien con las unidades descritas (las Formaciones Ranquil y Cholchol, caracterizada por arcillolitas, areniscas y limolitas, y la unidad de Esquistos pelíticos del Paleozoico-Triásico). A partir de esto, los contenidos de K₂O-Rb y Ba se correlacionan con la presencia de arcillas y el Al_2O_3 y Ga con la presencia de arcillas o de minerales como moscovita, plagioclasa, epidota también descritos en terreno y probablemente correlacionados con la Formación Cholchol, mientras que las concentraciones moderadamente altas y medias en elementos como Nb, Co, Zn, Ni, Fe_2O_3 , Cu y Cr_2O_3 encontradas, pareciera tener relación con la presencia de esquistos verdes cloríticos descritos en esta zona en el trabajo de Di Biase y Lillo (1973).

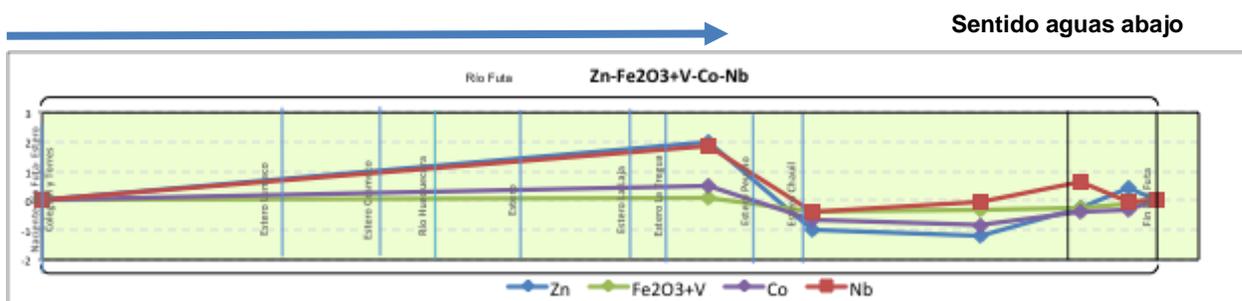


Figura 6.445: Gráfico de variación geográfica estandarizado de los elementos Zn, Fe₂O₃+V, Co y Nb para las muestras del río Futa.

Las siguientes tres muestras, pertenecientes al clúster 2, presentan una notoria disminución en las concentraciones de los elementos que caracterizaban a las dos primeras muestras, y un aumento fuerte en los contenidos de SiO₂. En particular la tercera de estas muestras (quinta de las muestras total del río) presenta valor de concentración media en S_{total}. Según lo descrito en terreno, no se observa ningún afloramiento, ni clastos en el cauce, pero si se describe la presencia de cuarzo, K-feldespato, plagioclasa, moscovita, clorita y epidota, minerales que podrían correlacionarse con los contenidos de SiO₂, mientras que los contenidos de S_{total}, podrían ser consecuencia de la presencia de materia orgánica en zona pantanosa, tal como se describió en terreno.

Por último, la última muestra del río Futa, perteneciente al clúster 4, presenta concentraciones altas en S_{total} y U y valores moderadamente altos en K₂O-Rb, MREE, C_{total}, Al_2O_3 y TI. Las concentraciones de S_{total} y U siguen la misma tendencia que las concentraciones de P₂O₅ y Th (Figura 6.45) y podrían estar relacionados con la presencia de materia orgánica (descrita en terreno) y sedimentos fosfáticos en el punto muestreado

(Salminen et al., 2005). Además según lo observado en terreno, la mineralogía presente corresponde a cuarzo, K-feldespato, biotita, moscovita, clorita, epidota, anfíbola, goethita, jarosita y granate, que se correlaciona bien con los contenidos de K_2O-Rb , Al_2O_3 y Tl .

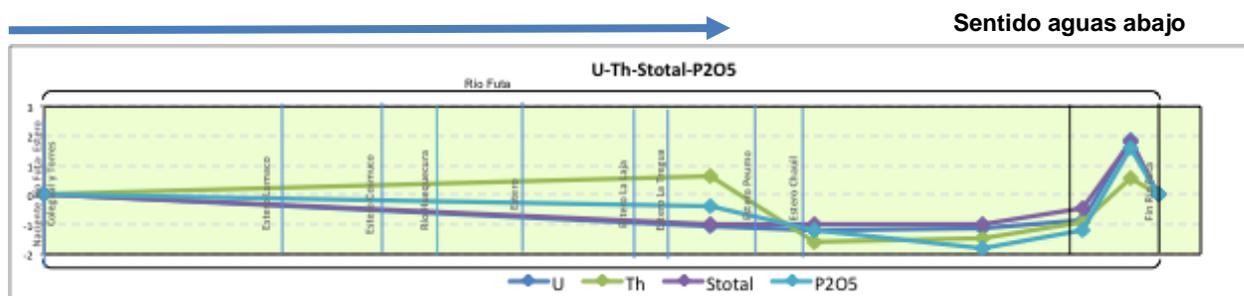


Figura 6.455: Gráfico de variación geográfica estandarizado de los elementos U, Th, S_{total} y P_2O_5 para las muestras del río Futa.

Cabe mencionar, que según el mapa de faenas mineras, y lo establecido en el trabajo de Di Biase y Lillo (1973), en el tramo final del río Futa, existe mineralización de antimonio y manganeso. Estos están incluidos dentro de la provincia metalogénica de la Cordillera de la Costa, y aunque según lo definido por Di Biase y Lillo (1973), carecen de importancia económica, se sugiere considerar la posible existencia de otras mineralizaciones más favorables en el Basamento Cristalino. A pesar de esto, según los resultados obtenidos de los análisis químicos y la interpretación del mapa univariable para el MnO , no se observan concentraciones altas de este metal en esta zona de la cuenca. Para el caso del Sb , este metal no pasó el control de calidad, por lo que lo mostrado por el mapa geoquímico univariable no es concluyente.

6.3.7 Subcuenca río Cruces

En cuanto a la geología que caracteriza principalmente a la subcuenca del Río Cruces, se encuentra el basamento metamórfico conformado por esquistos pelíticos del Paleozoico-Triásico. En la parte más alta de la subcuenca, en la provincia de Cautín, una amplia zona está cubierta por depósitos morrénicos, fluvioglaciales y glaciofluviales, compuesta por bloques, limos, arcillas y gravas, provenientes de los glaciares de la zona cordillerana. Además en esta misma área existe un pequeño afloramiento de la unidad de rocas plutónicas del Cretácico Inferior-Cretácico Superior más hacia el norte y de la unidad de secuencias lávicas y centros volcánicos básicos a intermedios más hacia el este. Luego, en su parte más baja, la subcuenca del río Cruces nuevamente presenta una amplia zona cubierta por los depósitos morrénicos, fluvioglaciales y glaciofluviales, mientras que una pequeña zona, hacia el norte de San José de la Mariquina, está cubierta por secuencias sedimentarias continentales paralicas o aluviales.

Uno de los factores de gran relevancia a tomar en cuenta en el estudio de esta subcuenca, corresponde al factor antrópico. En primer lugar esta subcuenca cuenta con la presencia de dos faenas mineras de oro (en estado irregular) y de dos antiguos yacimientos metálicos de oro (Di Biase & Lillo, 1971). Además en el curso del río Cruces, a la fecha, se encuentra el desagüe de la planta de celulosa Arauco, que tuvo gran controversia por sus efectos contaminantes en las aguas de este río.

6.3.7.1 Río Cruces

El curso del río Cruces, recorre la subcuenca del río Cruces completamente, desde el límite oriental hasta su confluencia con el río Pichoy en el límite occidental. Su nacimiento, drena desde la unidad de secuencias lávicas y centro volcánicos básicos a intermedios, continuando la mayoría de su curso sobre las unidades de depósitos morrénicos, fluvio-glaciales y glaciofluviales y depósitos fluviales, que cubre al basamento metamórfico que aflora entorno a estos depósitos en gran parte del área de esta subcuenca.

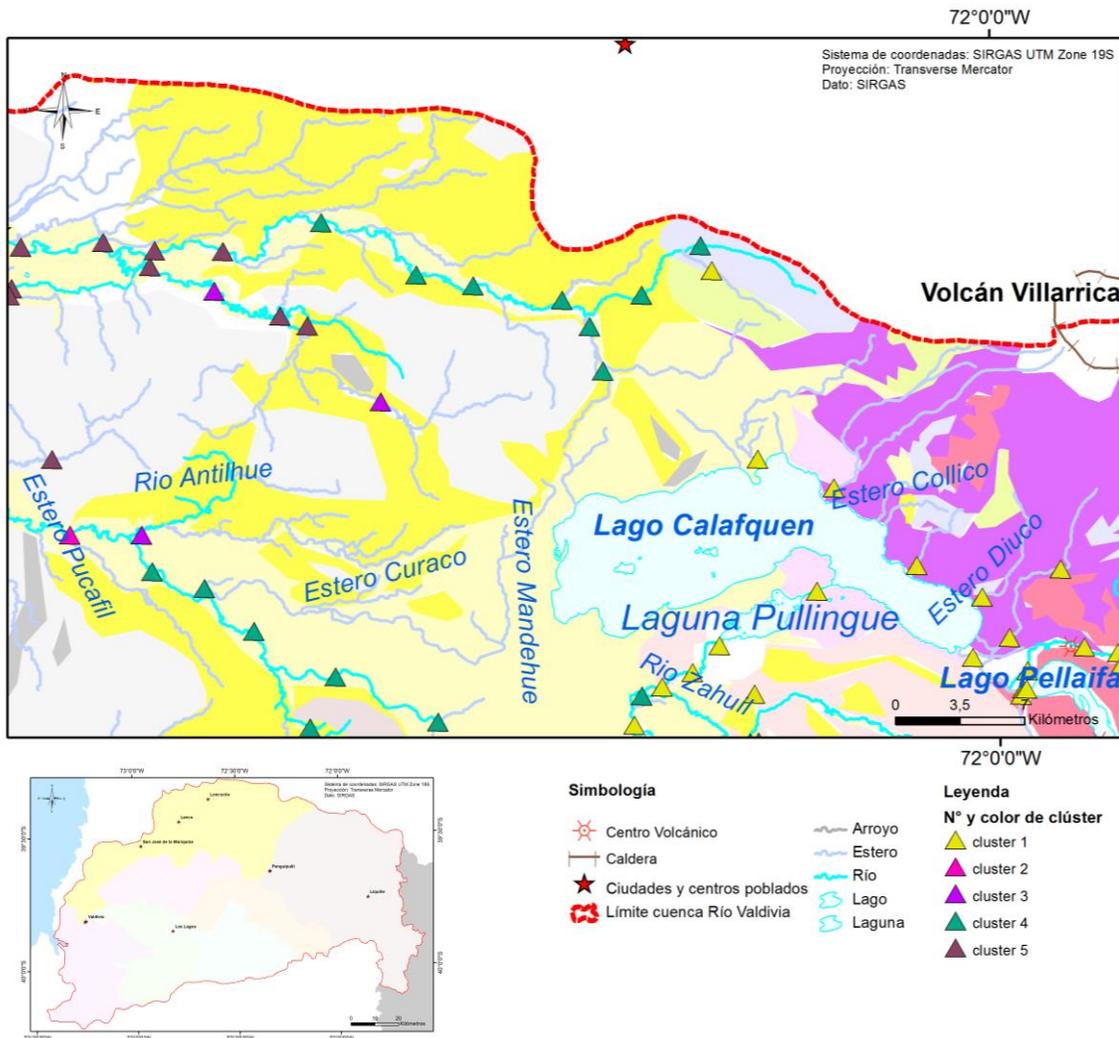


Figura 6.466: Clusterización obtenida para el primer tramo de las muestras tomadas en el curso del río Cruces.

El primer tramo desde las nacientes de las muestras de sedimento tomadas en este río y sus afluentes, dentro del área que abarca la provincia de Cautín, pertenecen al clúster 4, a excepción de una muestra tomada en un estero afluente al río Cruces, que pertenece al Clúster 1 (Figura 6.46). Las muestras que pertenecen al clúster 4, presentan altas concentraciones en C_{total} , Al_2O_3 , Ga y Se y concentraciones moderadamente altas en Tl, Co, Fe_2O_3 , Pb, Cu, Zn y MREE. Estas concentraciones, junto con la clústerización se correlaciona con una composición de sedimentos intermedia, lo que queda reforzado además por la presencia principalmente de andesitas y dioritas observadas en terreno y por la fuente de los sedimentos de este río, anteriormente descrita. Además, en esta zona no se observa la presencia de algún factor antrópico que pueda intervenir en la química de los sedimentos de esta área. En el trabajo de Lillo (1973) se concluye que valores altos de Cu y Zn de la zona oriental de la cuenca, se pueden atribuir a los afloramientos de andesitas basálticas modernas, cuyo contenido normal en estos elementos es relativamente alto (Di Biase & Lillo, 1973).

Luego, aguas abajo de este tramo, a lo largo del curso del río Cruces, las muestras pasan a pertenecer principalmente al clúster 5, lo que se observa en la mayoría de las muestras de este río, e incluso en algunos de las muestras obtenidas en sus afluentes, hasta que termina su curso en la confluencia con el río Pichoy. Las excepciones a este clúster, se da en algunas muestras puntuales que pertenecen al clúster 4 y en el tramo final del río Cruces, donde se intercalan las muestras que pertenecen al clúster 5 con muestras que pertenecen al clúster 2. En particular las muestras que pertenecen al Clúster 5 presentan altas concentraciones en Ga, Tl y Al_2O_3 y moderadamente altas en HREE, MREE, Ba, Zn, Ni, P_2O_5 , MnO, C_{total} , y una muestra con concentración moderadamente alta de K₂O-Rb. Por otro lado las muestras que pertenecen al clúster 4 presentan concentraciones altas en Cd y moderadamente altas en Ga y MnO, mientras que las que pertenecen al clúster 2, sólo destacan por sus altos contenidos de SiO_2 . Las muestras asociadas al clúster 5, probablemente sean consecuencia de la signatura geoquímica, que poseen las rocas ultrabásicas asociadas a la unidad Tirúa y que se encuentran presentes en los esquistos que constituyen el Basamento Metamórfico, y que ya ha sido mencionado en casos anteriores (subcuenca río Valdivia).

Uno de los factores importantes a considerar en esta subcuenca y mencionado anteriormente en este estudio, es el desagüe de la planta de celulosa CELCO en el curso del río Cruces (Figura 6.47). Según lo descrito en terreno las muestras recogidas aguas arriba de este desagüe, presentan la litología común y esperada según la clústerización, concentraciones de elementos y geología definida en esta zona, destacando la presencia de granitos y granodioritas, andesitas y en menor medida de esquistos cuarzo micáceos. A pesar de la existencia de actividad agrícola, desechos domiciliarios o puentes en los puntos muestreados, no se observa ninguna anomalía asociada a estos factores. Luego en el punto de muestreo que corresponde justo con el punto aguas arriba del desagüe y bocatoma de la planta de celulosa, la litología descrita es similar a la descrita en los puntos anteriores, sumado a la presencia de tobas y metasedimentitas, y además no se observa ningún cambio ni alteración en las concentraciones químicas obtenidas de los análisis. Siguiendo por el curso del río, ahora aguas abajo del desagüe, la litología descrita en el lugar sigue siendo la misma al punto anterior, y que se ha repetido a lo

largo del curso del río Cruces. Además según los análisis, esta muestra, al igual que la anterior, presenta concentraciones moderadamente altas solamente en SiO₂. En este caso, y considerando lo anterior, los desechos de la planta de celulosa, no están generando ningún efecto sobre los elementos químicos analizados en este estudio y no existe ningún dato que apunte a contaminación por parte de esta actividad industrial, sin embargo se debe tener en cuenta que la industria papelera es de las principales generadoras de residuos con organoclorados, tipo de compuestos que no están siendo analizados en este estudio (Arenas et al., 2005).

Finalmente, las muestras que siguen hasta terminar el curso del río Cruces, no presentan concentración anómala en ningún elemento, salvo la muestra GQ-16-FA-015, que presenta altas concentraciones en SiO₂, lo que se condice con su clústerización (clúster 2) y con la litología descrita (intrusivos graníticos y andesitas). El resto de las muestras de este tramo presentan la misma litología que ya ha sido descrita a lo largo del cauce del río Cruces, destacando la presencia de granitos, granodioritas y andesitas, y en algunos casos tobas, areniscas, esquistos y monzogabros, lo que además se correlaciona con la geología definida para esta subcuenca.

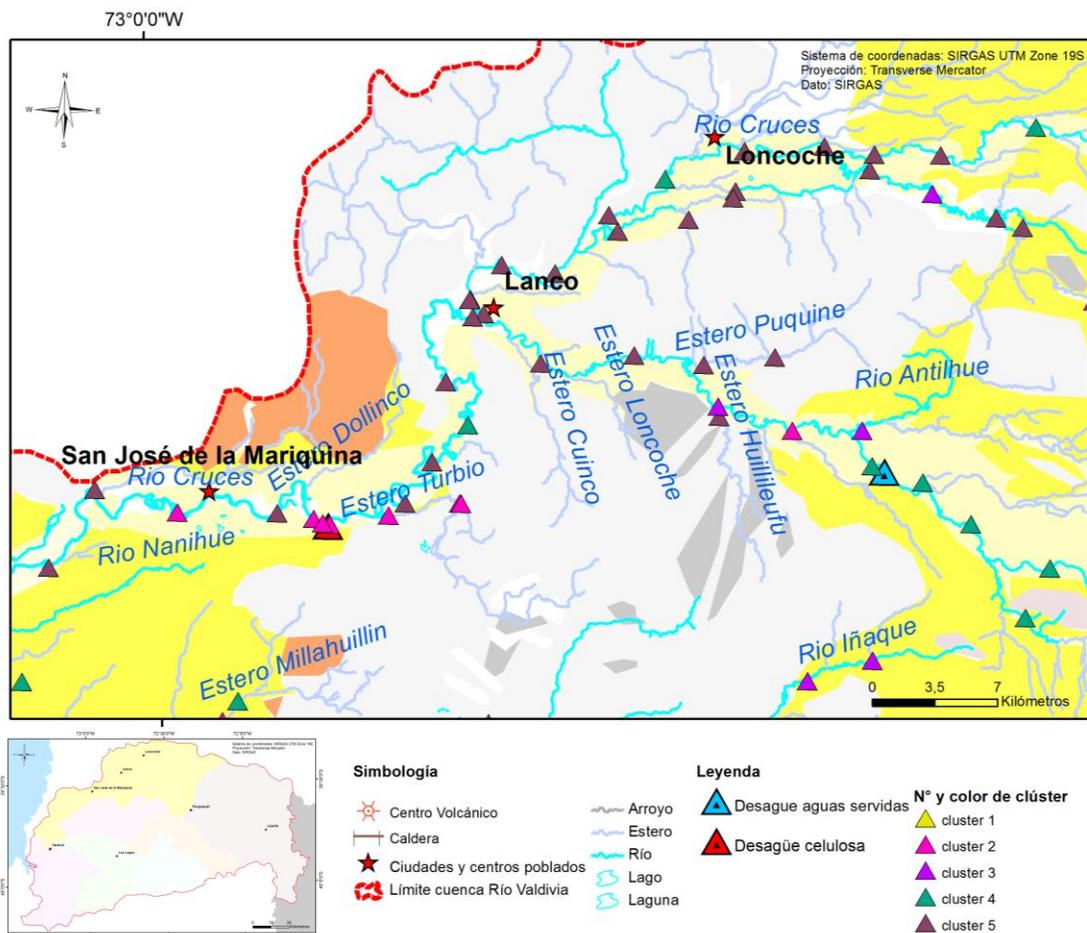


Figura 6.477: Clusterización obtenida para las muestras del segundo tramo del río Cruces. En la figura se indica la posición geográfica del desagüe de la planta de celulosa CELCO en el curso del río Cruces y del desagüe de aguas servidas en esta subcuenca.

6.3.7.2 Río Leufucade

El río Leufucade tiene su origen en la confluencia de este río con el estero Huellahue, en el límite SE de la subcuenca del río Cruces con la subcuenca del río Liquiñe. Su nacimiento drena desde la unidad de depósitos morrénicos, fluvio-glaciales y glaciofluviales y a lo largo de su curso recibe el aporte de material desde distintos afluentes que drenan de diferentes unidades litológicas presentes en la subcuenca. Las primeras muestras recogidas en este río, pertenecen al clúster 4, que se correlaciona con la unidad de depósitos cuaternarios recién mencionados. Estas muestras presentan concentraciones altas y moderadamente altas en Ti, MgO-CaO-Na₂O-Sr, C_{total}, Zr-Hf, P₂O₅, K₂O-Rb, MnO, Th Al₂O₃ y Zn. Estas concentraciones son atribuidas al factor litológico, que según lo descrito en terreno está caracterizado por la presencia de andesitas, granitos, tonalitas, areniscas volcánicas, tobas y lutitas. En particular y de gran importancia, la primera muestra de este río presenta las concentraciones más altas en Cu y Zn de toda la cuenca, e incluso en el caso del Cu, esta muestra supera el parámetro PEC para este metal. Según los resultados obtenidos del análisis mineralógico los altos contenidos de cobre puntualmente en esta muestra podrían estar asociados a la presencia de calcosiderita o cuprita en los sedimentos. El primero se correlaciona bien con los contenidos de P₂O₅ y Cu encontrados en esta zona, debido a que corresponde a un fosfato hidratado de hierro y cobre, mientras que el segundo corresponde a un óxido de cobre. Esta mineralización encontrada, no ha sido observada en el resto de la cuenca, y se requieren estudios más acabados para corroborar y explicar su existencia. De todos modos en el trabajo de Di Biase y Lillo (1973), se habla de mineralizaciones de Cu asociadas a la unidad Tirúa, dentro del Basamento Cristalino, sin embargo, los minerales descritos en ese estudio corresponden a pirita, blenda, calcopirita y covelina y se ubicarían en la provincia de Cautín, en la localidad de Tirúa (fuera del área de estudio).

El cambio de clúster, al clúster 2, ocurre con el desagüe del río Antilhue, en el río Leufucade. El río Antilhue drena desde la unidad de esquistos pelíticos, por lo que un cambio de clúster era esperable a partir del aporte de material desde una nueva fuente. En particular esta muestra no presentan concentraciones anómalas en ningún elemento y según lo descrito en terreno, no fue posible distinguir la litología presente en el cauce (muestreo realizado en kayak). La muestra que sigue aguas abajo del río Leufucade también presenta un cambio de clúster, al clúster 2, y a partir de los mapas univariados se observa que presenta concentraciones altas en los elementos Th y Nb y moderadamente altas en K₂O-Rb, U, Co, TiO₂, LREE, MREE, HREE, MnO, Al₂O₃, Zn y Ti.

Finalmente, un último cambio de clúster ocurre desde el desagüe del estero Huillileufú en el río Leufucade (Figura 6.48). En este tramo, las muestras recogidas en el río Leufucade desde el desagüe del estero Huillileufú pertenecen al clúster 5, y como se estableció anteriormente en otros ríos y/o esteros, existe una correlación entre este clúster y el tipo de fuente desde la cual drena el curso, que corresponde a una más máfica a ultramáfica. En este caso el estero Huillileufú drena desde la unidad de Metabasitas del Paleozoico-Triásico y desde su aporte al río Leufucade existen cambios en las

concentraciones de elementos obtenidas, existiendo un aumento (altas concentraciones) en los contenidos de Ba, K₂O-Rb, Ga, Co, Cr₂O₃ y Ni, asociados al igual que en casos anteriores, a las rocas ultrabásicas presentes en el Basamento Metamórfico.

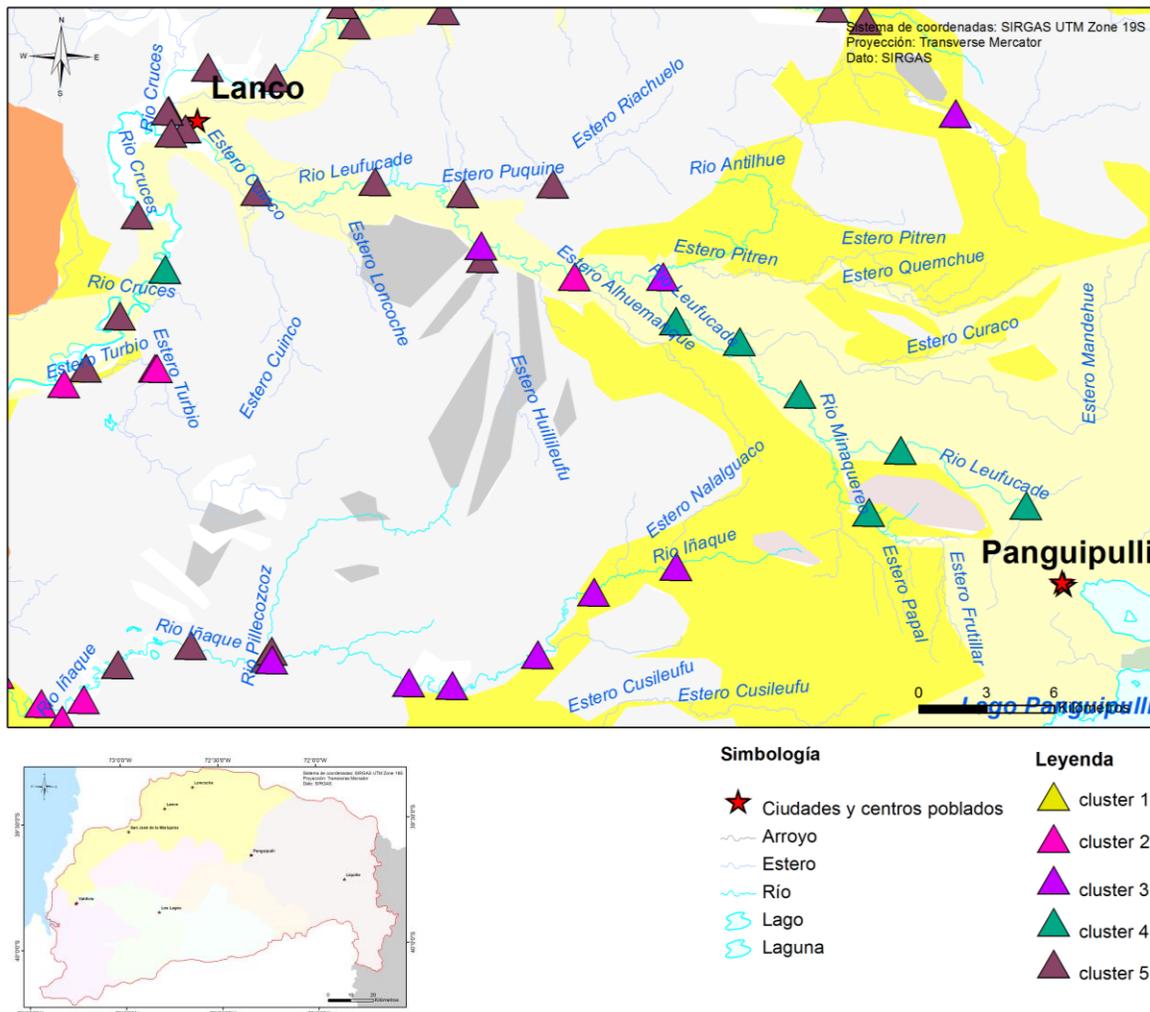


Figura 6.488: Clusterización obtenida en el río Leufucade. Las muestras han sido ploteadas sobre el mapa geológico para visualizar la influencia del factor litológico en la clusterización obtenida.

6.4 Condiciones medioambientales de la cuenca del río Valdivia

Previo al análisis de los resultados obtenidos en la evaluación del parámetro PEC, hay que tener en cuenta, que para la definición de este parámetro y los valores de concentración consensuados, se consideró el total de muestra de sedimento, mientras que en este trabajo se está evaluando solamente la fracción fina de los sedimentos (fracción <180 μm). Es por esto que existe un efecto en los resultados obtenidos debido al tamaño de grano analizado, debido a que los metales pesados tienden a concentrarse en esta fracción y por lo tanto el parámetro PEC resulta ser un parámetro referencial para evaluar las condiciones medioambientales de la cuenca del río Valdivia. A partir de esto, probablemente los resultados de contaminación obtenidos si se evaluara el total de muestra serían menores o nulos.

Del total de muestras (262) evaluadas con el parámetro PEC, considerando la concentración de 8 metales, se obtiene un total de 28 muestras que superan este parámetro para los elementos Ni (25 muestras), As (2 muestras) y Cu (1 muestra), todas por separado (Figura 5.12 y 5.13).

Para el caso del elemento Ni, al observar la distribución geográfica de las muestras en la cuenca, se obtiene que existen dos zonas con mayor concentración de muestras que superan el parámetro PEC para este metal: una de ellas corresponde a la zona norte de la cuenca, específicamente en un tramo del río Cruces, aguas arriba y abajo de la localidad de Loncoche y una segunda zona, ubicada dentro de la subcuenca del río Liquiñe, entorno a los lagos Calafquén y Pellaifa, específicamente en el río Llancahue, estero Tralco y en un pequeño estero no identificado. Además existen muestras puntuales con concentración de Ni superior al PEC en los ríos Pillecozcoz-Iñaque (en la subcuenca del río Pichoy), en el río San Pedro, en el río Quinchilca, en los ríos Valdivia, Futa, y Santo Domingo (en la subcuenca del río Valdivia) y finalmente en el río Llanquihue, también en la subcuenca del río Liquiñe.

La primera zona, ubicada en la subcuenca del río Cruces, corresponden a muestras con concentraciones de níquel (Ni) superiores al parámetro PEC ([concentraciones] > 48,6 PEC) que fueron obtenidas en el curso del río Cruces entre los centros poblados de Lanco y Loncoche. Debido a que en esta zona no se identificaron agentes antrópicos que estén interviniendo en la química del río, se infiere que estos valores de concentración estarían asociados a la presencia de cuerpos intrusivos ultrabásicos dentro del Basamento Metamórfico. En el trabajo de Di Biase y Lillo (1973) se menciona la presencia de posibles yacimientos de cromo, níquel y platino asociados a este tipo de rocas.

Por otro lado, la zona en los alrededores de los lagos Pellaifa y Calafquén, no presenta actividad industrial importante, por lo que se cree que la fuente de estas altas concentraciones, podrían ser naturales. Dentro de esto es importante mencionar, que los

ríos y afluentes de donde fueron recogidas estas muestras drenan desde la base de dos volcanes principales de la región, volcanes Villarrica y Quetrupillán. Según Moreno y otros (1994), los productos del volcán Quetrupillán varían desde basaltos a dacitas (51-68% SiO₂) mientras que en el volcán Villarrica predominan los basaltos y andesitas basálticas (51-57% SiO₂). Al comparar los datos geoquímicos de las muestras del volcán Villarrica (Morgado, 2015) con los contenidos de Ni obtenidos en este estudio, se observa que los resultados se encuentran dentro o cercano al rango de las muestras de estos volcanes. A partir de esto, se refuerza la idea de una influencia natural en las muestras de esta zona y no sería adecuado hablar en este caso de una zona contaminada, ya que no existe algún factor externo que esté alterando las condiciones naturales. Dentro de esta misma subcuenca, en el río Llanquihue, la muestra puntual con alto valor de PEC para Ni, tampoco cuenta con algún factor antrópico importante que pueda ser el causante de esta anomalía. Una posible explicación para esta alta concentración, es que metros aguas arriba de donde fue tomada esta muestra, desagua el estero Chumpulli, el que drena desde la base del volcán Choshuenco, donde existe una ausencia de basaltos, pero si destaca el predominio de magmas andesíticos y andesíticos silíceos, con menor presencia de dacitas y ausencia de riolitas (Moreno & Lara, 2007). De igual manera a los casos anteriores, los valores altos de Ni estarían asociados a una fuente natural, asociado a estas lavas modernas y no a agentes externos.

Para el caso de las muestras que superaron el parámetro PEC, en las subcuencas de los ríos Pichoy, Cruces, San Pedro, Quinchilca y Valdivia, se repetiría lo que ocurre en la primera zona mencionada, donde probablemente los contenidos de Ni obtenidos, se deban a la presencia de extensos cuerpos intrusivos ultrabásicos, asociados a la unidad Tirúa (Di Biase & Lillo, 1973). Para el caso de los ríos Pillecozcoz- Ñaqué, se evidencia en el mapa geológico, que que la naciente del río Pillecozcoz (afluente al río Ñaqué) drena desde la unidad de metabasitas del Paleozoico-Triásico (de composición ultramáfica), siendo nuevamente, el factor geológico, el factor controlador de las anomalías encontradas para este elemento. Lo mismo ocurre en la subcuenca del río Valdivia, donde los contenidos de Ni, se encuentran asociados a la presencia de cuerpos serpentínicos, producto del metamorfismo regional de grado medio a alto de rocas ígneas básicas (Lillo, 1973) y es altamente improbable que se deban a fuentes antrópicas (industriales) que eliminen este metal como residuo.

En cuanto a las dos muestras que superan el parámetro PEC para As, estas fueron tomadas dentro de la subcuenca del río Liquiñe, específicamente en el estero Blanco y en el río Punir. Para el caso de la muestra tomada en el estero Blanco (única muestra tomada en este estero), esta quintuplica el valor del parámetro PEC ([As]=169,10 > [PEC]=33) y como se explicó anteriormente, en la Clústerización de esta muestra (única muestra perteneciente al clúster 0), además presenta alto valor de concentración de Ag (único en la cuenca). Según los resultados de difracción de rayos X, un posible mineral que responde a los contenidos de ambos elementos sería la arsenopolibasita, sin embargo este mineral es propio de lugares donde existe mineralización de plata (vetas de plata), por lo que sería necesario realizar estudios más detallados en la zona para comprobar si esta mineralización es propia del lugar. Otra explicación para el alto contenido de As en esta muestra, es que sea resultado de alteraciones hidrotermales

productos de exhalaciones volcánicas (zona de termas), aunque esta es una característica de casi toda el área oriental de la cuenca del río Valdivia, incluso existiendo zonas más directas y con más influencia de volcanes y termas, sin embargo las anomalías de As no se repiten en el resto de las muestras de esta subcuenca. La segunda muestra, a diferencia de la primera, supera por muy poco el parámetro PEC en su concentración de As ($[As]=35,10 > [PEC]=33$). Como se mencionó anteriormente esta muestra fue tomada en el río Punir, a metros de la desembocadura de este río en el Lago Panguipulli. Una posible explicación para esta concentración, es la presencia de pirita, descrita dentro de la mineralogía observada en terreno, donde el As se presenta como elemento accesorio (Salminen et al., 2005). Además el río Punir, drena desde la base de un antiguo volcán, por lo que la concentración de As podría también estar vinculada a esta antigua caldera.

Por último la muestra que supera el parámetro PEC ($Cu=205 > PEC=49,9$), siendo un valor anómalo para Cu dentro de la cuenca, corresponde a una muestra puntual dentro de la subcuenca del río Cruces, que fue tomada en la naciente del río Leufucade, aguas abajo de la confluencia de este río con el estero Huellahue. Los resultados obtenidos del análisis mineralógico, asocian la concentración de este metal a la presencia de calcosiderita y/o cuprita. El primero corresponde a un fosfato de hierro y cobre, y se correlaciona con los contenidos de P_2O_5 y Cu encontrados en esta muestras, mientras que la cuprita, óxido de cobre, tendría una ocurrencia menos probable en la cuenca, ya que se asocia a otros minerales de cobre, que no han sido observados en terreno en este estudio y tampoco fueron identificados en el análisis mineralógico ni han sido descritos en trabajos previos realizados en esta zona. De todos modos, en ambos casos, pareciera ser el factor litológico el factor controlador de las concentraciones anómalas encontradas en la cuenca y probablemente los procesos metamórficos que afectaron a las rocas del basamento, así como las intrusiones graníticas posteriores son las que determinaron la migración y concentración de cobre que aparece mineralizando estas rocas (Di Biase & Lillo, 1973).

Para finalizar, es importante mencionar que para efectos de toxicidad de los sedimentos, cabe la posibilidad, que la biota bentónica haya adquirido una tolerancia evolutiva para convivir con sedimentos que son considerados tóxicos por el parámetro PEC y probablemente puede que no se generen efectos adversos en estos organismos, sin embargo, es necesario confirmar esto último con estudios adicionales.

Ahora, considerando los parametros PEC-Q y PEC-Qm (PEC-Qmetales) evaluados en todas las muestras de la cuenca para 8 metales (As, Cu, Cr, Cd, Hg, Ni, Zn y Pb) como se explicó en la sección de metodologías, se obtiene la Figura 5.14 que muestra la cantidad y distribución de muestras por cada rango de media de PEC-Qmetales, lo que permite clasificar los sedimentos como tóxicos o no tóxicos, y la incidencia de toxicidad de estos.

A partir de esta figura se desprende:

1. La mayor parte de las muestras se concentran en el rango de media de PEC-Qmetales entre 0,1-< 0,5. Una única muestra se encuentra en un rango superior (0,5-<1,0) y 22 muestras se encuentran en un rango inferior a 0,1 para la media de PEC-Qmetales. En esto influye que no exista ninguna muestra que supere el parámetro PEC para más de un elemento.
2. La distribución de las muestras, es bastante homogénea al tenerse la mayor parte de las muestras en el rango inferior a 0,5 (261 muestras de las 262).
3. No existe ninguna muestra 100% tóxica. La muestra con mayor media de PEC-Qmetales, coincide con la muestra que supera el parámetro PEC para As (GQ-16-JP-074), por lo que esta muestra resulta ser la más tóxica de toda la cuenca.

Es importante tener en cuenta que para este estudio, la evaluación de la contaminación de la cuenca, sólo está siendo realizada utilizando como parámetros los 8 metales descritos anteriormente, y se está dejando fuera todo elemento orgánico que en ciertas concentraciones resultan ser contaminantes, como los PCBs o PAHs. Existe también una subestimación en el porcentaje entregado ya que no se considera (tampoco en el trabajo de MacDonald) el efecto por bioacumulación en los organismos acuáticos y subsecuentemente, la transferencia en la cadena alimentaria, a los humanos por ejemplo (Brien et al., 2003). Además se debe considerar, que lo realizado para obtener la incidencia de toxicidad está basado en un estudio realizado en Norteamérica, y por lo tanto los organismos estudiados no necesariamente corresponden a los que se encontrarían presentes en los sedimentos estudiados en Chile, sin embargo, existen especies con características similares en Sudamérica, como *Hyaella curvispina* (Peluso, 2011).

6.5 Comparación con trabajos anteriores

Utilizando como referencia el trabajo de prospección geoquímica realizado por Fernanda Lillo el año 1971 (Di Biase & Lillo, 1973) en la zona que comprende este estudio, de nombre "Geoquímica del drenaje de la provincia de Valdivia", se realizó una comparación a rasgos generales de los resultados obtenidos en ambos estudios.

En primer lugar es importante mencionar ciertas diferencias en cuanto a las metodologías aplicadas en ambos trabajos, por su parte, en el trabajo de Lillo (1973) se recolectaron 190 muestras de esteros y ríos menores, y no se tomaron muestras en los ríos principales. En este trabajo, como se ha mencionado anteriormente, se muestrearon 262 puntos, incluyendo además los ríos principales. Además, el trabajo de Lillo, divide la

cuenca fundamentalmente en dos zonas principales, generando dos grupos: una zona oriental que corresponde muestras de sedimentos de cursos de aguas que drenan las rocas constituyentes de la Precordillera y Cordillera de los Andes, y una zona occidental, que comprende a las muestras tomadas en la zona de la Cordillera de la Costa, en cambio en este trabajo, el área de estudio fue analizada principalmente como subcuencas dentro de la cuenca del río Valdivia, y para realizar la comparación será considerada como zona oriental la subcuenca del río Liquiñe, y como zona occidental el resto de las subcuencas (de los ríos Cruces, Valdivia, Quinchilca, Pichoy, Callecalle y San Pedro). Por último, los resultados comparados corresponden a los resultados de las concentraciones de los elementos Cobre y Zinc que corresponden a dos de los tres elementos evaluados por Lillo en su trabajo (no se realizó la comparación para Molibdeno debido a que en este estudio este elemento no obtuvo resultados satisfactorios en el control de calidad).

La comparación fue realizada utilizando los parámetros empleados por Lillo para evaluar los resultados obtenidos en su trabajo basado en Hawkes y Webb (1962). Estos parámetros o valores corresponden al Promedio, Mediana o Valor de Fondo (abundancia normal de un elemento en medios no contaminados con la mineralización) y Umbral (límite superior, equivalente a la Mediana más dos Desviaciones Estándar). Dentro de esto, concentraciones superiores al Umbral pueden ser consideradas como posibles anomalías (Di Biase & Lillo;1973). Las Tabla 6.4 y 6.5 muestran los resultados obtenidos para ambos estudios en el elemento Cu y las Tabla 6.6 y 6.7 para el Zn:

Tabla 6.4: Comparación de los resultados obtenidos entre los trabajos de Lillo (1973) y este estudio en la zona oriental de la cuenca del río Valdivia para el elemento Cu.

Zona Oriental	Mínimo Cu [ppm]	Máximo Cu [ppm]	Promedio Cu [ppm]	Mediana o Valor de Fondo Cu [ppm]	Umbral Cu [ppm]
Lillo (1973)	10	65	26	25	45
Este estudio	12,8	81	35,86	33,7	62,24

Tabla 6.5: Comparación de los resultados obtenidos entre los trabajos de Lillo (1973) y este estudio en la zona occidental de la cuenca del río Valdivia para el elemento Cu.

Zona Occidental	Mínimo Cu [ppm]	Máximo Cu [ppm]	Promedio Cu [ppm]	Mediana o Valor de Fondo Cu [ppm]	Umbral Cu [ppm]
Lillo (1973)	5	65	28	25	51
Este estudio	10,1	205	35,05	31,5	67,49

Tabla 6.6: Comparación de los resultados obtenidos entre los trabajos de Lillo (1973) y este estudio en la zona oriental de la cuenca del río Valdivia para el elemento Zn.

Zona Oriental	Mínimo Zn [ppm]	Máximo Zn [ppm]	Promedio Zn [ppm]	Mediana o Valor de Fondo Zn [ppm]	Umbral Zn [ppm]
Lillo (1973)	30	175	59	55	93
Este estudio	19	110	56,32	56	98,51

Tabla 6.7: Comparación de los resultados obtenidos entre los trabajos de Lillo (1973) y este estudio en la zona occidental de la cuenca del río Valdivia para el element Zn.

Zona Occidental	Mínimo Zn [ppm]	Máximo Zn [ppm]	Promedio Zn [ppm]	Mediana o Valor de Fondo Zn [ppm]	Umbral Zn [ppm]
Lillo (1973)	25	220	62	55	111
Este estudio	33	200	71,72	71	112,07

Considerando los datos anteriormente presentados, sumado a los valores sobre el umbral obtenidos en ambos estudios, presentados en la Tabla 6.8, es posible establecer cierta correlación entre los resultados obtenidos en el trabajo de Di Biase y Lillo (1973) y este estudio (2016), donde las diferencias obtenidas probablemente se deban a la agrupación zonal considerada en este estudio y que no concuerda exactamente con la zona occidental u oriental delimitadas por Lillo. A partir de esto, la diferencia más marcada se presenta en la zona occidental para el caso del Cu, cuyo máximo obtenido en este estudio supera notablemente al máximo obtenido en el trabajo de Lillo. Sin embargo, es necesario considerar que este máximo corresponde a una única muestra obtenida en el límite SE de la cuenca del río Cruces, cuyo valor de concentración para el caso del Cu, representa un valor anómalo con respecto a toda la cuenca del río Valdivia, y además la ubicación de este punto, no se encuentra dentro de la zona occidental que involucra a la Cordillera de la Costa.

Tabla 6.8: Número de muestras sobre el umbral, obtenido en los trabajos de Lillo (1973) y este estudio para cada una de las zonas de la cuenca del río Valdivia evaluado para los elementos Cu y Zn.

Nº de muestras sobre el Umbral (Cu)	Lillo (1973) Zona Oriental	Este estudio Zona Oriental	Lillo (1973) Zona Occidental	Este estudio Zona Occidental
	5	5	6	3
Nº de muestras sobre el Umbral (Zn)	Lillo (1973) Zona Oriental	Este estudio Zona Oriental	Lillo (1973) Zona Occidental	Este estudio Zona Occidental
	3	2	5	4

VII CONCLUSIONES

Con el estudio de los resultados obtenidos a partir de los análisis químicos y mineralógicos de los sedimentos fluviales activos que componen la cuenca del río Valdivia, fue posible establecer la línea de base geoquímica de esta cuenca e identificar factores naturales y antrópicos que estén interviniendo en estos resultados. Esto es posible gracias a que la fracción fina de los sedimentos (<180 μm) es capaz de reflejar la incidencia de factores naturales en el sistema fluvial.

A partir del control de calidad realizado a las muestras obtenidas, fue posible basarse en resultados químicos confiables para este trabajo, siendo evaluada la precisión del muestreo y la precisión y exactitud de los análisis. Sin embargo, es importante considerar, que hubo ciertos elementos en los cuales no se obtuvo resultados favorables dentro de esta etapa, debido a que en la escala en la que se está trabajando, la medición se vuelve muy sensible a pequeños cambios en las concentraciones registradas, especialmente a concentraciones muy bajas y cercanas al límite de detección, por lo que carecen de la misma precisión que los valores de concentración más altos. Considerando esto, un grupo de elementos, que resultaron quedar fuera del rango favorable para el control de calidad para las etapas de muestreo y análisis, no fueron considerados para este estudio, salvo ciertas excepciones. Por esto sería recomendable considerar otros tipos de mediciones, especialmente para el elemento oro (Au), cuyo método universal de medición y valoración ha sido el ensayo al/con fuego.

Tomando en cuenta las características geológicas de la cuenca en conjunto con los resultados de los análisis, fue posible notar que las litologías presentes son el principal factor controlador de las características geoquímicas de la cuenca, seguido por los factores ambientales (meteorización) y finalmente por los factores antrópicos (actividad industrial y urbana). Dentro de esto, es importante considerar, que en este estudio, se ha dejado fuera el análisis de elementos y compuestos orgánicos, sin embargo, la actividad industrial principal de esta zona (papeleras, lecherías, forestal y maderera), deja como principal residuo, compuestos orgánicos, detergentes, pesticidas, organoclorados, entre otros (Arenas et al., 2005), y por lo mismo es recomendable no descartar el factor antrópico como un factor de influencia en las condiciones de la cuenca, debido a que una de las principales interrogantes al comienzo de este estudio era los efectos de la planta de celulosa CELCO en el sistema fluvial del río Cruces, y que en terreno fue posible identificar que hasta el día de hoy, sigue botando desechos en el curso de este río. Junto con esto, los centros poblados parecieran no tener un efecto mayor en la química de los sedimentos estudiados, no detectándose anomalías o cambios significativos en las concentraciones de elementos en las muestras tomadas aguas abajo de estos centros urbanos o de los desagües identificados.

El análisis multivariable permitió dividir la las muestras en 6 grupos o clúster con características distintivas entre ellos:

- **Clúster 0 (Ag, As, Bi, Th, U):** conformado por una sola muestra, ubicada en la subcuenca del río Liquiñe, con valores alto de concentración y únicos con respecto a la cuenca en As y Ag.
- **Clúster 1 (MgO+CaO+Na₂O+Sr):** los sedimentos provienen de la parte alta de la cuenca (zona este), cuyas fuentes principales son los estratovolcanes, centros volcánicos y secuencias lávicas de composición básica e intermedia y/o parcialmente erodados, característicos de la región.
- **Clúster 2 (SiO₂):** esta Clústerización se caracteriza por sus altos valores de concentración de SiO₂, lo que se correlaciona con la presencia de cuarzo masivo y esquistos cuarzo-micáceos descrita en terreno. La fuente de los sedimentos que conforman las muestras que pertenecen a este clúster, drenan generalmente desde la unidad de esquistos (pelíticos) del Paleozoico-Triásico.
- **Clúster 3 (B, Ba, Nb, Th, Tl, HREE, MREE, LREE, K₂O+Rb, Zr+Hf):** se desprende que los ríos en los cuales fueron tomadas estas muestras, drenan principalmente desde o sobre la unidad de complejos metasedimentarios Devónico-Carbonífero o sobre rocas plutónicas del Carbonífero-Pérmico.
- **Clúster 4 (Al₂O₃, C_{total}, Cd, Cu, Ga, Pb, P₂O₅, S_{total}, Se, Zn):** la muestras que pertenecen a este clúster, se concentran principalmente en los ríos que drenan desde las unidades de depósitos morrénicos, fluvio-glaciales y glaciofluviales provenientes de la parte alta de la cordillera, específicamente en las subcuencas de los ríos Quinchilca, Callecalle, Cruces, Pichoy y Valdivia. Dentro de este clúster, la presencia y alta concentración de C_{total}, resultó correlacionarse en algunos ríos de la cuenca, con la mayor concentración de metales pesados como Cu, Zn, Cd y Pb. Así es probable, que la presencia de materia orgánica, correlacionada con la mayor concentración de C_{total}, atrape o concentre el tipo de elementos, mencionados anteriormente.
- **Clúster 5 (Co, Cr₂O₃, MnO, Ni, TiO₂, Fe₂O₃):** gran parte de las muestras asociadas a este clúster, fueron tomadas en ríos o afluentes que drenan desde (o cercano) a la unidad de metabasitas del Paleozoico-Triásico, caracterizada por rocas de composición máfica-ultramáfica.

En cuanto a la toxicidad de los sedimentos de la cuenca del río Valdivia, ocurre, que las concentraciones que superan el parámetro PEC, se da solo en 3 elementos, de los 7 evaluados, correspondientes a Ni, As y Cu. Para el caso del As y Cu, solo 2 y 1 muestra respectivamente superan el parámetro PEC, mientras que para el caso del Ni, existe un número mayor de muestras, concentradas principalmente en las subcuencas del río Cruces y del río Liquiñe. Es importante mencionar que los resultados obtenidos para la evaluación de parámetro PEC, corresponden a resultados referenciales sobre toxicidad, debido a que este parámetro fue definido considerando el total de muestra, mientras que en este trabajo sólo se está analizando solamente la fracción fina de los sedimentos (< 180 µm). De este modo, existe un efecto del tamaño de grano analizado sobre los resultados obtenidos, ya que si se evaluara el total de muestra, probablemente las

concentraciones obtenidas para los metales considerados contaminantes por el parámetro PEC serían menores o nulos, especialmente si se toma en cuenta, que los metales pesados tienden a concentrarse en la fracción fina de los sedimentos.

- Cu: Una sola muestra supera el parámetro PEC para este elemento. Se ha inferido que esta alta concentración, responde a un factor natural, probablemente debido a procesos metamórficos.
- As: Las concentraciones de As que superan el parámetro PEC, se presentan en dos muestras dentro de la subcuenca del río Liquiñe. Solo una de estas muestras presenta una extremadamente alta concentración de As con respecto a las concentraciones obtenidas en la cuenca (aproximadamente 5 veces el valor del parámetro PEC). Estas concentraciones no han sido asociadas a ningún factor antrópico en este estudio, si no a la presencia de fuentes termales, exhalaciones volcánicas y a la composición litológica de este sector de la cuenca.
- Ni: muestras con alta concentración de Ni y que a la vez superan el parámetro PEC, se presentan en dos zonas principalmente de la cuenca del río Valdivia, correspondientes a las subcuencas del río Cruces y la del río Liquiñe. Se estima que estas concentraciones responden a la presencia de unidades litológicas de composiciones intermedias a ultrabásicas (volcanes y mantos ultrabásicos), siendo nuevamente el factor natural, el factor condicionante para las condiciones de la cuenca.

Junto con esto, a partir del análisis del parámetro PEC-Qmetales se obtuvo que en la cuenca no existe ninguna muestra 100% tóxica, considerándolo también como un resultado referencial. Así es probable, que la biota presente en los drenajes, cuente con una tolerancia evolutiva frente a los sedimentos que son considerados como tóxicos por el parámetro PEC, especialmente, si se trata de concentraciones que responden a condiciones naturales de la cuenca.

Los diagramas TAS, CIA y BI refuerzan la idea de la litología como principal controlador de la condiciones geoquímicas de la cuenca. Valores altos de concentración de Cu, Zn y Ni encontrados en la zona oriental de la cuenca, pueden ser asociados a la presencia de lavas modernas en esta zona. Además concentraciones altas de estos mismos elementos en zonas del Basamento Metamórfico, asociados en algunos casos a concentraciones de Cr_2O_3 , Fe_2O_3 y V, es probable que estén relacionados con mineralizaciones y cuerpos ultrabásicos presentes en el complejo metamórfico. Así las anomalías encontradas en la cuenca, al parecer tienen su origen en los procesos de mineralización que han afectado a las rocas que componen a la cuenca del río Valdivia.

La comparación de este estudio, con lo realizado por Di Biase y Lillo (1973) ha servido como una herramienta para analizar la evolución de la cuenca del río Valdivia en cuanto a sus características geoquímicas. En ambos estudios, se utilizó el análisis de sedimentos de drenaje, y aunque la metodología de muestreo utilizada no fue exactamente la misma (en el trabajo de Di Biase y Lillo no se muestrearon los ríos

principales), a rasgos generales se pudo comprobar que no han existido cambios rotundos en la composición de los sedimentos de la cuenca y de este modo, el muestreo y análisis de los sedimentos de drenaje puede considerarse de los más propicios para el estudio de las características químicas de extensas áreas, especialmente considerando la configuración geográfica y geomorfológica de la zona de estudio.

VIII BIBLIOGRAFÍA

- Aguirre, L., Levi, B. (1964). Geología de la Cordillera de los Andes de las provincias de Cautín, Valdivia, Osorno y Llanquihue. Instituto de Investigaciones Geológicas. Santiago, Chile. Bol. N.o 17. 37 pp.
- Arenas, M., Milovic, J., Pérez, Y., Troncoso, R., Behlau, J., Hanisch, J., & Helms, F. (2005). Geología para el ordenamiento territorial: área de Valdivia, Región de Los Lagos. Servicio Nacional de Geología y Minería. *Carta Geológica de Chile, Serie Geología Ambiental, n 8*, 71p.
- Aristizábal, E., Roser, B., & Yokota, S. (2009). Patrones e índices de meteorización química de los depósitos de vertiente y rocas fuentes en el Valle de Aburrá. *Boletín de Ciencias de la Tierra*, (25), 27-42.
- Astudillo, F. (2011). Controles determinantes en la geoquímica y mineralogía de los sedimentos fluviales activos en la cuenca del Río Limarí - Región de Coquimbo, Chile. Memoria de Título, Universidad de Chile, Departamento de Geología.
- Barrera, J. (2013). Estudio de patrones geoquímicos regionales en sedimentos de drenaje entre los 19°S Y 21°S - I Región de Tarapacá, Chile. Memoria de Título, Universidad de Chile, Departamento de Geología.
- Birch, G., Siaka, M., & Owens, C. (2001). The Source of Anthropogenic Heavy Metals in Fluvial Sediments of a Rural Catchment: Coks River, Australia. *Water, Air, and Soil Pollution*, 126(1), 13–35. <https://doi.org/10.1023/A:1005258123720>
- British Geological Survey, 2000. Mineral exploration in Britain.
- Cambroner, C. G., & Moreno, I. G. (2006). Algoritmos de aprendizaje: knn & kmeans. Inteligencia en redes de Comunicación, Universidad Carlos III de Madrid.
- Crane, J. L., MacDonald, D. D., Ingersoll, C. G., Smorong, D. E., Lindskoog, R. A., Severn, C. G., ... & Field, L. J. (2000). Development of a framework for evaluating numerical sediment quality targets and sediment contamination in the St. Louis River Area of Concern. *Minnesota Pollution Control Agency, USGS, NOAA, EVS Consultants e MacDonald Environmental Sciences. EPA.*
- Davis, S., & K, J. K. (1963). Deslizamientos en el valle del río San Pedro. Provincia de Valdivia, Chile.
- Di Biase, F., & Lillo, F. (1973). Geología regional, Geoquímica del drenaje, Minería de la provincia de Valdivia.- Inst. Inv. Rec. Naturales , Santiago, 97 pp.
- Doyle, J., Solberg, T., Tiefenthaler, J., O'Brien, G., Behnke, H. F., Poulson, H. D., & Willett, S. D. (2003). Consensus-based sediment quality guidelines; recommendations for use and application interim guidance. *Wisconsin Department of Natural Resources, WT.*
- Duhart, P., Antinao, J. L., Clayton, J., Elgueta, S., Crignola, P., & McDonough, M. (2003). Geología del Área Los Lagos-Malalhue. Servicio Nacional de Geología y

Minería. *Carta Geológica de Chile, Serie Geología Básica, 81, 30.*

- Espinoza Haberland, F. P. (2013). Influencia de los factores naturales y antropogénicos en la geoquímica de sedimentos fluviales de las Cuencas Vitor y San José de Azapa; XV Región de Arica y Parinacota, Chile. Memoria de Título, Universidad de Chile, Departamento de Geología.
- Fedo, C. M., Wayne Nesbitt, H., & Young, G. M. (1995). Unraveling the effects of potassium metasomatism in sedimentary rocks and paleosols, with implications for paleoweathering conditions and provenance. *Geology*, 23(10), 921-924. Retrieved from <http://geology.gsapubs.org/content/23/10/921.abstract>
- Feuker, P., V, R. T., Páez, D., & Pérez, Y. (2014). Hidrogeología de la cuenca del río Valdivia, Regiones de Los Ríos y de la Araucanía. Servicio Nacional de Geología y Minería. *Carta Geológica de Chile, Serie Geología Hidrogeología.*
- Garces-Vargas, J., Ruiz, M., Miguel Pardo, L., Nunez, S., & Perez-Santos, I. (2013). Hydrographic features of Valdivia river estuary south-central Chile. *Latin American Journal of Aquatic Research*, 41(1), 113-125.
- Gardeweg, M., Sell, D., Geol, A. C. (2000). Los volcanes Chanchán y el Grupo Volcánico Fui : volcanes monogenéticos al norte del CV Mocho- Choshuenco , Región de los Ríos , sur de Chile ., 597–599.
- Griem-Klie. 2009. Exploraciones mineras. Cap 3 Método geoquímico de exploración. Departamento de Minas, Área Geología, Universidad de Atacama. Geovirtual. URL: <http://www.geovirtual.cl/EXPLORAC/TEXT/03000g~1.htm>
- Hauser, A. (2000). Remociones en masa en Chile (versión actualizada). Servicio Nacional de Geología y Minería, Subdirección Nacional de Geología. *Boletín*, (59).
- Hawkes, H. E., & Webb, J. S. (1962). *Geochemistry in Mineral Exploration*. Harper & Row. Retrieved from <https://books.google.cl/books?id=RuwDAQAAIAAJ>
- Illies, H. (1970). *Geología de los alrededores de Valdivia y Volcanismo y tectónica en márgenes del Pacífico en Chile Meridional*. Universidad Austral de Chile. Retrieved from <https://books.google.cl/books?id=F1xjHAAACAAJ>
- Ingersoll, C. G., MacDonald, D. D., Wang, N., Crane, J. L., Field, L. J., Haverland, P. S., ... Smorong, D. E. (2001). Predictions of Sediment Toxicity Using Consensus-Based Freshwater Sediment Quality Guidelines. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 41(1), 8–21. <https://doi.org/10.1007/s002440010216>
- Juárez, I., Enguita, P., Cortez, F., Montaner, D., Barrera, J., & Sanhueza, J. F. (2012). Estudio cuencas principales región de los ríos.
- Kumon, F. U. J. I. O., & Kiminami, K. (1994). Modal and chemical compositions of the representative sandstones from the Japanese Islands and their tectonic implications. In *International geological congress*.

- Lara, L. E., & Moreno, H. (2004). Geología del área Liquiñe-Neltume, Regiones de Los Lagos y de la Araucanía. *Carta Geológica de Chile*. Servicio Nacional de Geología y Minería. Serie Geología Básica No 83.
- Langley, P. (2000). *Proceedings of the Seventeenth International Conference on Machine Learning (ICML-2000), June 29-July 2, 2000, Stanford University*. Morgan Kaufmann Publishers. Retrieved from <https://books.google.cl/books?id=ACiIMQEACAAJ>
- Macdonald, D. D., Ingersoll, C. G., & Berger, T. A. (2000). Environmental Contamination and T Development and Evaluation of Consensus-Based Sediment Quality Guidelines for Freshwater Ecosystems, 31, 20–31. <https://doi.org/10.1007/s002440010075>
- Macdonald, R. W., Macdonald, D. M., O'Brien, M. C., & Gobeil, C. (1991). Accumulation of heavy metals (Pb, Zn, Cu, Cd), carbon and nitrogen in sediments from Strait of Georgia, B.C., Canada. *Marine Chemistry*, 34(1), 109–135. [https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/0304-4203\(91\)90017-Q](https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/0304-4203(91)90017-Q)
- Maitre, R. W. L., Streckeisen, A., Zanettin, B., Bas, M. J. L., Bonin, B., & Bateman, P. (2005). *Igneous Rocks: A Classification and Glossary of Terms: Recommendations of the International Union of Geological Sciences Subcommittee on the Systematics of Igneous Rocks*. Cambridge University Press. Retrieved from <https://books.google.cl/books?id=u2tVu6Sbc4kC>
- Mapa Geológico de Chile. 1982 (Escobar, F.; editor) *Servicio Nacional de Geología y Minería*, escala 1:1.000.000. Santiago.
- Mardones, M. (2005). La Cordillera de la Costa: caracterización físico-ambiental y regiones morfoestructurales. *Historia biodiversidad y ecología de los bosques costeros de Chile*. Editorial Universitaria, Santiago de Chile, 39-59.
- MOP-DGA, C. I. (2004). Diagnóstico y clasificación de los cursos y cuerpos de agua según objetivo de calidad. *Cuenca del río Valdivia*. Santiago, Chile.
- Mella, M.; Duhart, P.; McDonough, M.; Antinao, J.; Elgueta, S.; Crignola (2012). Geología del área Valdivia-Corral, Región de Los Ríos. Servicio Nacional de Geología y Minería. Serie Geología Básica No 137. mapa escala 1:100.000.
- Mercer, J. H. (1976). Glacial history of southernmost South America. *Quaternary Research*, 6(2), 125–166.
- Moreno, H., & Lara, L. (2007). Geología del Complejo Volcánico Mocho-Choshuenco. *Carta Geológica de Chile, Serie Geología Básica*, 107, 1-27.
- Morgado, E., Parada, M. A., Contreras, C., Castruccio, A., Gutiérrez, F., & McGee, L. E. (2015). Contrasting records from mantle to surface of Holocene lavas of two nearby arc volcanic complexes: Caburgua-Huelemolle Small Eruptive Centers and Villarrica Volcano, Southern Chile. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 306, 1-16.
- Nesbitt, H. W., Markovics, G., & price, R. C. (1980). Chemical processes affecting alkalis and alkaline earths during continental weathering. *Geochimica et Cosmochimica*

Acta, 44(11), 1659–1666. [https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/0016-7037\(80\)90218-5](https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/0016-7037(80)90218-5)

- Nesbitt, H. W., & Young, G. M. (1982). Early Proterozoic climates and plate motions inferred from major element chemistry of lutites. *Nature*, 299(5885), 715–717. Retrieved from <http://dx.doi.org/10.1038/299715a0>
- Nesbitt, H. W., Young, G. M., McLennan, S. M., & Keays, R. R. (1996). Effects of Chemical Weathering and Sorting on the Petrogenesis of Siliciclastic Sediments, with Implications for Provenance Studies. *The Journal of Geology*, 104(5), 525–542. Retrieved from <http://www.jstor.org/stable/30065140>
- Ohta, A., Imai, N., Terashima, S., & Tachibana, Y. (2005). Influence of surface geology and mineral deposits on the spatial distributions of elemental concentrations in the stream sediments of Hokkaido, Japan, 86, 86–103. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2005.04.002>
- Ortiz, E., & Roser, B. P. (2006). Major and trace element provenance signatures in stream sediments from the Kando River, San'in district, southwest Japan. *Island Arc*, 15(2), 223–238. <https://doi.org/10.1111/j.1440-1738.2006.00523.x>
- Parizanganeh, A. (2008). Grain size effect on trace metals in contaminated sediments along the Iranian coast of the Caspian Sea. In *Proceedings of Taal2007: The 12th World Lake Conference* (Vol. 329, p. 336).
- Pavez, A., & Moreno, H. (1994). Contribución al conocimiento geológico del Complejo Volcánico Quetrupillán, Andes del Sur, 39.5°S.
- Peluso, M. L. (2011). *Evaluación de efectos biológicos y biodisponibilidad de contaminantes en sedimentos del Río de la Plata y afluentes* (Doctoral dissertation, Facultad de Ciencias Exactas).
- Porter, S. C. (1981). Pleistocene glaciation in the southern Lake District of Chile. *Quaternary Research*, 16(3), 263–292. [https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/0033-5894\(81\)90013-2](https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/0033-5894(81)90013-2)
- Quiroz, D., Duhart, P., & Crignola, P. (2007). Geología del área Lanco-Loncoche, regiones de La Araucanía y de Los Ríos. Servicio Nacional de Geología y Minería. *Carta Geológica de Chile, Serie Geología Básica*, 106, 21.
- Salminen Walter Tarvainen, Timo, R. D. V. (2005). *Foregs Geochemical atlas of Europe : chief-editors Salminen R., De Vos W. and Tarvainen T.* Espoo : Geological survey of Finland. Retrieved from <http://lib.ugent.be/catalog/rug01:001023019>
- Sánchez Alfaro, P. V. M. (2010). Rol de las Distintas Fuentes de Calor en las Aguas Termales del Área Villarrica-Chihuio, 40° 15'S y 39° 15'S, Zona Volcánica Sur, Chile. Memoria de Título, Universidad de Chile, Departamento de Geología.
- Sernageomin. (2012). Atlas de Faenas Mineras (zona sur). Servicio Nacional de Geología y Minería.
- Tortosa, A., Palomares, M., & Ambas, J. (1988). Tipología de cuarzo como indicadores

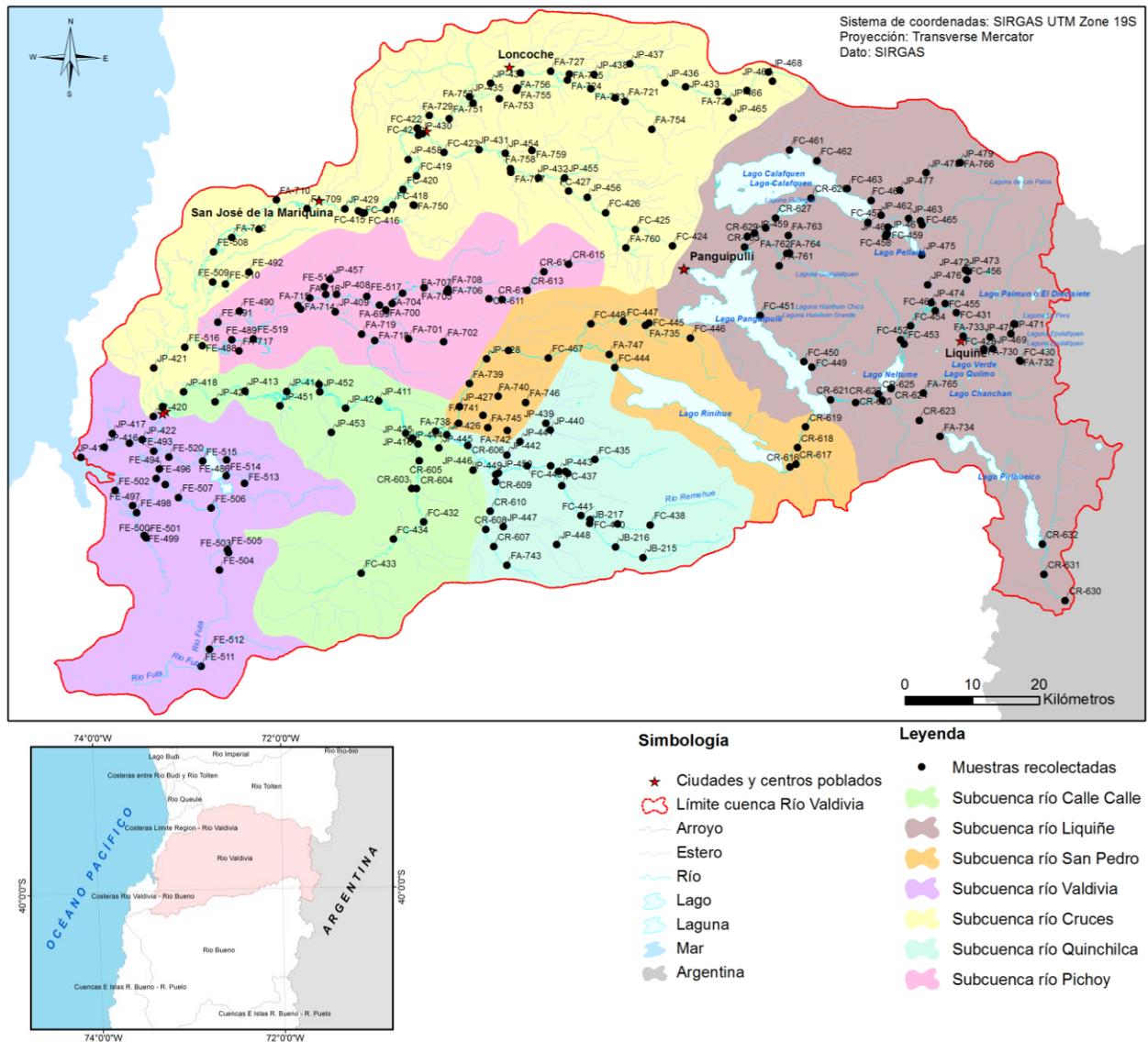
de la procedencia en areniscas: Excepciones al método de Basu et al. (1975), 390, 385–390.

Vergara Sáez, C. A. (2010). Petrogénesis de los centros eruptivos del complejo volcánico Lonquimay (CVL), IX Región de la Araucanía.

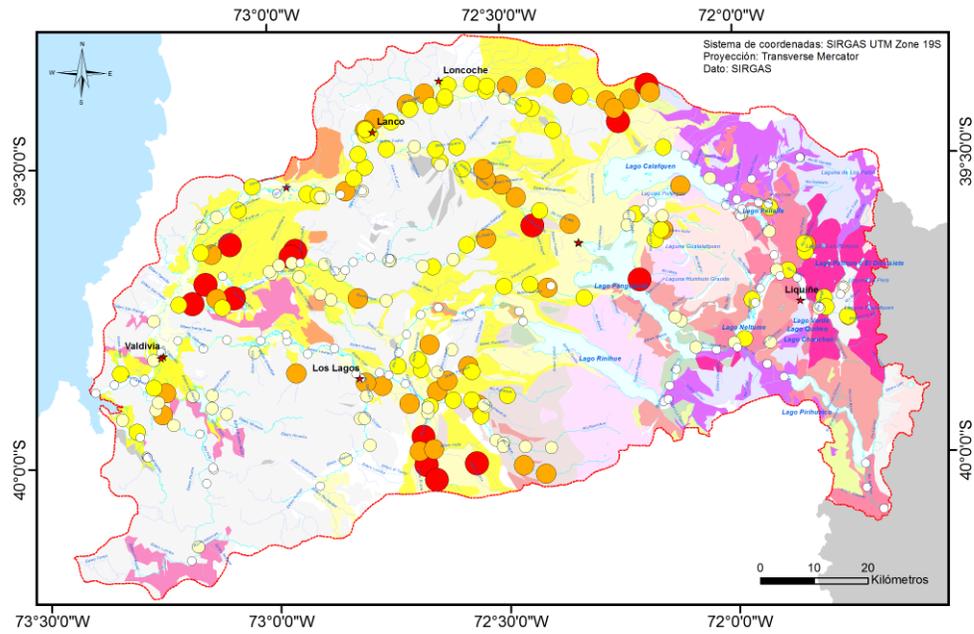
IX ANEXOS

ANEXO A: Mapas

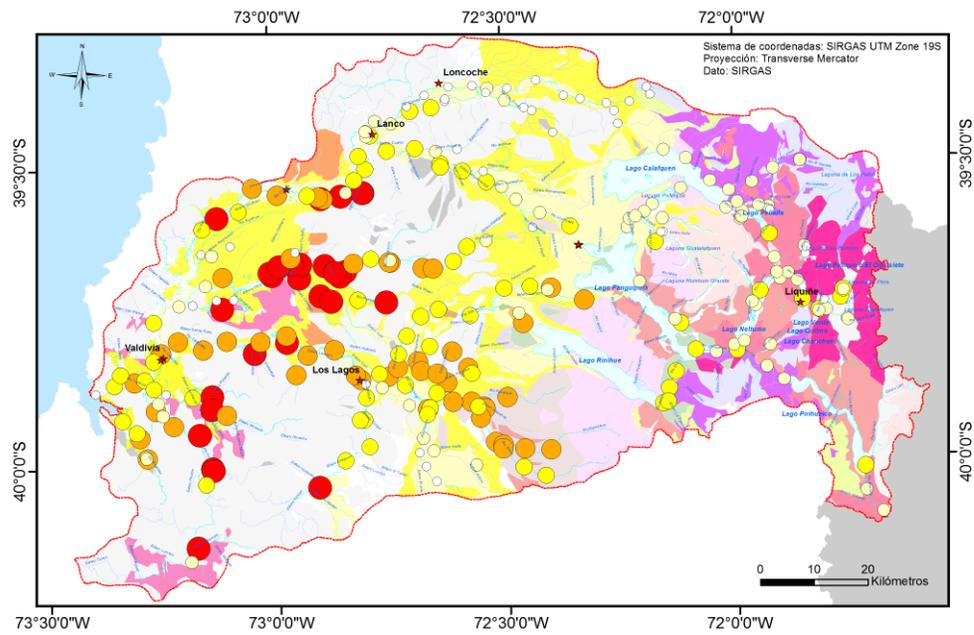
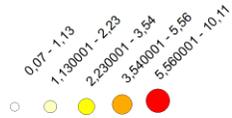
(A.1) Mapa ubicación de muestras



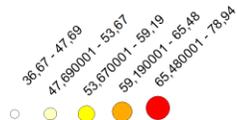
(A.2) Mapas univariados

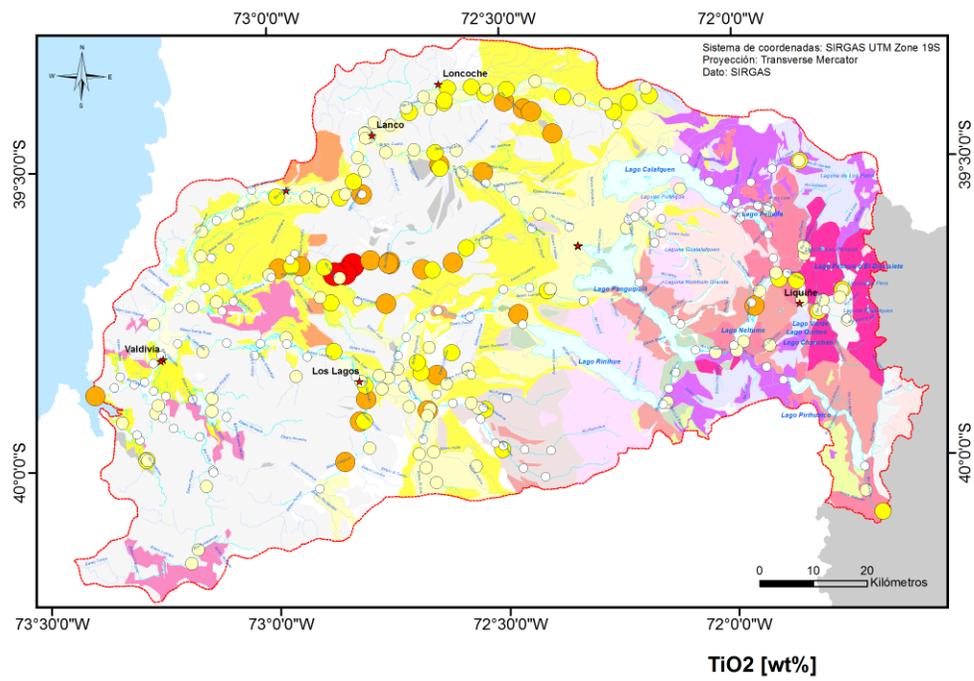
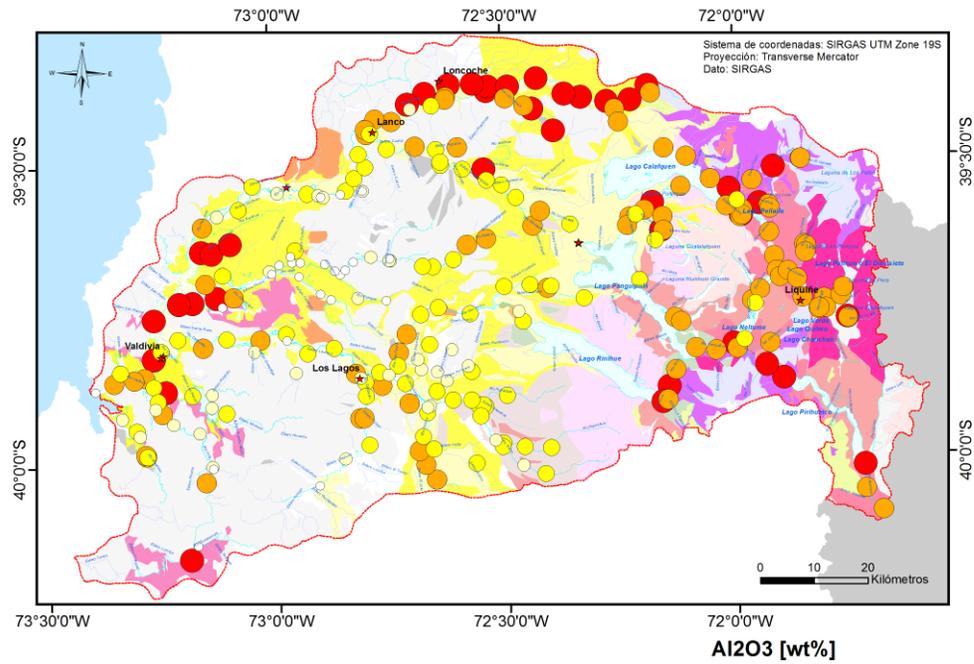


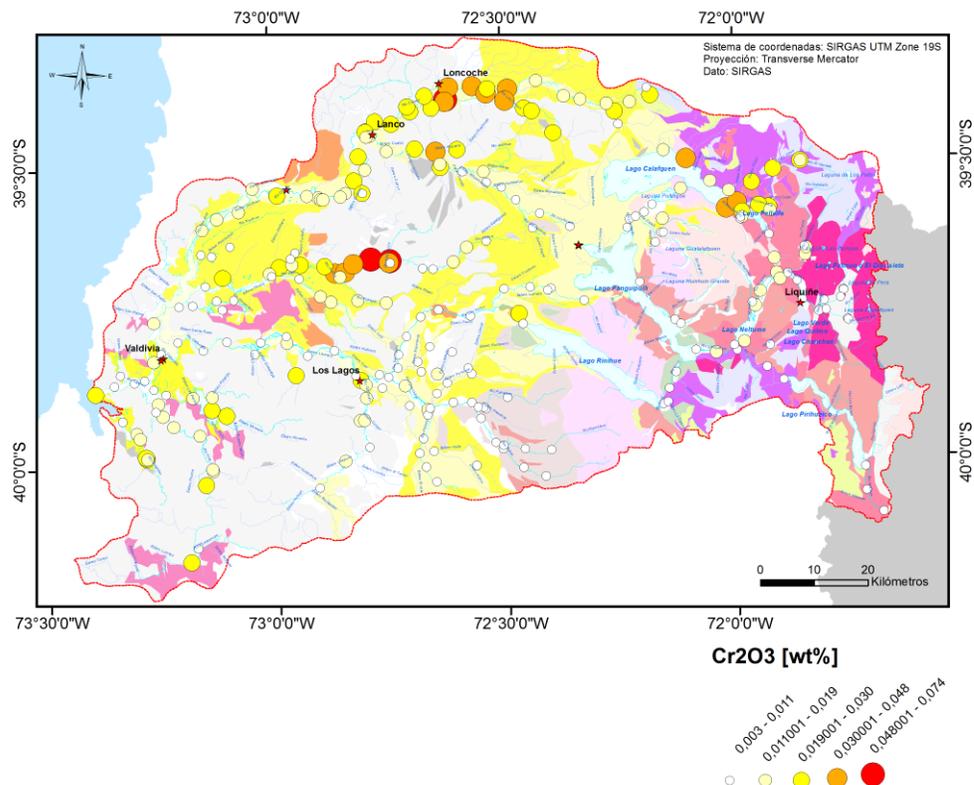
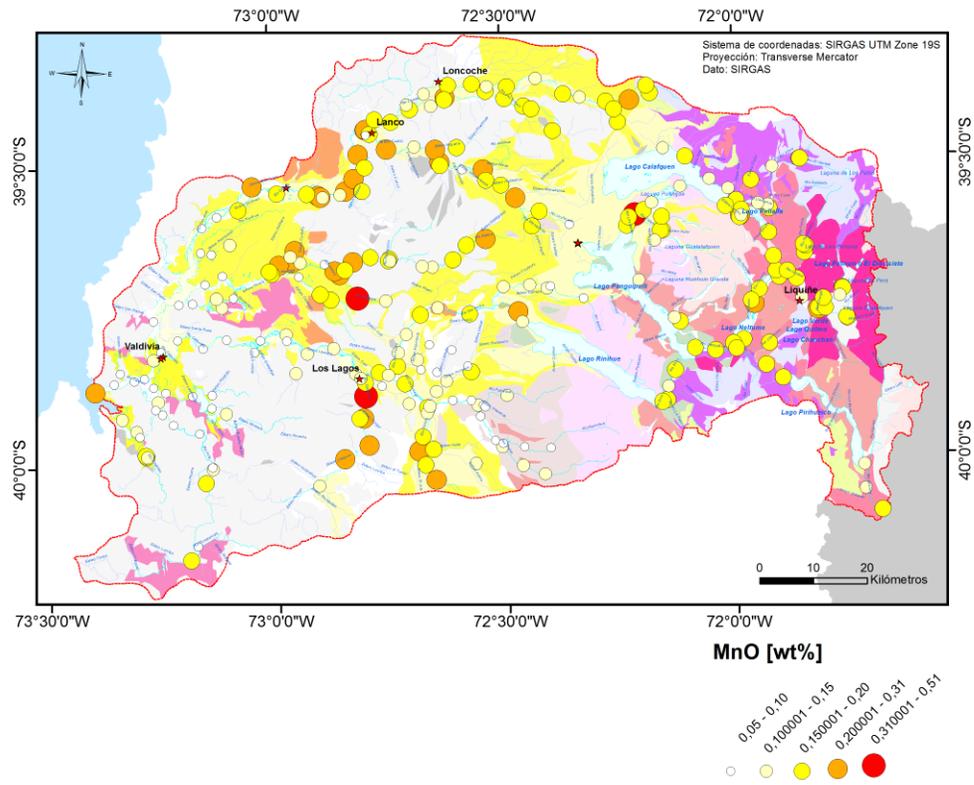
Total [wt%]

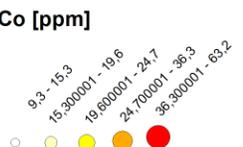
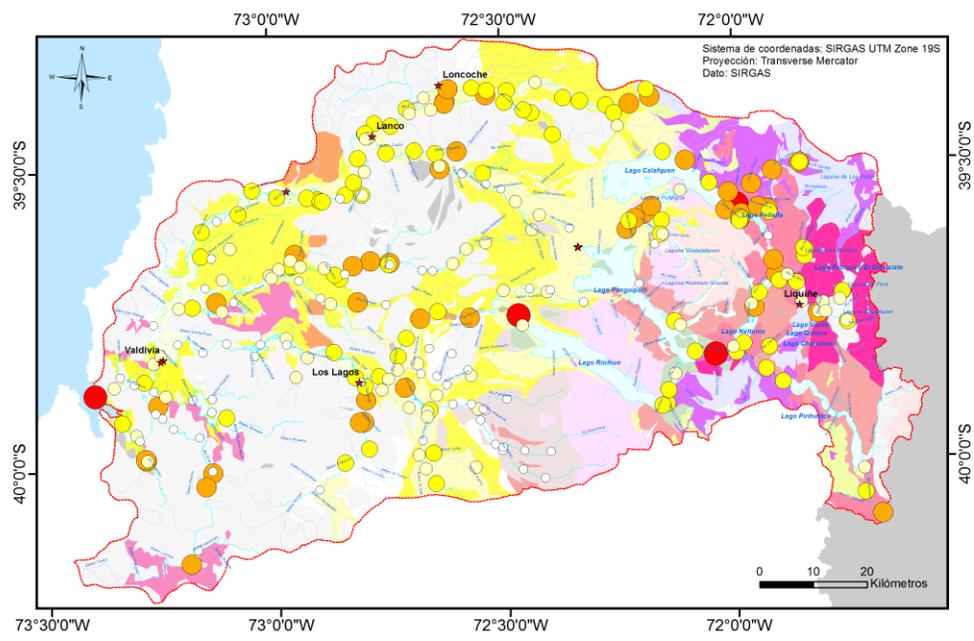
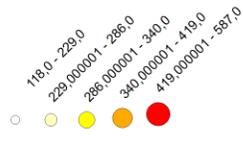
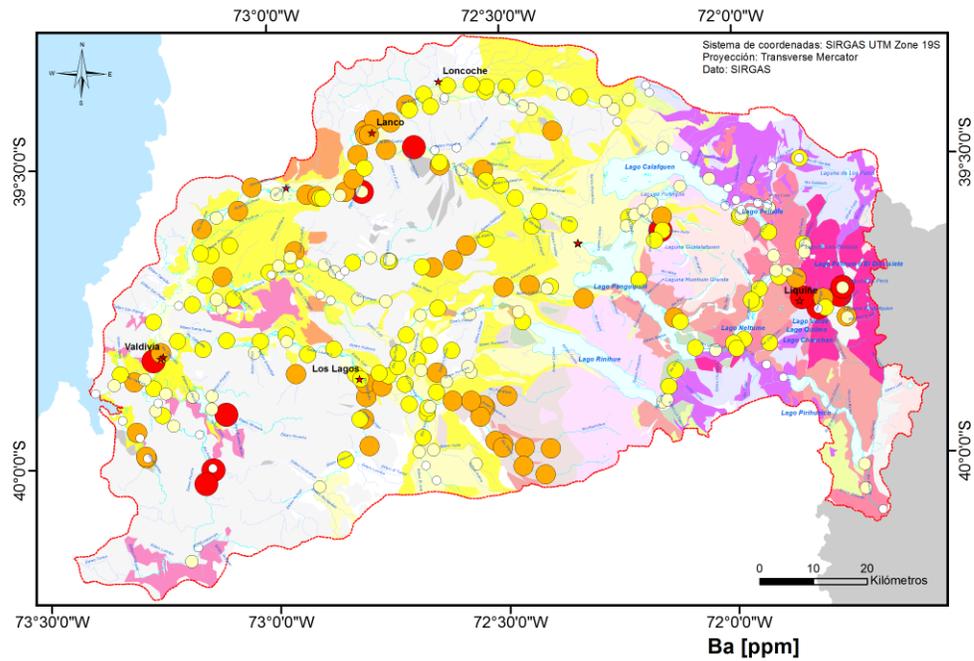


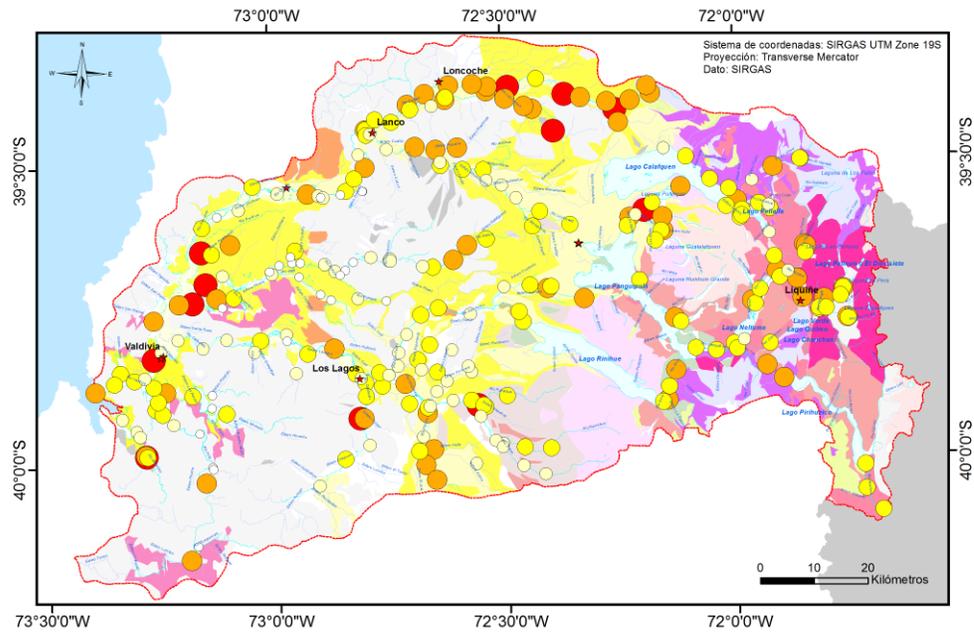
SiO2 [wt%]





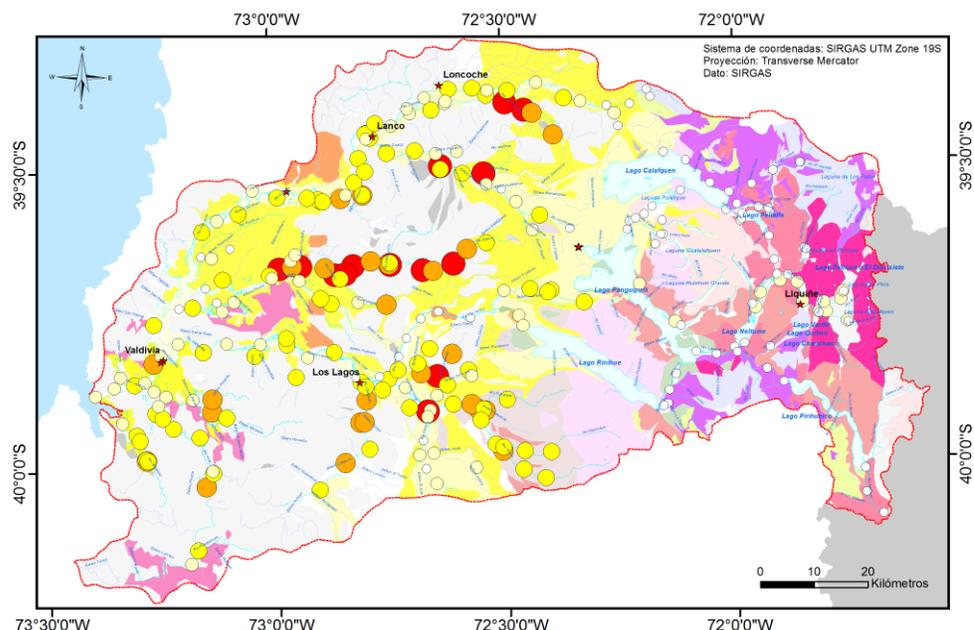






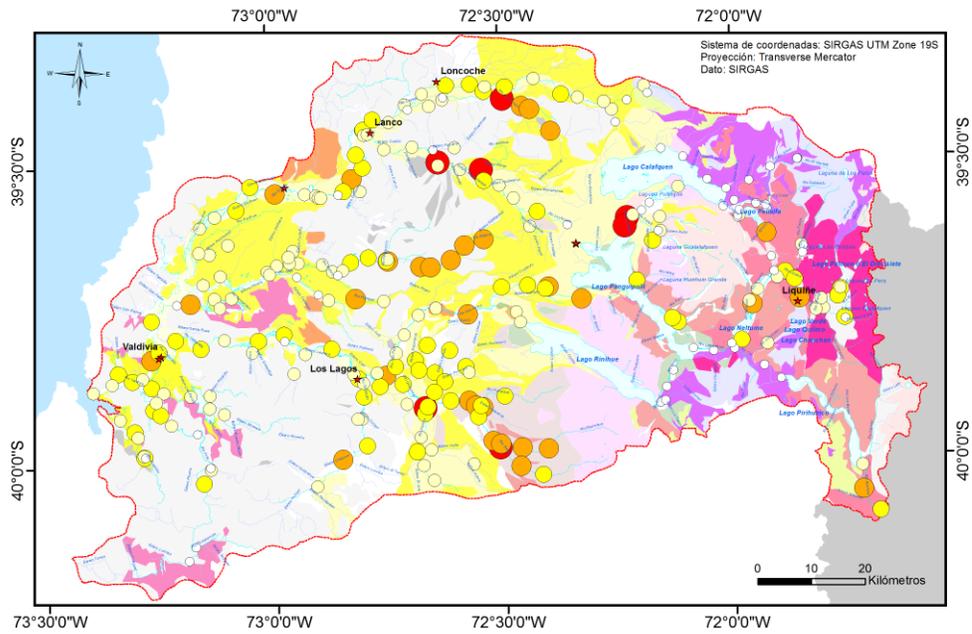
Ga [ppm]

- 5.40 - 11.80
- 11.800001 - 14.80
- 14.800001 - 17.10
- 17.100001 - 20.20
- 20.200001 - 24.50

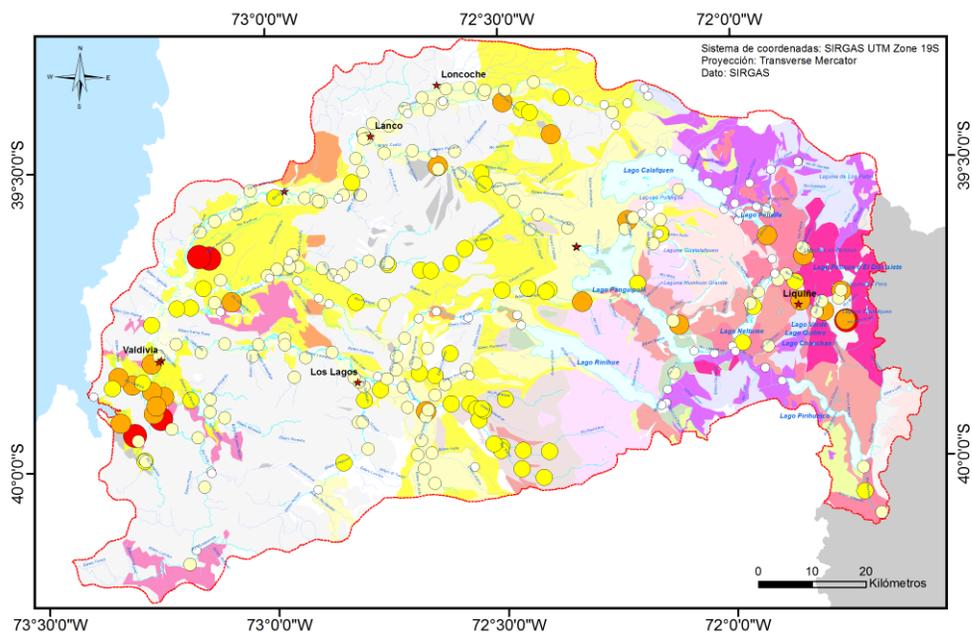
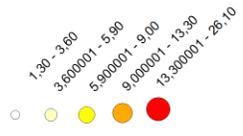


Nb [ppm]

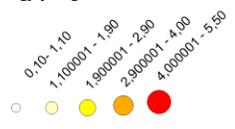
- 1.80 - 5.00
- 5.000001 - 8.30
- 8.300001 - 12.00
- 12.000001 - 17.70
- 17.700001 - 36.90

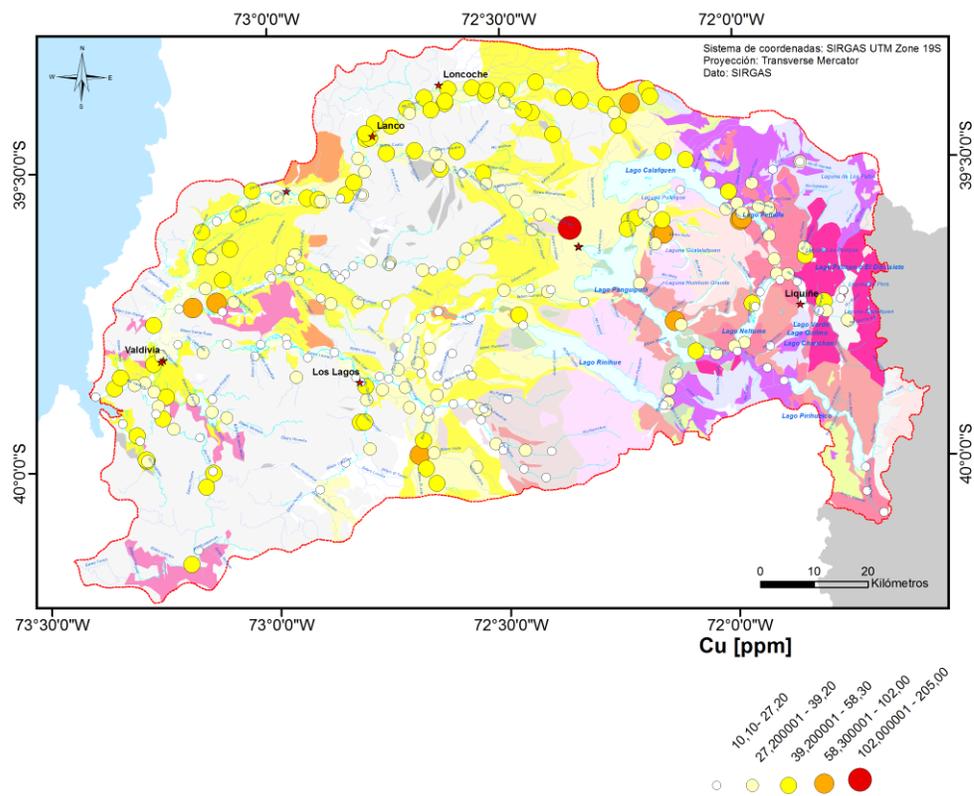
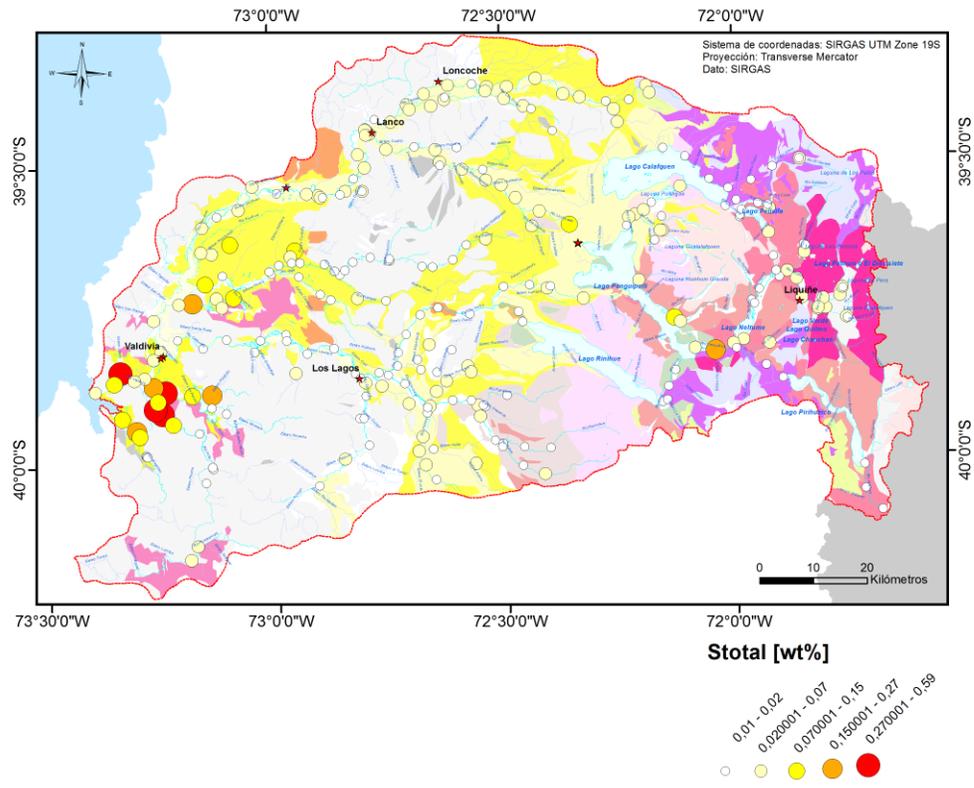


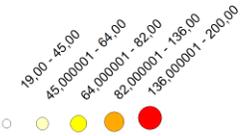
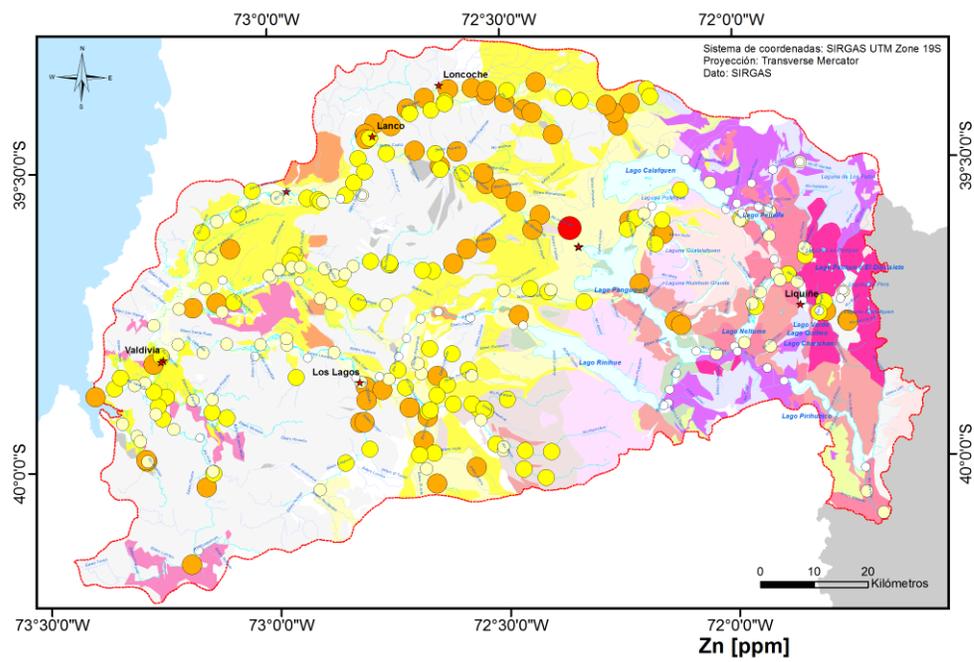
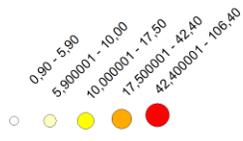
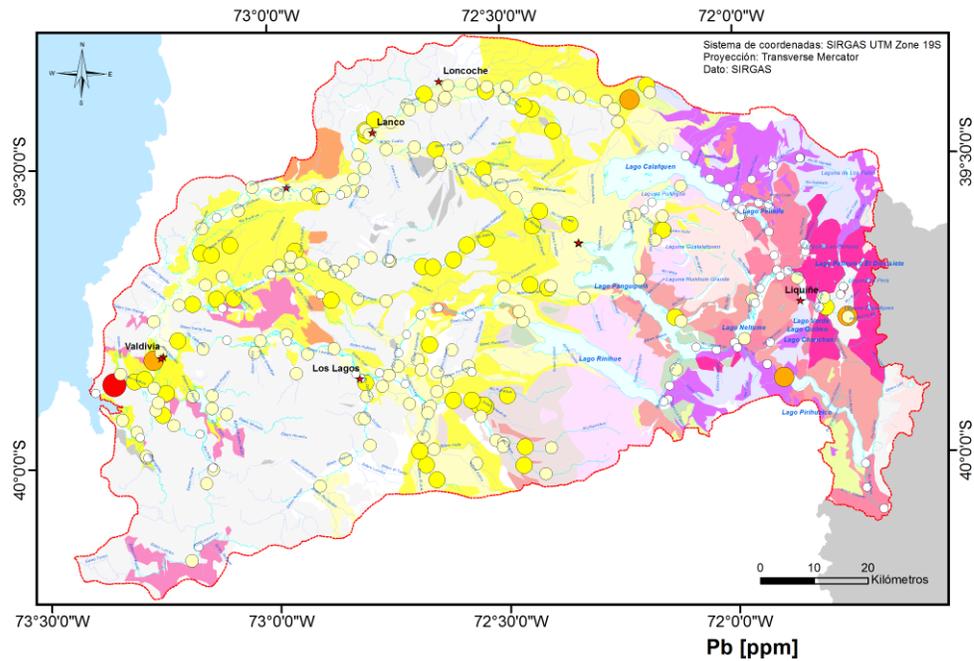
Th [ppm]

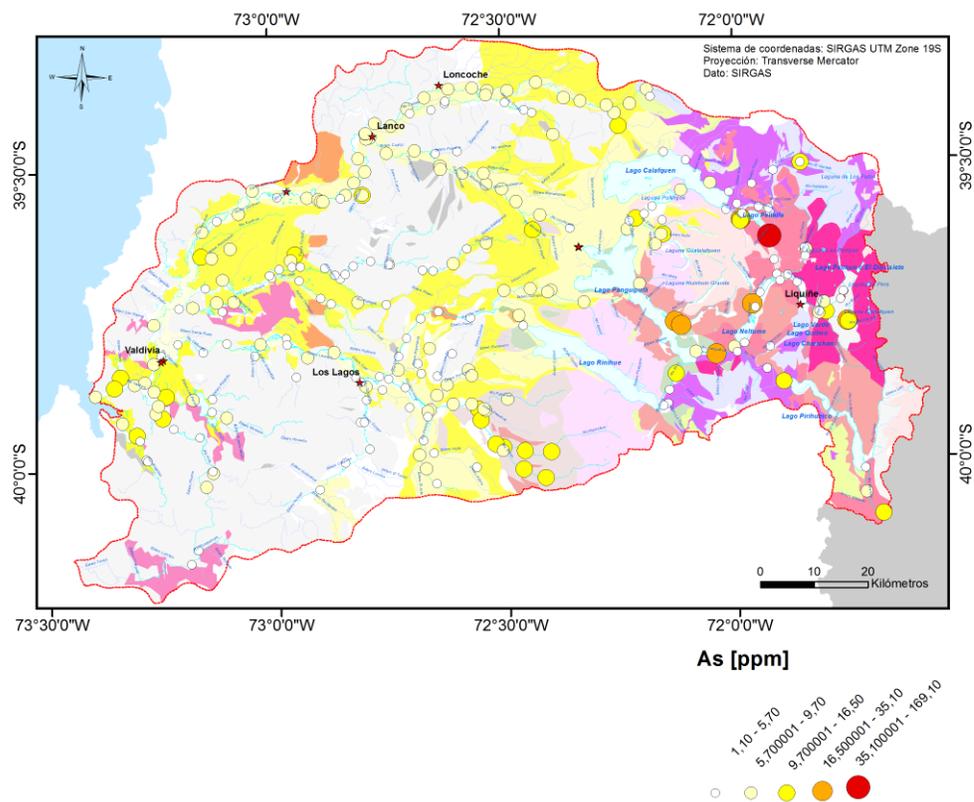
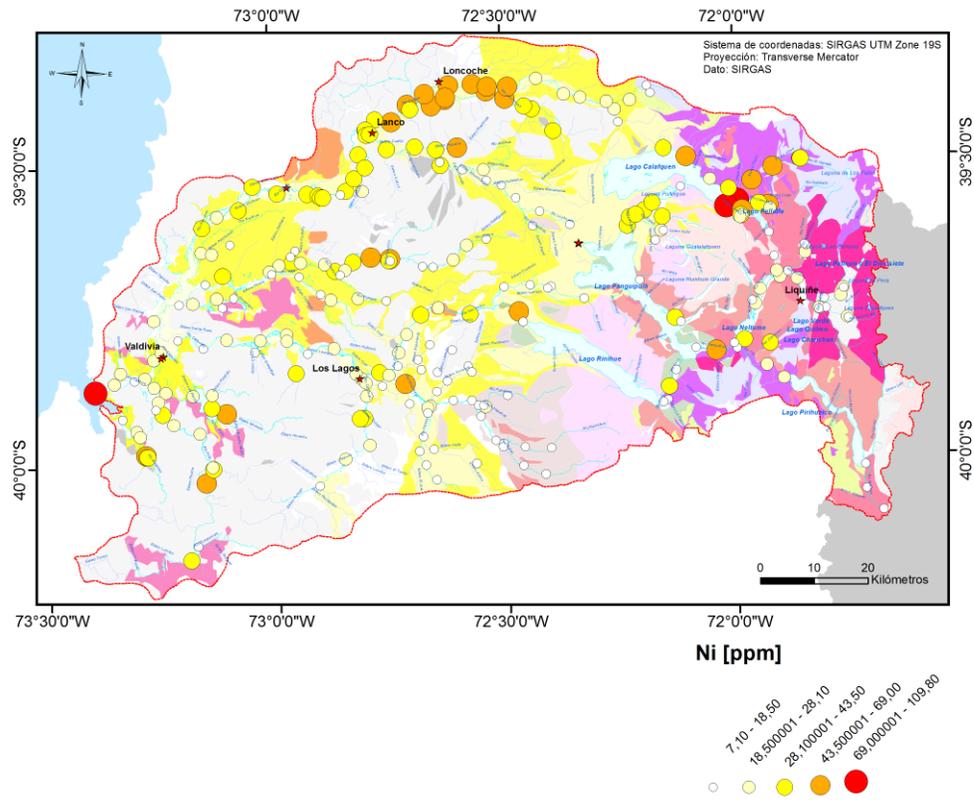


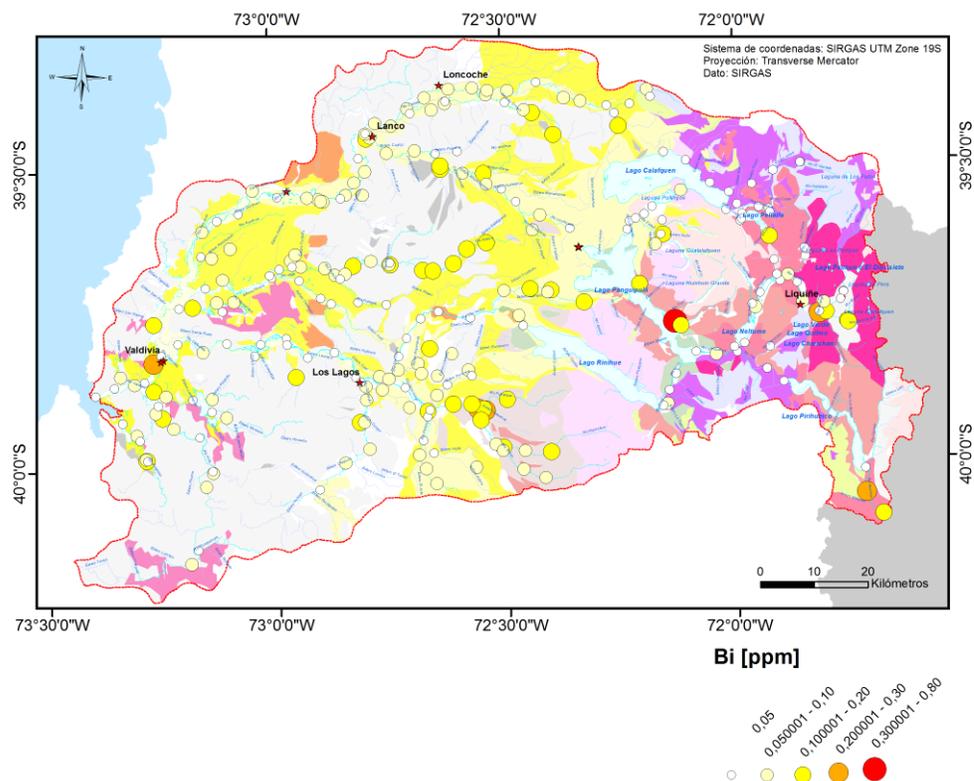
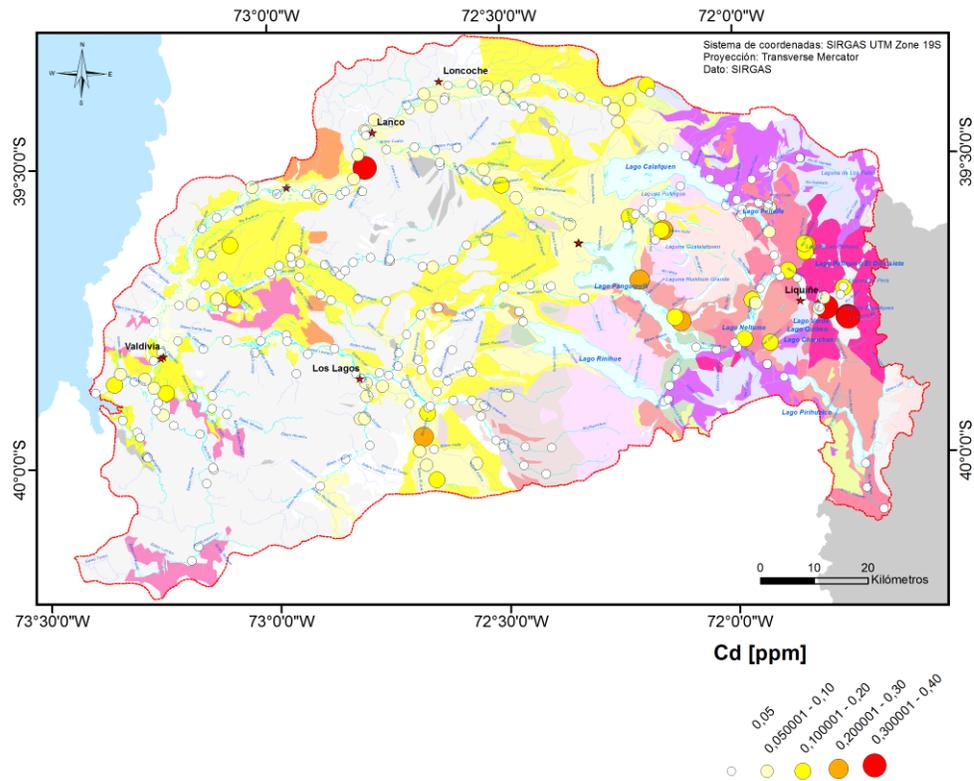
U [ppm]

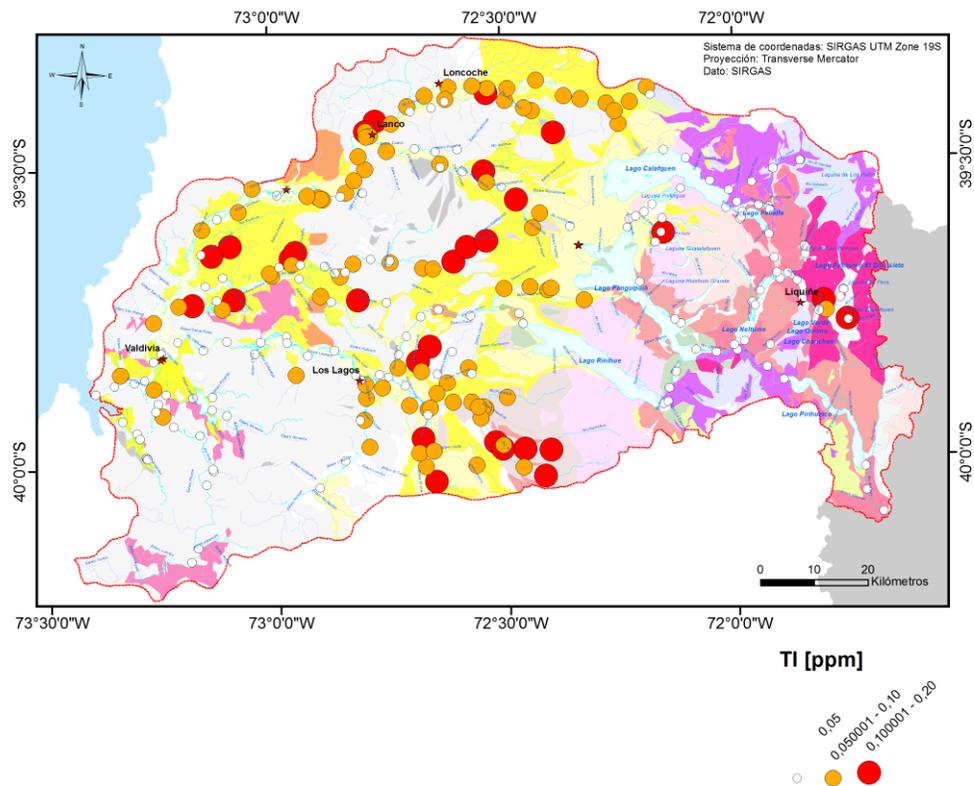
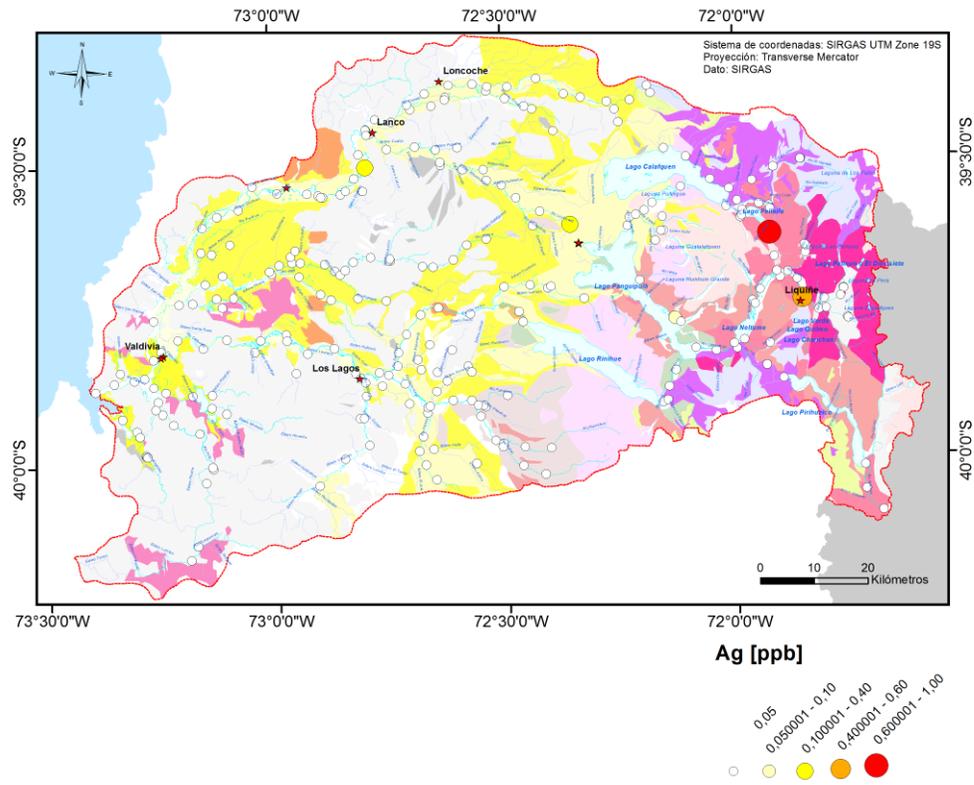


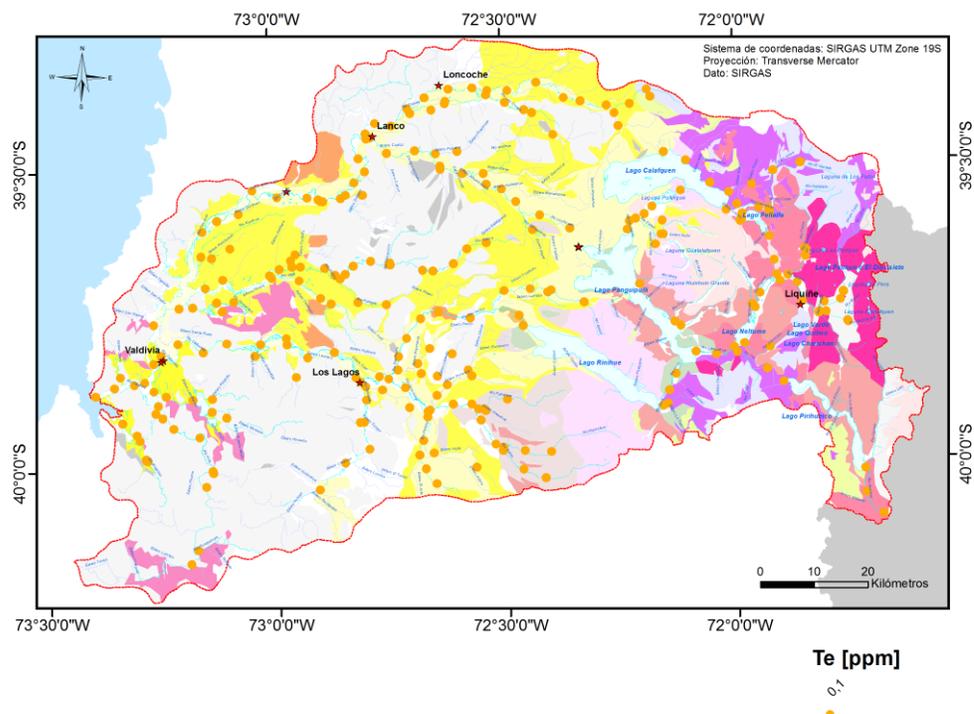
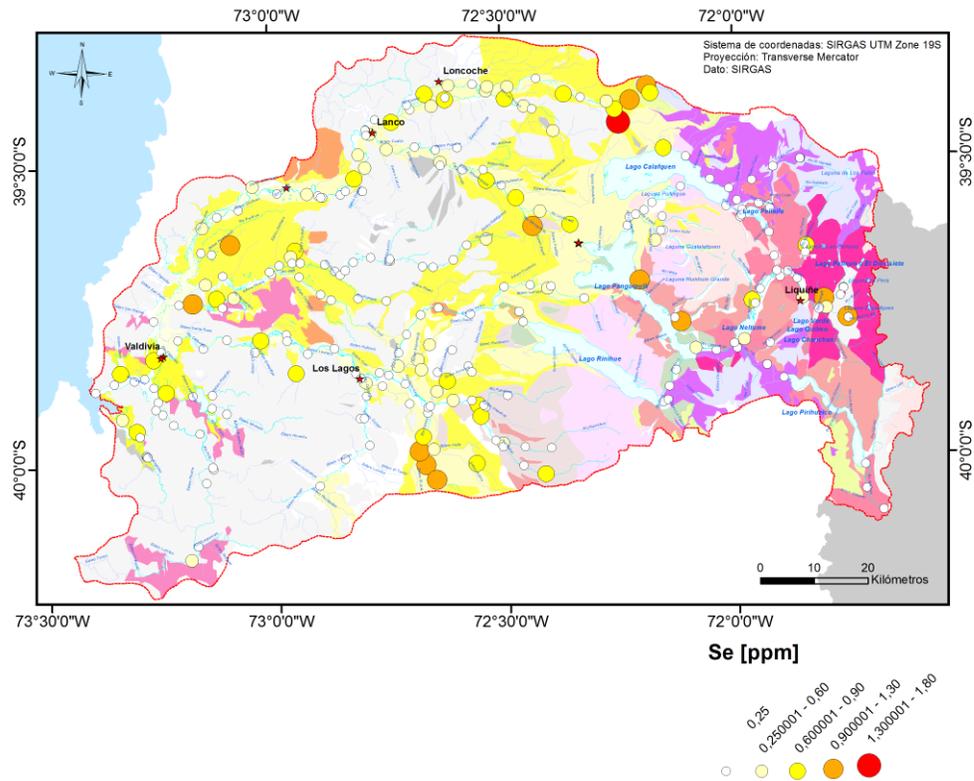


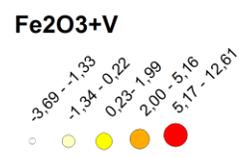
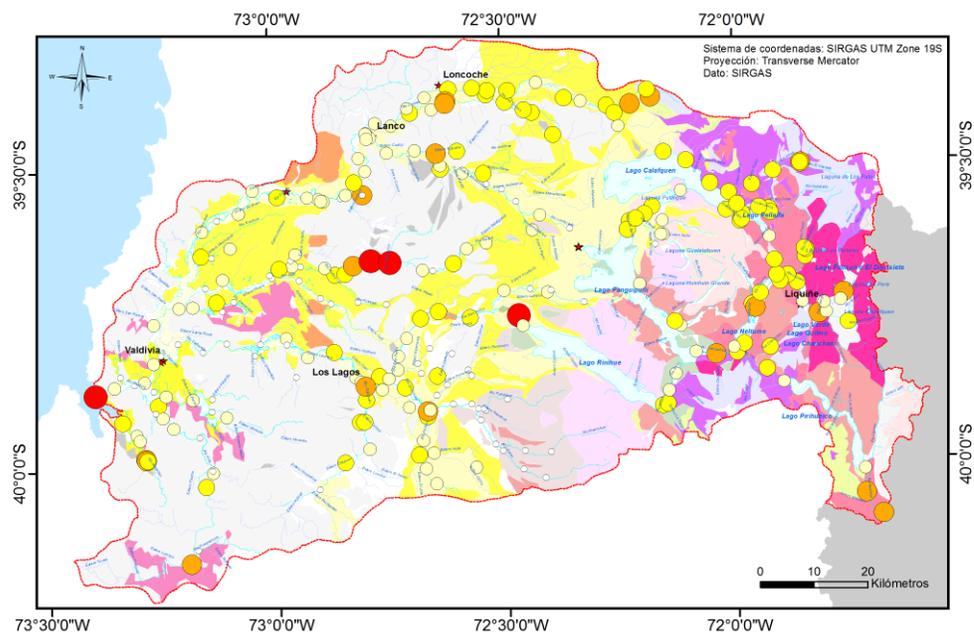
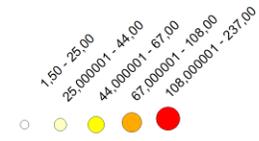
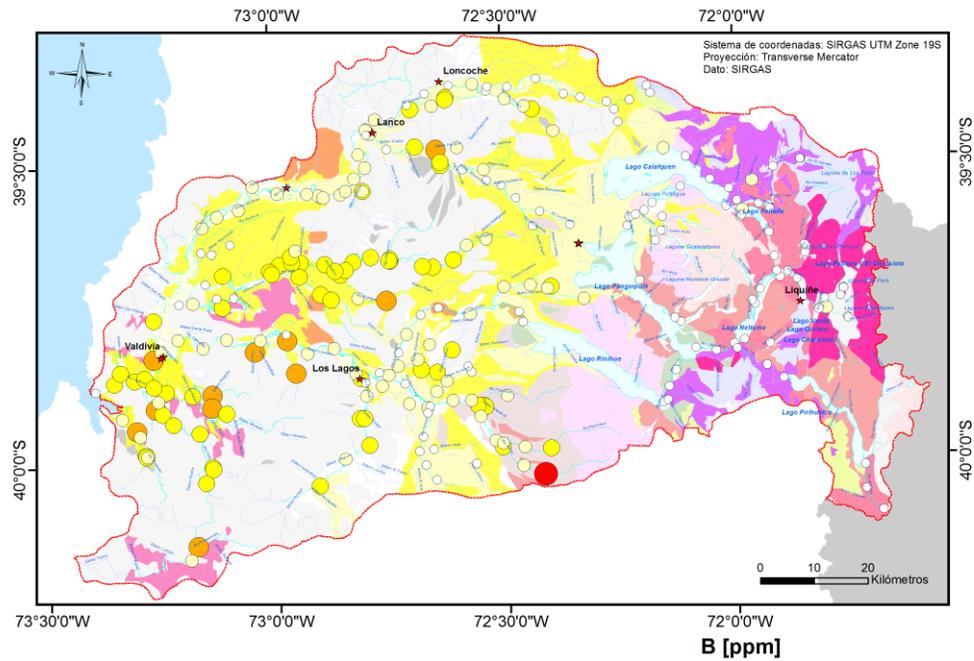


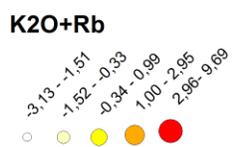
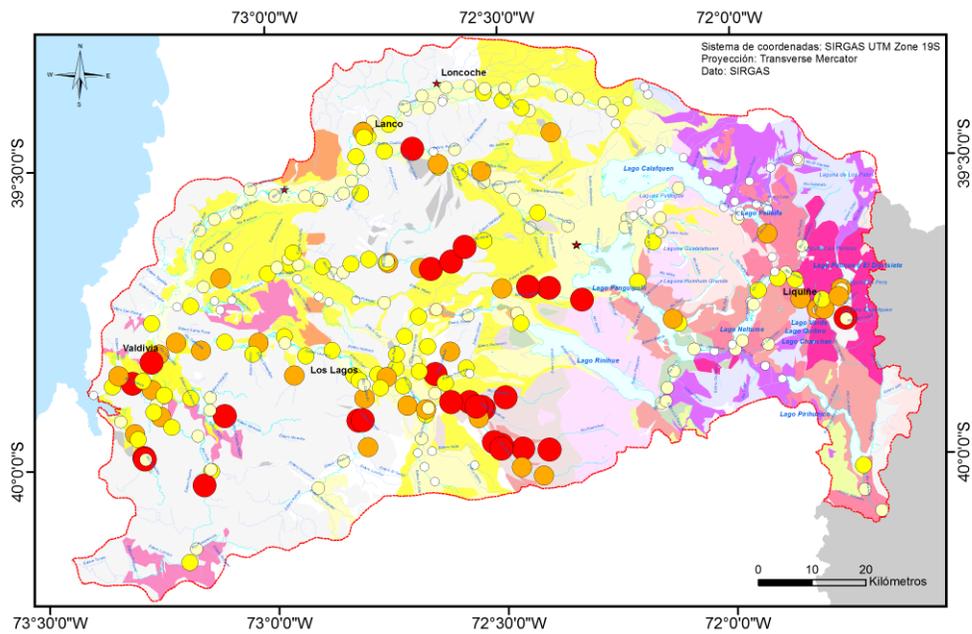
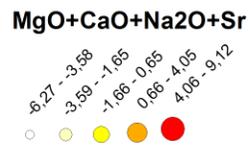
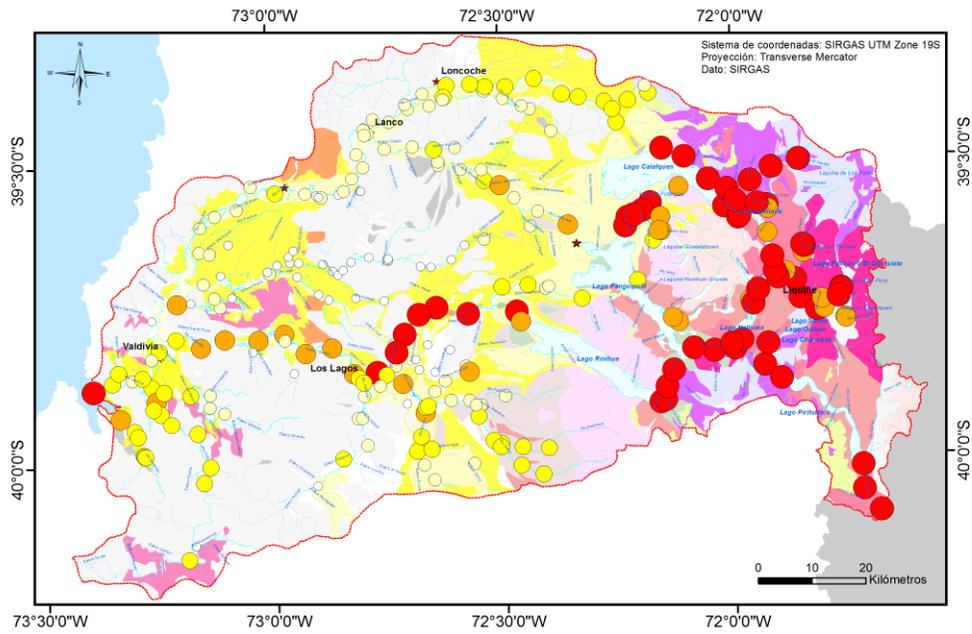


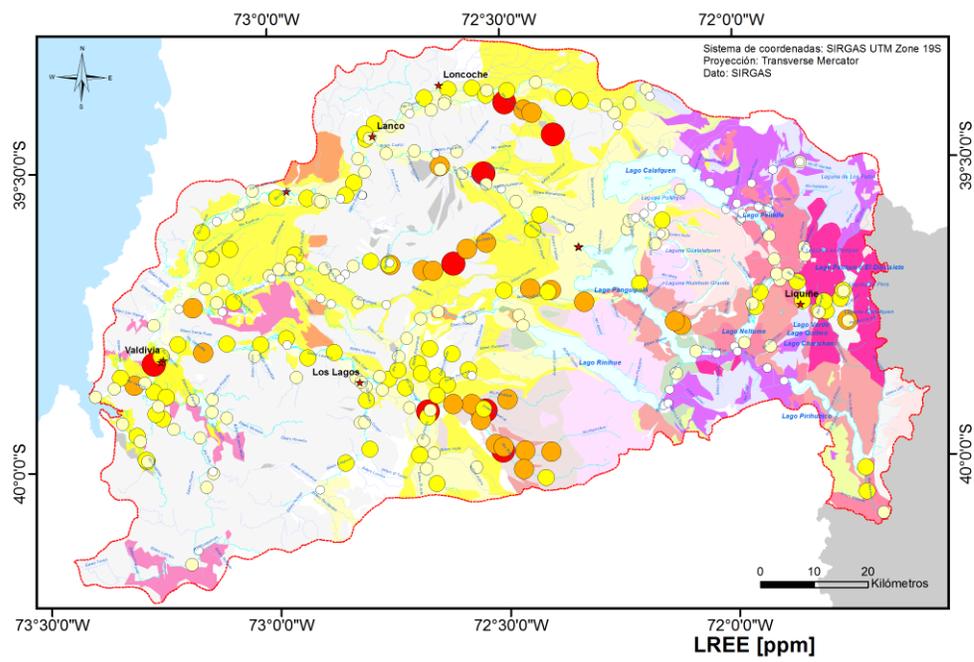
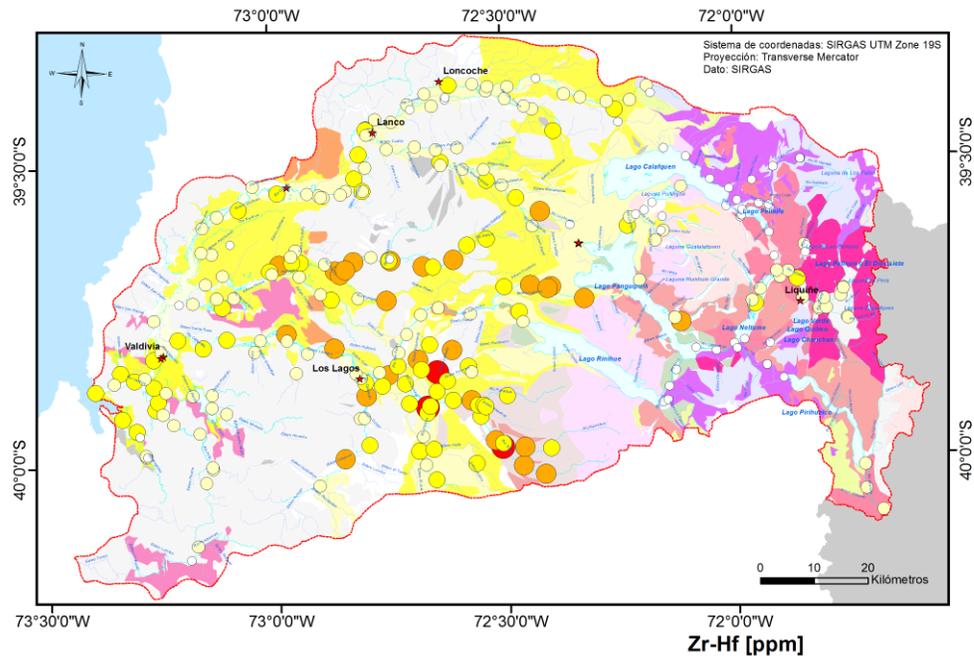


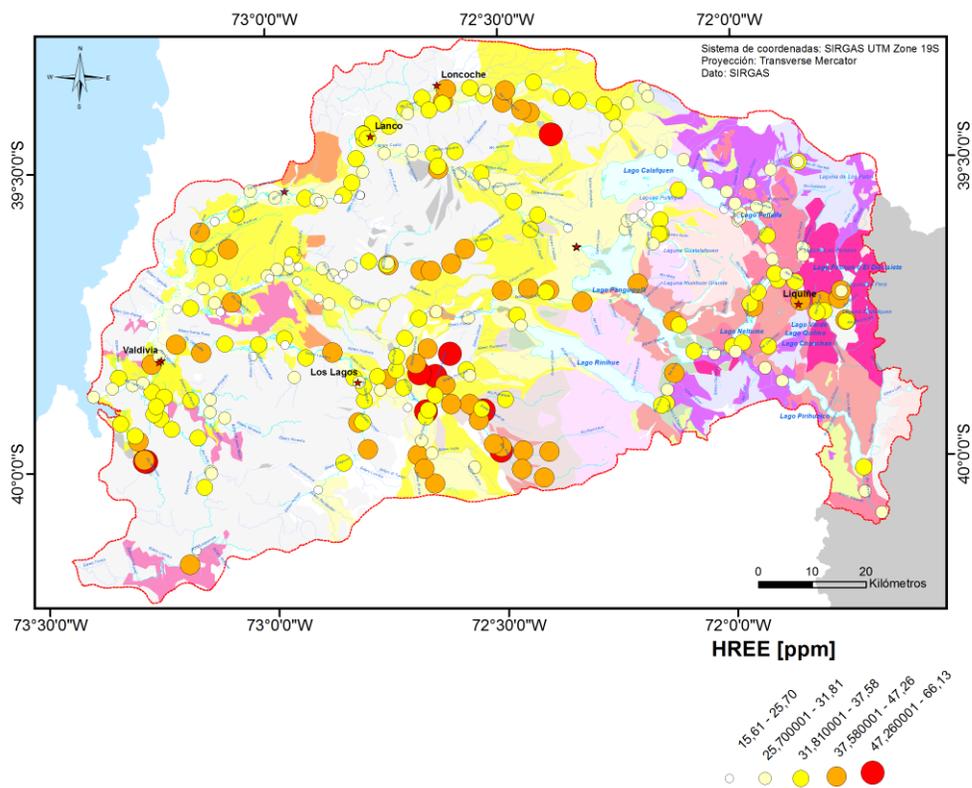
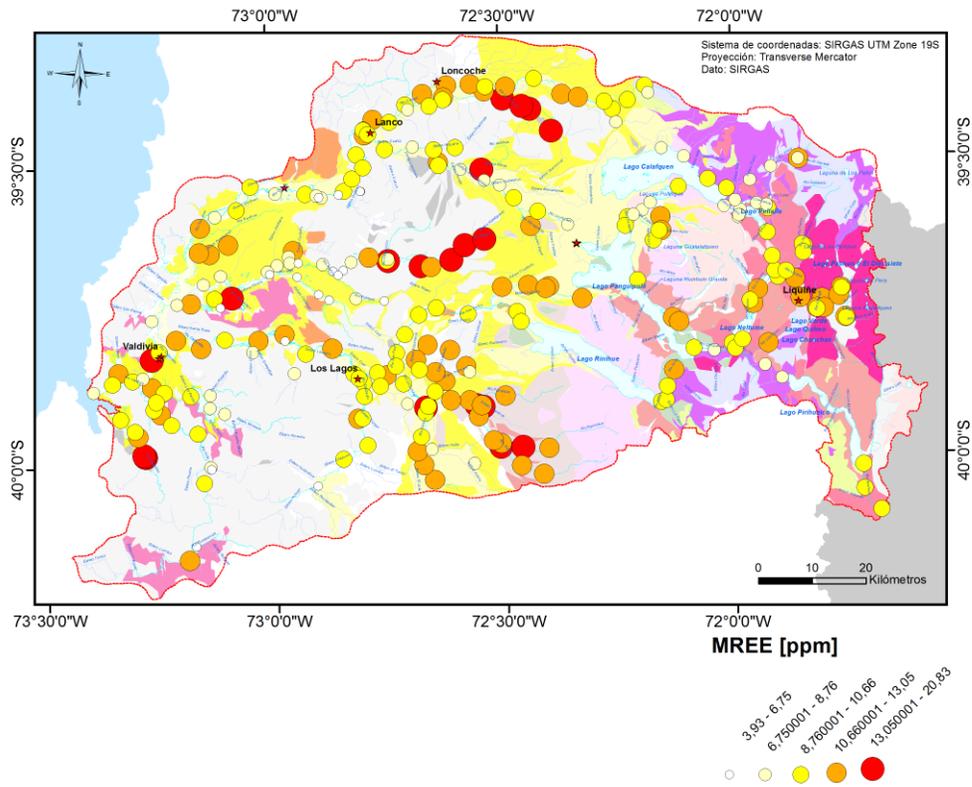








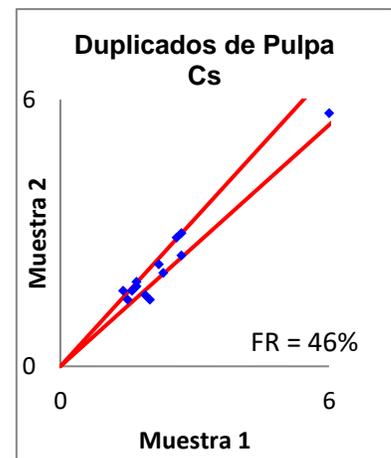
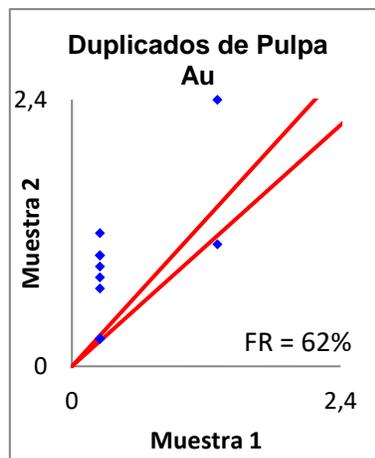
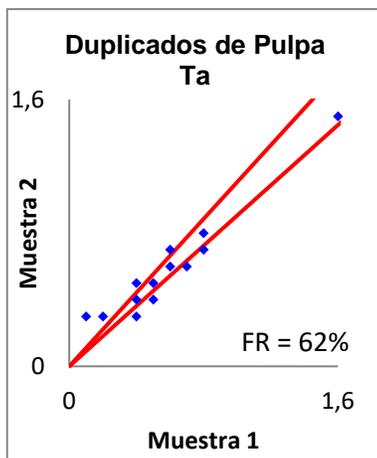
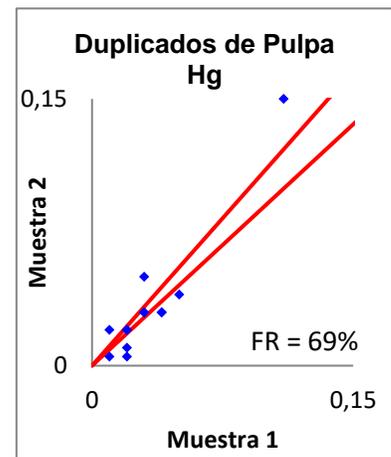
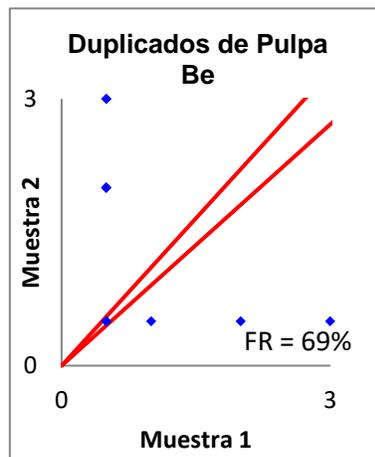
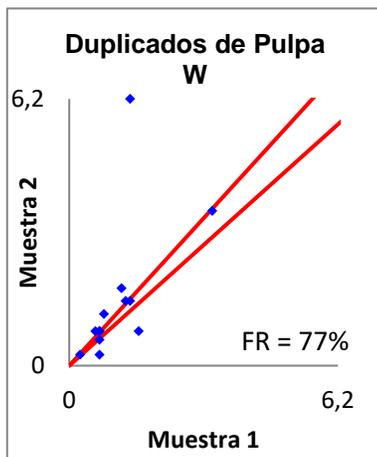


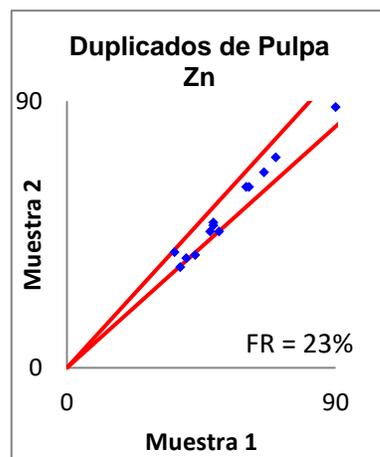
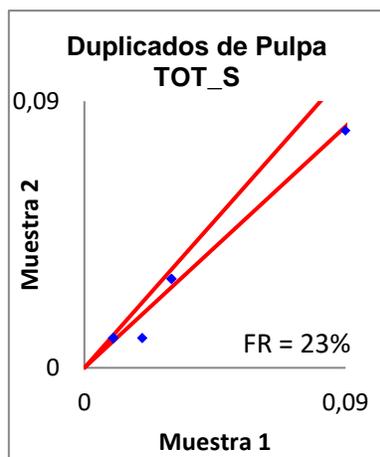
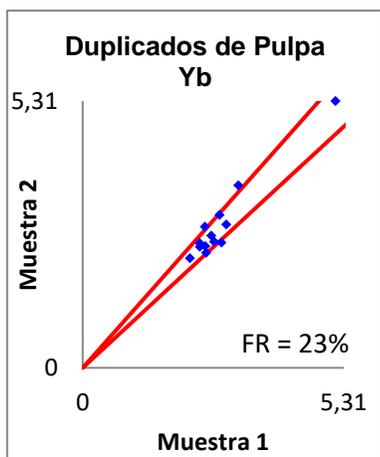
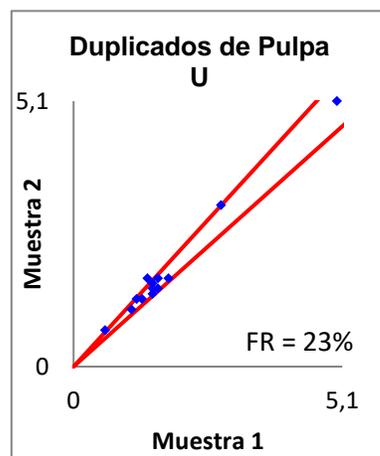
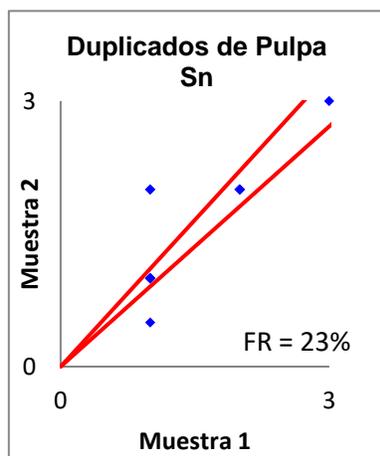
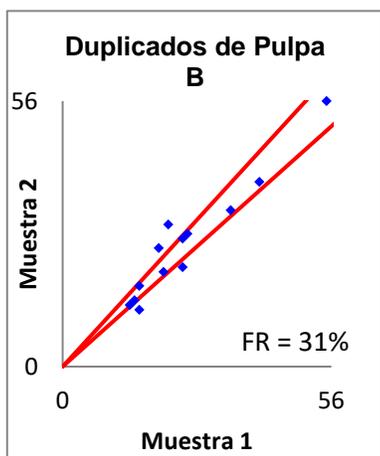
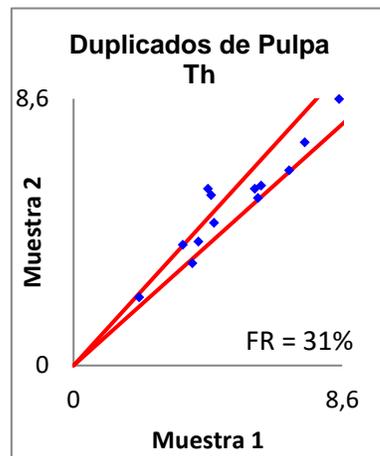
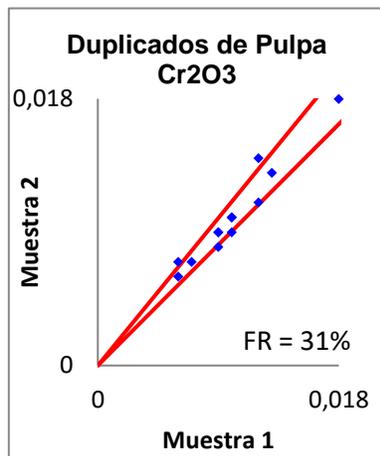
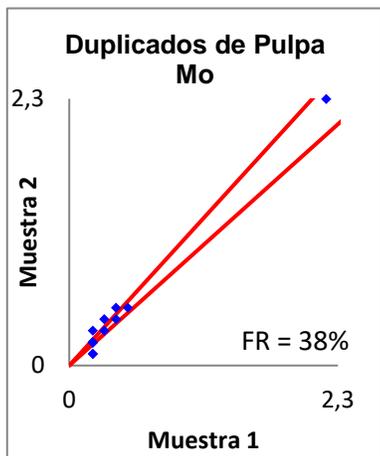


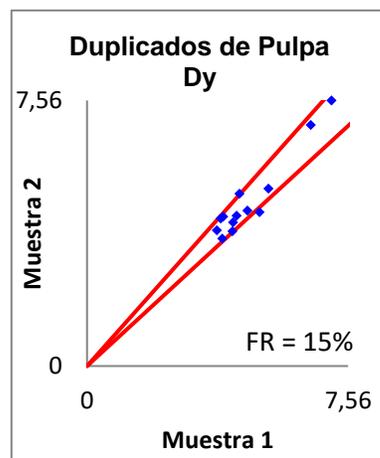
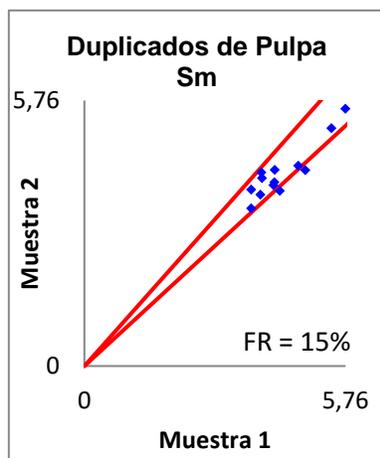
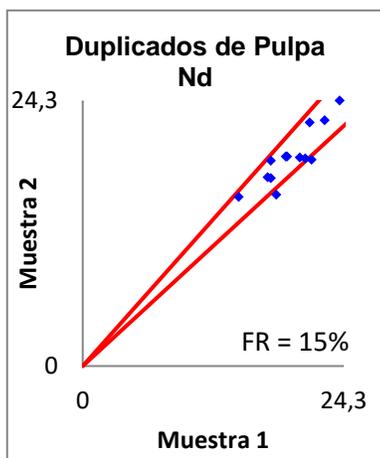
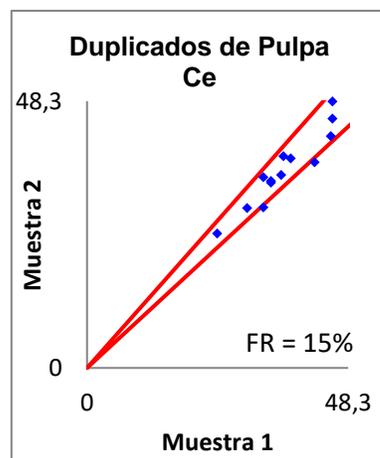
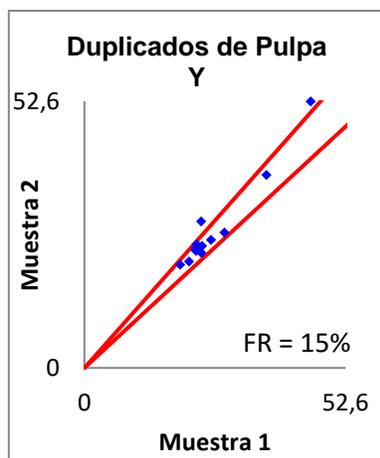
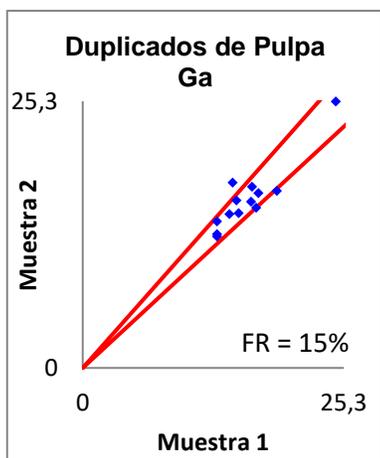
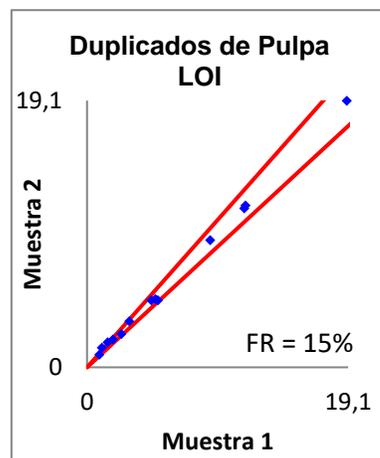
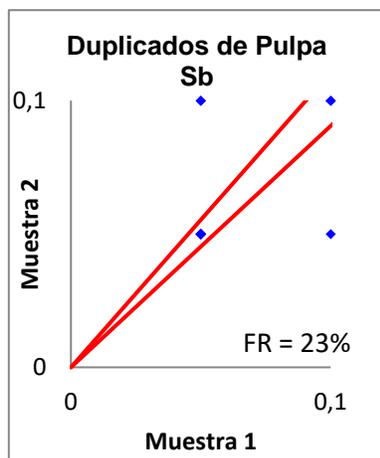
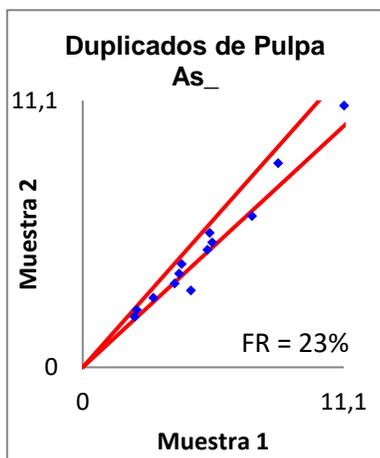
ANEXO B: Datos geoquímicos

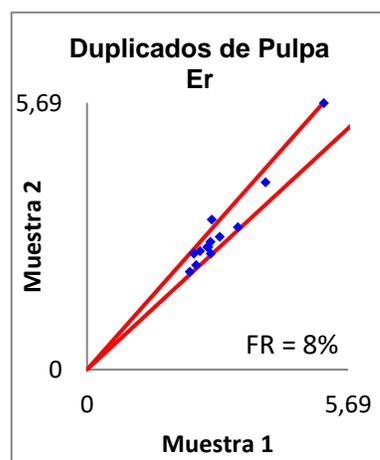
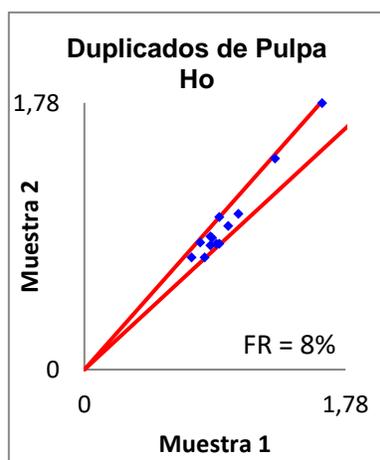
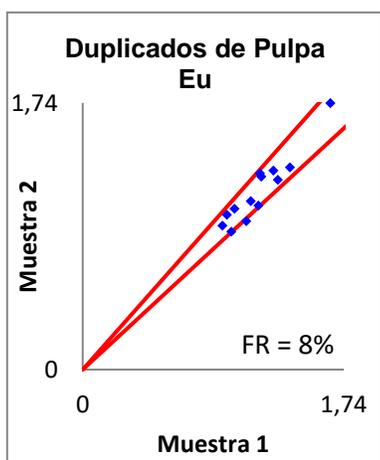
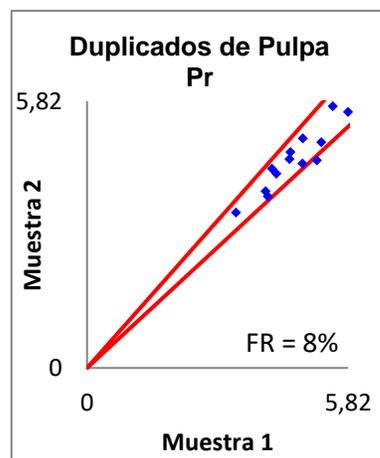
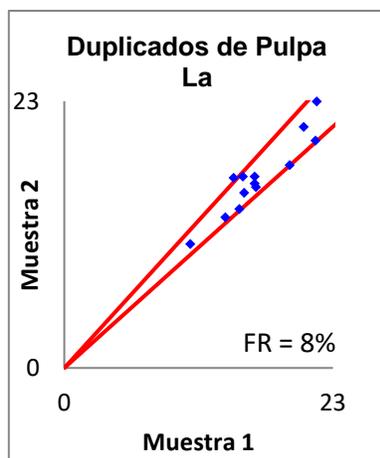
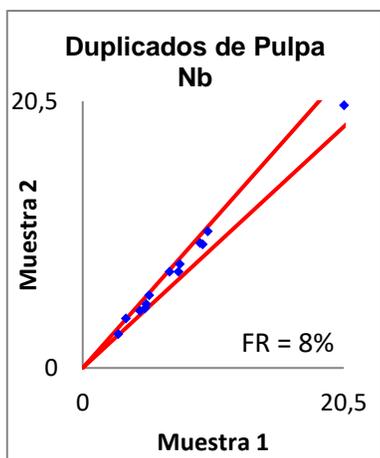
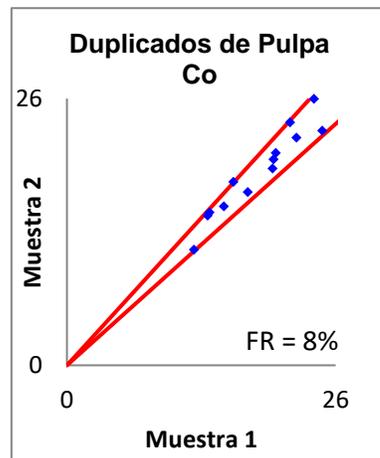
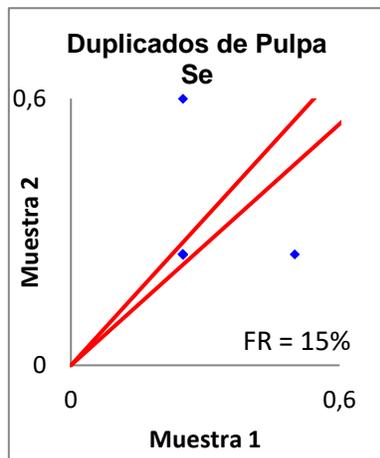
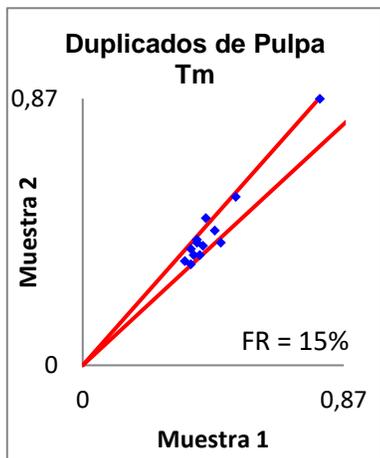
(B.1) Control de calidad de datos

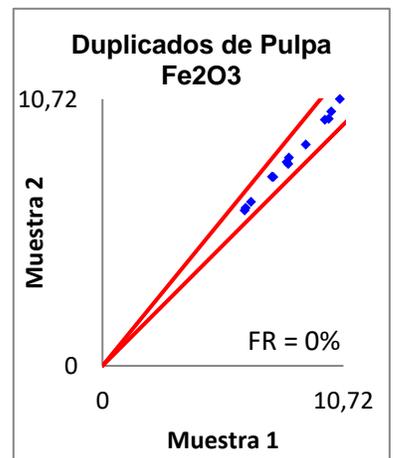
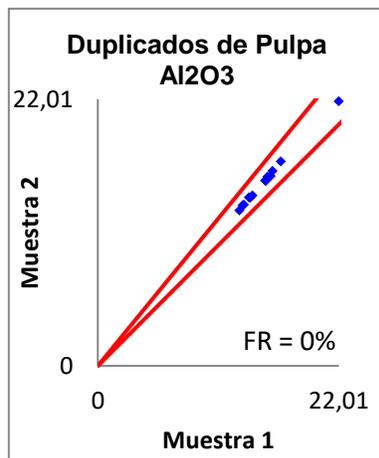
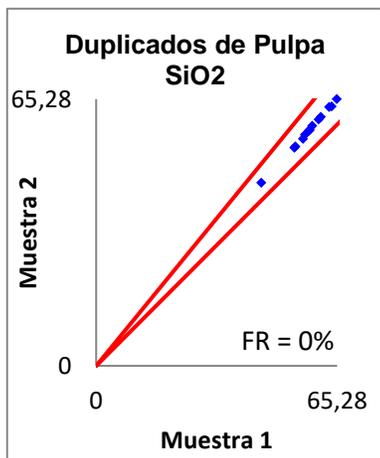
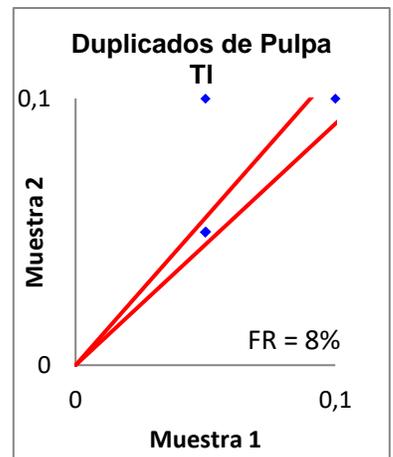
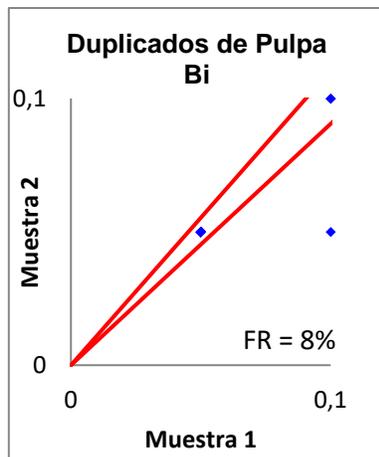
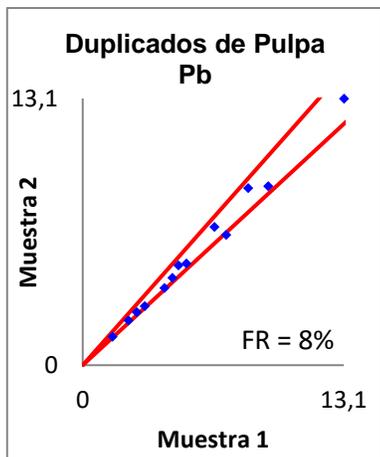
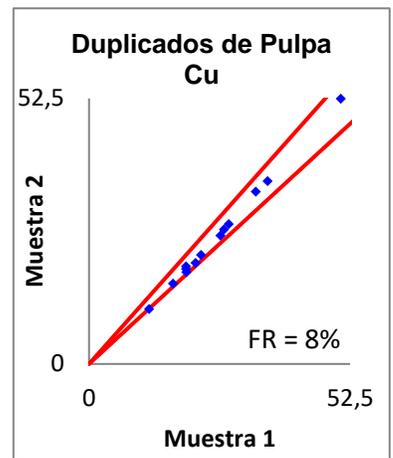
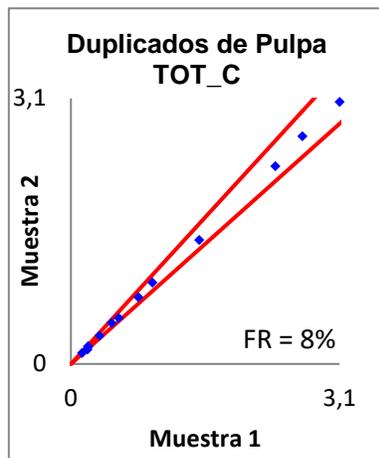
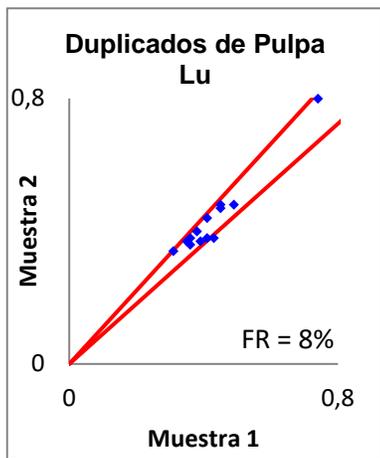
i) Duplicados finos

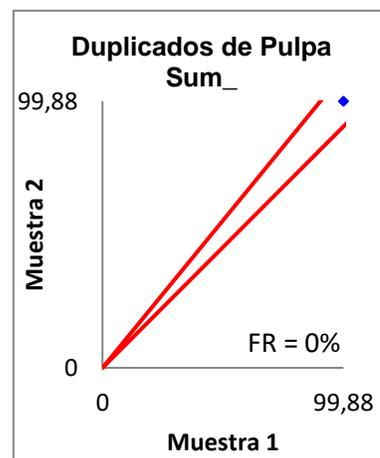
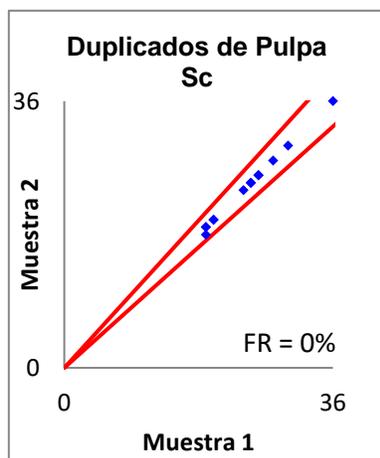
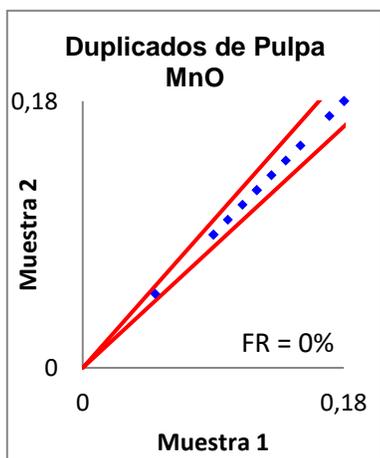
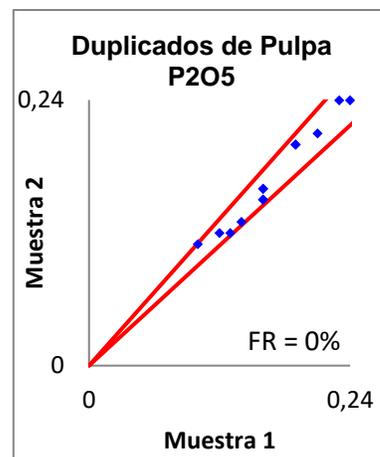
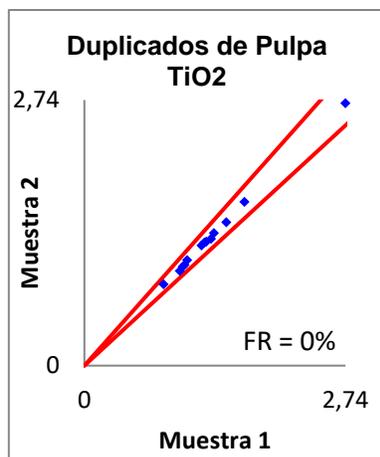
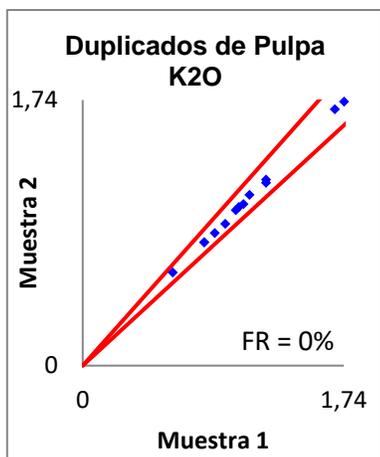
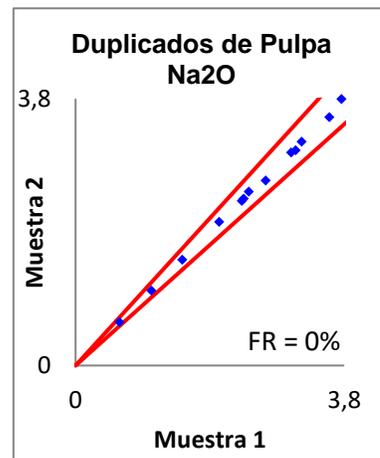
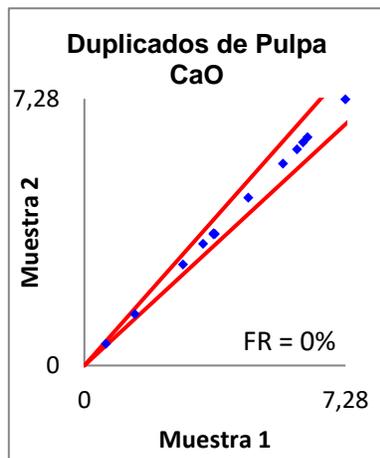
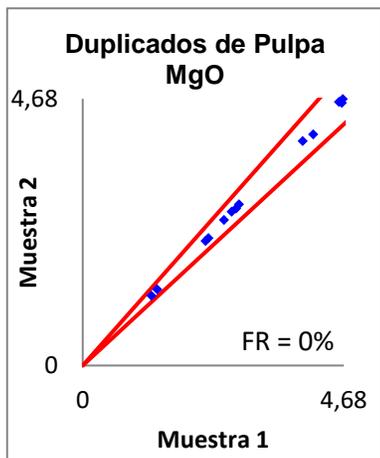


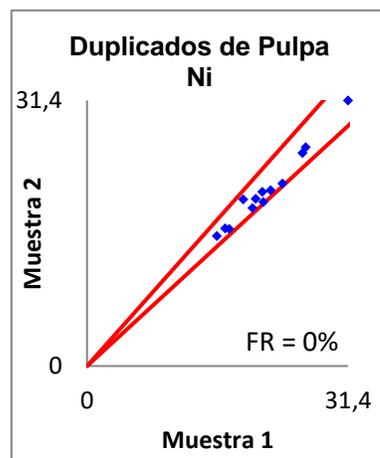
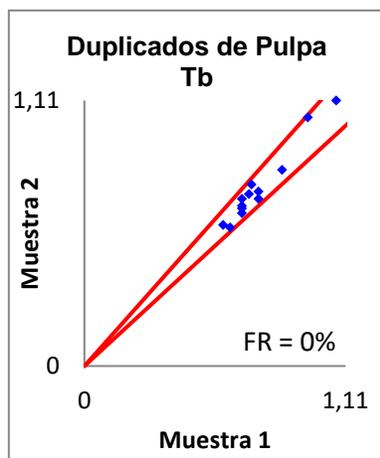
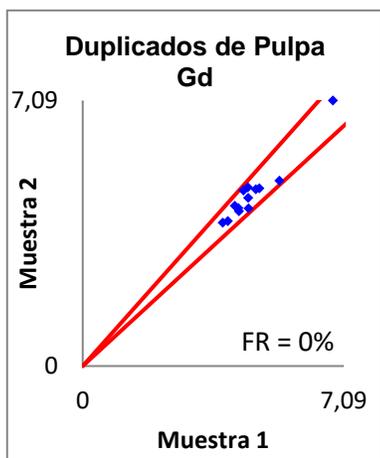
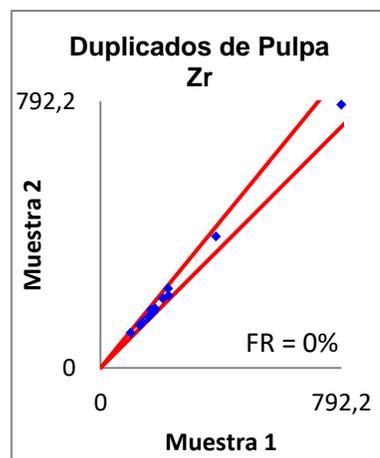
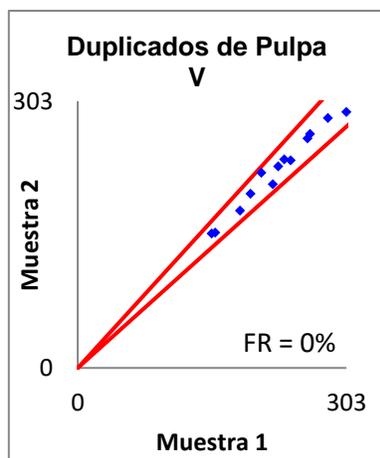
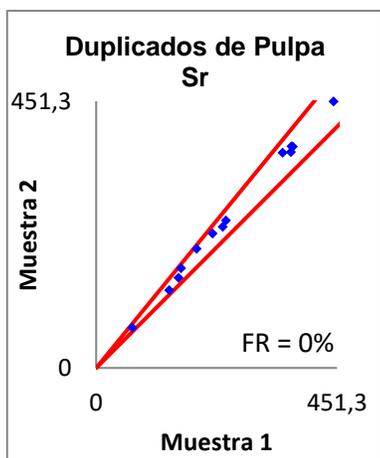
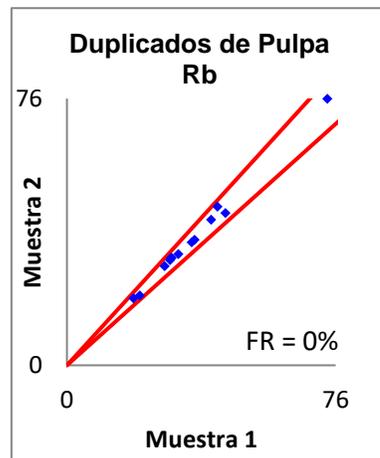
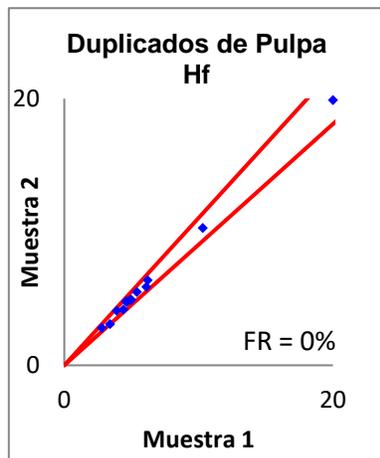
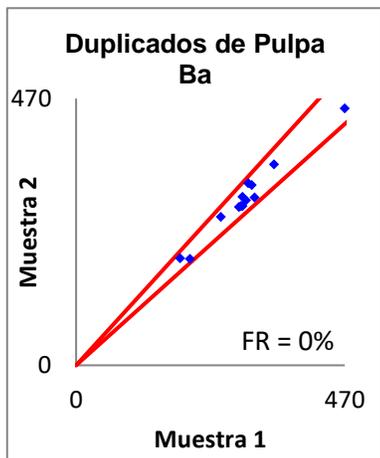


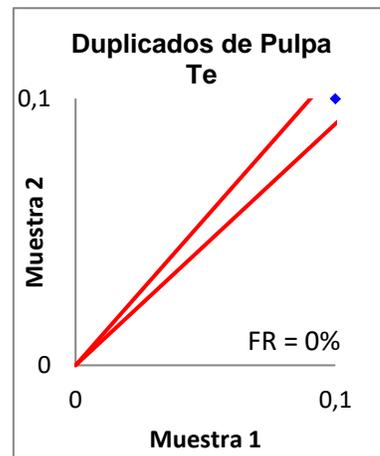
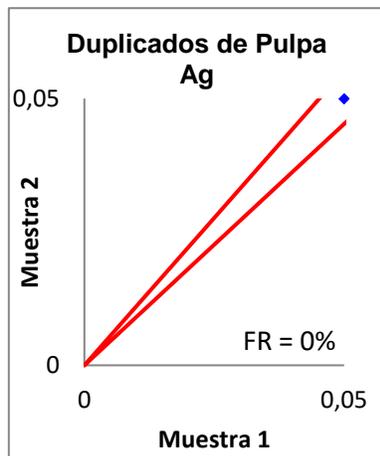
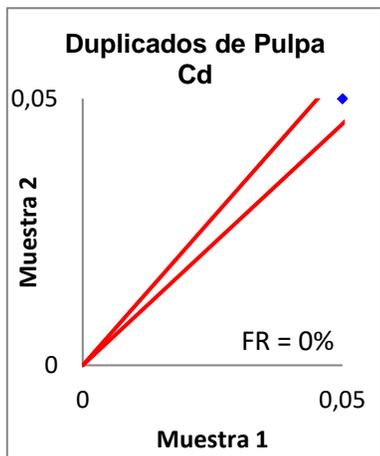




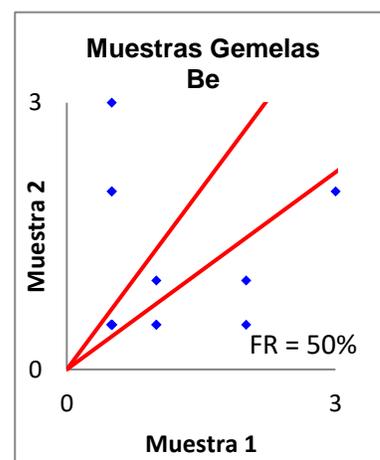
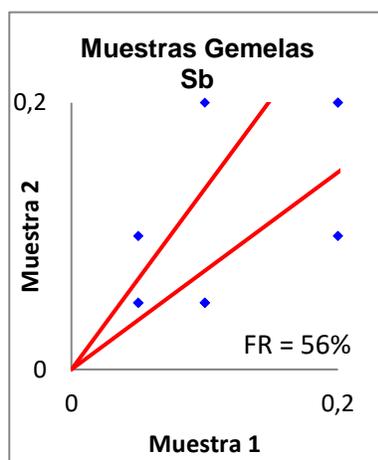
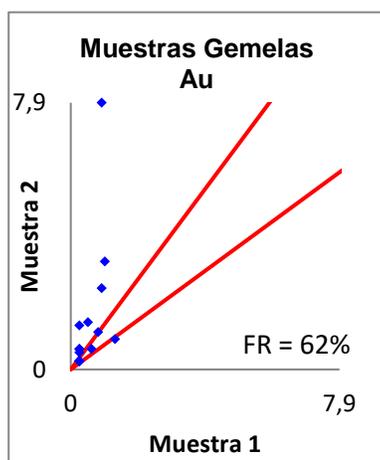


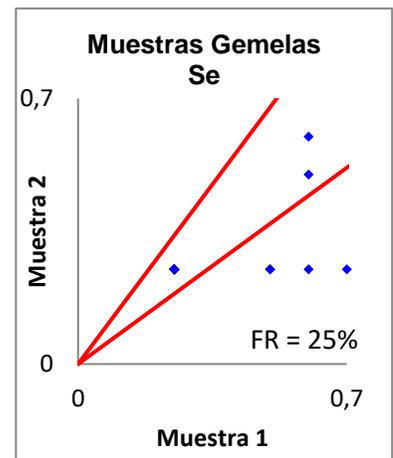
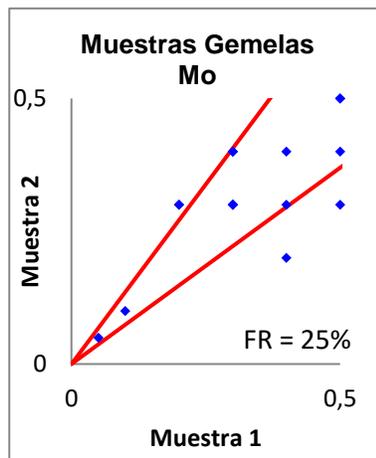
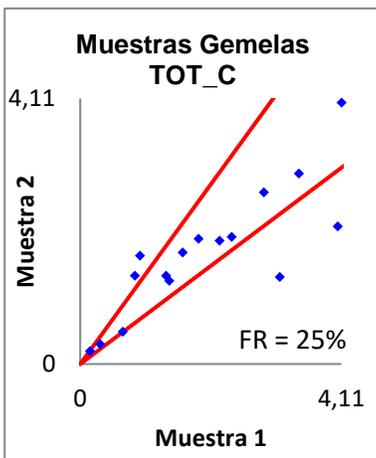
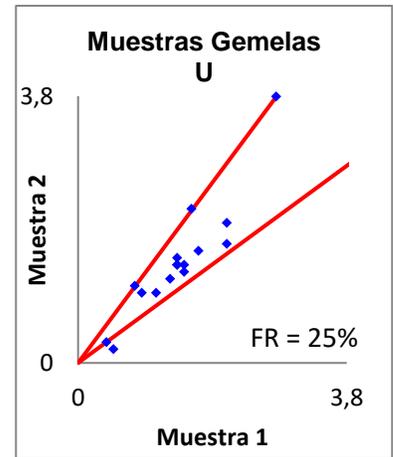
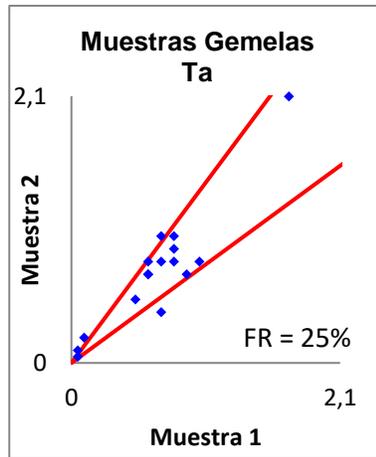
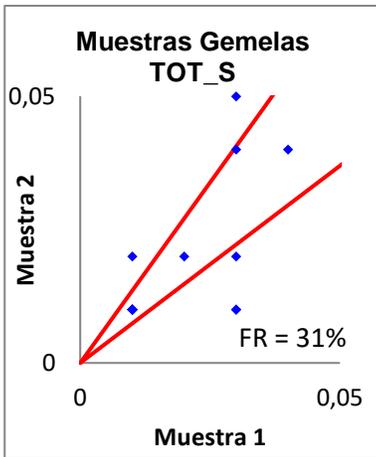
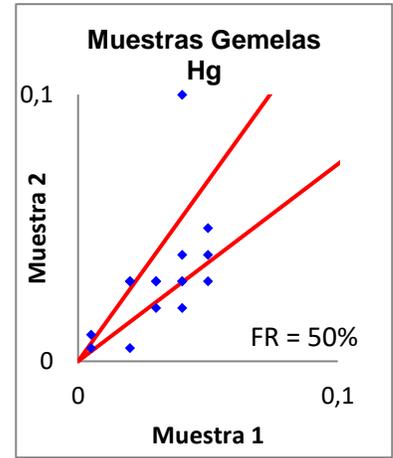
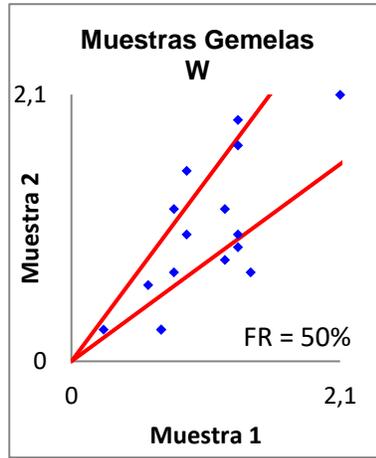
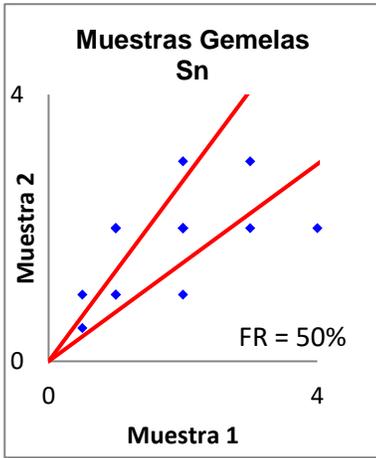


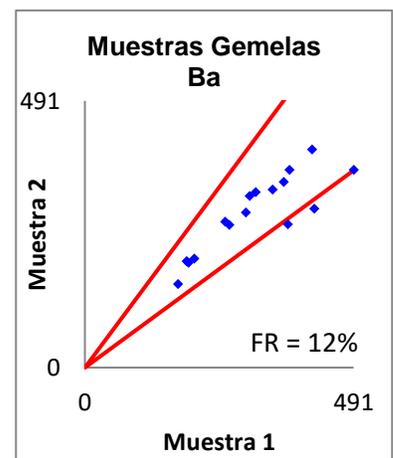
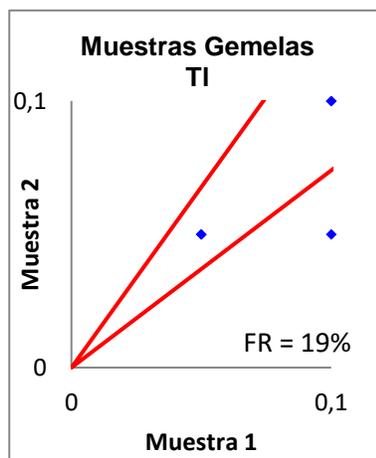
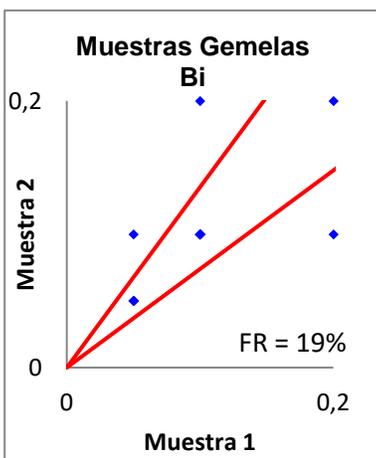
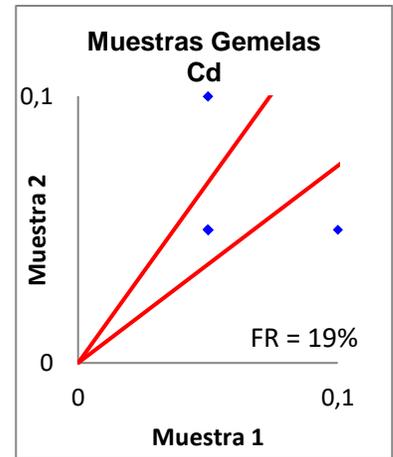
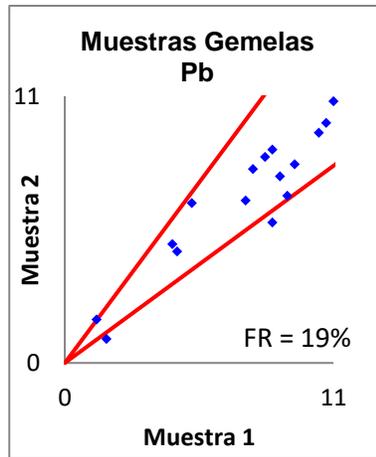
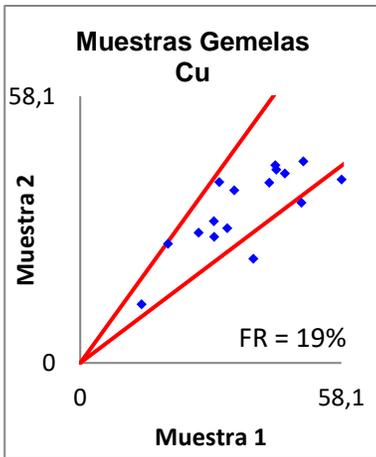
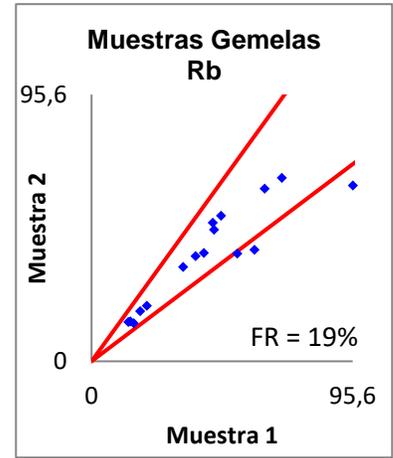
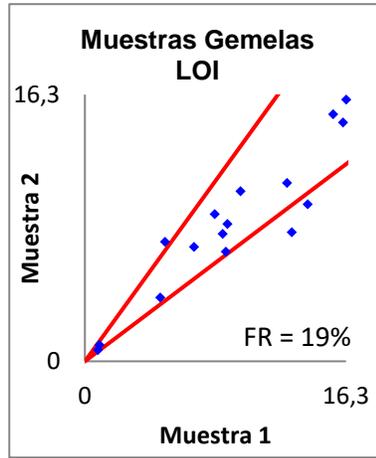
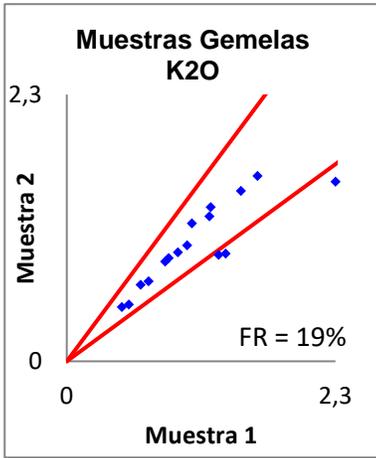


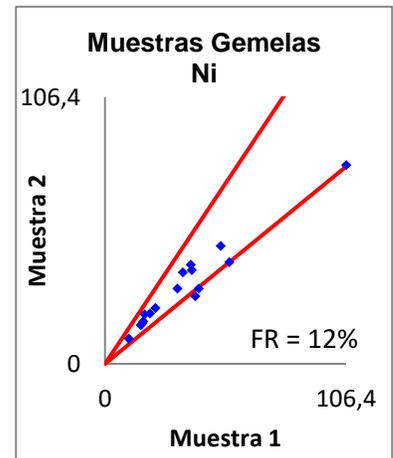
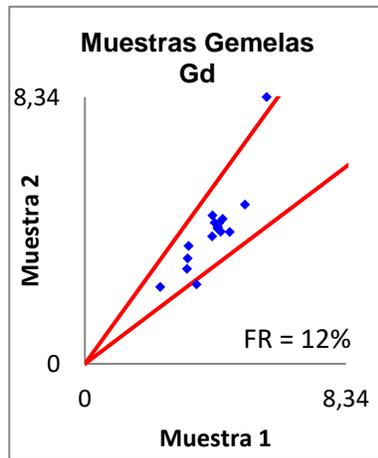
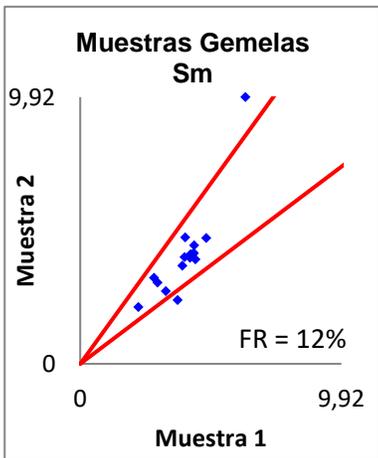
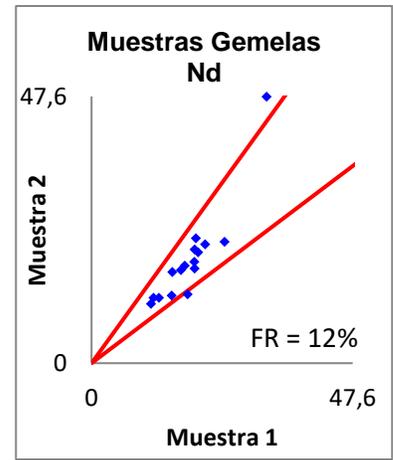
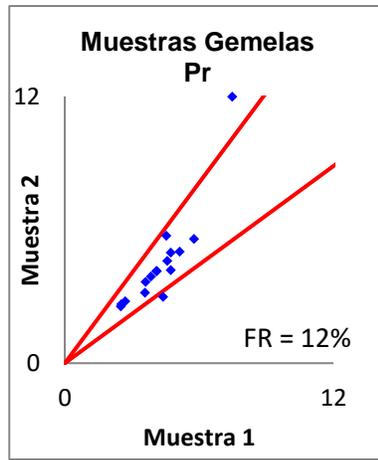
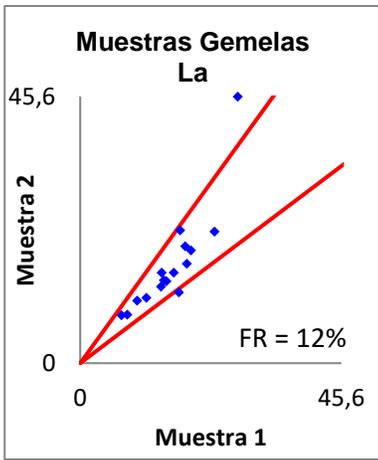
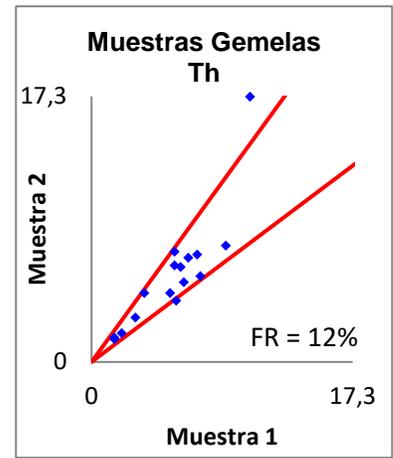
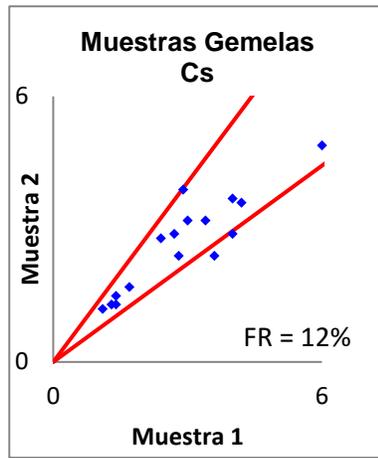
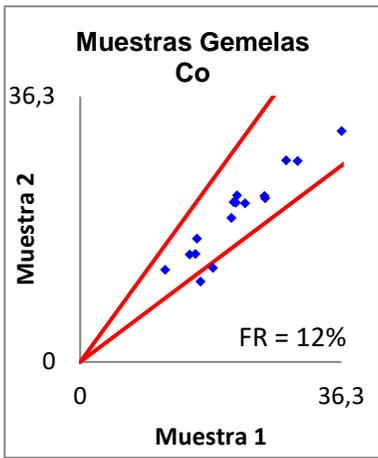


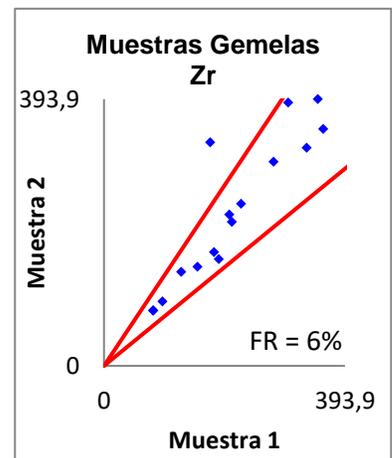
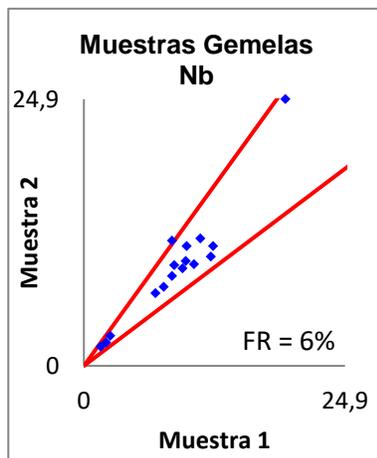
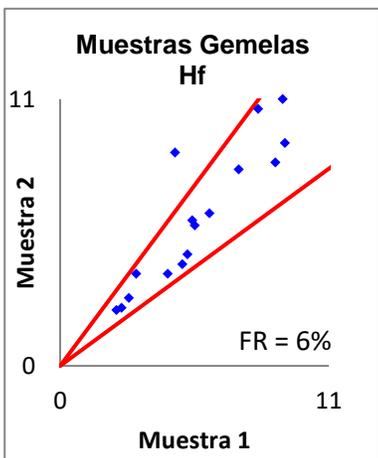
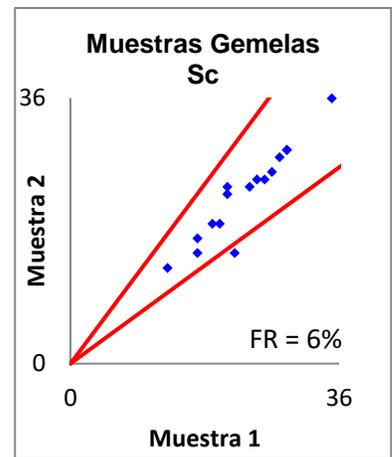
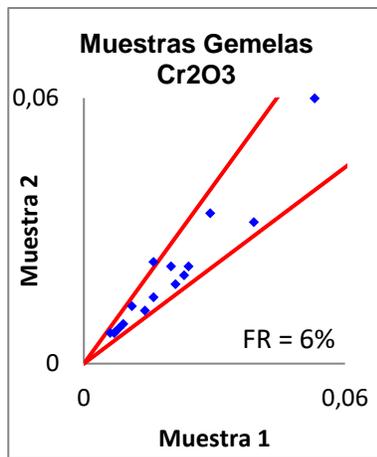
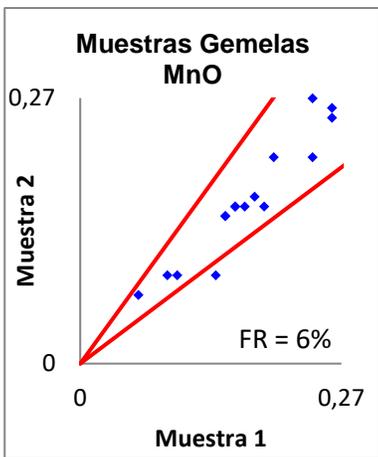
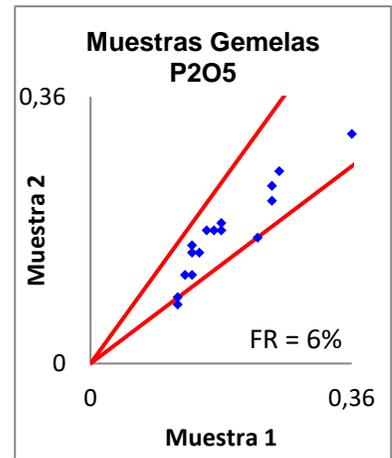
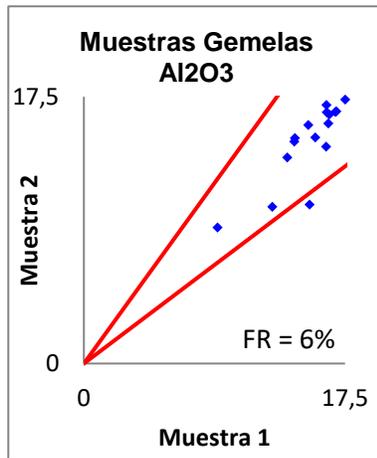
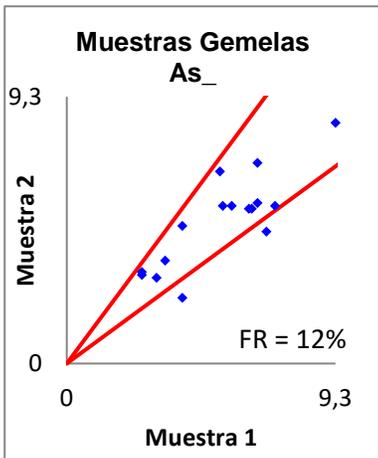
ii) Muestras gemelas

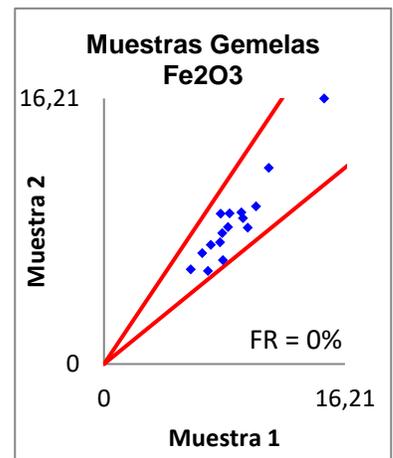
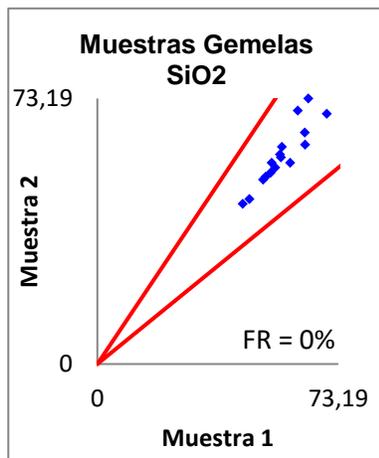
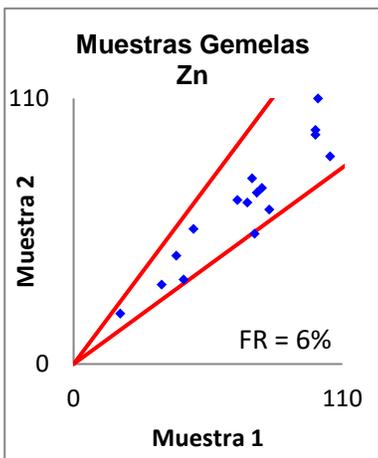
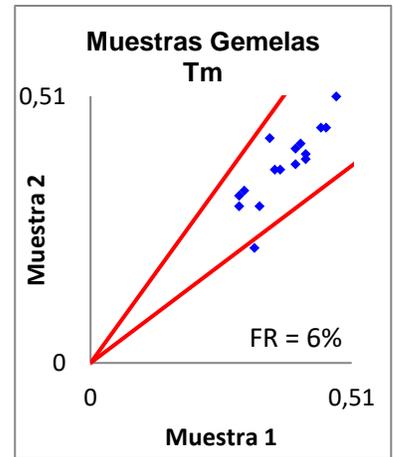
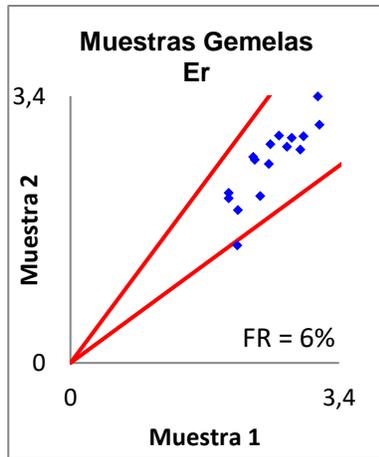
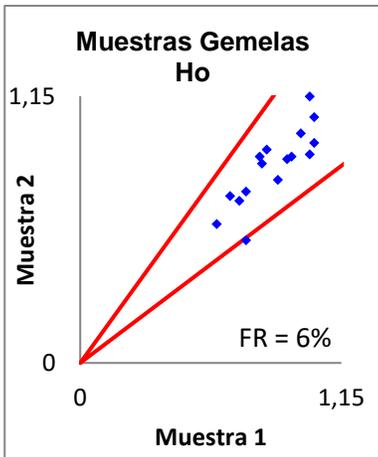
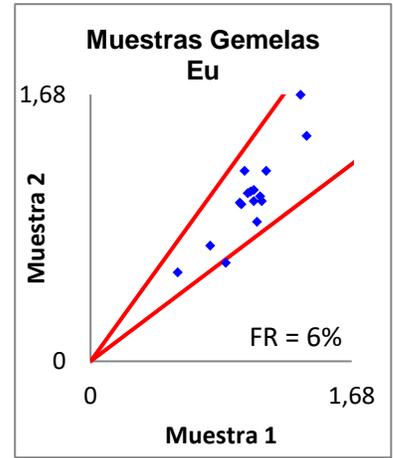
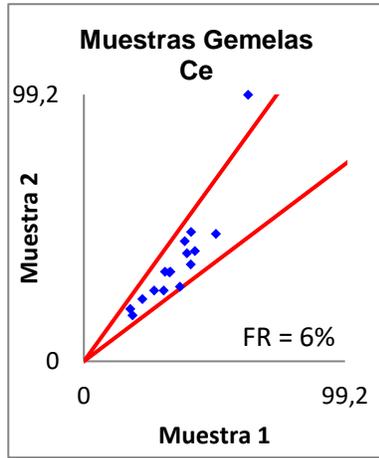
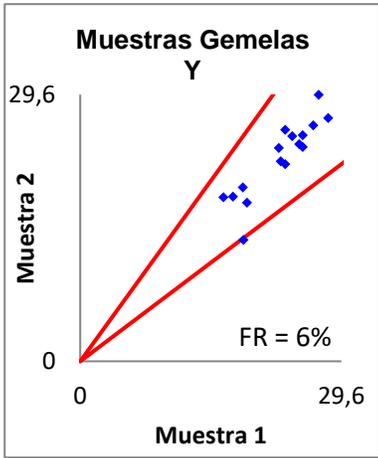


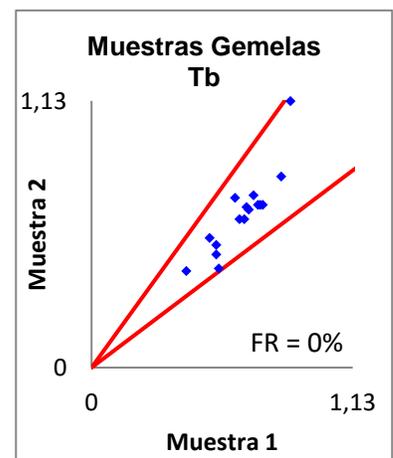
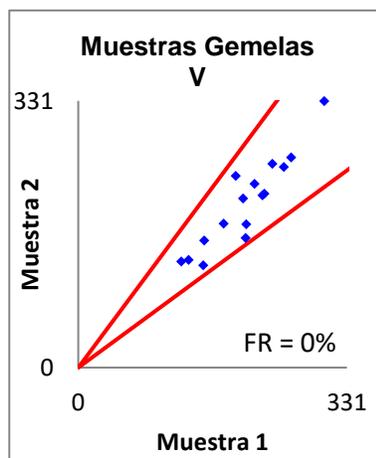
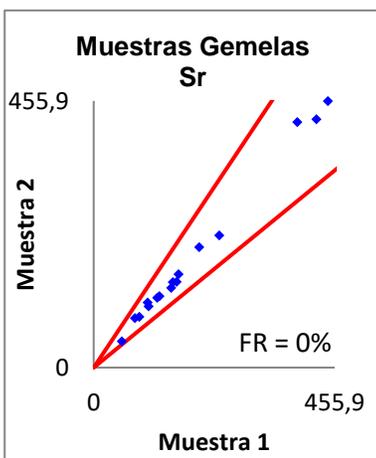
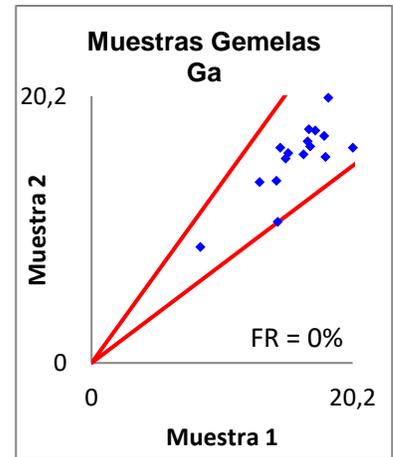
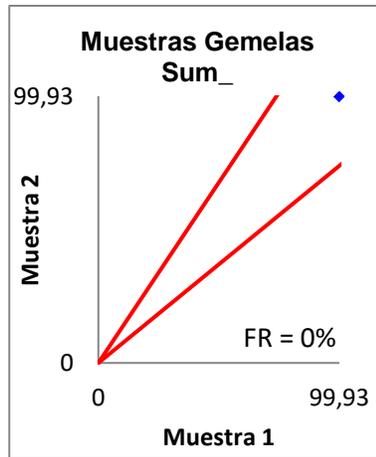
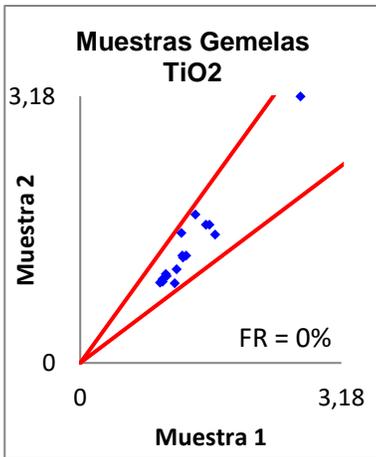
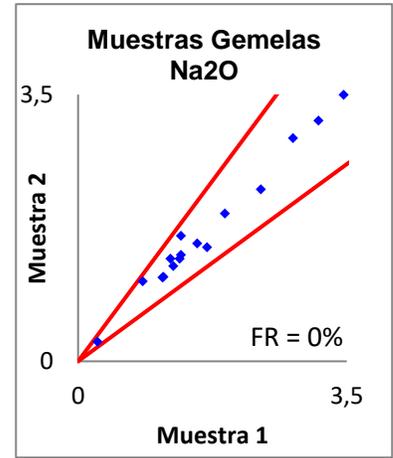
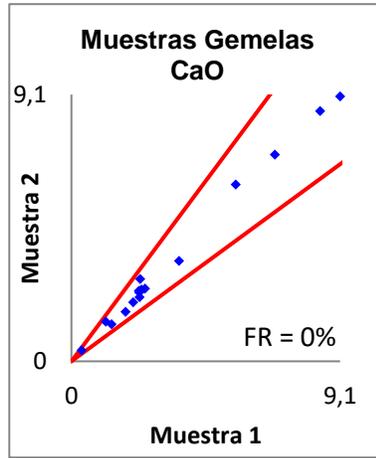
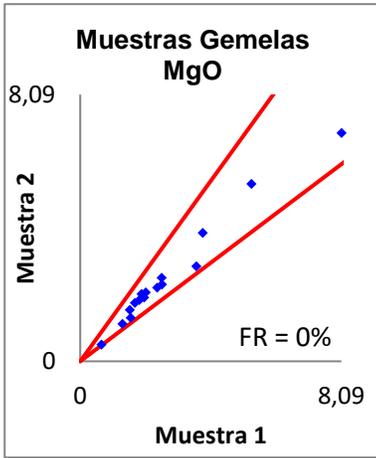


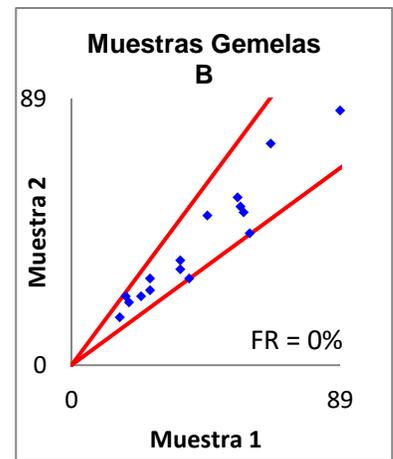
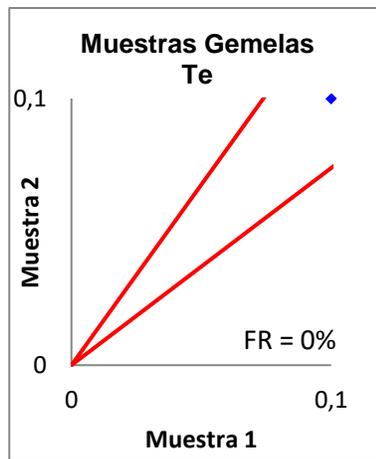
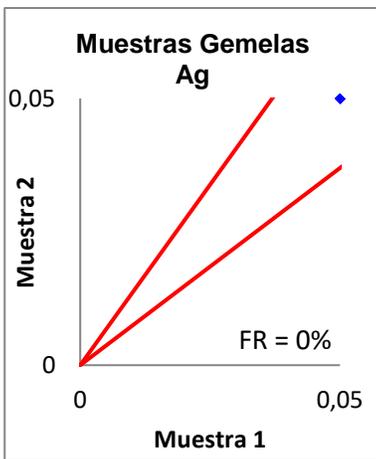
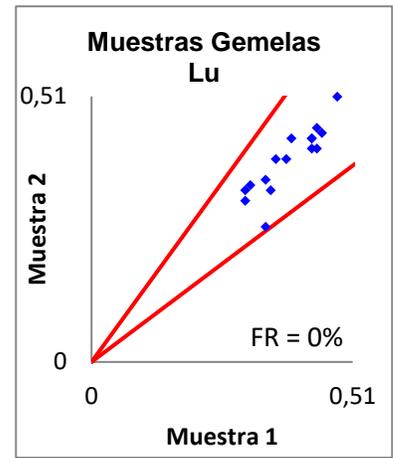
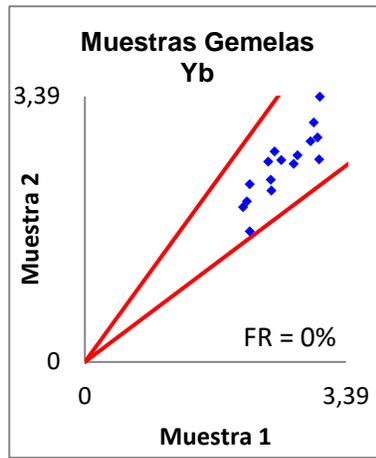
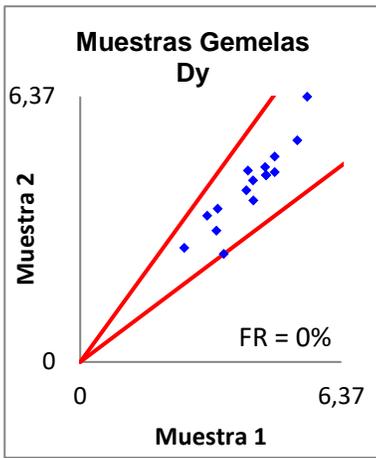












(B.2) Resultados obtenidos análisis parámetro PEC (muestras con concentración superior a parámetro PEC) y PEC-Qmetales

Parámetro PEC

Punto	PEC	Ni
CR-606	48,9	49,30
CR-620	48,9	53,90
FA-705	48,9	49,50
FA-708	48,9	56,10
FA-723	48,9	54,30
FA-724	48,9	64,20
FA-725	48,9	48,80
FA-726	48,9	60,70
FA-727	48,9	49,30
FA-747	48,9	54,50
FA-751	48,9	52,60
FA-753	48,9	51,90
FA-755	48,9	51,00
FA-756	48,9	56,80
FC-457	48,9	106,40
FC-459	48,9	60,10
FC-460	48,9	51,40
FC-462	48,9	69,00
FE-504	48,9	54,80
FE-513	48,9	55,10
JP-415	48,9	82,10
JP-435	48,9	52,50
JP-438	48,9	52,60
JP-462	48,9	109,80
JP-477	48,9	63,20

PUNTO	PEC	As
FC-450	33	35,1
JP-475	33	169,1

PUNTO	PEC	As
FC-424	149	205

Parámetro PEC-Qmetales

<0,1	22
0,1 a 0,5	239
0,5 a 1,0	1

Punto	PEC-Q(Cr)	PEC-Q(Cu)	PEC-Q(Pb)	PEC-Q(Zn)	PEC-Q(Ni)	PEC-Q(As)	PEC-Q(Cd)	PEC-Q(Hg)	PEC-Qmetales
CR-603	0,00	0,31	0,07	0,22	0,63	0,11	0,02	0,02	0,17209778
CR-604	0,00	0,29	0,06	0,22	0,66	0,10	0,02	0,02	0,171121666
CR-605	0,00	0,25	0,07	0,19	0,49	0,15	0,02	0,03	0,149713994
CR-606	0,00	0,23	0,04	0,15	1,01	0,14	0,01	0,02	0,200478402
CR-607	0,00	0,35	0,08	0,14	0,22	0,20	0,02	0,04	0,131327603
CR-608	0,00	0,42	0,08	0,17	0,28	0,23	0,02	0,04	0,154579984
CR-609	0,00	0,23	0,05	0,19	0,34	0,15	0,04	0,01	0,125862591
CR-610	0,00	0,33	0,07	0,30	0,31	0,16	0,06	0,02	0,155511787
CR-611	0,00	0,18	0,08	0,16	0,32	0,13	0,01	0,11	0,12534454
CR-612	0,00	0,18	0,08	0,17	0,32	0,16	0,02	0,05	0,122053773
CR-613	0,00	0,20	0,10	0,22	0,40	0,18	0,01	0,06	0,14682149
CR-614	0,00	0,23	0,09	0,21	0,41	0,17	0,01	0,05	0,145515377
CR-615	0,00	0,23	0,09	0,19	0,34	0,25	0,02	0,06	0,147196625
CR-616	0,00	0,17	0,01	0,07	0,33	0,06	0,01	0,05	0,087687603
CR-617	0,00	0,19	0,02	0,08	0,34	0,07	0,01	0,10	0,101262775
CR-618	0,00	0,25	0,01	0,07	0,74	0,05	0,01	0,00	0,143022427
CR-619	0,00	0,19	0,07	0,09	0,36	0,41	0,01	0,03	0,144357202
CR-620	0,00	0,23	0,04	0,12	1,11	0,88	0,01	0,02	0,301136123
CR-621	0,00	0,28	0,03	0,09	0,36	0,19	0,01	0,02	0,123204538
CR-622	0,00	0,15	0,01	0,07	0,34	0,05	0,01	0,00	0,079729421
CR-623	0,00	0,14	0,03	0,09	0,44	0,12	0,01	0,00	0,104261829
CR-624	0,00	0,25	0,05	0,14	0,59	0,09	0,04	0,02	0,147473492
CR-625	0,00	0,20	0,02	0,09	0,19	0,24	0,01	0,02	0,095566216
CR-626	0,00	0,17	0,05	0,15	0,23	0,27	0,01	0,04	0,113173757
CR-627	0,00	0,19	0,02	0,09	0,70	0,15	0,01	0,01	0,146402797
CR-628	0,00	0,25	0,03	0,11	0,83	0,17	0,01	0,00	0,174387716

CR-629	0,00	0,38	0,06	0,22	0,69	0,15	0,04	0,02	0,19471066
CR-630	0,00	0,18	0,03	0,14	0,37	0,39	0,01	0,00	0,139736166
CR-631	0,00	0,17	0,03	0,10	0,26	0,26	0,01	0,00	0,104167797
CR-632	0,00	0,11	0,03	0,09	0,20	0,15	0,01	0,00	0,074046793
CR-633	0,00	0,29	0,04	0,15	0,76	0,23	0,01	0,01	0,186538302
FA-699	0,00	0,15	0,05	0,12	0,62	0,09	0,01	0,02	0,133278632
FA-700	0,00	0,09	0,04	0,15	0,35	0,17	0,01	0,04	0,105188543
FA-701	0,00	0,20	0,06	0,15	0,58	0,19	0,01	0,04	0,153973046
FA-702	0,00	0,14	0,05	0,11	0,26	0,09	0,01	0,03	0,087233508
FA-703	0,00	0,13	0,05	0,10	0,53	0,08	0,01	0,02	0,115967972
FA-704	0,00	0,18	0,07	0,12	0,66	0,09	0,01	0,02	0,143722485
FA-705	0,00	0,22	0,06	0,15	1,02	0,14	0,01	0,03	0,204062966
FA-706	0,00	0,17	0,08	0,17	0,35	0,12	0,01	0,05	0,118592186
FA-707	0,00	0,20	0,05	0,16	0,77	0,12	0,01	0,09	0,175484455
FA-708	0,00	0,24	0,04	0,15	1,15	0,13	0,01	0,03	0,219621348
FA-709	0,00	0,24	0,05	0,13	0,88	0,14	0,01	0,01	0,182674953
FA-710	0,00	0,33	0,07	0,16	0,65	0,21	0,02	0,03	0,1838727
FA-711	0,00	0,27	0,06	0,18	0,75	0,23	0,01	0,04	0,1915846
FA-712	0,00	0,17	0,04	0,13	0,52	0,15	0,01	0,02	0,129467208
FA-713	0,00	0,19	0,06	0,14	0,59	0,10	0,01	0,03	0,141083882
FA-714	0,00	0,08	0,04	0,13	0,30	0,15	0,01	0,03	0,09365036
FA-715	0,00	0,17	0,06	0,13	0,51	0,11	0,01	0,03	0,126740861
FA-716	0,00	0,16	0,06	0,12	0,52	0,10	0,01	0,03	0,12400248
FA-717	0,00	0,11	0,04	0,14	0,26	0,15	0,01	0,06	0,095039496
FA-718	0,00	0,24	0,09	0,13	0,43	0,14	0,01	0,02	0,132831276
FA-719	0,00	0,09	0,04	0,11	0,30	0,14	0,01	0,03	0,088716235
FA-720	0,00	0,30	0,08	0,19	0,44	0,22	0,01	0,04	0,159596594
FA-721	0,00	0,32	0,08	0,20	0,76	0,15	0,01	0,05	0,19598269
FA-722	0,00	0,29	0,08	0,22	0,71	0,16	0,01	0,04	0,18874565
FA-723	0,00	0,26	0,07	0,21	1,12	0,12	0,02	0,06	0,232398047
FA-724	0,00	0,29	0,08	0,21	1,32	0,20	0,01	0,04	0,268672113

FA-725	0,00	0,29	0,07	0,18	1,00	0,23	0,02	0,04	0,228839889
FA-726	0,00	0,31	0,07	0,20	1,25	0,22	0,01	0,04	0,263560401
FA-727	0,00	0,30	0,08	0,19	1,01	0,19	0,01	0,04	0,227390848
FA-728	0,00	0,29	0,07	0,20	0,82	0,20	0,01	0,03	0,202771726
FA-729	0,00	0,32	0,09	0,20	0,84	0,22	0,02	0,04	0,215234822
FA-730	0,00	0,09	0,02	0,08	0,42	0,11	0,01	0,01	0,092081216
FA-731	0,00	0,08	0,01	0,09	0,48	0,07	0,01	0,02	0,095723024
FA-732	0,00	0,19	0,24	0,23	0,41	0,73	0,08	0,02	0,238391978
FA-733	0,00	0,10	0,03	0,09	0,33	0,14	0,01	0,00	0,086261458
FA-734	0,00	0,15	0,24	0,09	0,46	0,35	0,01	0,00	0,162888921
FA-735	0,00	0,20	0,09	0,16	0,22	0,19	0,01	0,05	0,11457226
FA-736	0,00	0,13	0,02	0,08	0,53	0,14	0,01	0,02	0,117479563
FA-737	0,00	0,19	0,07	0,14	0,33	0,18	0,01	0,03	0,119400245
FA-738	0,00	0,16	0,03	0,09	0,59	0,13	0,01	0,01	0,129036607
FA-739	0,00	0,14	0,03	0,08	0,41	0,13	0,01	0,01	0,101497062
FA-740	0,00	0,20	0,10	0,14	0,28	0,24	0,01	0,06	0,128184083
FA-741	0,00	0,19	0,08	0,13	0,27	0,14	0,01	0,06	0,109140312
FA-742	0,00	0,18	0,07	0,20	0,35	0,17	0,01	0,03	0,1253563
FA-743	0,00	0,35	0,09	0,20	0,24	0,12	0,04	0,05	0,134323617
FA-744	0,00	0,21	0,10	0,18	0,44	0,27	0,01	0,05	0,15726442
FA-745	0,00	0,16	0,07	0,14	0,29	0,13	0,01	0,04	0,105604421
FA-746	0,00	0,16	0,08	0,15	0,26	0,15	0,01	0,04	0,106014247
FA-747	0,00	0,32	0,05	0,19	1,12	0,26	0,01	0,02	0,245261704
FA-748	0,00	0,12	0,04	0,07	0,34	0,14	0,01	0,03	0,093322283
FA-749	0,00	0,16	0,05	0,12	0,54	0,18	0,01	0,04	0,137005509
FA-750	0,00	0,23	0,05	0,10	0,43	0,38	0,01	0,04	0,153918378
FA-751	0,00	0,36	0,07	0,19	1,08	0,25	0,01	0,04	0,251269722
FA-752	0,00	0,23	0,05	0,15	0,72	0,12	0,01	0,03	0,164000742
FA-753	0,00	0,30	0,06	0,17	1,07	0,10	0,02	0,03	0,217766439
FA-754	0,00	0,35	0,09	0,22	0,63	0,18	0,01	0,04	0,189282073
FA-755	0,00	0,31	0,06	0,17	1,05	0,09	0,01	0,05	0,216474537

FA-756	0,00	0,34	0,07	0,16	1,17	0,12	0,01	0,05	0,239754552
FA-757	0,00	0,39	0,07	0,17	0,87	0,18	0,01	0,06	0,21875699
FA-758	0,00	0,20	0,06	0,19	0,35	0,18	0,01	0,03	0,1285271
FA-759	0,00	0,38	0,07	0,19	0,97	0,15	0,01	0,03	0,224164641
FA-760	0,00	0,26	0,08	0,19	0,30	0,37	0,01	0,06	0,158933224
FA-761	0,00	0,24	0,06	0,15	0,32	0,22	0,01	0,04	0,130658906
FA-762	0,00	0,44	0,09	0,21	0,36	0,36	0,06	0,04	0,194682331
FA-763	0,00	0,29	0,05	0,16	0,86	0,16	0,01	0,01	0,19222668
FA-764	0,00	0,49	0,12	0,21	0,57	0,19	0,04	0,04	0,206312876
FA-765	0,00	0,17	0,03	0,13	0,62	0,09	0,04	0,00	0,134211538
FA-766	0,00	0,21	0,02	0,12	0,59	0,33	0,01	0,00	0,16168715
FC-415	0,00	0,27	0,12	0,16	0,66	0,23	0,02	0,04	0,18766958
FC-416	0,00	0,25	0,06	0,14	0,60	0,20	0,01	0,03	0,160073473
FC-417	0,00	0,23	0,06	0,14	0,61	0,23	0,02	0,03	0,165677386
FC-418	0,00	0,31	0,08	0,17	0,77	0,29	0,01	0,04	0,208116166
FC-419	0,00	0,25	0,07	0,15	0,61	0,21	0,08	0,03	0,174895409
FC-420	0,00	0,28	0,07	0,15	0,71	0,21	0,02	0,03	0,183407944
FC-421	0,00	0,30	0,06	0,16	0,66	0,27	0,01	0,04	0,186695255
FC-422	0,00	0,32	0,09	0,22	0,86	0,22	0,02	0,03	0,21950283
FC-423	0,00	0,30	0,07	0,17	0,68	0,28	0,01	0,04	0,193789571
FC-424	0,00	1,38	0,09	0,44	0,21	0,14	0,02	0,41	0,334227427
FC-425	0,00	0,22	0,08	0,22	0,33	0,20	0,01	0,04	0,136438275
FC-426	0,00	0,21	0,07	0,21	0,30	0,24	0,02	0,06	0,139082467
FC-427	0,00	0,23	0,06	0,22	0,29	0,25	0,01	0,03	0,137740397
FC-428	0,00	0,16	0,04	0,14	0,29	0,18	0,02	0,01	0,105439363
FC-429	0,00	0,15	0,03	0,14	0,22	0,09	0,04	0,00	0,083658028
FC-430	0,00	0,22	0,06	0,20	0,21	0,39	0,08	0,02	0,146633036
FC-431	0,00	0,15	0,06	0,13	0,42	0,12	0,01	0,02	0,113264076
FC-432	0,00	0,23	0,06	0,16	0,46	0,12	0,01	0,03	0,133630771
FC-433	0,00	0,13	0,05	0,10	0,27	0,08	0,01	0,02	0,082880993
FC-434	0,00	0,18	0,06	0,15	0,49	0,12	0,01	0,03	0,129747469

FC-435	0,00	0,16	0,08	0,17	0,36	0,27	0,02	0,03	0,136087991
FC-436	0,00	0,16	0,10	0,15	0,34	0,24	0,01	0,03	0,127856177
FC-437	0,00	0,16	0,07	0,14	0,34	0,32	0,01	0,05	0,136132521
FC-438	0,00	0,14	0,07	0,15	0,35	0,42	0,01	0,07	0,149898814
FC-439	0,00	0,18	0,08	0,15	0,31	0,46	0,01	0,12	0,165286833
FC-440	0,00	0,13	0,07	0,13	0,31	0,38	0,01	0,05	0,134857246
FC-441	0,00	0,20	0,07	0,15	0,34	0,32	0,01	0,05	0,141389949
FC-442	0,00	0,18	0,09	0,15	0,36	0,29	0,01	0,05	0,141240772
FC-443	0,00	0,18	0,10	0,15	0,36	0,27	0,01	0,04	0,138244914
FC-444	0,00	0,11	0,07	0,09	0,24	0,14	0,01	0,02	0,084881818
FC-445	0,00	0,10	0,07	0,14	0,27	0,20	0,01	0,02	0,10071276
FC-446	0,00	0,14	0,07	0,15	0,25	0,26	0,01	0,04	0,115653107
FC-447	0,00	0,17	0,08	0,15	0,27	0,21	0,01	0,04	0,115835344
FC-448	0,00	0,23	0,07	0,14	0,35	0,22	0,01	0,02	0,129587505
FC-449	0,00	0,19	0,08	0,19	0,29	0,61	0,06	0,04	0,182038616
FC-450	0,00	0,44	0,13	0,24	0,64	1,06	0,04	0,02	0,32167918
FC-451	0,00	0,24	0,06	0,20	0,19	0,21	0,06	0,04	0,124958036
FC-452	0,00	0,30	0,06	0,13	0,29	0,77	0,04	0,03	0,203406854
FC-453	0,00	0,15	0,03	0,15	0,50	0,12	0,02	0,01	0,122993902
FC-454	0,00	0,14	0,03	0,12	0,43	0,15	0,01	0,01	0,10996086
FC-455	0,00	0,26	0,03	0,17	0,29	0,11	0,04	0,03	0,115590319
FC-456	0,00	0,30	0,04	0,14	0,39	0,17	0,04	0,03	0,138410179
FC-457	0,00	0,21	0,01	0,08	2,19	0,08	0,01	0,00	0,322381991
FC-458	0,00	0,54	0,06	0,15	0,63	0,70	0,01	0,03	0,265800389
FC-459	0,00	0,22	0,01	0,06	1,24	0,09	0,01	0,00	0,204797141
FC-460	0,00	0,22	0,01	0,05	1,06	0,08	0,01	0,00	0,178503203
FC-461	0,00	0,29	0,04	0,12	0,62	0,16	0,01	0,02	0,155967658
FC-462	0,00	0,33	0,01	0,05	1,42	0,03	0,01	0,00	0,232494204
FC-463	0,00	0,26	0,03	0,10	0,48	0,21	0,01	0,02	0,138269052
FC-464	0,00	0,29	0,02	0,06	0,78	0,05	0,01	0,00	0,152126326
FC-465	0,00	0,26	0,04	0,11	0,42	0,17	0,02	0,02	0,130059594

FC-466	0,00	0,11	0,02	0,11	0,44	0,12	0,01	0,01	0,102446445
FC-467	0,00	0,12	0,02	0,08	0,60	0,10	0,01	0,01	0,118364544
FE-486	0,00	0,18	0,05	0,10	0,47	0,13	0,01	0,04	0,123152369
FE-487	0,00	0,20	0,10	0,11	0,33	0,22	0,01	0,03	0,125061695
FE-488	0,00	0,43	0,13	0,19	0,44	0,24	0,02	0,11	0,194367293
FE-489	0,00	0,65	0,12	0,21	0,48	0,23	0,02	0,06	0,221893018
FE-490	0,00	0,33	0,07	0,10	0,85	0,21	0,01	0,04	0,200438414
FE-491	0,00	0,21	0,07	0,13	0,32	0,17	0,01	0,04	0,118147295
FE-492	0,00	0,35	0,09	0,20	0,37	0,25	0,04	0,08	0,172025235
FE-493	0,00	0,21	0,06	0,15	0,45	0,29	0,02	0,04	0,153919016
FE-494	0,00	0,20	0,05	0,16	0,55	0,22	0,01	0,03	0,152371875
FE-495	0,00	0,29	0,08	0,16	0,60	0,40	0,02	0,08	0,204118894
FE-496	0,00	0,18	0,07	0,13	0,34	0,26	0,01	0,04	0,127436668
FE-497	0,00	0,28	0,07	0,13	0,48	0,35	0,01	0,04	0,170116183
FE-498	0,00	0,14	0,04	0,11	0,43	0,09	0,01	0,03	0,106127731
FE-499	0,00	0,34	0,06	0,20	0,95	0,15	0,01	0,11	0,229684765
FE-500	0,00	0,38	0,07	0,20	0,90	0,16	0,01	0,33	0,256821271
FE-501	0,00	0,22	0,04	0,13	0,65	0,12	0,01	0,05	0,152860459
FE-502	0,00	0,12	0,05	0,12	0,28	0,20	0,01	0,02	0,101187947
FE-503	0,00	0,34	0,06	0,15	0,88	0,21	0,01	0,03	0,207998917
FE-504	0,00	0,33	0,07	0,23	1,13	0,22	0,01	0,03	0,25182742
FE-505	0,00	0,18	0,04	0,10	0,48	0,13	0,01	0,02	0,120752449
FE-506	0,00	0,16	0,04	0,10	0,43	0,09	0,01	0,02	0,105133435
FE-507	0,00	0,21	0,05	0,14	0,54	0,17	0,01	0,03	0,142236233
FE-508	0,00	0,31	0,07	0,17	0,86	0,29	0,01	0,05	0,2189552
FE-509	0,00	0,34	0,10	0,13	0,42	0,34	0,01	0,04	0,171818825
FE-510	0,00	0,26	0,08	0,13	0,39	0,25	0,01	0,03	0,145062925
FE-511	0,00	0,32	0,06	0,19	0,59	0,16	0,01	0,03	0,171037142
FE-512	0,00	0,11	0,04	0,08	0,20	0,07	0,01	0,02	0,065459281
FE-513	0,00	0,26	0,05	0,18	1,13	0,18	0,01	0,02	0,227752623
FE-514	0,00	0,19	0,05	0,14	0,75	0,10	0,01	0,02	0,157339115

FE-515	0,00	0,19	0,06	0,13	0,48	0,22	0,01	0,02	0,137127496
FE-516	0,00	0,14	0,06	0,12	0,17	0,16	0,01	0,04	0,087645233
FE-517	0,00	0,15	0,06	0,12	0,54	0,13	0,01	0,04	0,130647196
FE-518	0,00	0,16	0,06	0,14	0,23	0,29	0,01	0,05	0,118882663
FE-519	0,00	0,26	0,09	0,15	0,28	0,23	0,04	0,07	0,138389579
FE-520	0,00	0,36	0,10	0,16	0,46	0,42	0,04	0,06	0,19931534
JB-215	0,00	0,14	0,06	0,14	0,26	0,43	0,01	0,07	0,139079015
JB-216	0,00	0,16	0,09	0,15	0,29	0,34	0,01	0,05	0,134775795
JB-217	0,00	0,10	0,07	0,14	0,30	0,26	0,01	0,11	0,124172476
JP-408	0,00	0,12	0,05	0,10	0,50	0,09	0,01	0,02	0,111766685
JP-409	0,00	0,07	0,03	0,10	0,26	0,15	0,01	0,03	0,080091718
JP-410	0,00	0,15	0,04	0,08	0,43	0,14	0,01	0,00	0,107490319
JP-411	0,00	0,17	0,05	0,11	0,50	0,20	0,01	0,02	0,132432897
JP-412	0,00	0,13	0,06	0,10	0,39	0,16	0,01	0,01	0,107712629
JP-413	0,00	0,13	0,04	0,11	0,41	0,16	0,01	0,02	0,10966074
JP-414	0,00	0,18	0,05	0,12	0,39	0,19	0,01	0,03	0,122247718
JP-415	0,00	0,11	0,04	0,25	1,69	0,18	0,01	0,00	0,285812605
JP-416	0,00	0,30	0,83	0,17	0,43	0,34	0,04	0,04	0,268266288
JP-417	0,00	0,28	0,08	0,14	0,41	0,37	0,02	0,04	0,166278496
JP-418	0,00	0,14	0,08	0,12	0,32	0,15	0,01	0,03	0,107297291
JP-419	0,00	0,19	0,07	0,17	0,43	0,11	0,01	0,03	0,126729626
JP-420	0,00	0,35	0,31	0,22	0,56	0,28	0,01	0,02	0,218070353
JP-421	0,00	0,28	0,08	0,12	0,47	0,27	0,01	0,05	0,158653691
JP-422	0,00	0,23	0,10	0,14	0,50	0,21	0,02	0,02	0,152013967
JP-423	0,00	0,19	0,06	0,13	0,38	0,16	0,01	0,06	0,122107803
JP-424	0,00	0,17	0,05	0,10	0,38	0,18	0,01	0,02	0,11231461
JP-425	0,00	0,18	0,05	0,12	0,53	0,11	0,01	0,02	0,127284097
JP-426	0,00	0,18	0,05	0,13	0,55	0,17	0,01	0,02	0,137064408
JP-427	0,00	0,15	0,03	0,09	0,45	0,13	0,01	0,02	0,110142549
JP-428	0,00	0,13	0,03	0,09	0,70	0,12	0,01	0,00	0,135137229
JP-429	0,00	0,39	0,07	0,17	0,79	0,28	0,01	0,03	0,218248374

JP-430	0,00	0,31	0,10	0,19	0,67	0,25	0,01	0,06	0,195953647
JP-431	0,00	0,36	0,07	0,20	0,82	0,19	0,01	0,04	0,211483196
JP-432	0,00	0,17	0,05	0,15	0,35	0,25	0,01	0,04	0,129201965
JP-433	0,00	0,27	0,07	0,17	0,46	0,18	0,01	0,05	0,15080284
JP-434	0,00	0,36	0,09	0,21	0,99	0,27	0,02	0,05	0,2493234
JP-435	0,00	0,38	0,08	0,20	1,08	0,27	0,01	0,04	0,256698534
JP-436	0,00	0,28	0,07	0,18	0,51	0,24	0,01	0,05	0,167344516
JP-437	0,00	0,29	0,07	0,19	0,51	0,20	0,01	0,04	0,162638166
JP-438	0,00	0,30	0,08	0,18	1,08	0,24	0,02	0,04	0,241331197
JP-439	0,00	0,17	0,08	0,14	0,24	0,22	0,01	0,04	0,111927918
JP-440	0,00	0,10	0,04	0,13	0,15	0,19	0,01	0,03	0,080436936
JP-441	0,00	0,17	0,06	0,16	0,30	0,20	0,01	0,05	0,118159517
JP-442	0,00	0,19	0,08	0,15	0,29	0,24	0,01	0,05	0,125216064
JP-443	0,00	0,19	0,11	0,16	0,37	0,36	0,02	0,04	0,155116546
JP-444	0,00	0,31	0,14	0,25	0,42	0,18	0,02	0,04	0,169735375
JP-445	0,00	0,24	0,08	0,19	0,36	0,16	0,02	0,04	0,136203332
JP-446	0,00	0,23	0,08	0,19	0,35	0,12	0,01	0,05	0,126797744
JP-447	0,00	0,22	0,06	0,17	0,30	0,13	0,01	0,04	0,117017897
JP-448	0,00	0,25	0,07	0,20	0,23	0,14	0,02	0,05	0,120606195
JP-449	0,00	0,16	0,06	0,17	0,43	0,20	0,01	0,04	0,13349257
JP-450	0,00	0,18	0,05	0,14	0,54	0,25	0,01	0,03	0,151037183
JP-451	0,00	0,13	0,05	0,10	0,34	0,13	0,01	0,04	0,098640088
JP-452	0,00	0,12	0,04	0,13	0,38	0,06	0,01	0,02	0,095341276
JP-453	0,00	0,26	0,07	0,16	0,82	0,12	0,01	0,04	0,18484614
JP-454	0,00	0,25	0,09	0,17	0,80	0,10	0,01	0,04	0,181838035
JP-455	0,00	0,31	0,09	0,20	0,48	0,18	0,02	0,05	0,16519046
JP-456	0,00	0,13	0,06	0,18	0,18	0,22	0,04	0,03	0,105721131
JP-457	0,00	0,21	0,08	0,16	0,32	0,40	0,02	0,08	0,159278121
JP-458	0,00	0,24	0,07	0,17	0,69	0,21	0,02	0,04	0,179829572
JP-459	0,00	0,29	0,06	0,16	0,62	0,35	0,01	0,02	0,188147352
JP-460	0,00	0,44	0,04	0,12	0,55	0,33	0,01	0,03	0,19037252

JP-461	0,00	0,41	0,04	0,12	0,57	0,41	0,01	0,02	0,197815219
JP-462	0,00	0,24	0,01	0,07	2,26	0,05	0,01	0,00	0,329358404
JP-463	0,00	0,20	0,01	0,04	0,78	0,08	0,01	0,00	0,140938512
JP-464	0,00	0,68	0,33	0,21	0,46	0,18	0,02	0,07	0,243220945
JP-465	0,00	0,28	0,05	0,22	0,28	0,39	0,02	0,06	0,160985916
JP-466	0,00	0,25	0,07	0,20	0,51	0,29	0,02	0,04	0,172013898
JP-467	0,00	0,27	0,05	0,14	0,37	0,14	0,01	0,05	0,129735944
JP-468	0,00	0,36	0,09	0,18	0,36	0,23	0,04	0,08	0,167348315
JP-469	0,00	0,23	0,12	0,18	0,32	0,50	0,08	0,03	0,18163419
JP-470	0,00	0,30	0,06	0,17	0,37	0,25	0,02	0,04	0,151541125
JP-471	0,00	0,09	0,02	0,07	0,39	0,08	0,01	0,02	0,083393919
JP-472	0,00	0,22	0,03	0,14	0,35	0,25	0,06	0,03	0,134644833
JP-473	0,00	0,21	0,03	0,13	0,29	0,11	0,04	0,02	0,103363719
JP-474	0,00	0,26	0,04	0,13	0,42	0,17	0,01	0,03	0,132490956
JP-475	0,00	0,22	0,05	0,10	0,24	5,12	0,02	0,06	0,726301467
JP-476	0,00	0,24	0,02	0,10	0,38	0,10	0,01	0,01	0,107481985
JP-477	0,00	0,23	0,01	0,05	1,30	0,06	0,01	0,00	0,208559137
JP-478	0,00	0,17	0,01	0,05	0,93	0,08	0,01	0,00	0,156178789
JP-479	0,00	0,14	0,01	0,09	0,69	0,08	0,01	0,00	0,128913202

(B.3) Resultados obtenidos del análisis mineralógico de las 20 muestras de sedimento seleccionadas de la cuenca del río Valdivia. Los cuadros negros indican los minerales obtenidos mediante DRX y los cuadros amarillos corresponden a minerales no reflejados por el difractograma pero que si estarían presentes en las muestras.

Ríos o Esteros			Río Pichico	Río Iñaque	Río Enco	Río Iñaque	Río Cruces	Río Liquiñe	Río San Pedro	Estero Turbio	Río Cruces	Río Cruces	Río Leufucade	Río Ranintulelfu	Río Remehue	Río San Pedro	Río Calle calle	Río Calle calle	Río Vaidivia	Río Calle calle	Estero Tralco	Estero Blanco	
Clasificación	Grupo Mineral	Minerales/ n° de muestra	C R-610	C R-613	C R-616	F A-703	F A-726	F A-733	F A-747	F A-748	F C-416	F C-417	F C-424	F C-430	F C-439	F C-444	JP -418	JP -420	JP -422	JP -451	JP -462	JP -475	
Silicatos	Micas Blancas	cuarzo	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	
		muscovita	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
		phengita	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
	Feidspatos	anortoclasa	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
		ortoclasa	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
		sanidina	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
	Micas-ferromagnesianas	annita	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
		biotita	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
		flogopita	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
		siderofilita	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■

Ríos o Esteros			Río Pichico	Río Iñaque	Río San Pedro	Río Iñaque	Río Cruces	Río Liquiñe	Río San Pedro	Estero Turbio	Río Cruces	Río Cruces	Río Leufucade	Río Ranintuleifu	Río Remehue	Río San Pedro	Río Callealle	Río Callealle	Río Valdivia	Río Callealle	Estero Tralco	Estero Blanco	
Clasificación	Grupo Mineral	Minerales/n° de muestra	C R-610	C R-613	C R-616	F A-703	F A-726	F A-733	F A-747	F A-748	F C-416	F C-417	F C-424	F C-430	F C-439	F C-444	JP -418	JP -420	JP -422	JP -451	JP -462	JP -475	
Silicatos	Feldespatos serie triclinica (plagioclasas)	albita																					
		albita baja																					
		albita cálcica																					
		albita intermedia																					
		albita ordenada																					
		andesina																					
		anortita																					
		labradorita																					
	Anfiboles	actinolita																					
		hastingsita																					
		riebeckita																					
		tremolita																					
	Ríos o Esteros			Río Pichico	Río Iñaque	Río San Pedro	Río Iñaque	Río Cruces	Río Liquiñe	Río San Pedro	Estero Turbio	Río Cruces	Río Cruces	Río Leufucade	Río Ranintuleifu	Río Remehue	Río San Pedro	Río Callealle	Río Callealle	Río Valdivia	Río Callealle	Estero Tralco	Estero Blanco
	Clasificación	Grupo Mineral	Minerales/n° de muestra	C R-610	C R-613	C R-616	F A-703	F A-726	F A-733	F A-747	F A-748	F C-416	F C-417	F C-424	F C-430	F C-439	F C-444	JP -418	JP -420	JP -422	JP -451	JP -462	JP -475
Silicatos	Piroxenos	enstatita																					
		pigeonita																					
		piroxenos																					
	Clinopiroxenos	augita																					
		diópsido																					

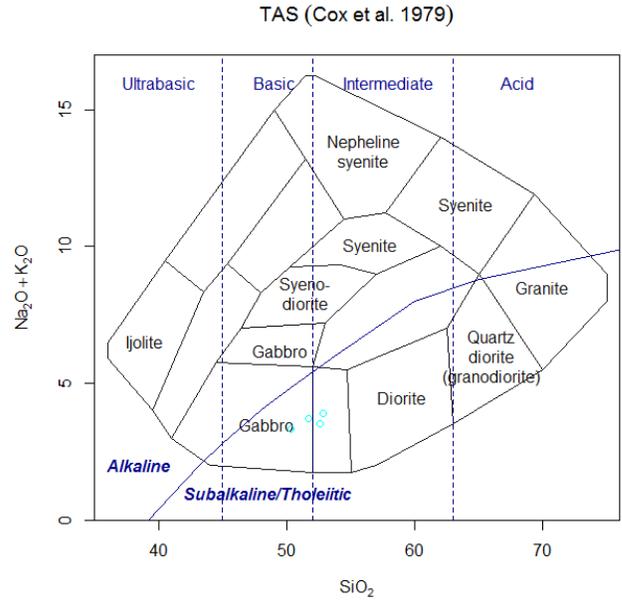
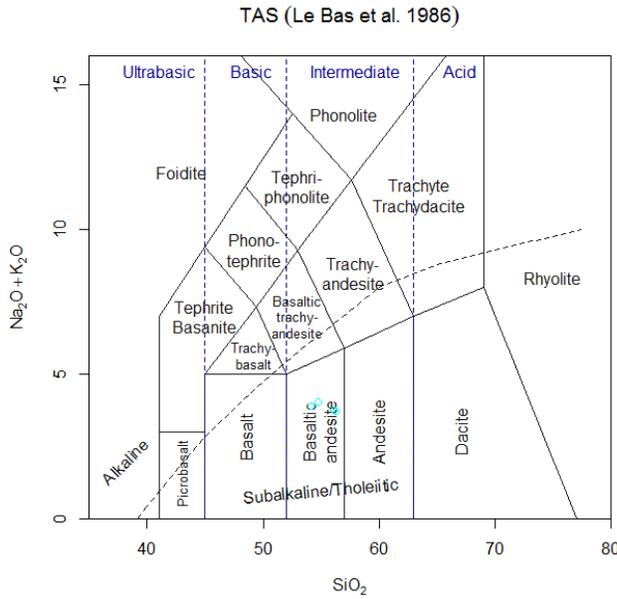
		hedenbergita																																				
		Olivino	forsterita férrica	olivino																																		
		Zeolitas	analcima	faujasita																																		
Ríos o Esteros			Río Pichico	Río Iñaque	Río San Pedro	Río Iñaque	Río Cruces	Río Liquiñe	Río San Pedro	Estero Turbio	Río Cruces	Río Cruces	Río Leufucade	Río Ranintuleifu	Río Remehue	Río San Pedro	Río Callealle	Río Callealle	Río Valdivia	Río Callealle	Estero Tralco	Estero Blanco																
Clasificación	Grupo Mineral	Minerales/n° de muestra	C R- 61 0	C R- 61 3	C R- 61 6	F A- 70 3	F A- 72 6	F A- 73 3	F A- 74 7	F A- 74 8	F C- 41 6	F C- 41 7	F C- 42 4	F C- 43 0	F C- 43 9	F C- 44 4	JP - 41 8	JP - 42 0	JP - 42 2	JP - 45 1	JP - 46 2	JP - 47 5																
Silicatos	Arcillas	caolinita																																				
		dickita																																				
		illita																																				
		paligorskita																																				
		vermiculita																																				
	Alumino silicato	prehnita																																				
		sillimanita																																				
	Serpentinas	lizardita																																				
	Cloritas	chamosita																																				
		clinocloro																																				
	Silicatos varios	cordierita																																				
		fluorichterita																																				
		spurrita																																				
		titanita																																				

Ríos o Esteros			Río Pichico	Río Iñaque	Río San Pedro	Río Iñaque	Río Cruces	Río Liquiñe	Río San Pedro	Estero Turbio	Río Cruces	Río Cruces	Río Leufucade	Río Ranintuleifu	Río Remehue	Río San Pedro	Río Callecale	Río Callecale	Río Valdivia	Río Callecale	Estero Tralco	Estero Blanco	
Clasificación	Grupo Mineral	Minerales/ n° de muestra	C R-610	C R-613	C R-616	F A-703	F A-726	F A-733	F A-747	F A-748	F C-416	F C-417	F C-424	F C-430	F C-439	F C-444	JP - 418	JP - 420	JP - 422	JP - 451	JP - 462	JP - 475	
Hidróxidos		gibbsita																					
Óxidos		birnessita																					
		cuprita																					
		espinela																					
		hematita																					
		maghemita																					
		magnetita																					
		rutilo																					
Carbónatos		huanghoita																					
Ríos o Esteros			Río Pichico	Río Iñaque	Río San Pedro	Río Iñaque	Río Cruces	Río Liquiñe	Río San Pedro	Estero Turbio	Río Cruces	Río Cruces	Río Leufucade	Río Ranintuleifu	Río Remehue	Río San Pedro	Río Callecale	Río Callecale	Río Valdivia	Río Callecale	Estero Tralco	Estero Blanco	
Clasificación	Grupo Mineral	Minerales/ n° de muestra	C R-610	C R-613	C R-616	F A-703	F A-726	F A-733	F A-747	F A-748	F C-416	F C-417	F C-424	F C-430	F C-439	F C-444	JP - 418	JP - 420	JP - 422	JP - 451	JP - 462	JP - 475	
Sulfuros		arsenopolibasita																					
		cinabrio																					
		polibasita																					
Fosfatos, arsenatos y vanadatos		calcosiderita																					
		chenevixita																					
Elemento nativo		grafito																					

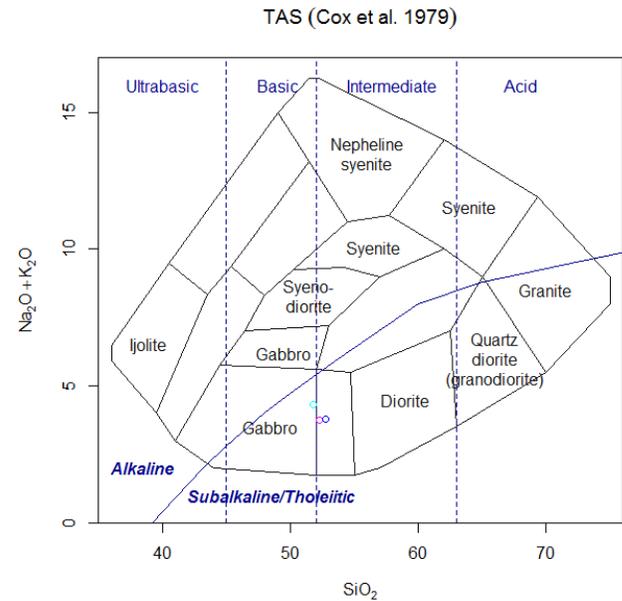
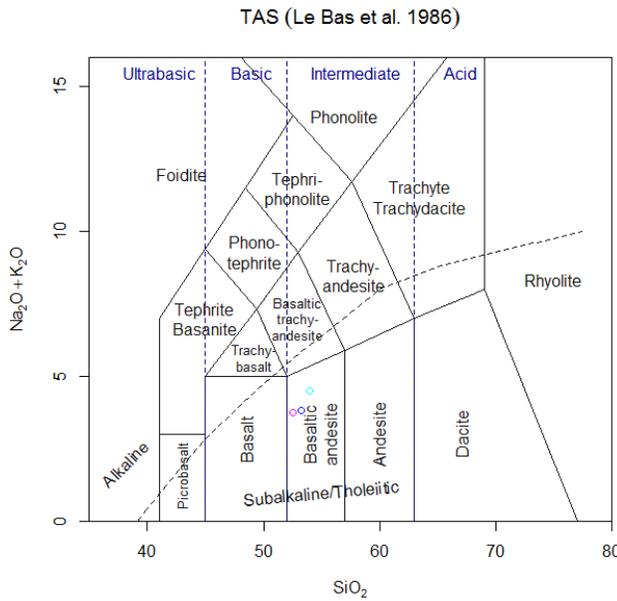
(B.4) Diagramas de clasificación TAS

Subcuenca río Liquiñe

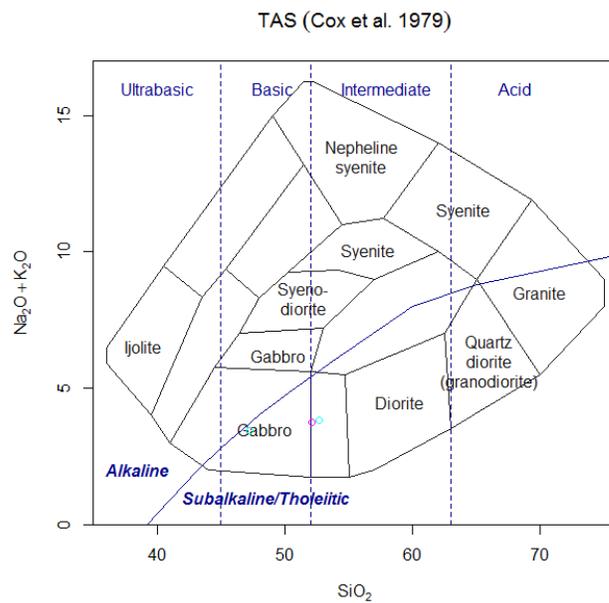
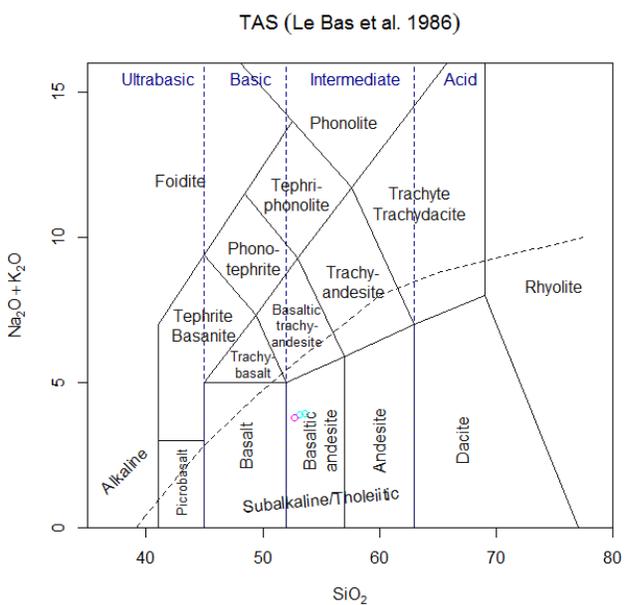
i) Río Los Nadis



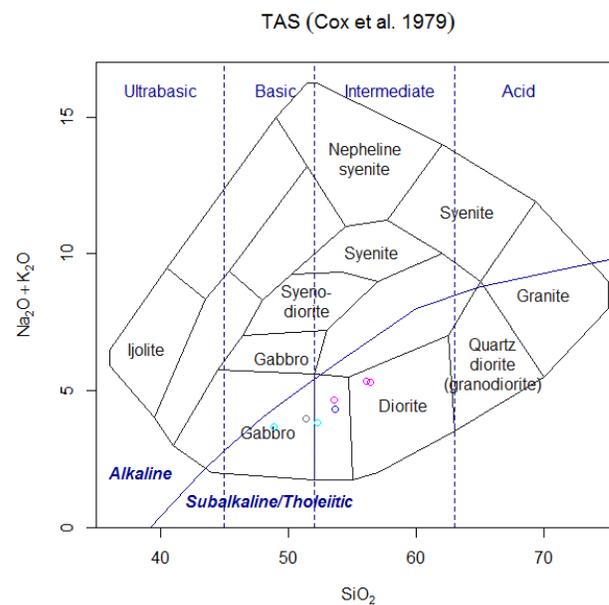
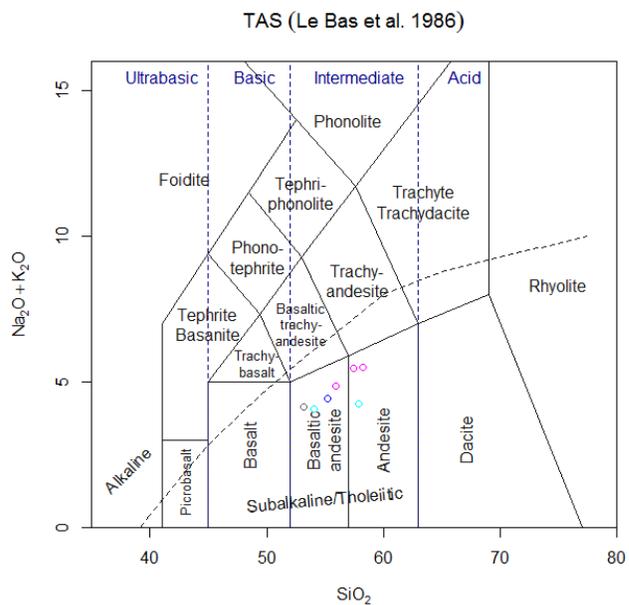
ii) Río El Venado



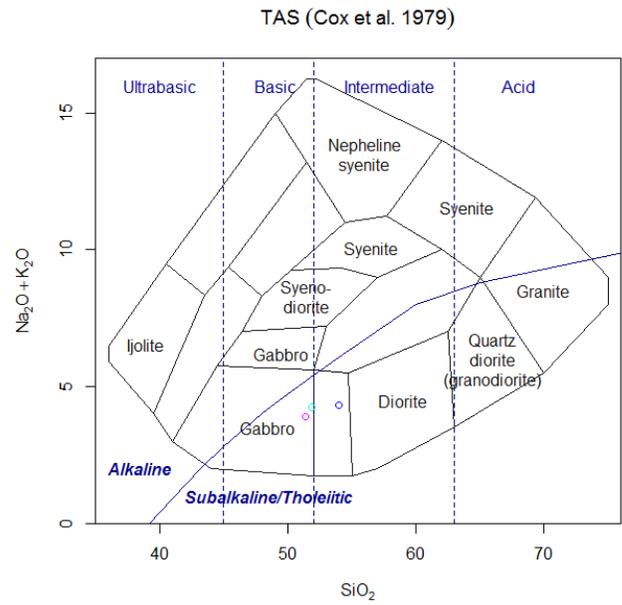
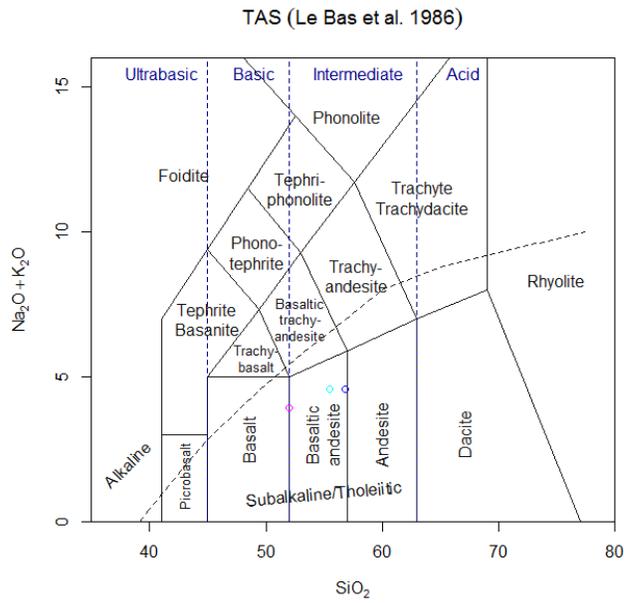
iii) Río Llancahue



iv) Ríos Ranintulefú-Liquiñe-Cuacua-Neltume

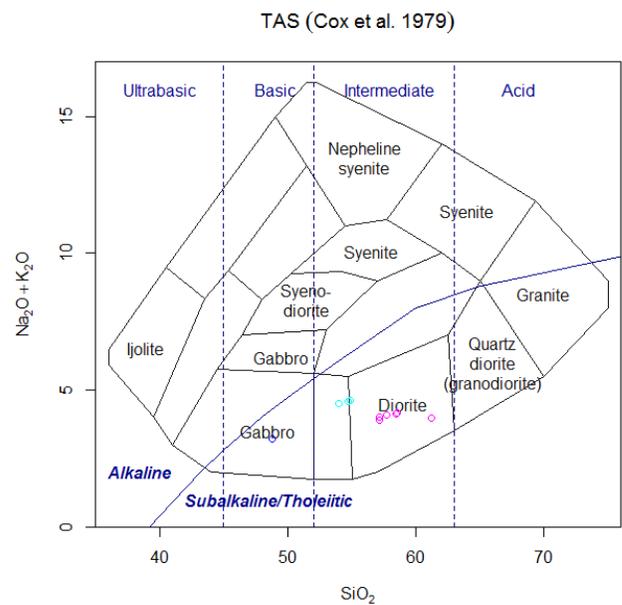
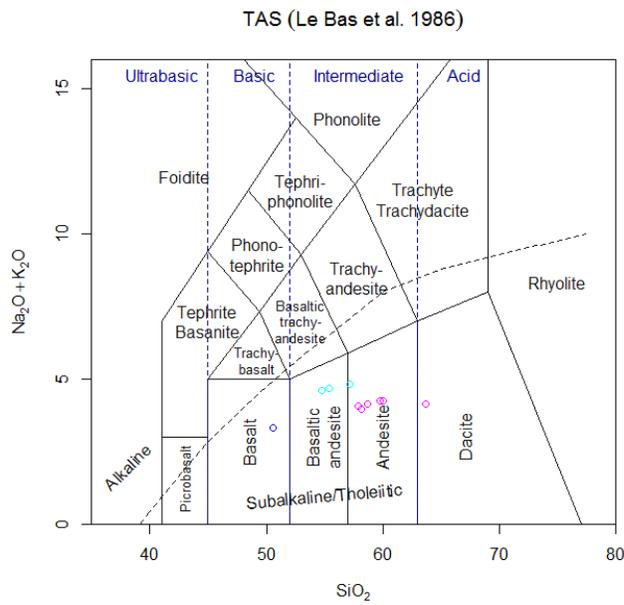


v) Río Llanquihue



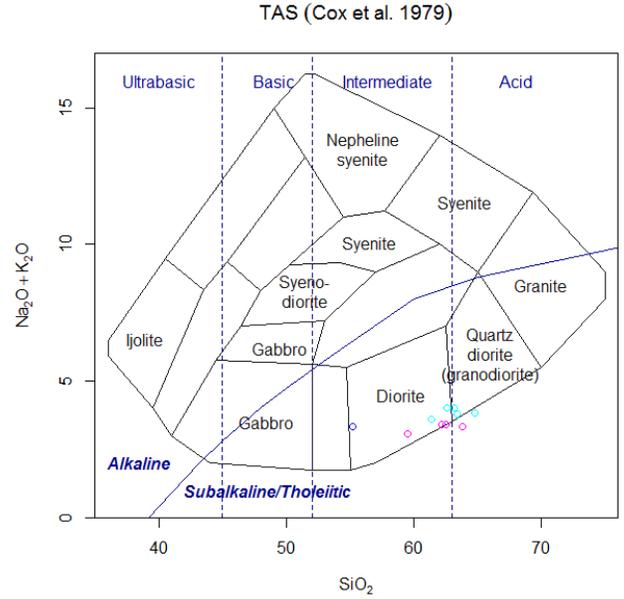
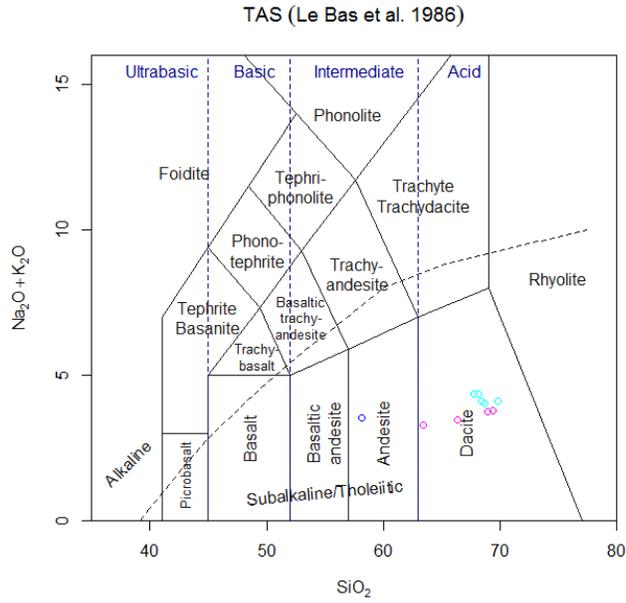
Subcuenca río San Pedro

i) Ríos Enco-San Pedro



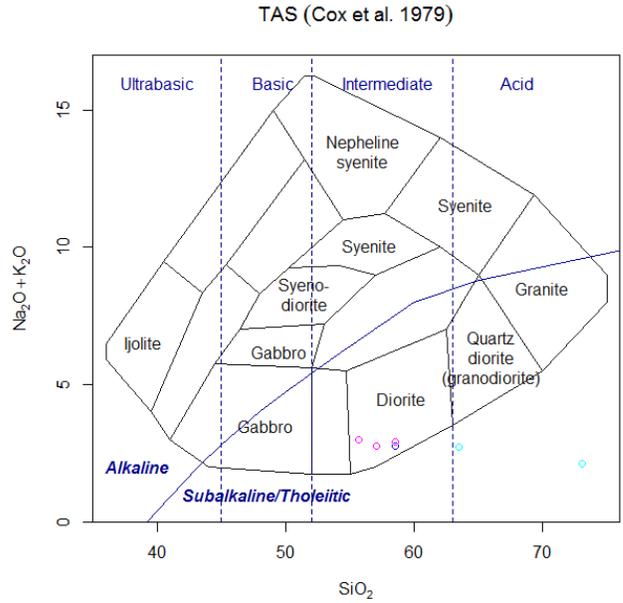
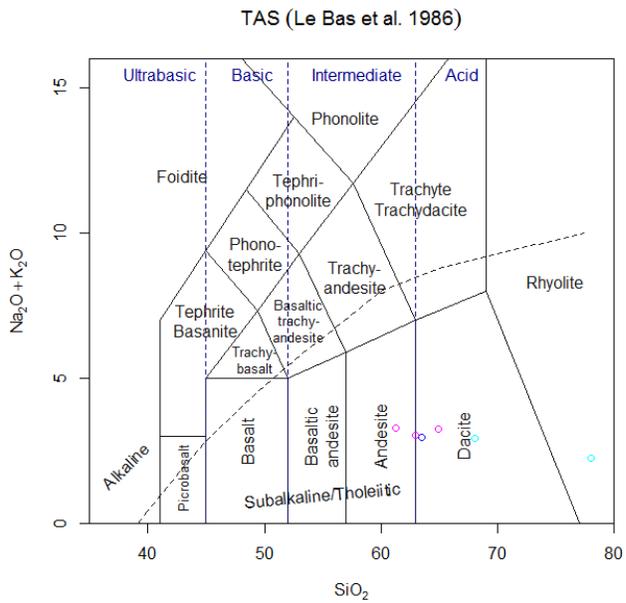
Subcuenca río Quinchilca

i) Ríos Remehue-Quinchilca

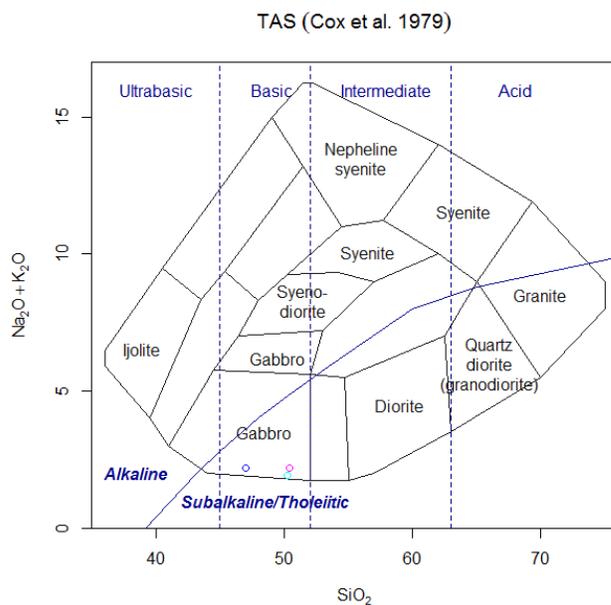
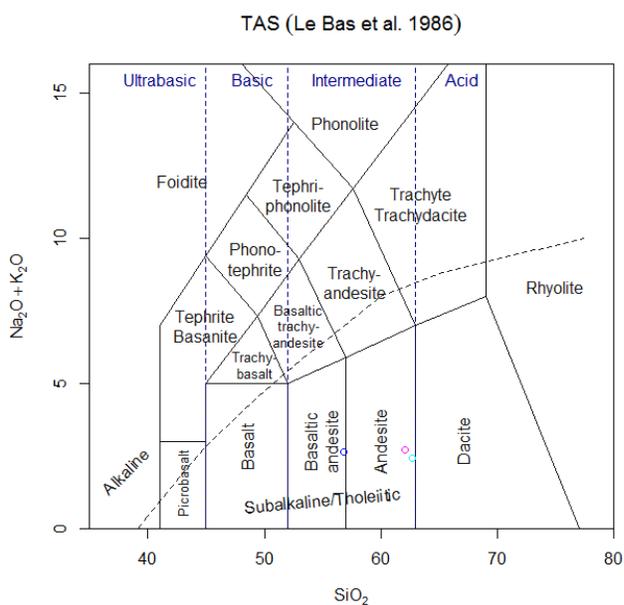


Subcuenca río Calle calle

i) Río Collileufú

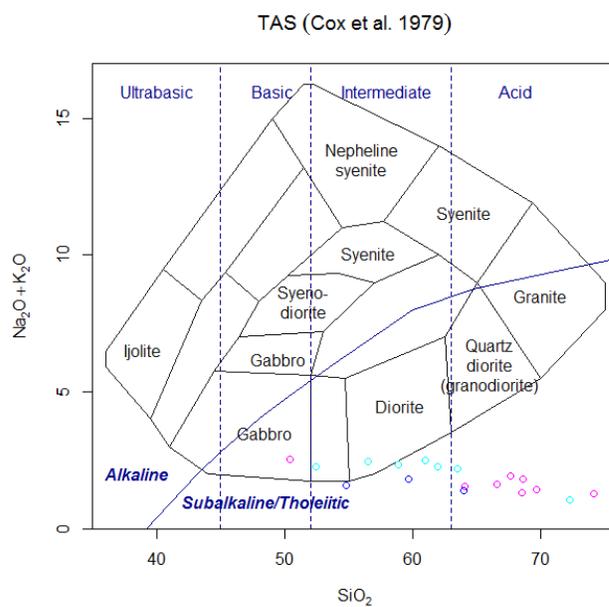
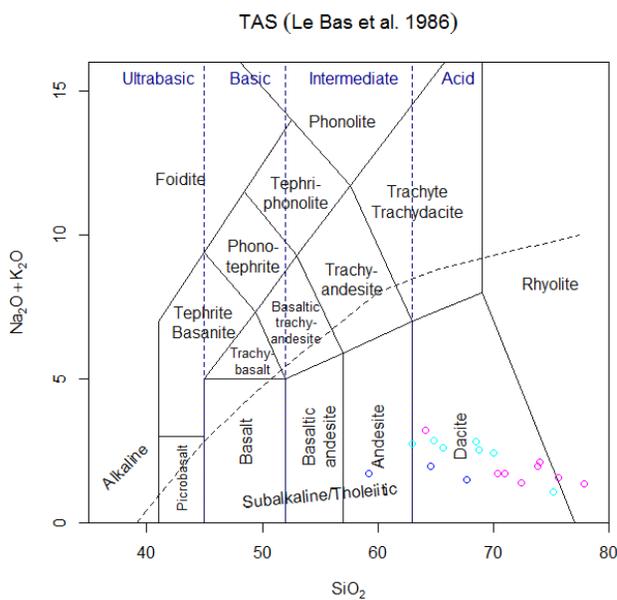


ii) Estero Huinohuino



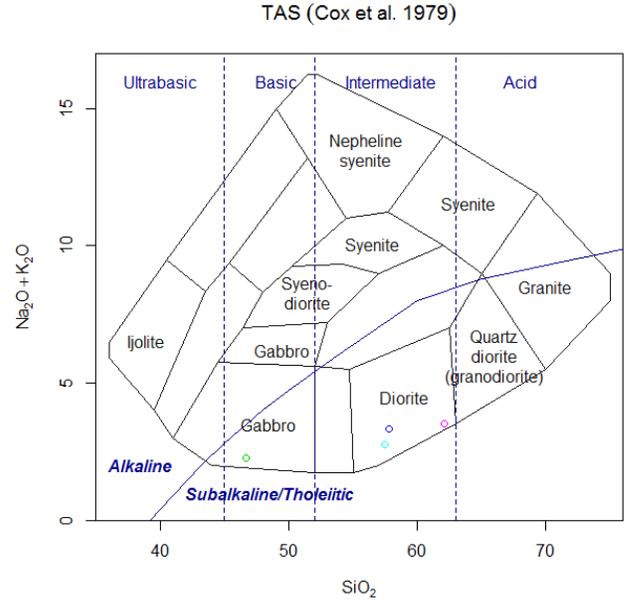
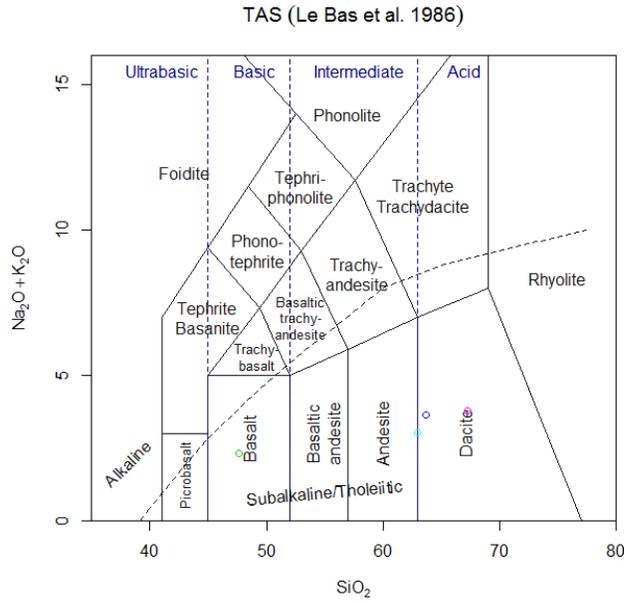
Subcuenca río Pichoy

i) Ríos Ñaque-Pichoy

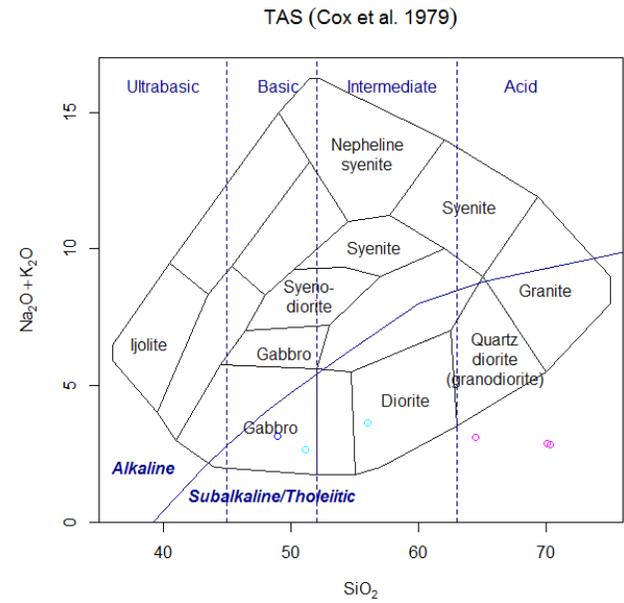
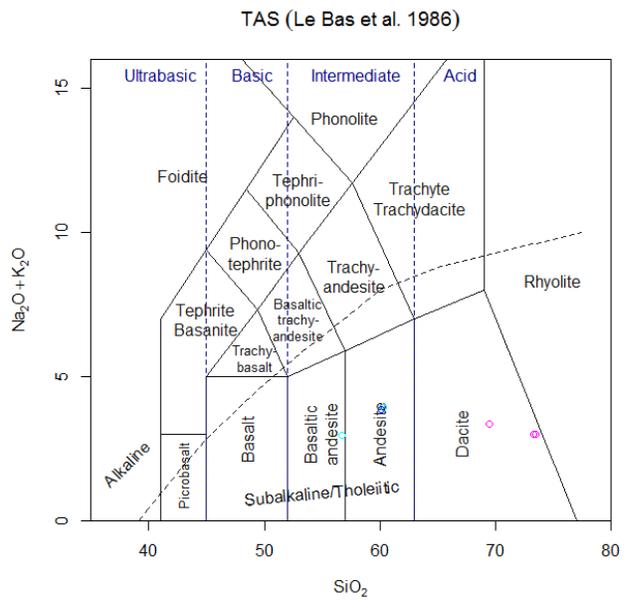


Subcuenca río Valdivia

i) Río Valdivia

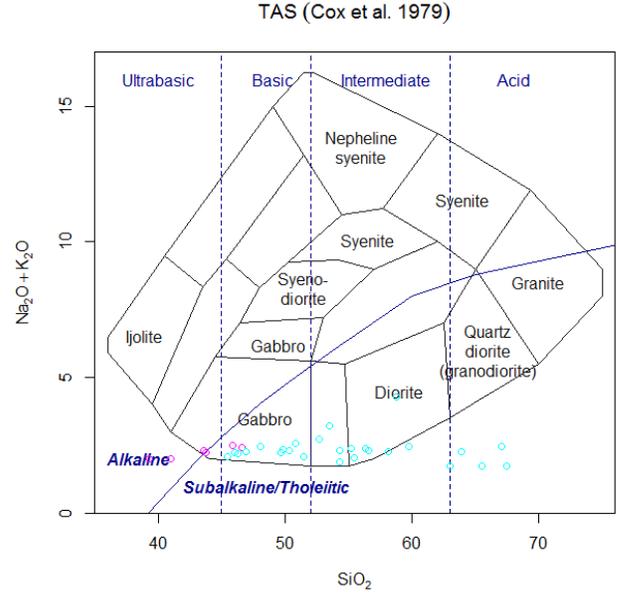
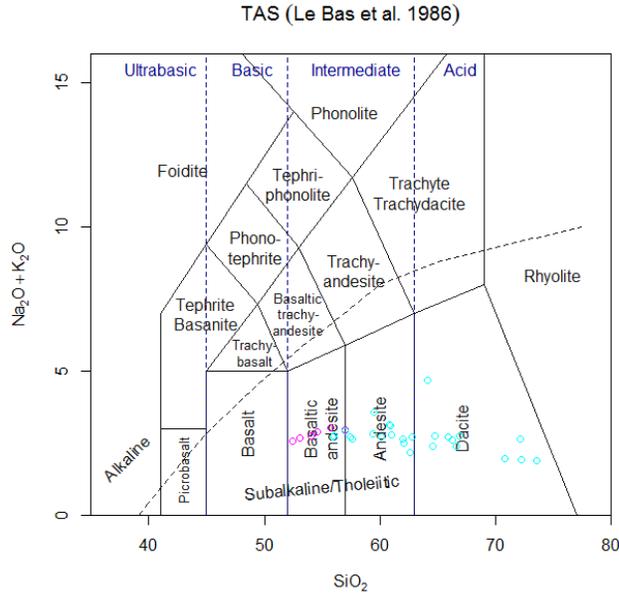


ii) Río Futa

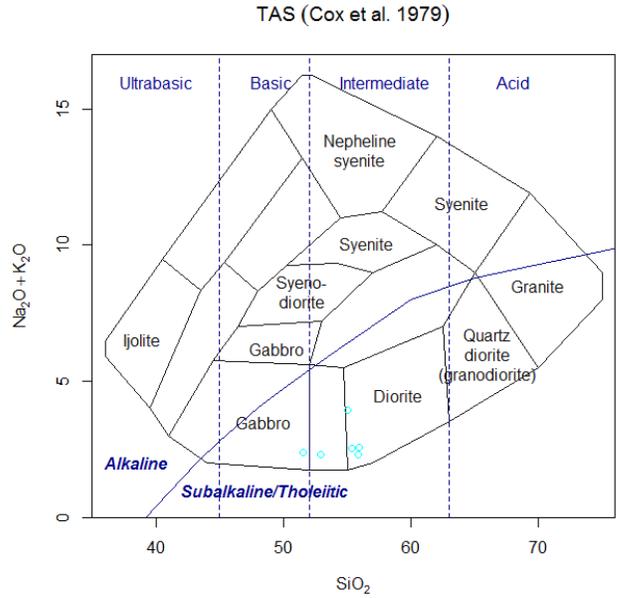
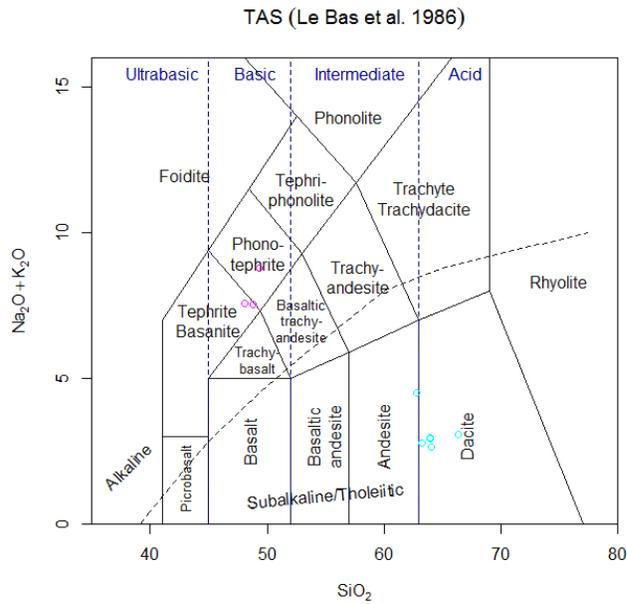


Subcuenca río Cruces

i) Río Cruces



ii) Río Leufucade



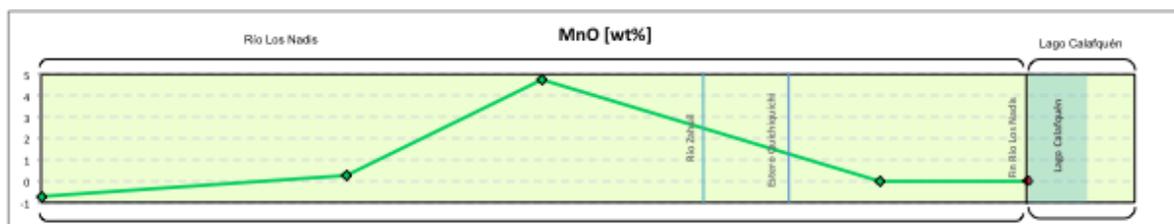
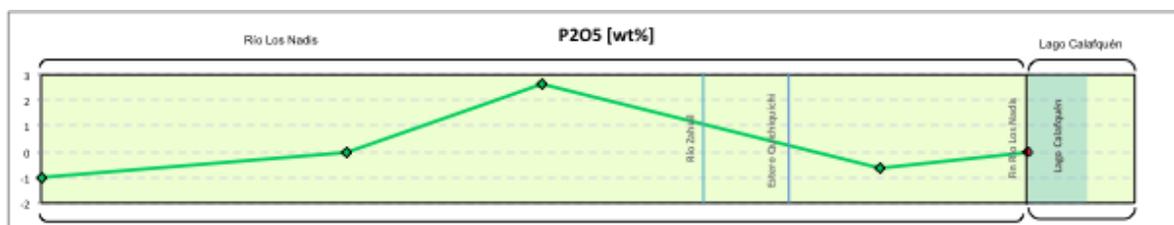
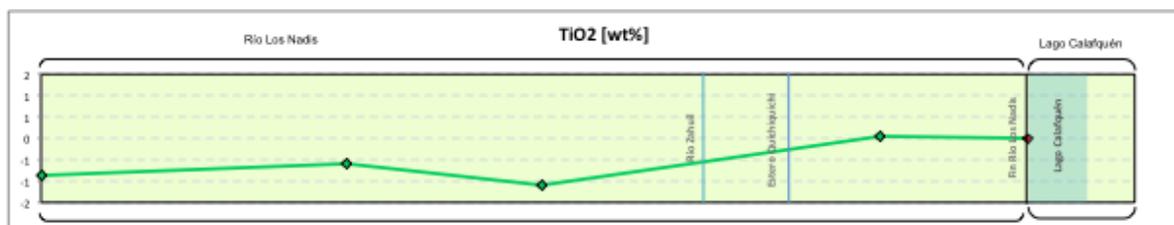
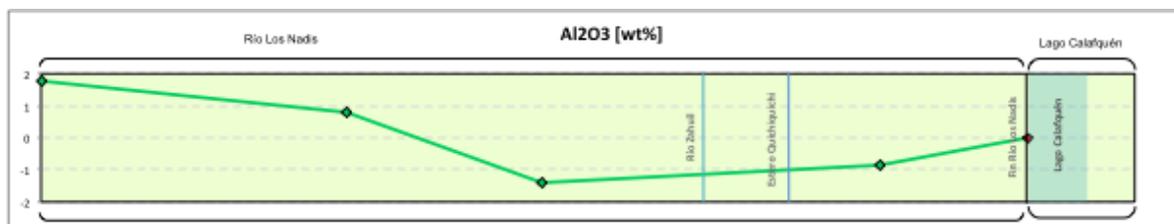
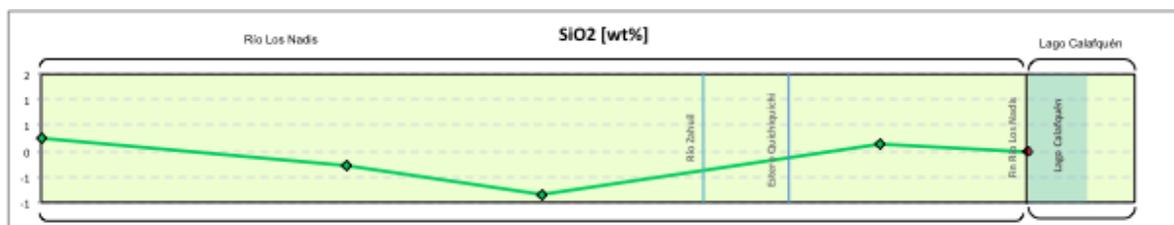
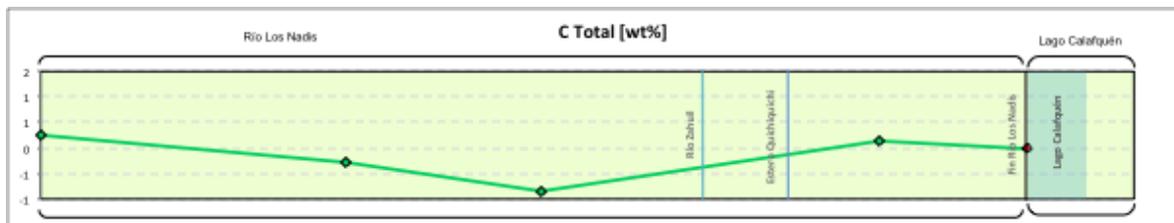
(B.5) Gráficos de variación geográfica

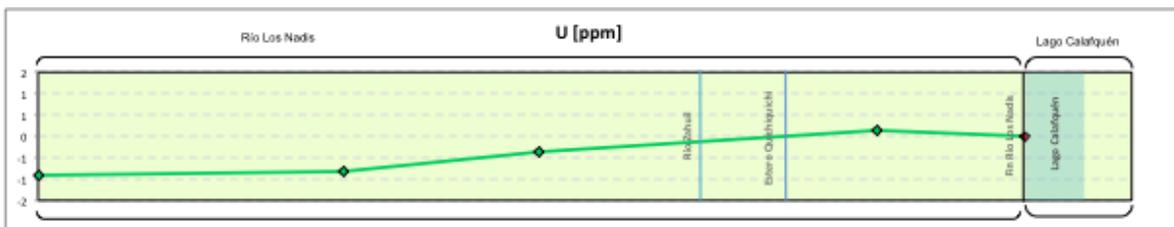
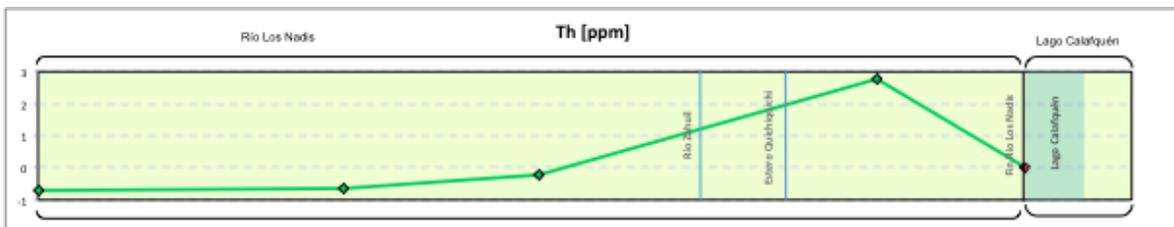
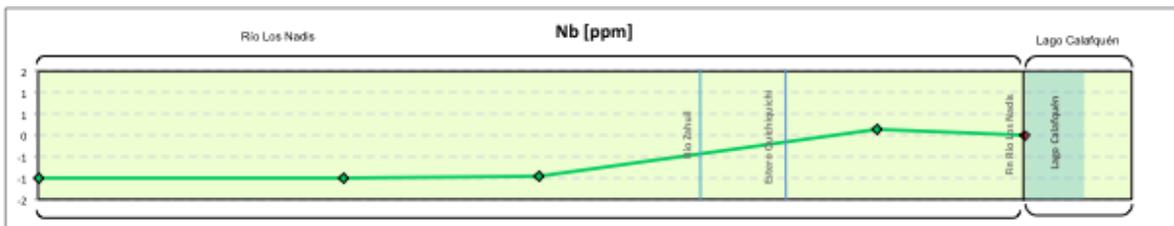
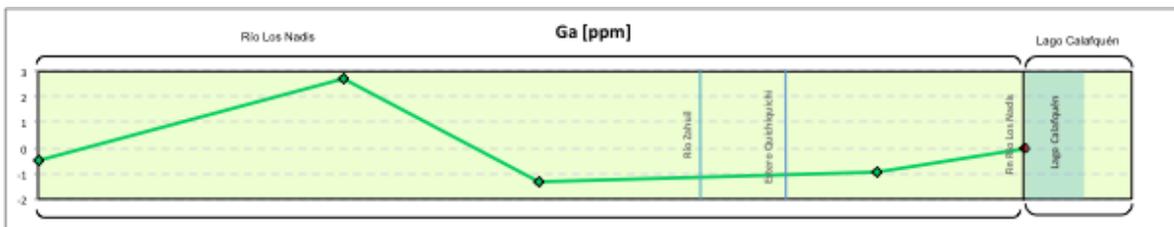
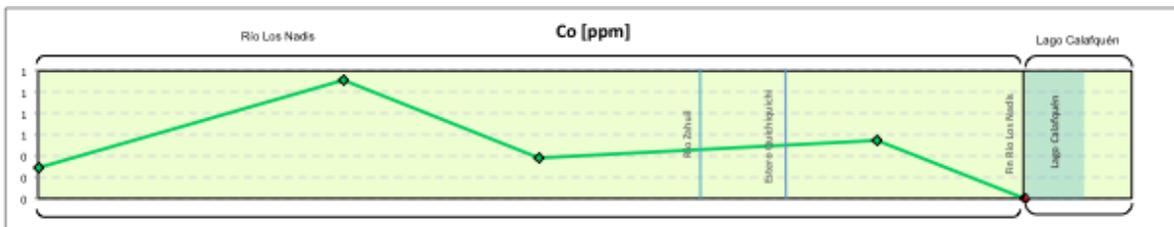
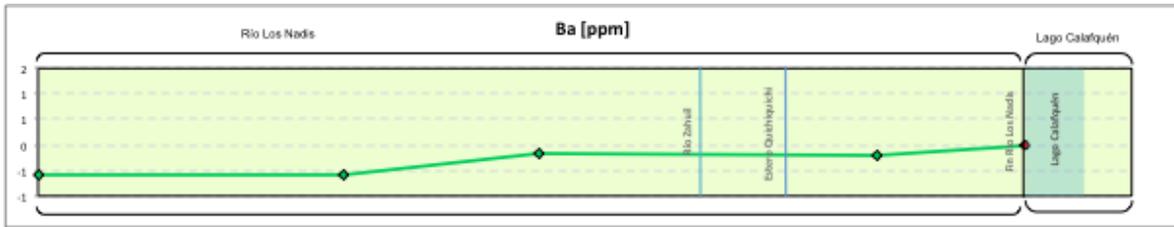
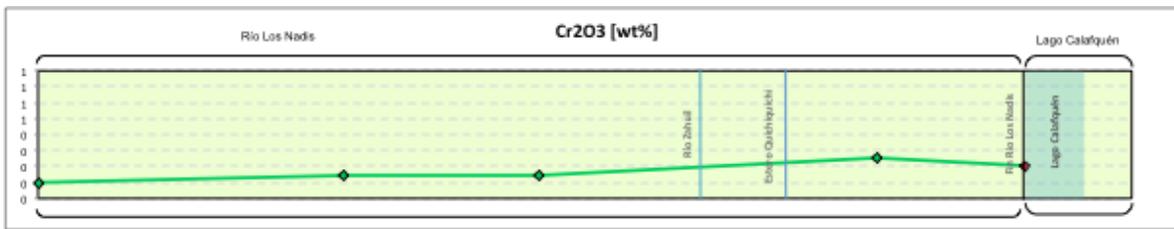
Subcuenca río Liquiñe

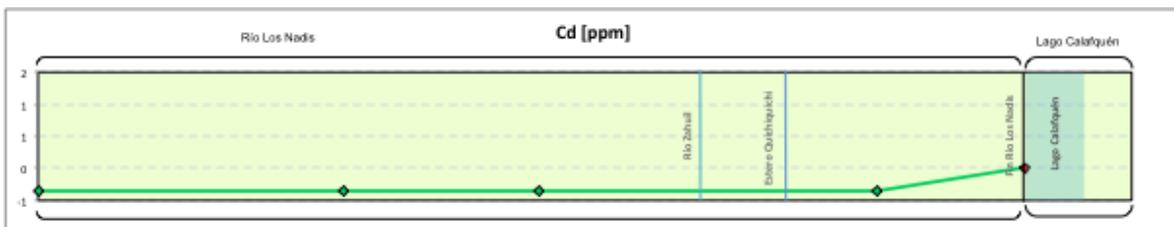
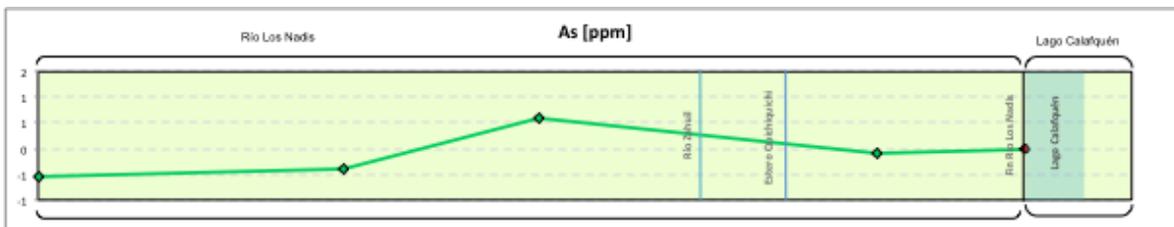
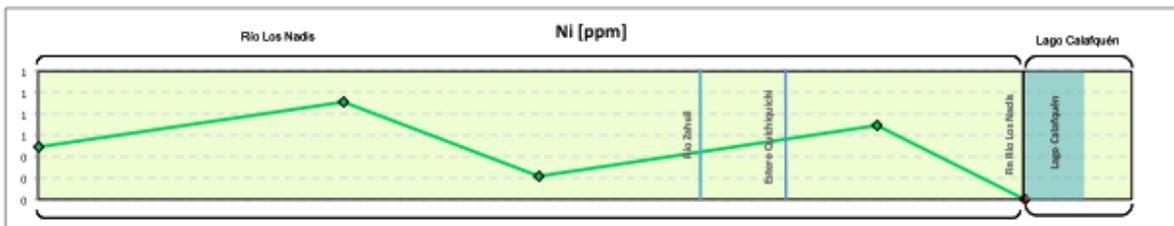
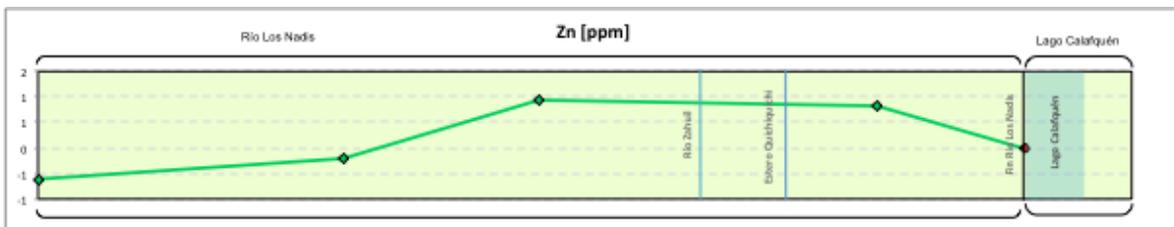
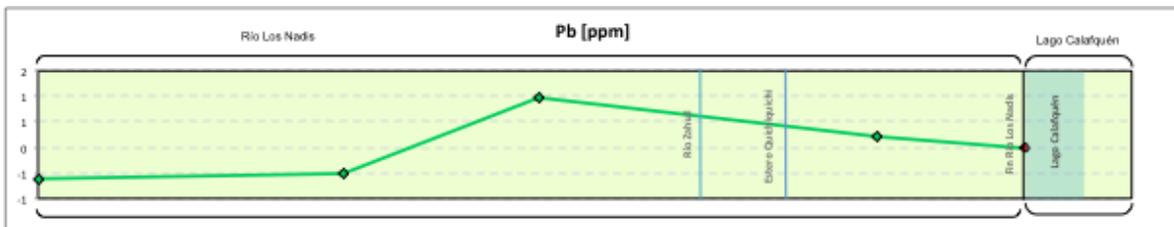
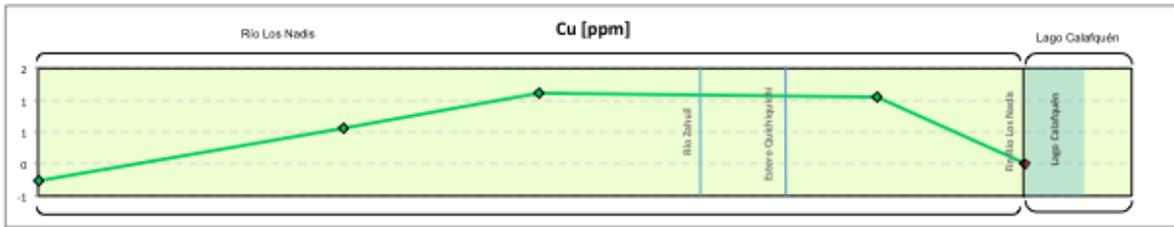
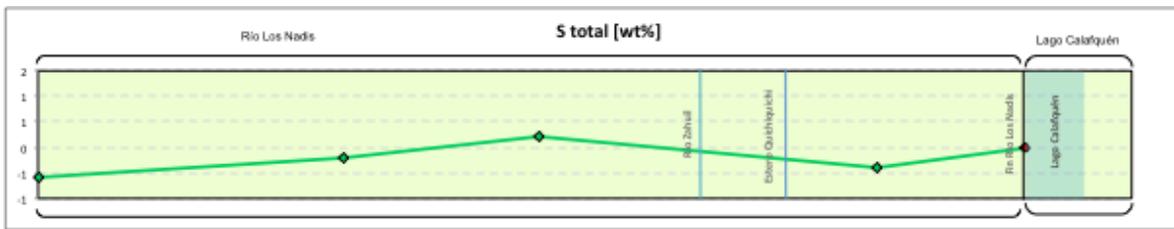
i) Río Los Nadis

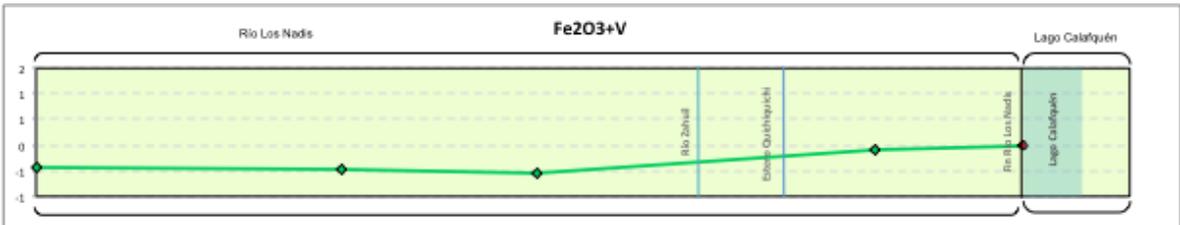
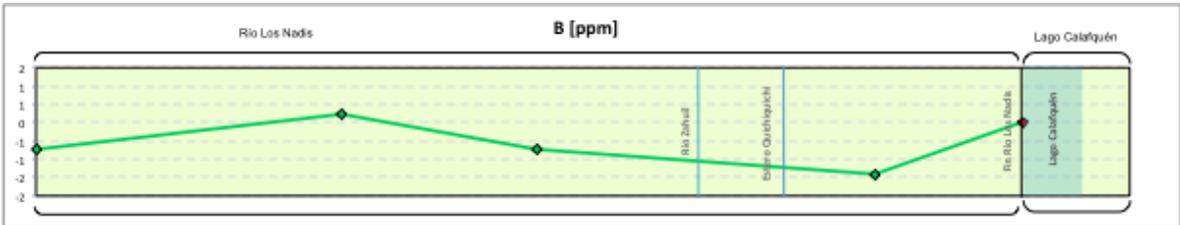
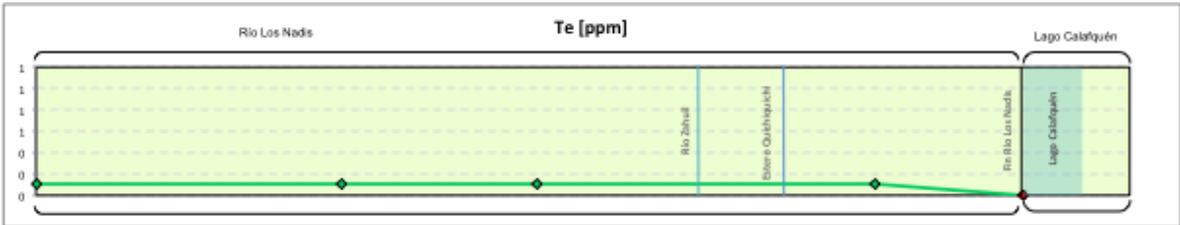
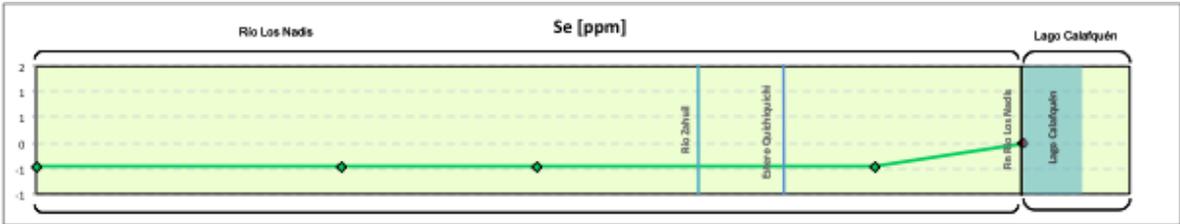
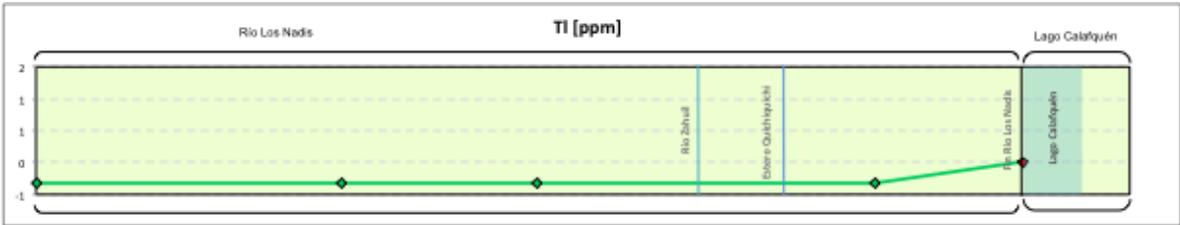
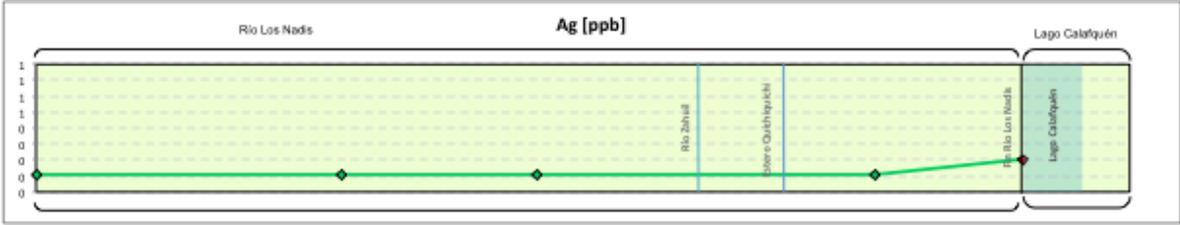
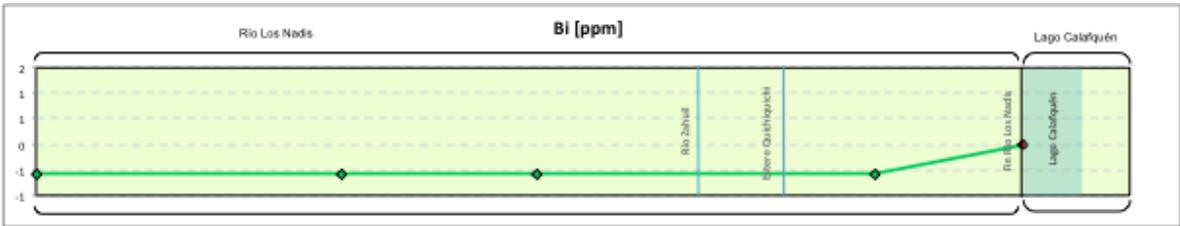


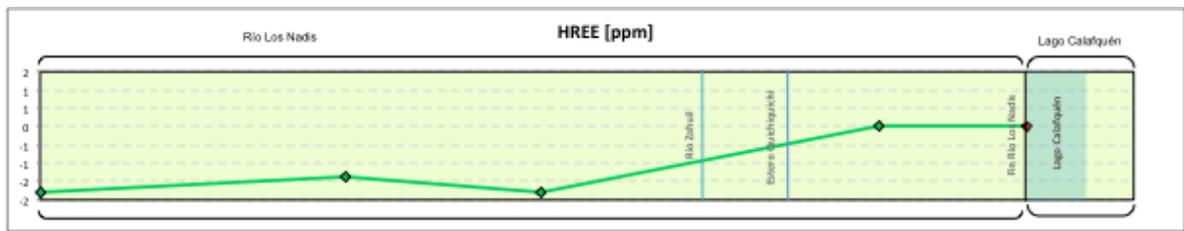
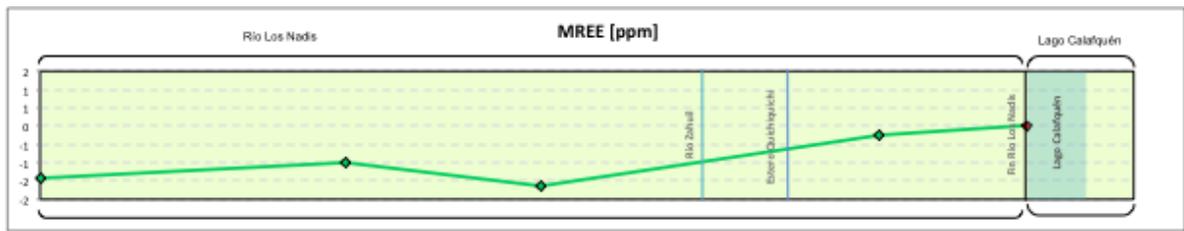
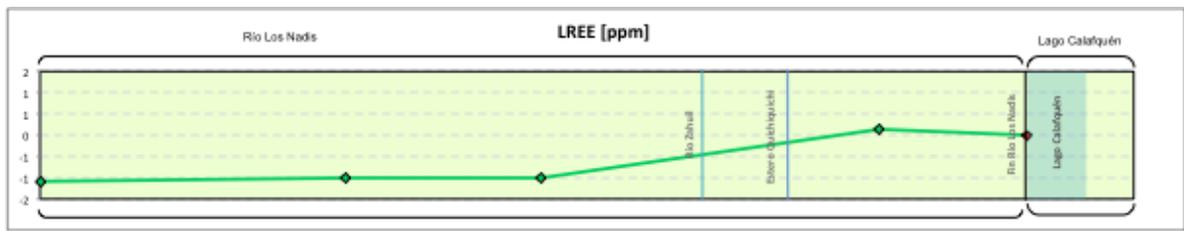
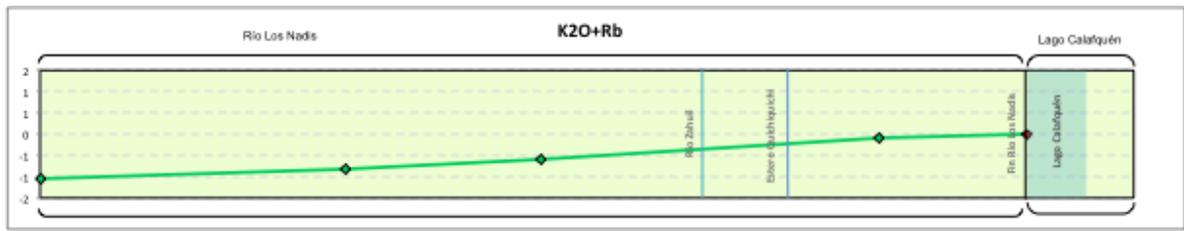
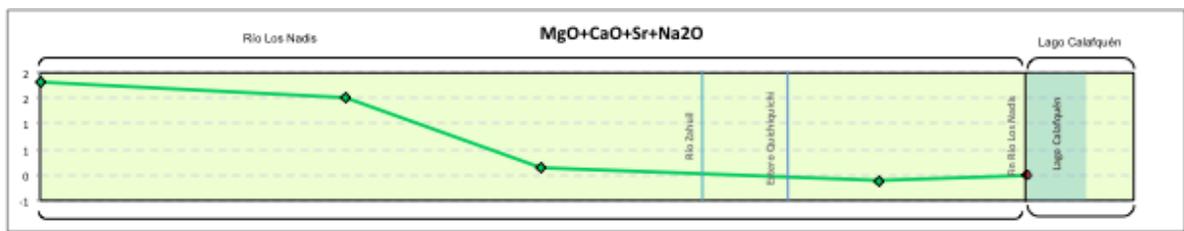
Sentido aguas abajo







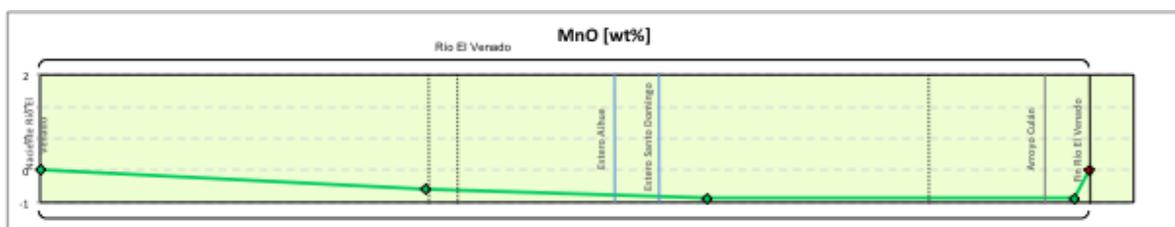
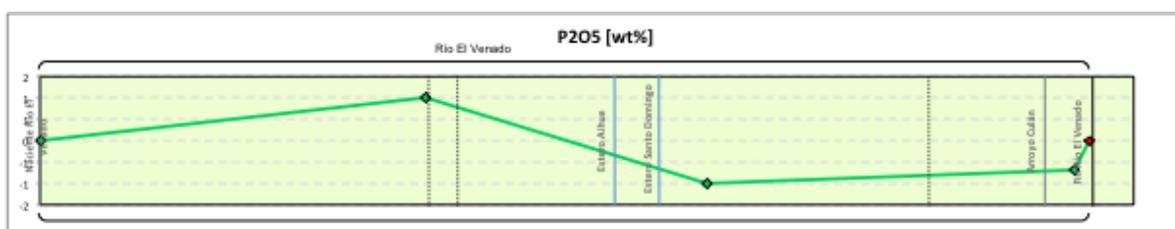
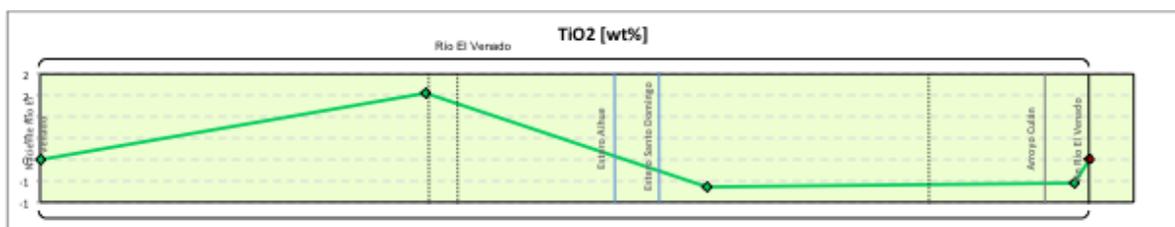
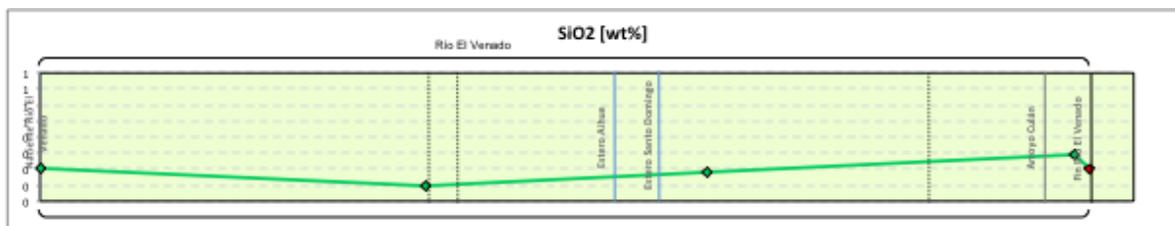
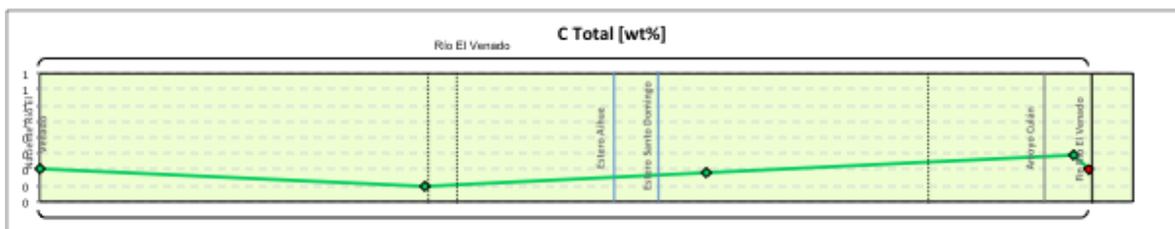


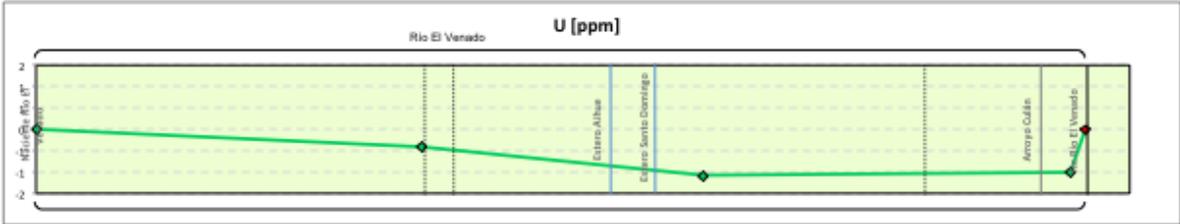
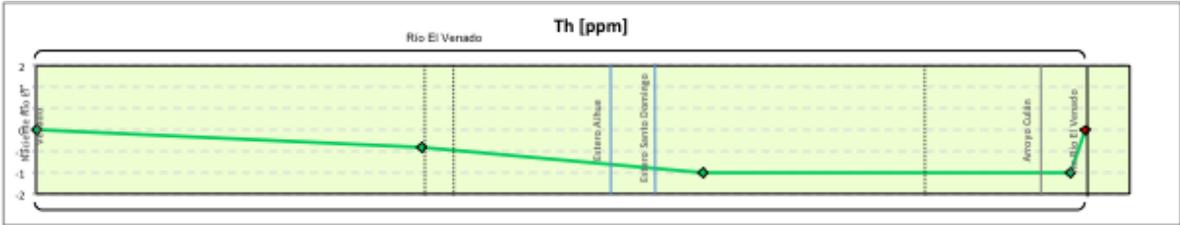
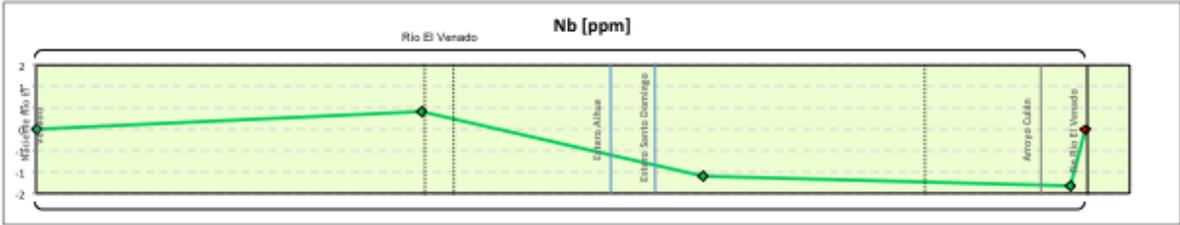
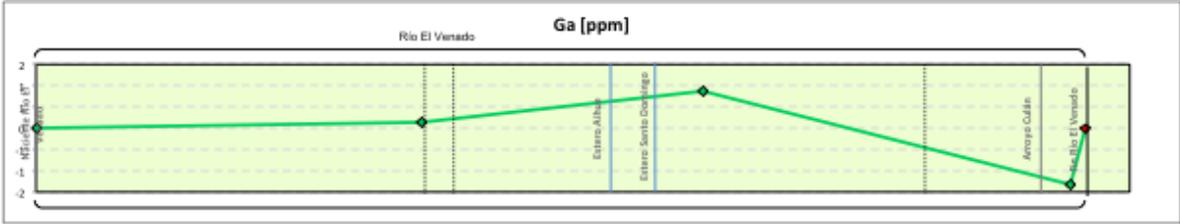
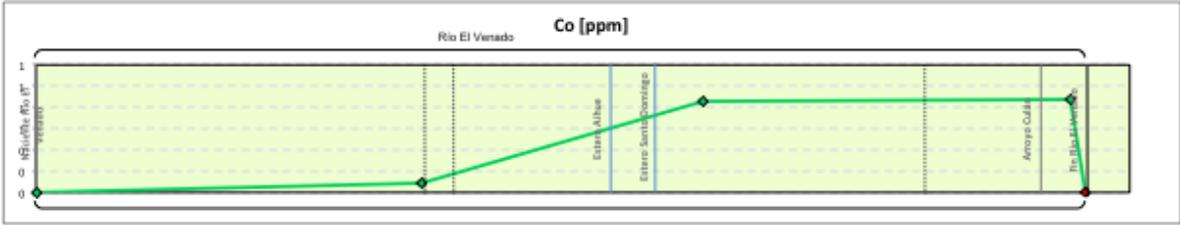
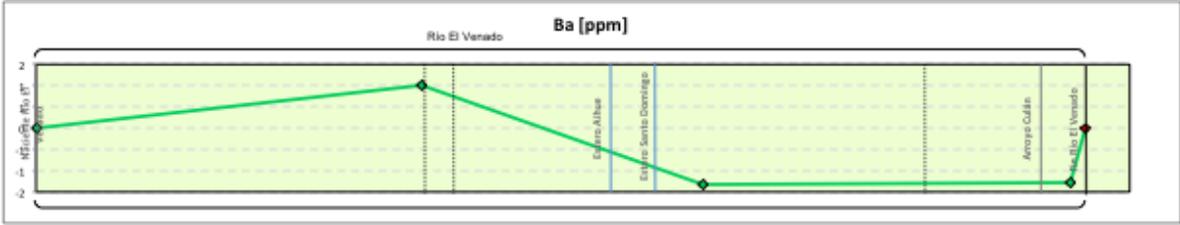
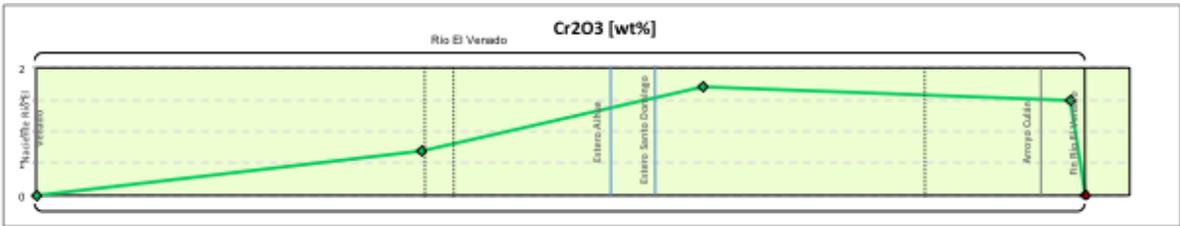


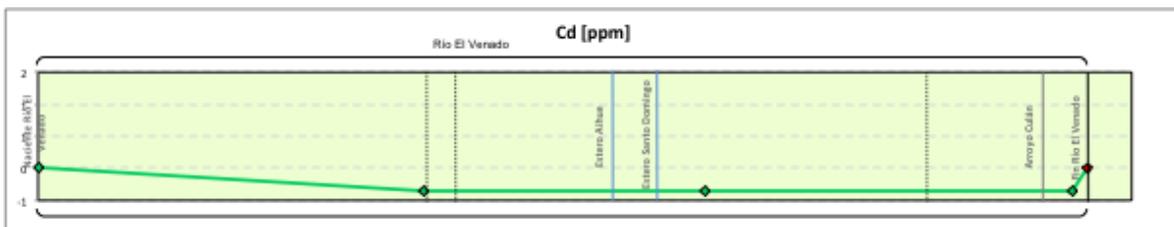
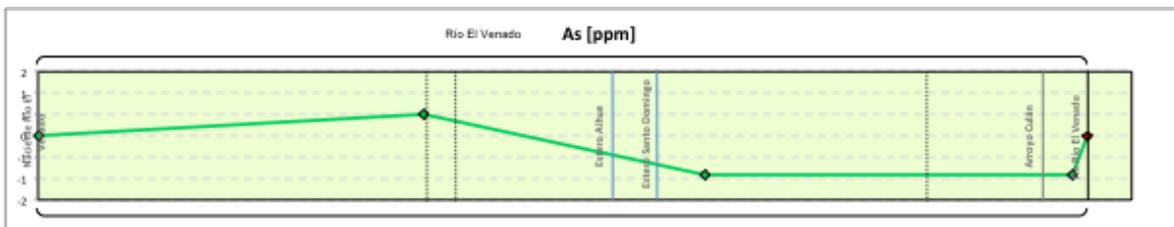
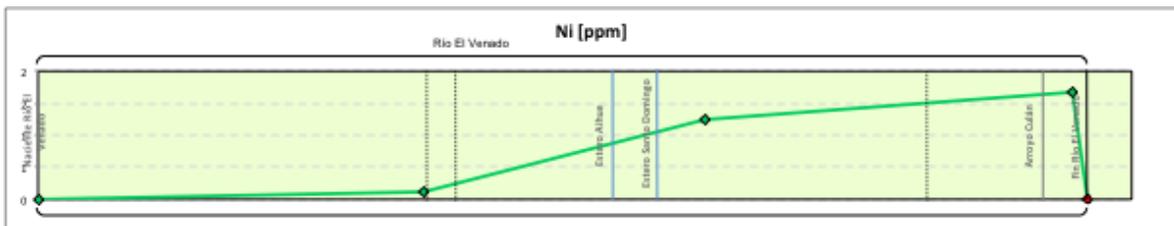
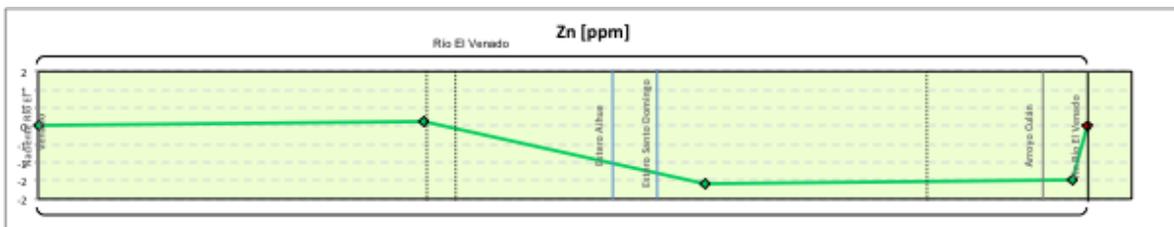
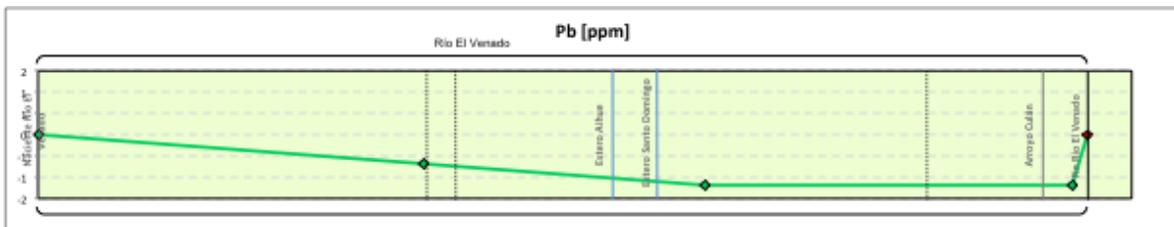
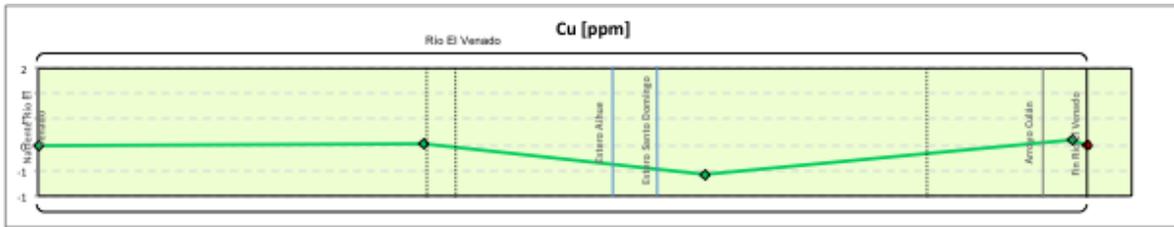
ii) Río El Venado

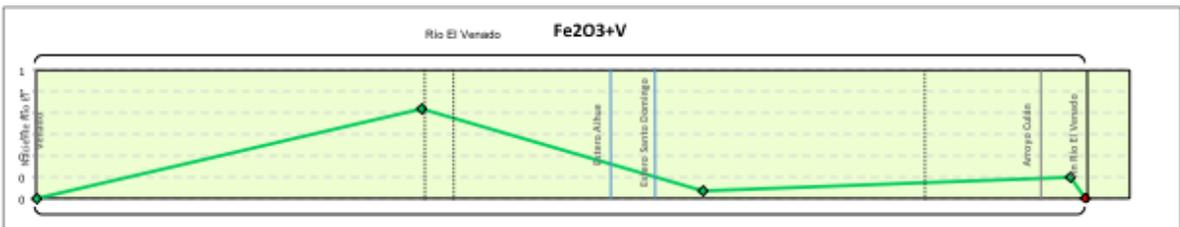
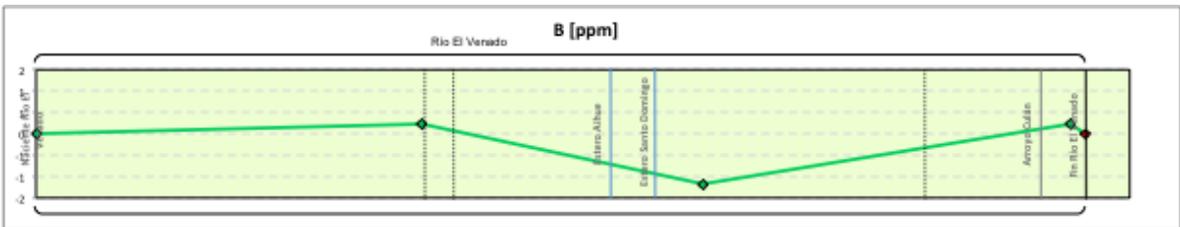
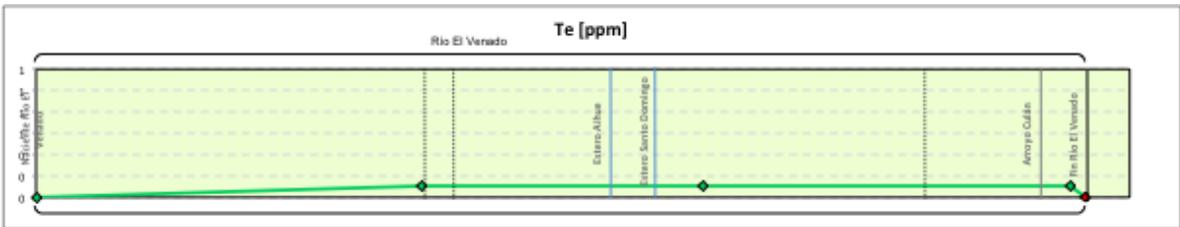
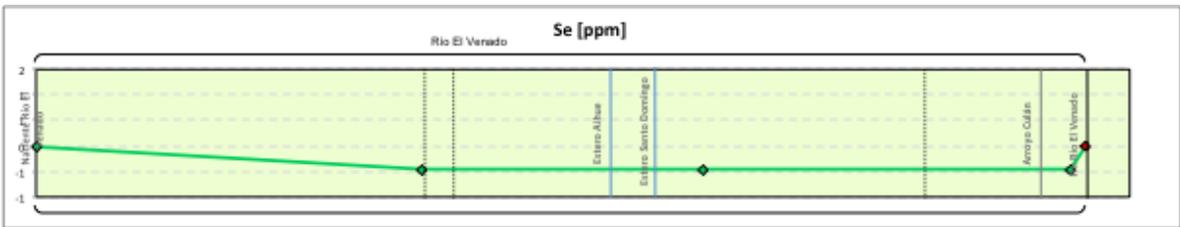
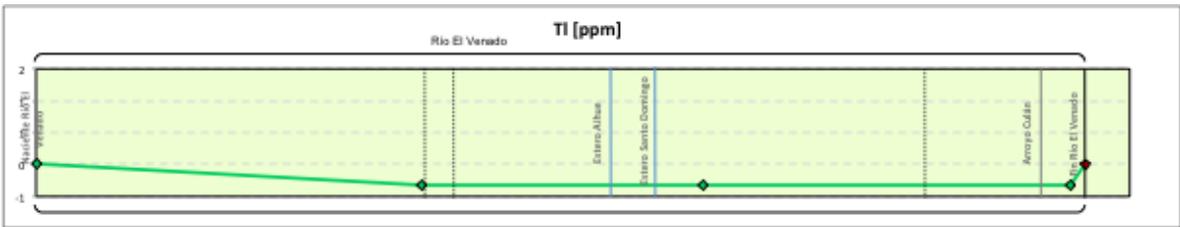
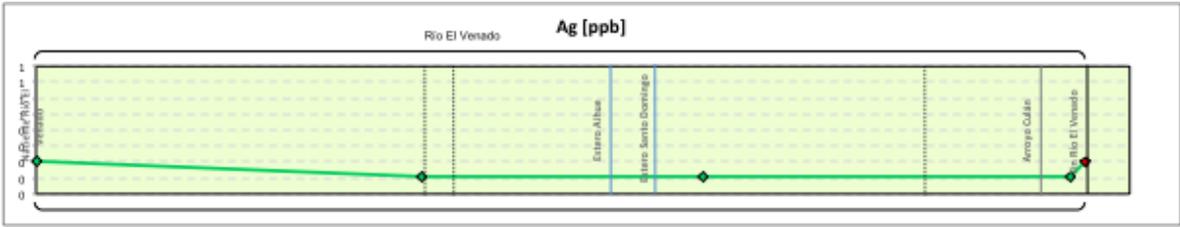
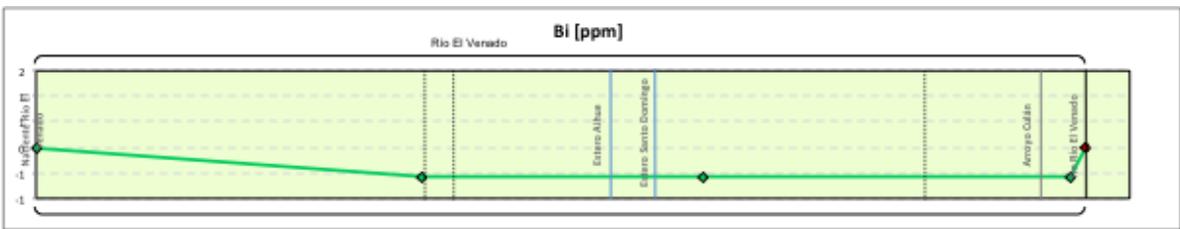


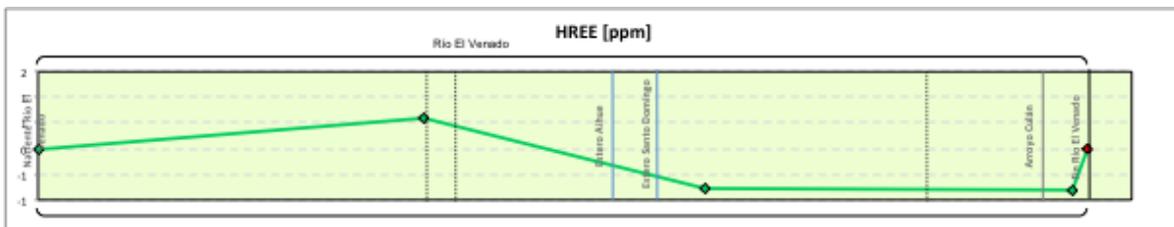
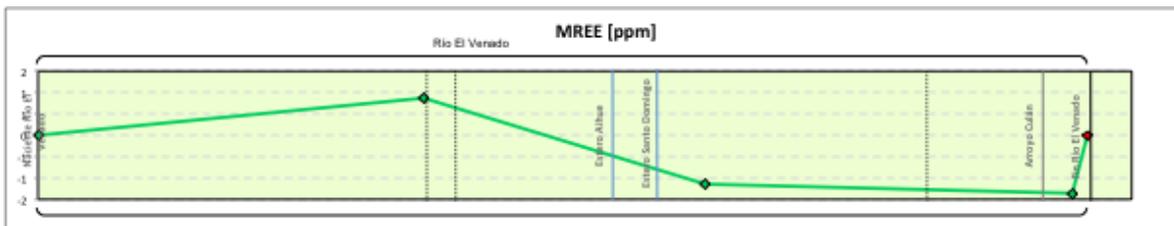
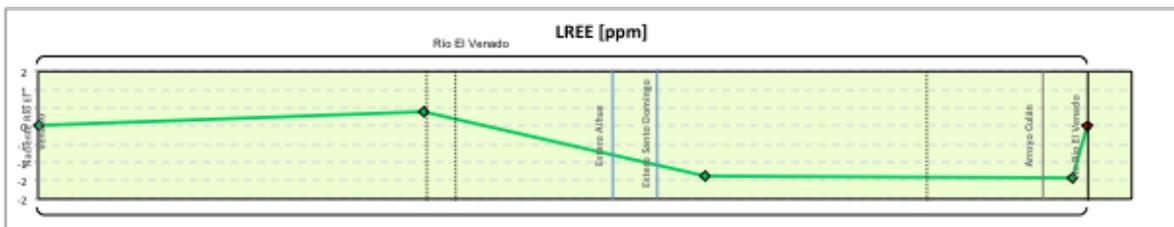
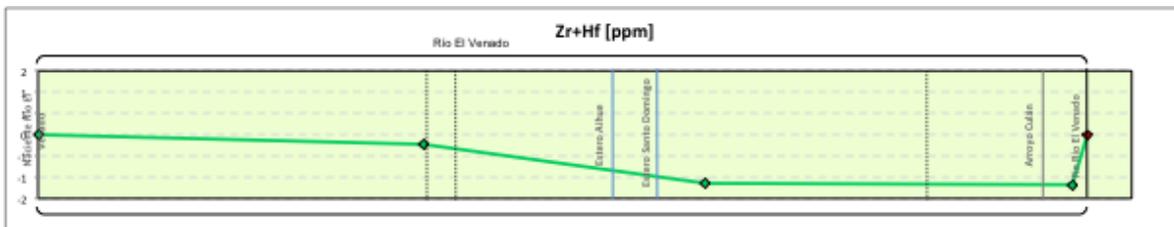
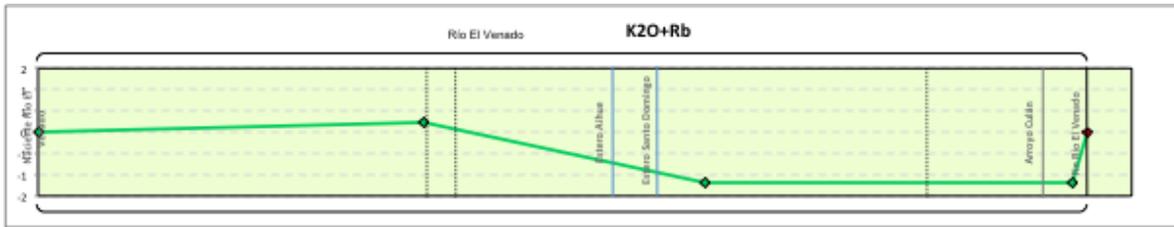
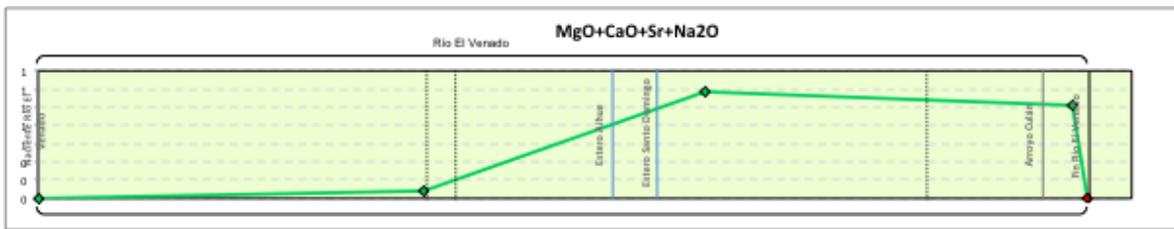
Sentido aguas abajo







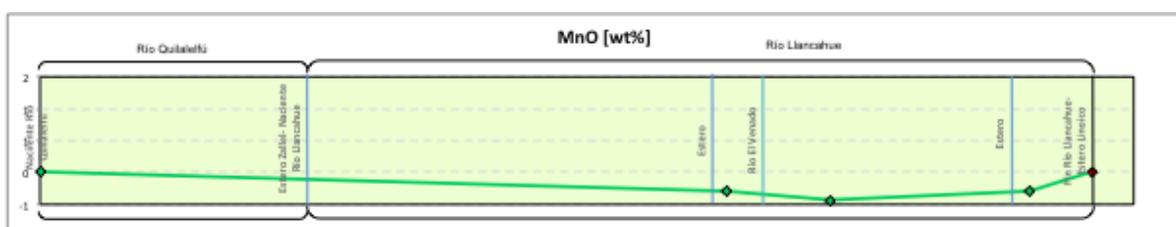
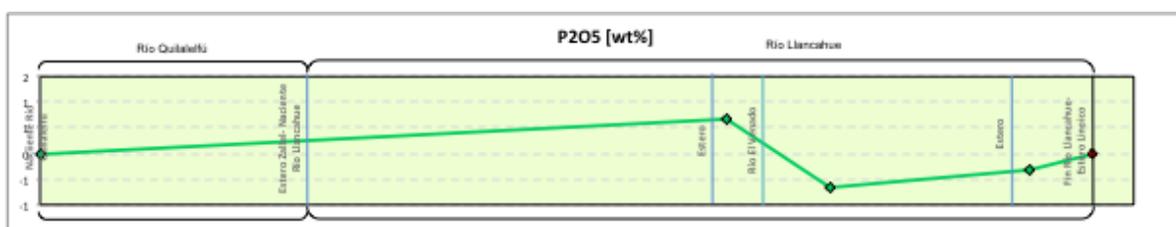
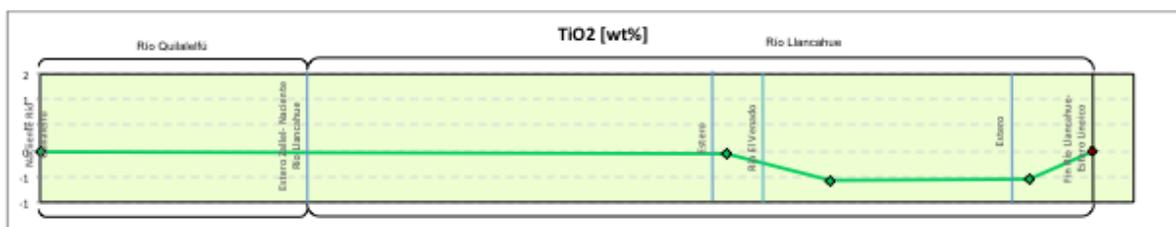


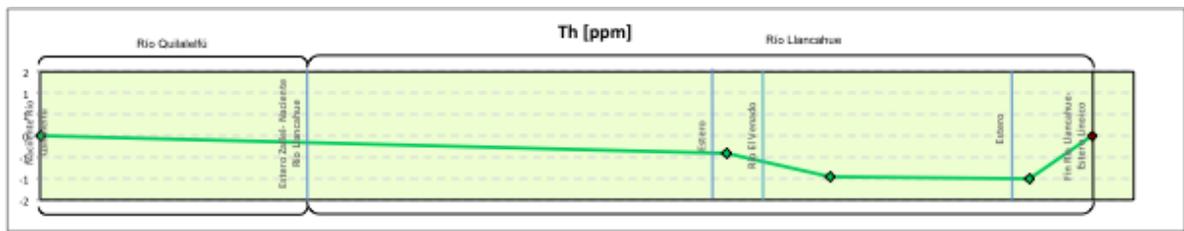
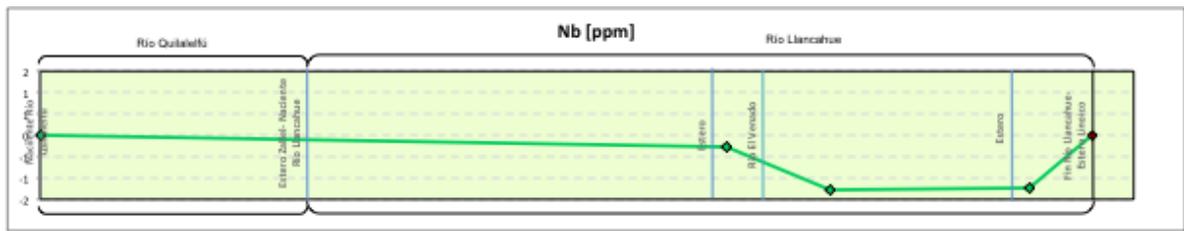
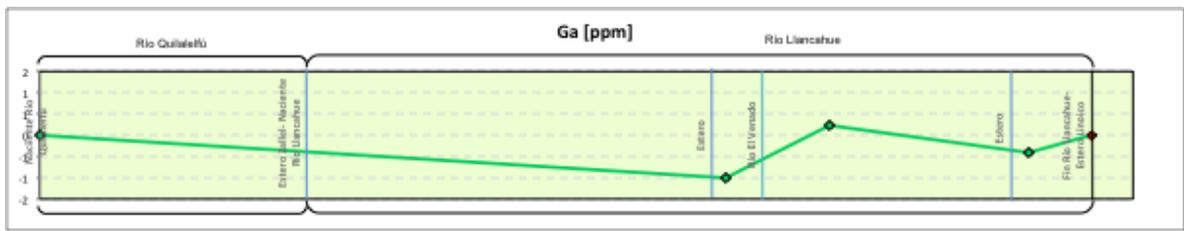
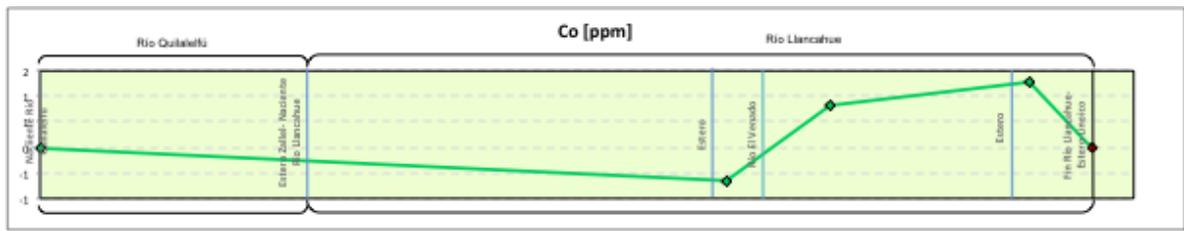
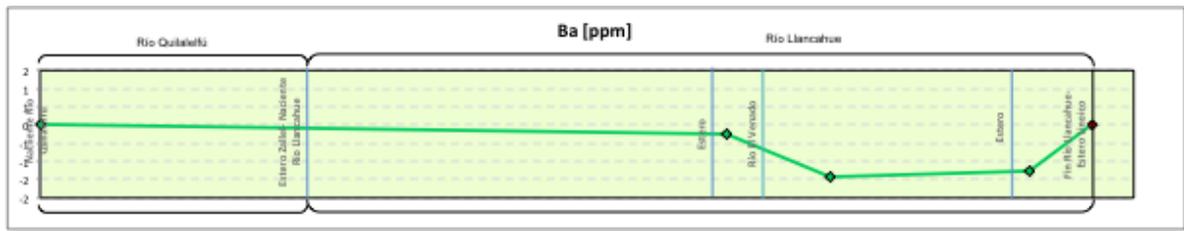
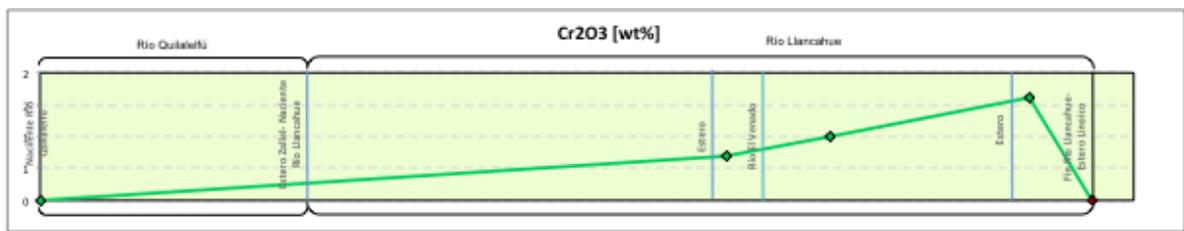


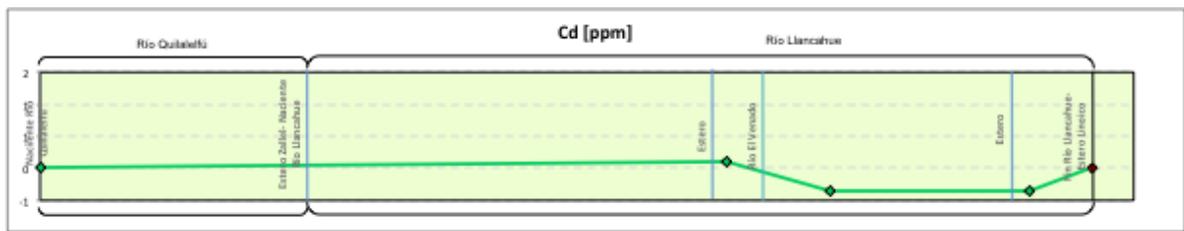
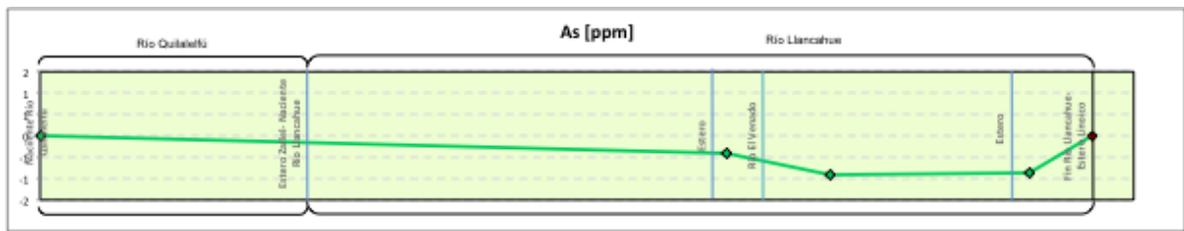
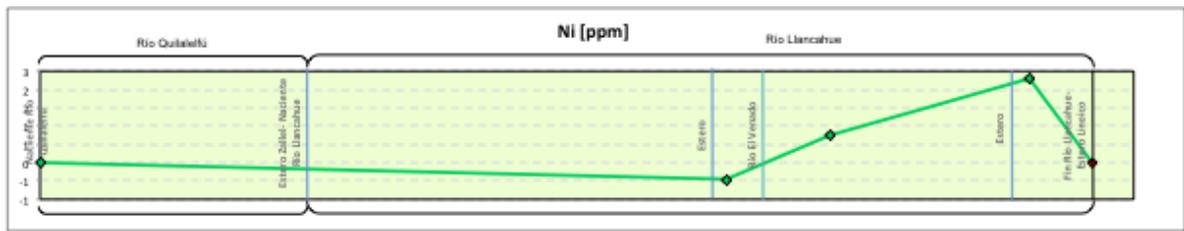
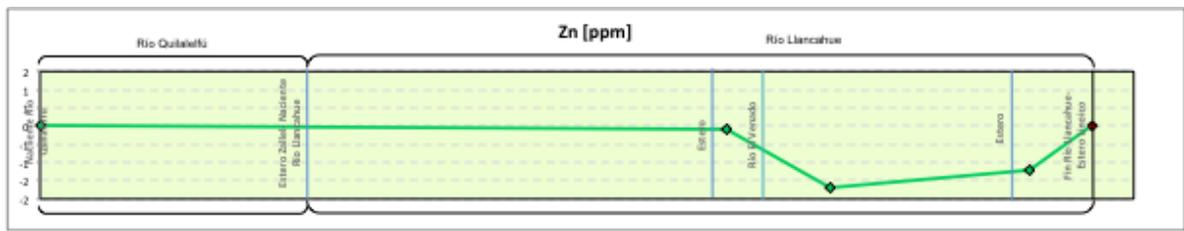
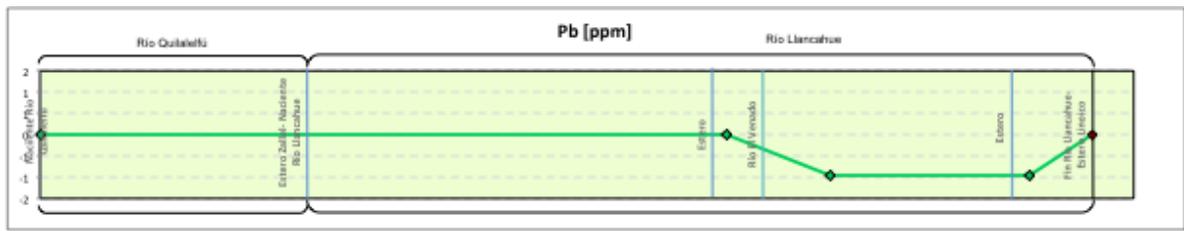
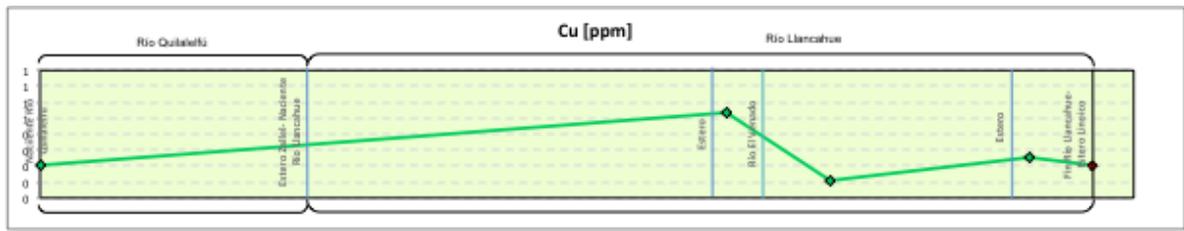
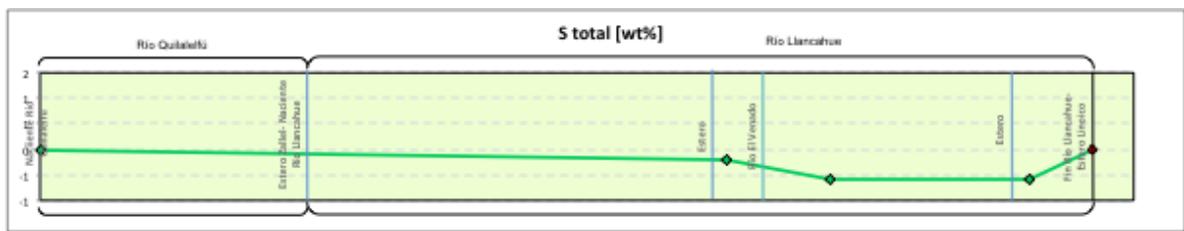
iii) Río Llancahue

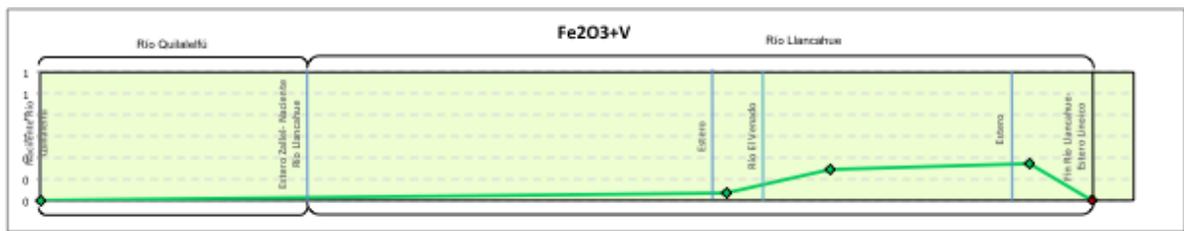
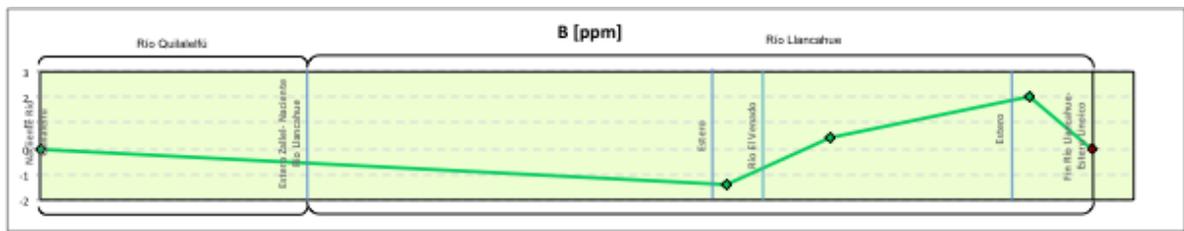
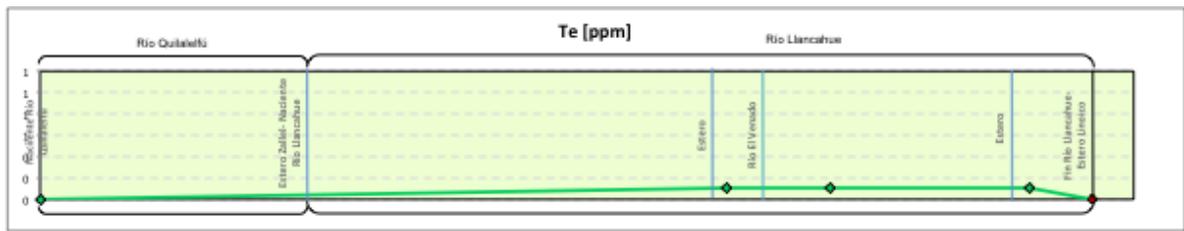
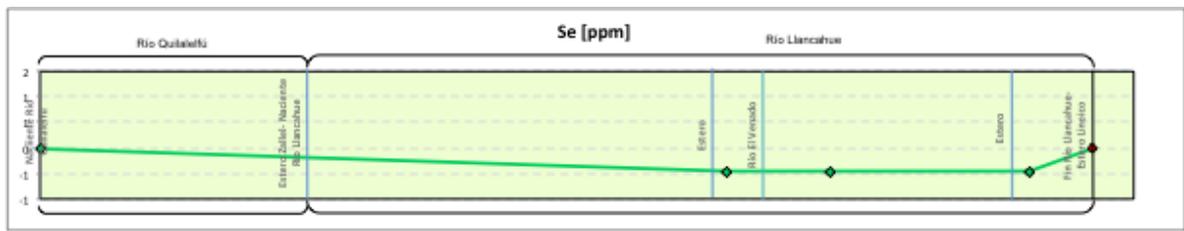
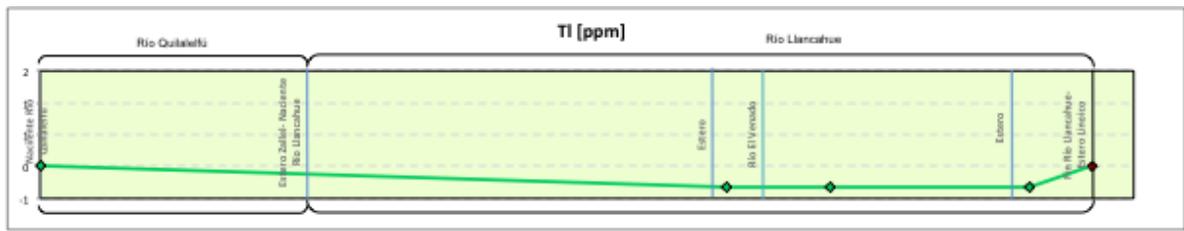
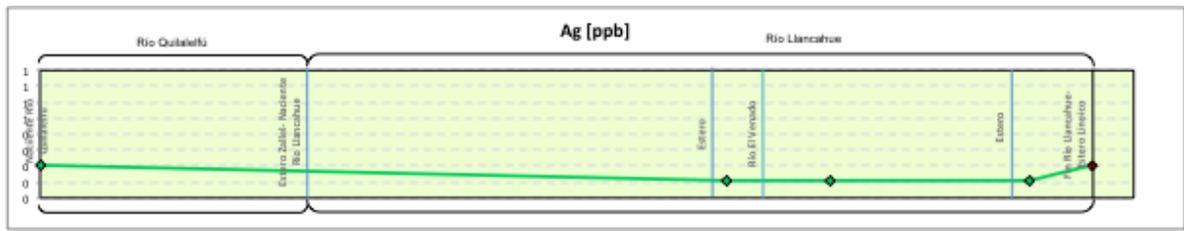
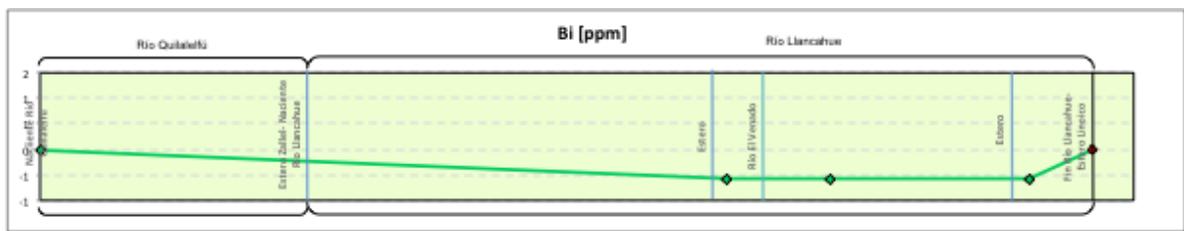


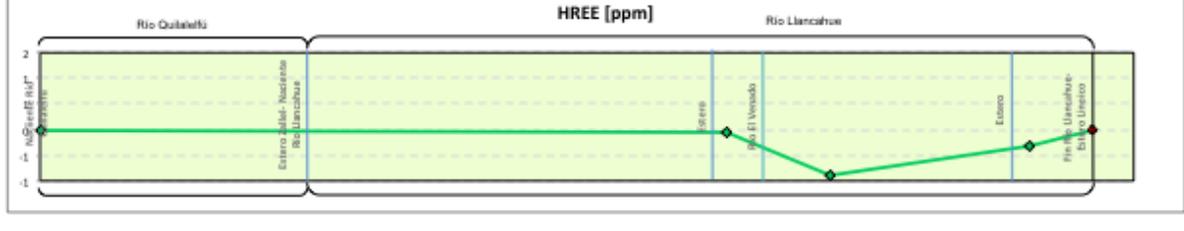
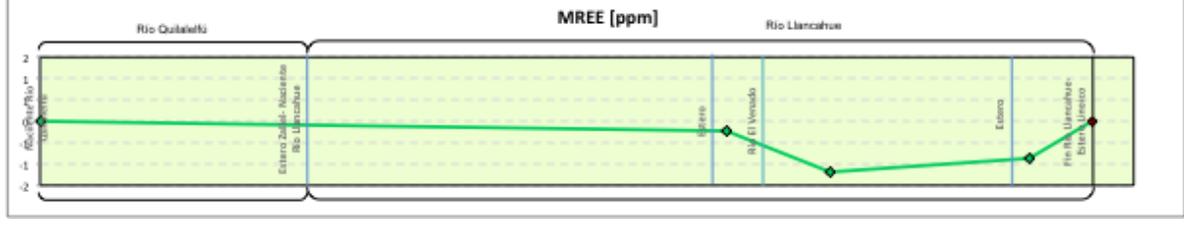
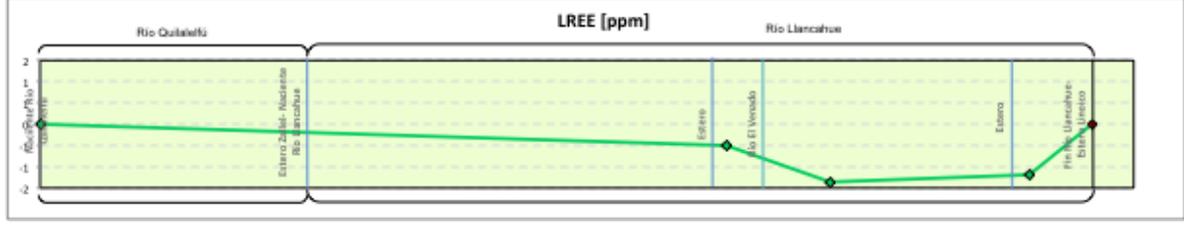
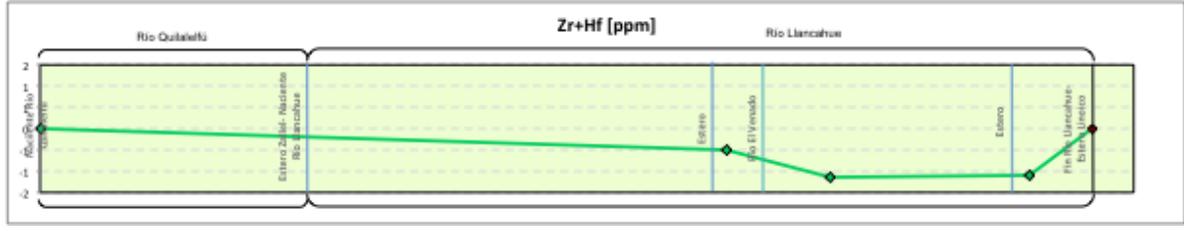
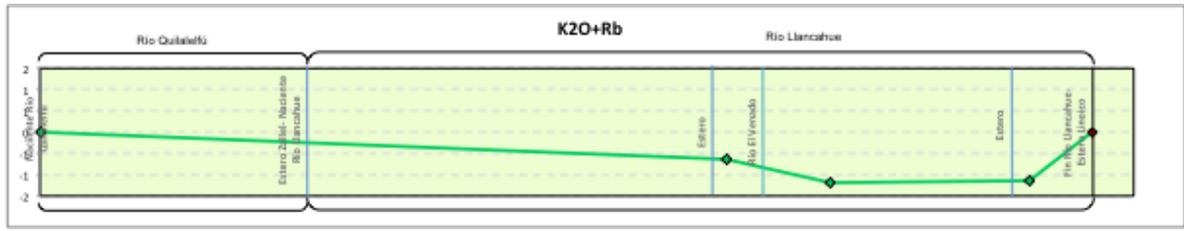
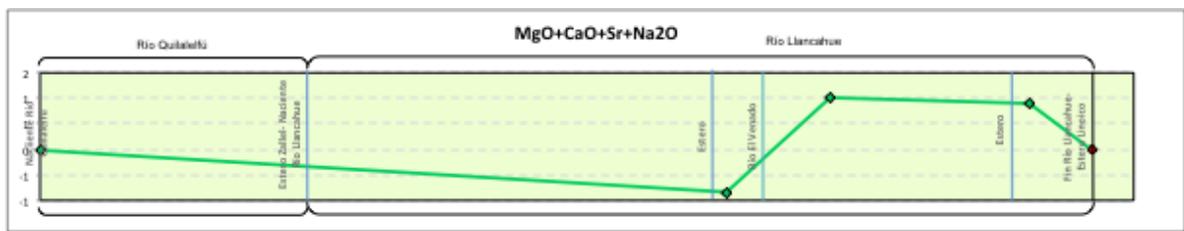
Sentido aguas abajo





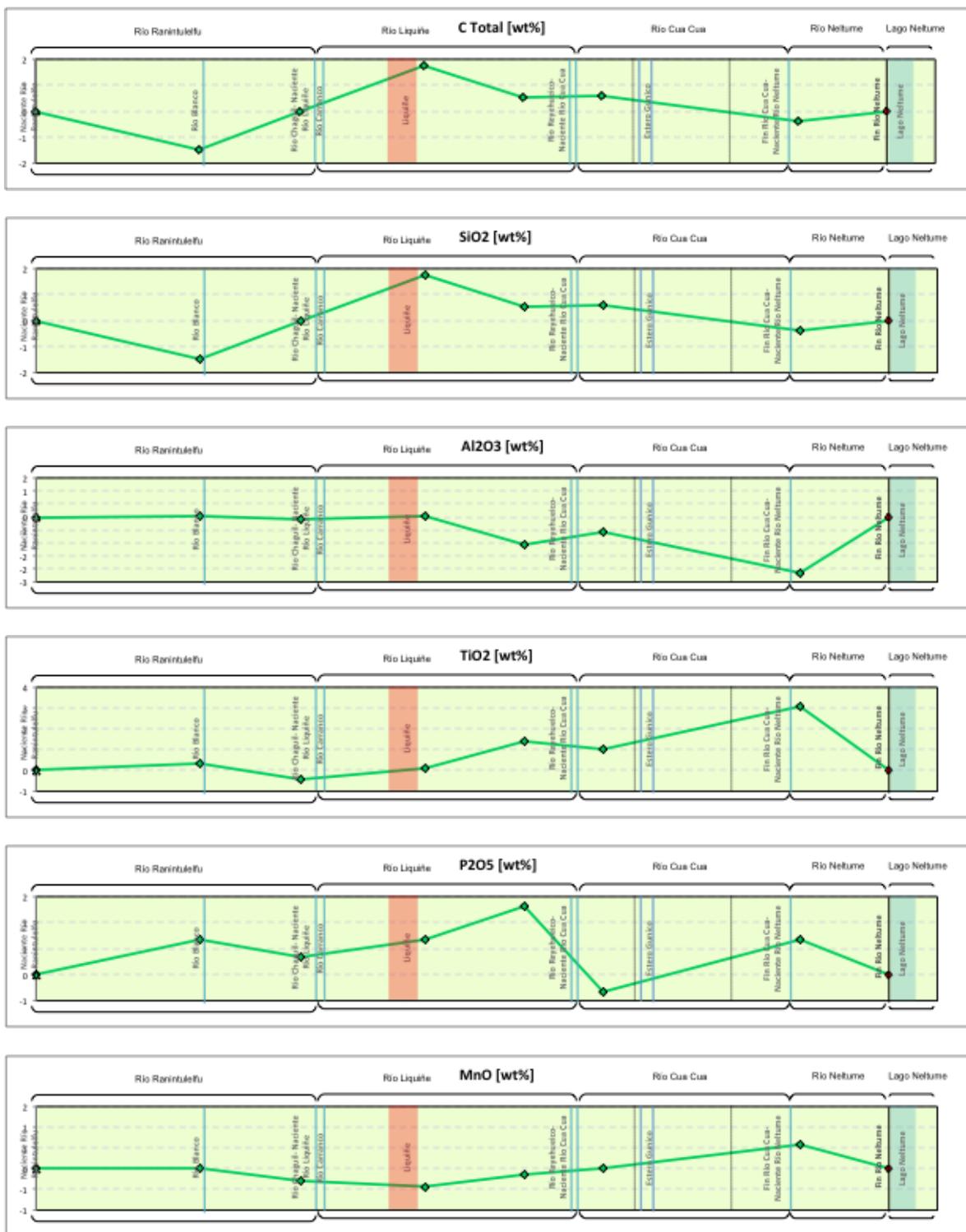


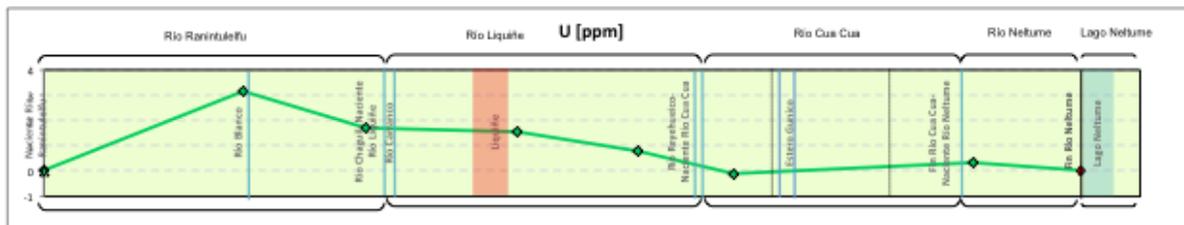
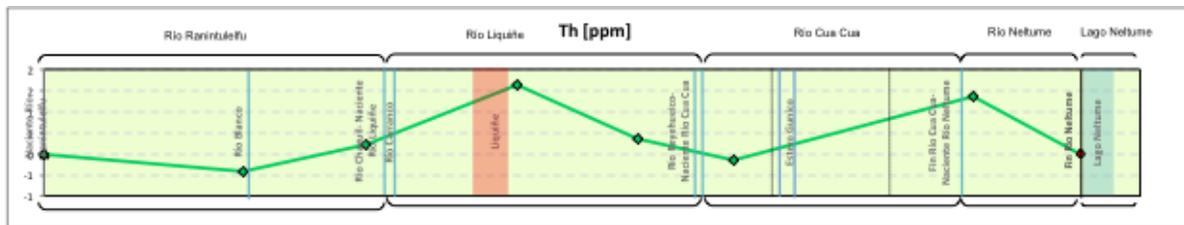
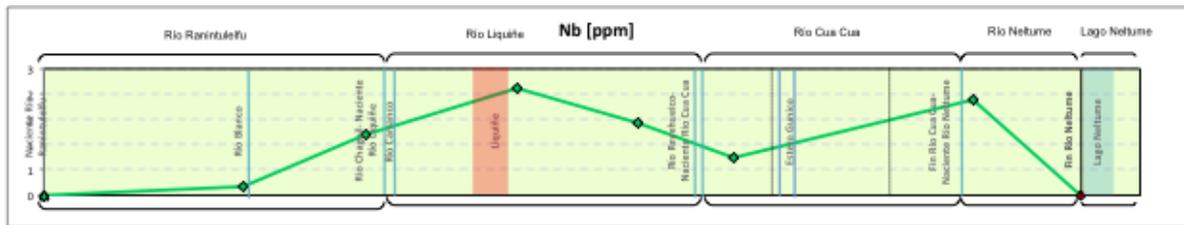
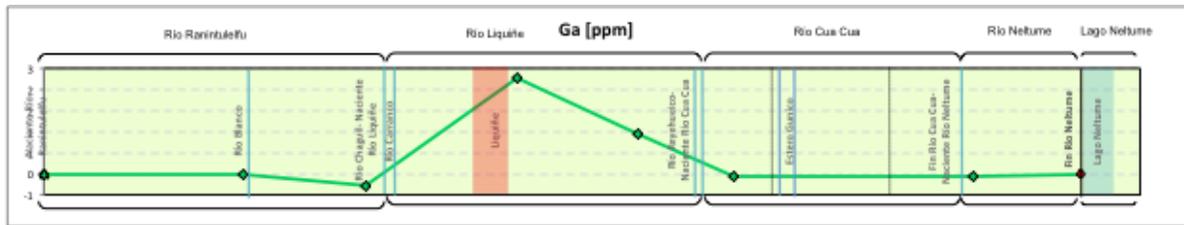
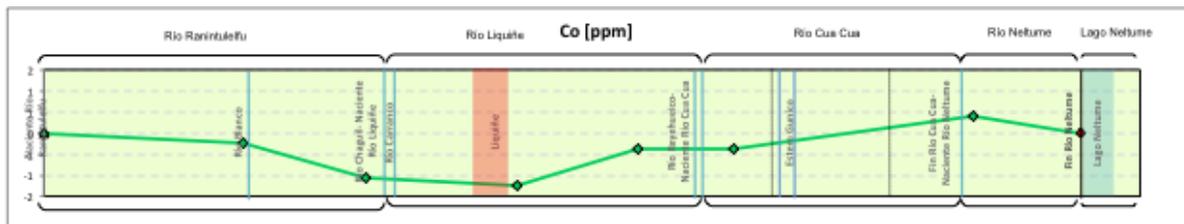
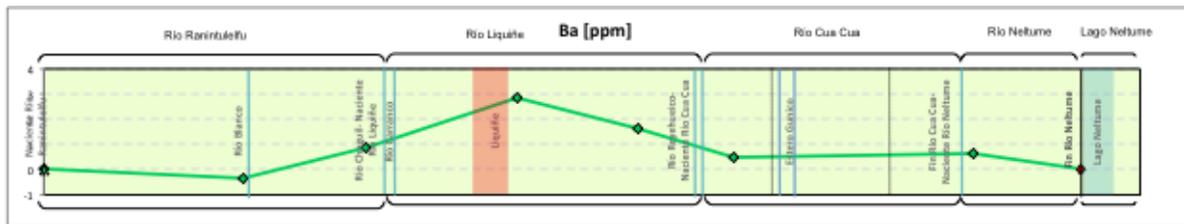
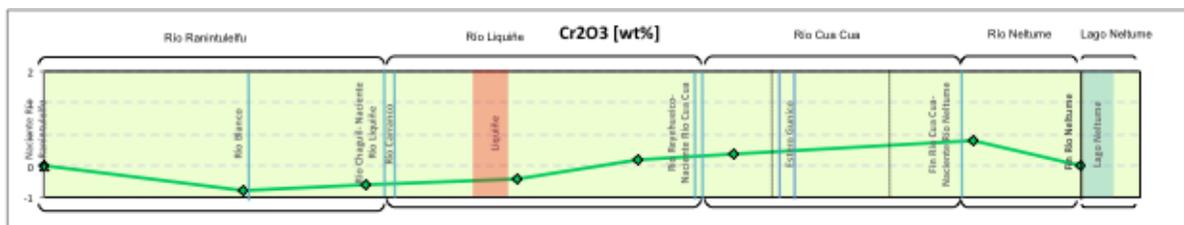


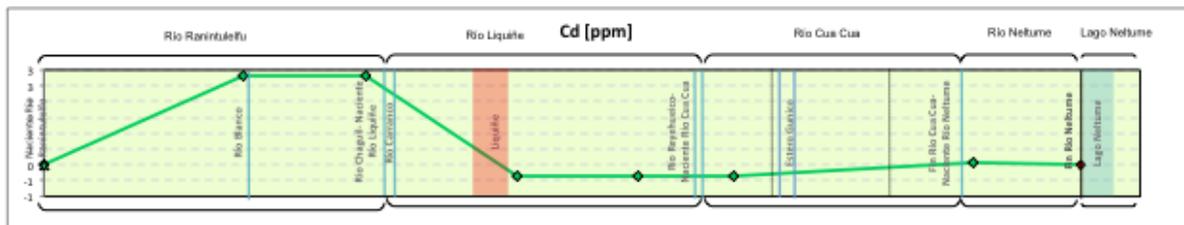
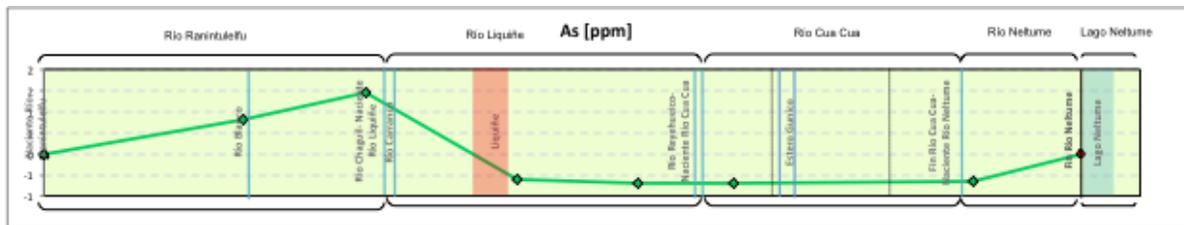
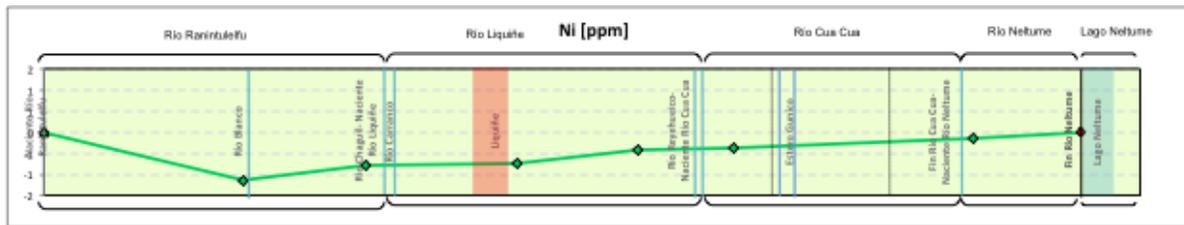
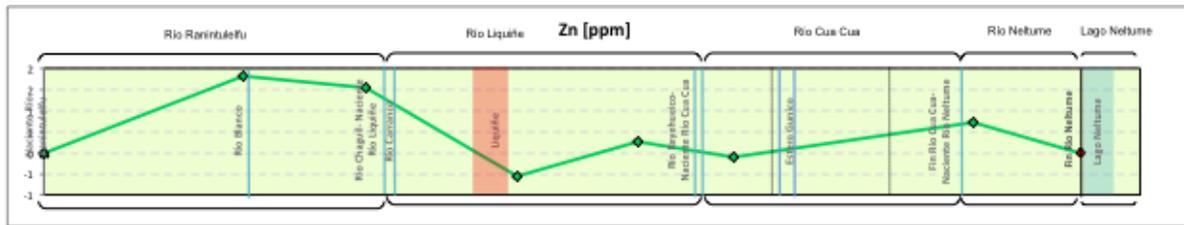
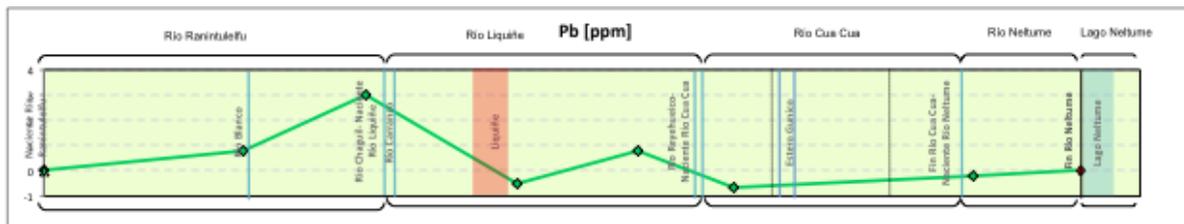
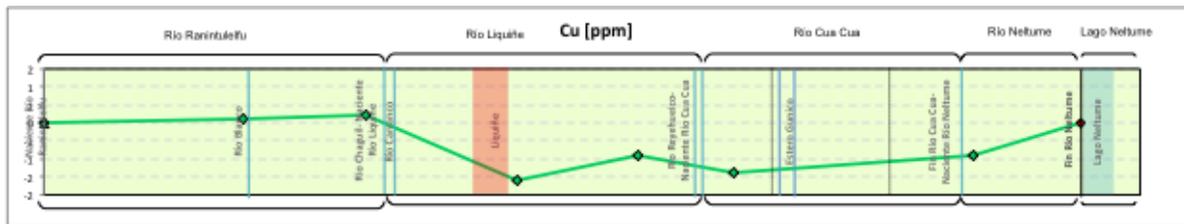
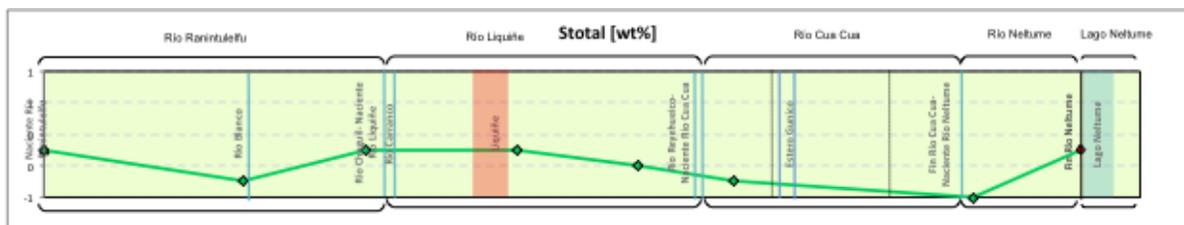


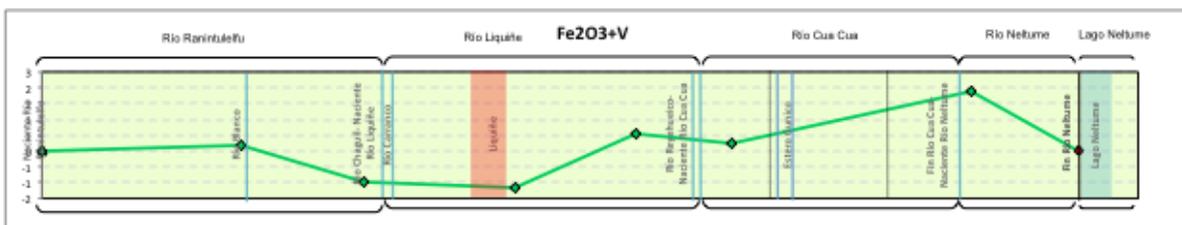
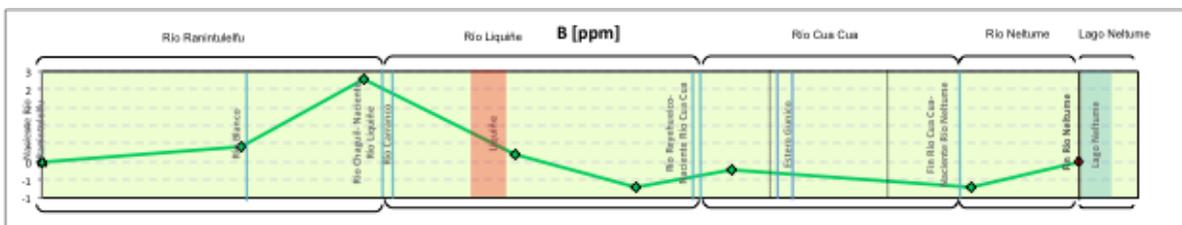
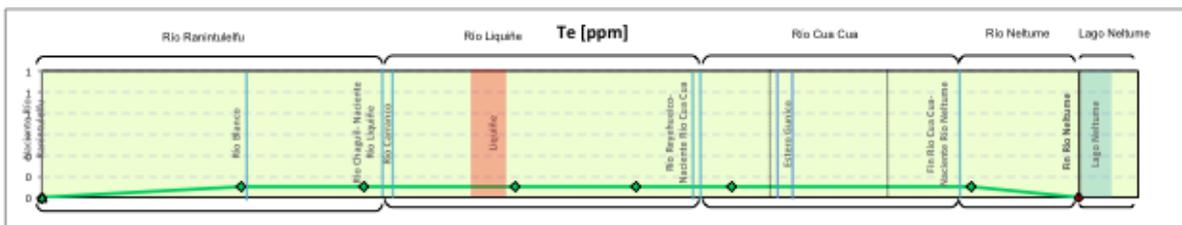
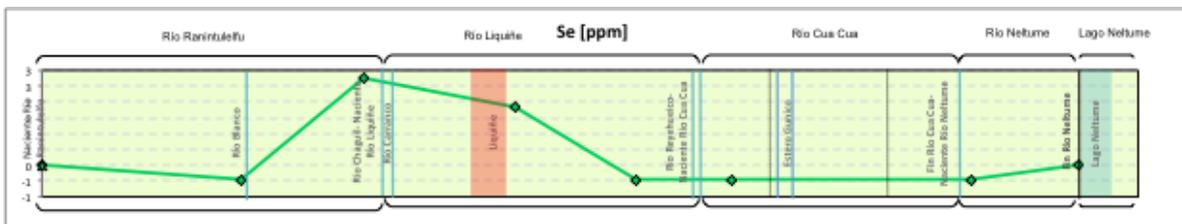
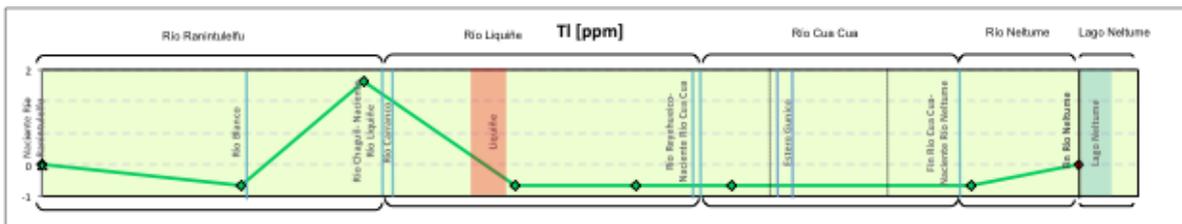
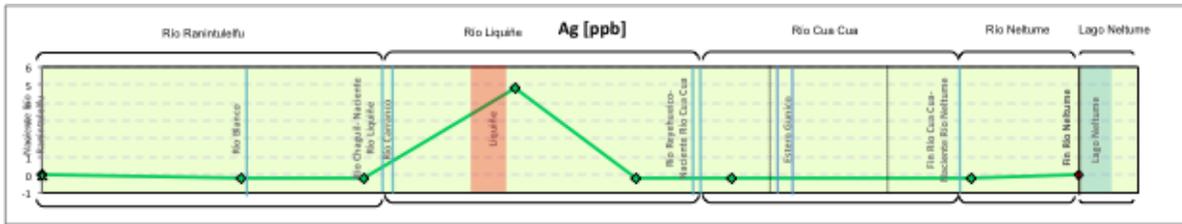
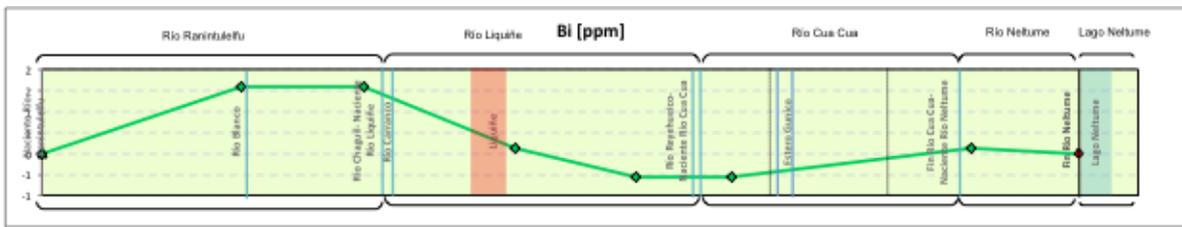
iv) Ríos Ranintulefú-Liquiñe-Cuacua-Neltume

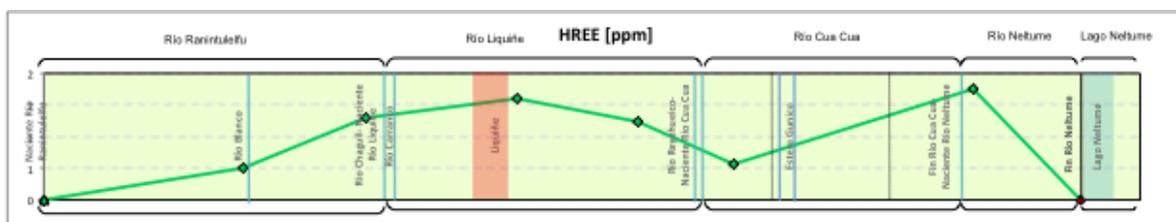
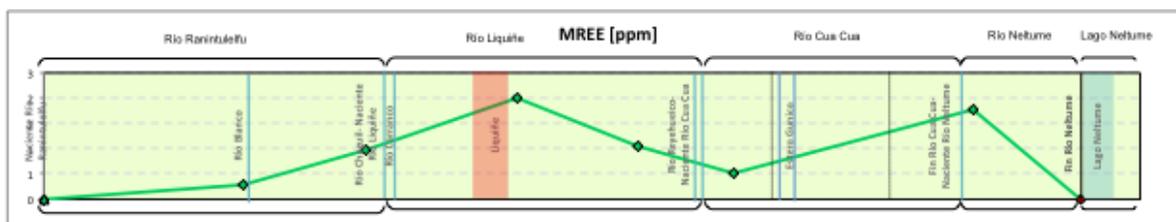
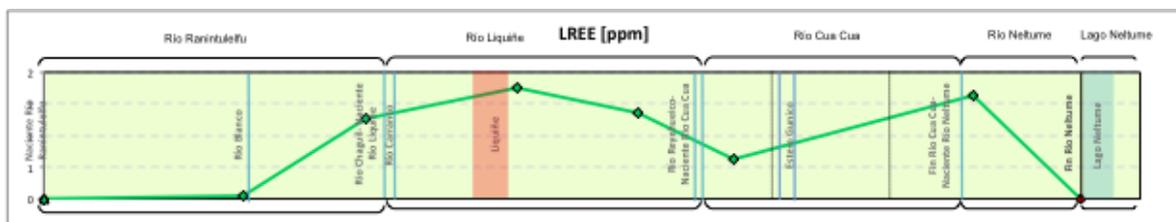
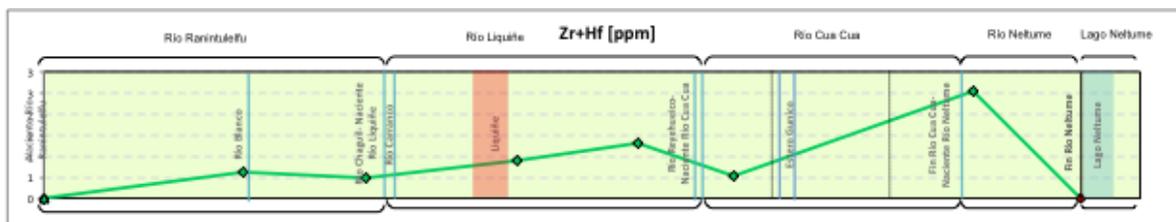
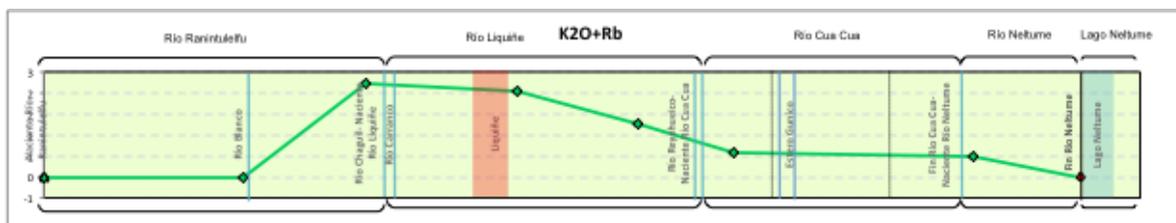
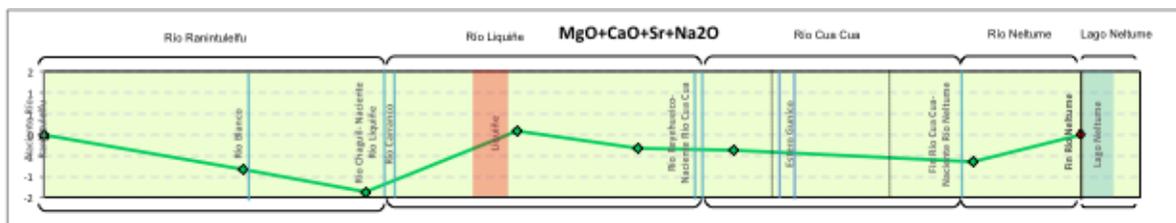
Sentido aguas abajo







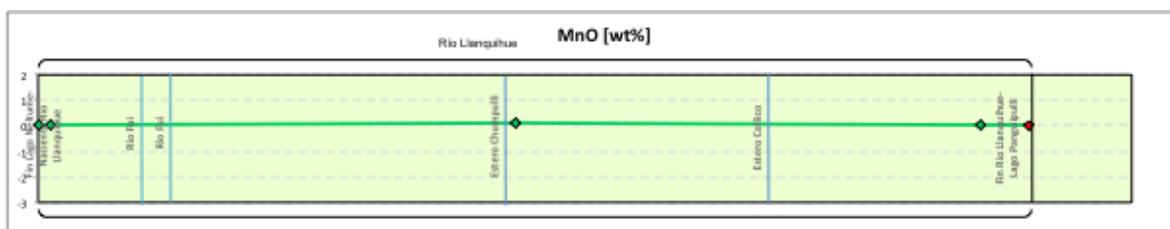
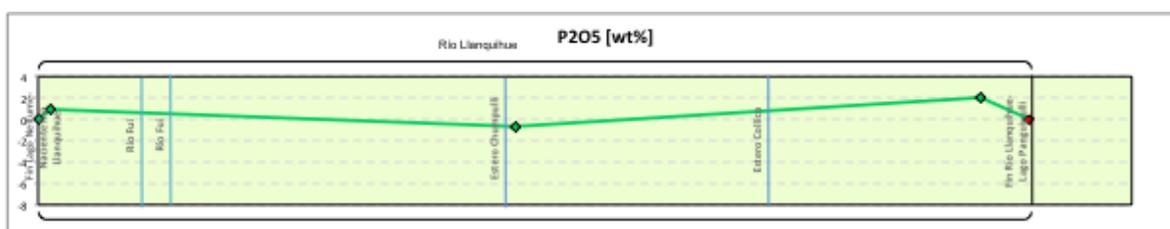
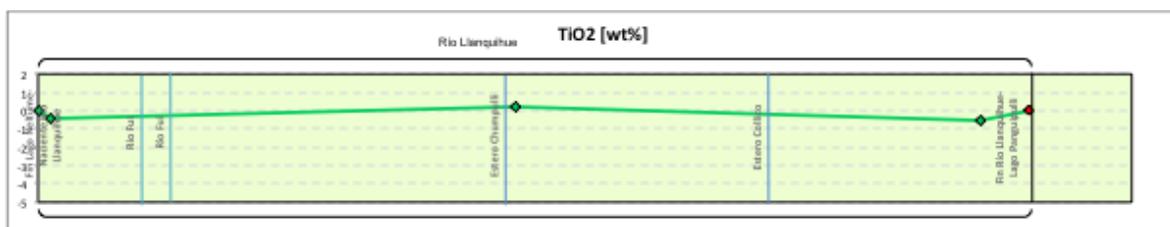
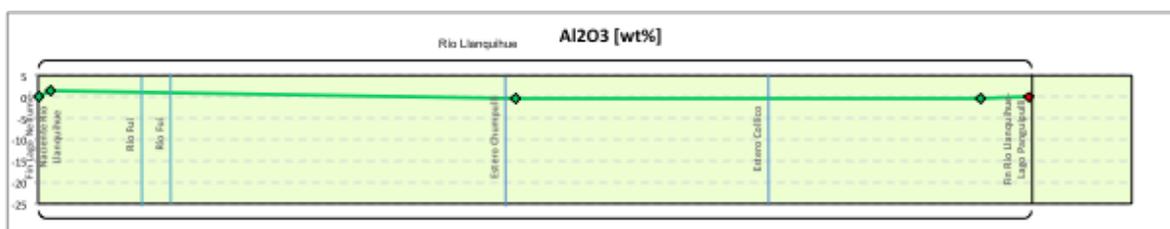
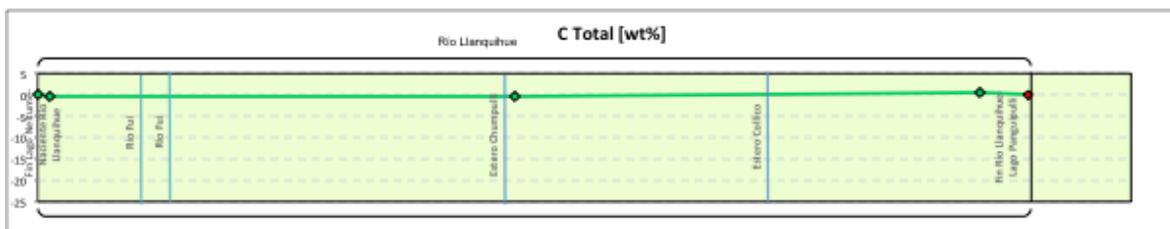


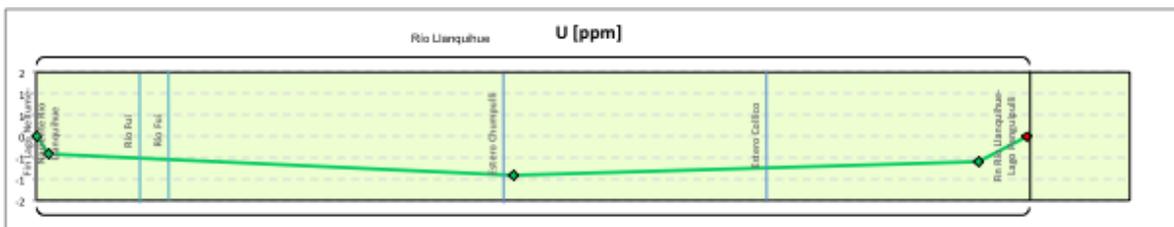
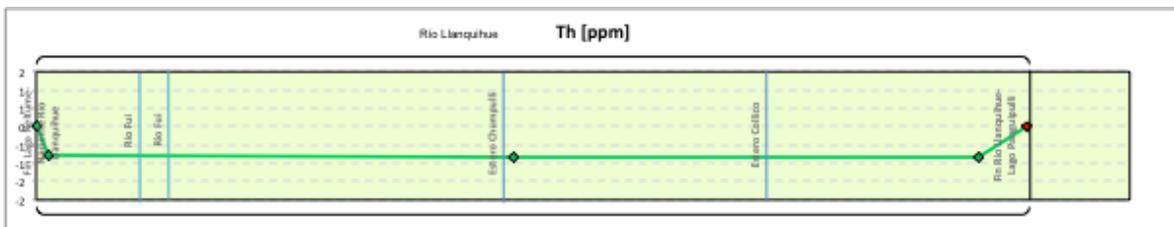
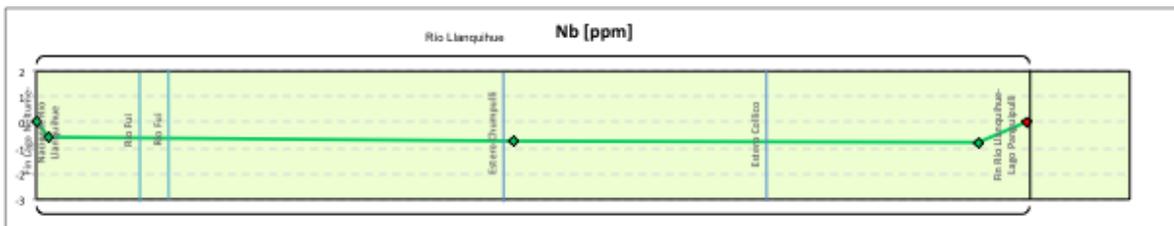
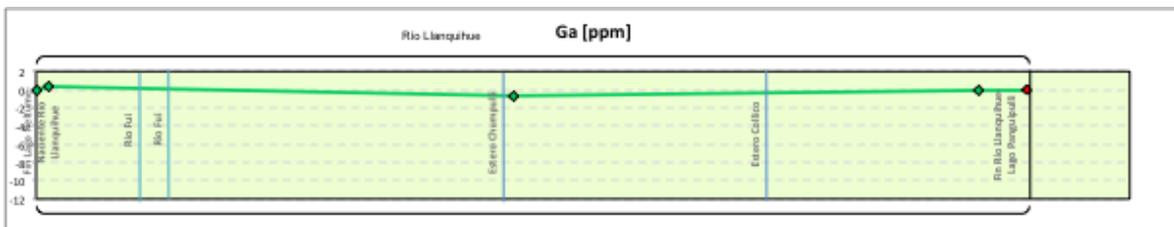
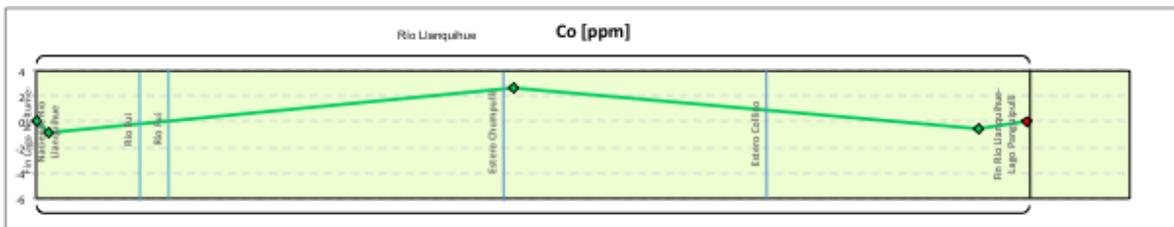
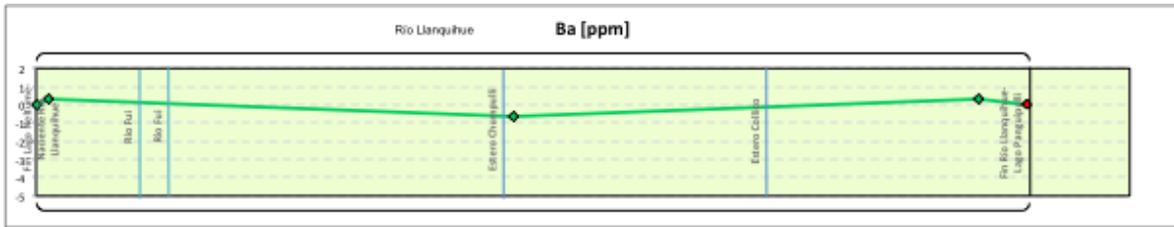
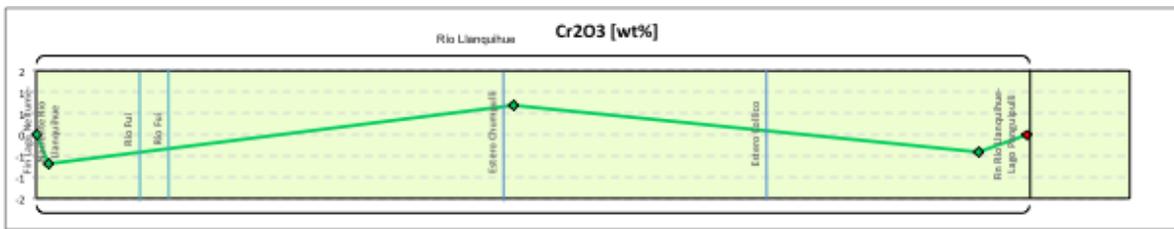


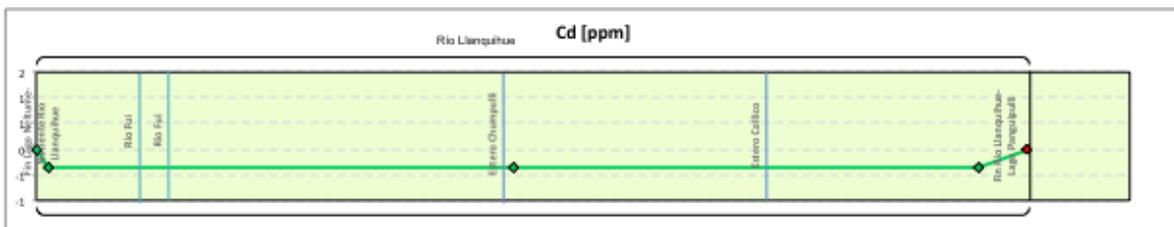
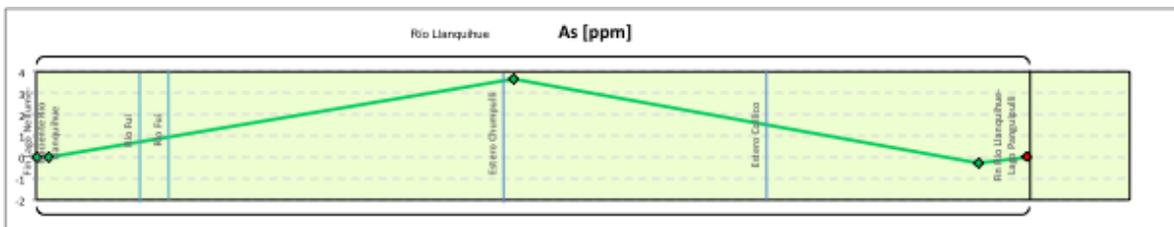
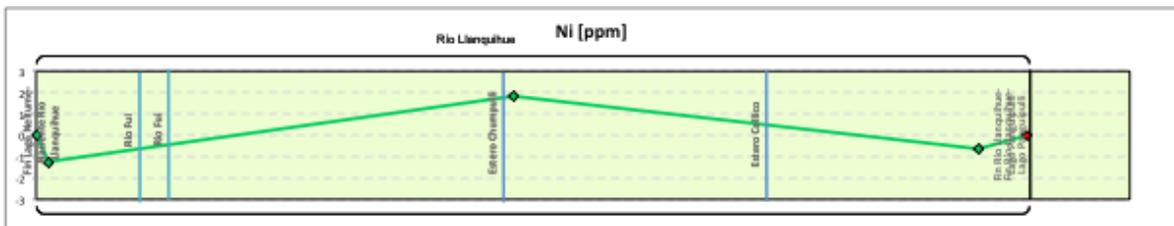
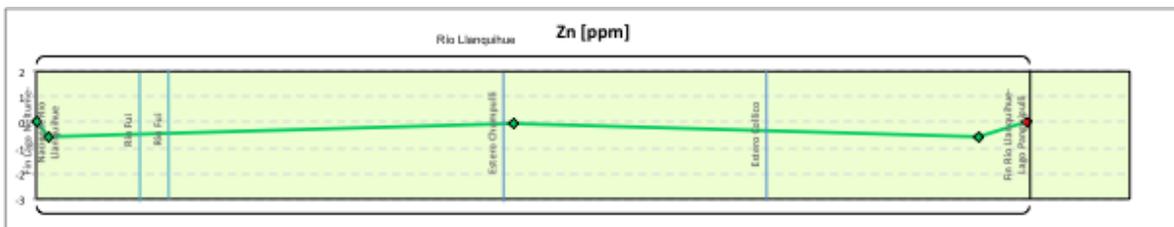
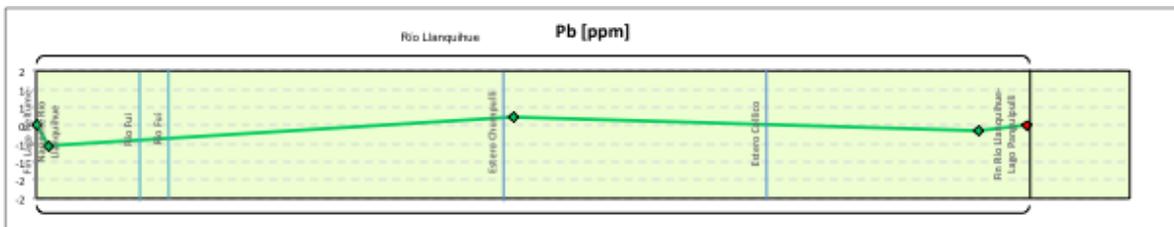
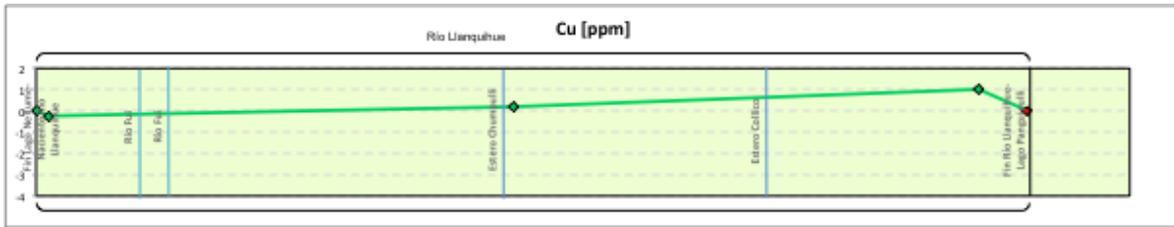
v) Río Llanquihue

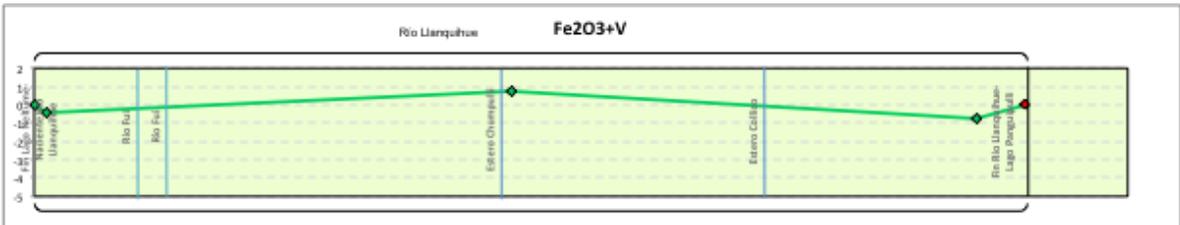
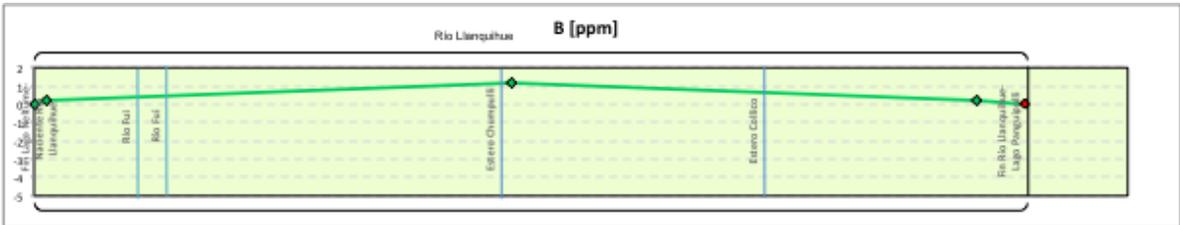
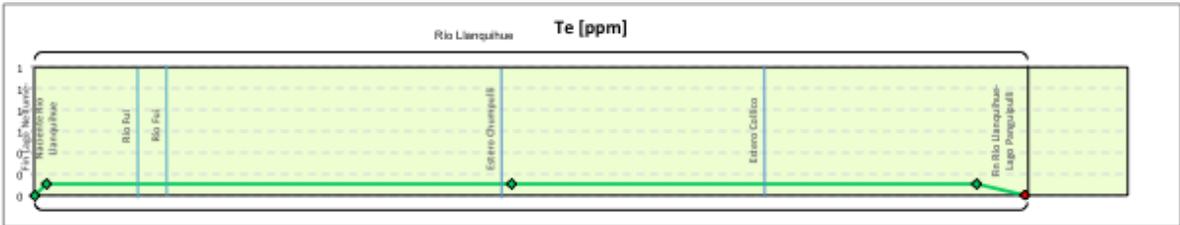
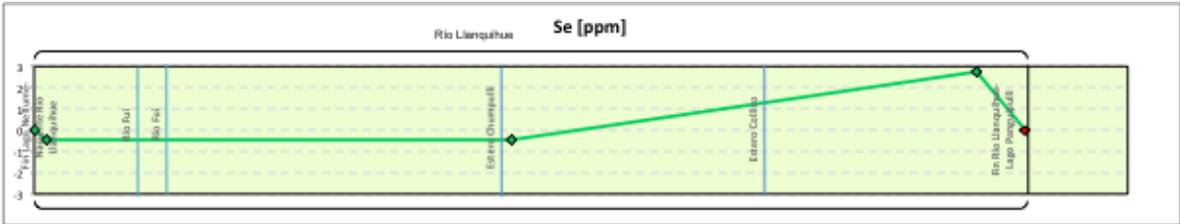
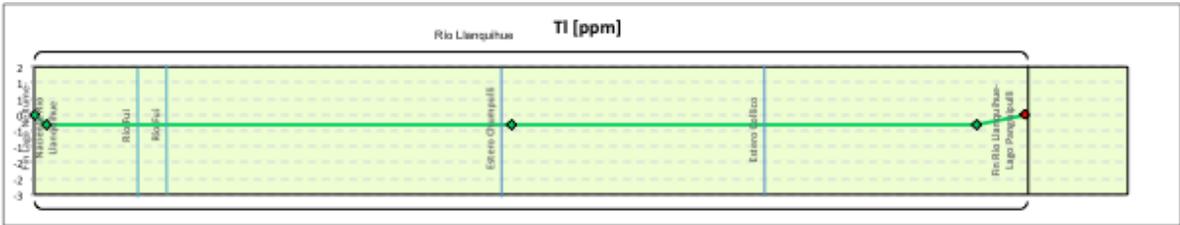
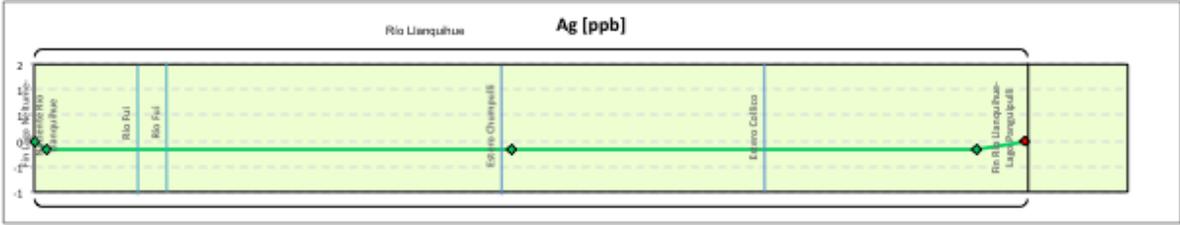
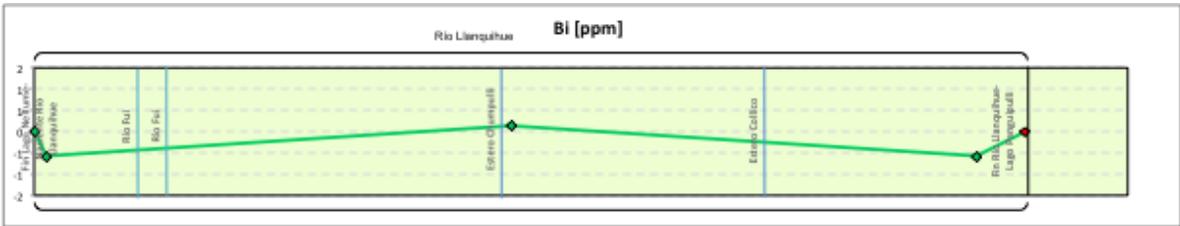


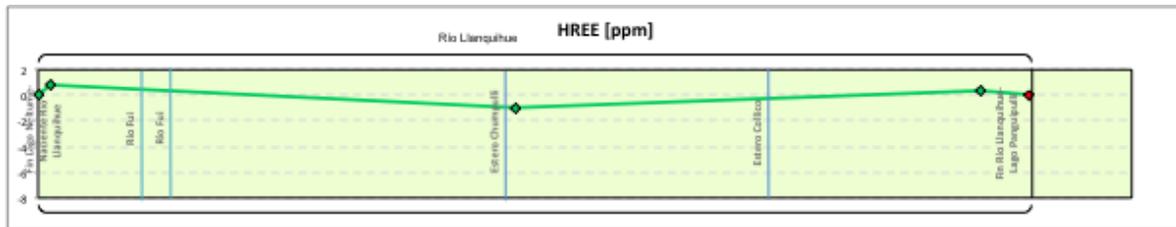
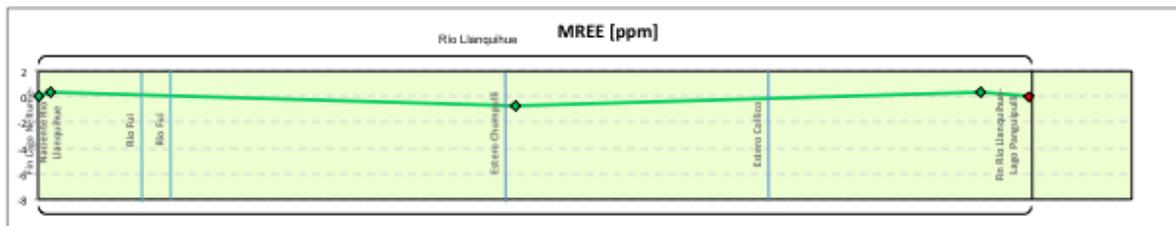
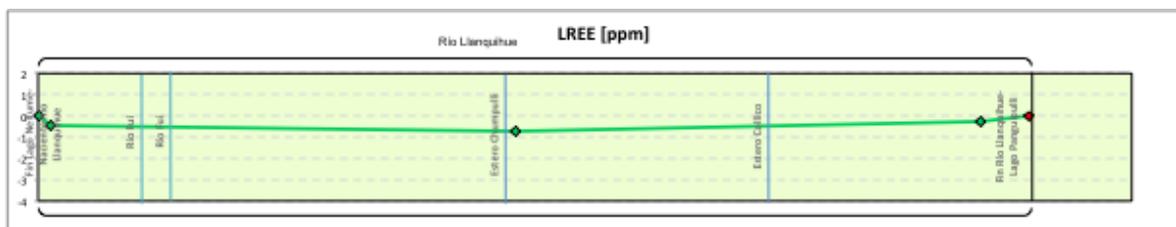
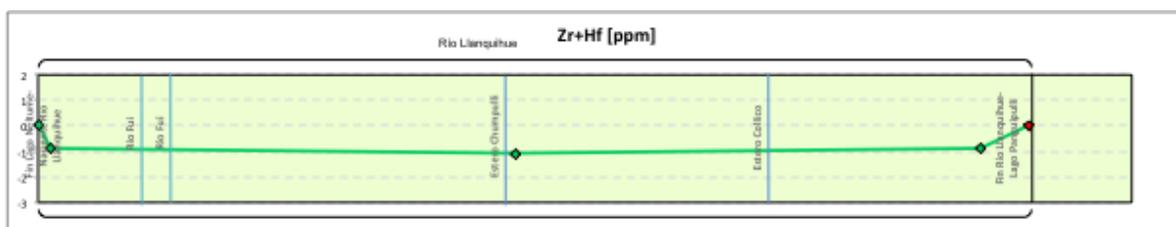
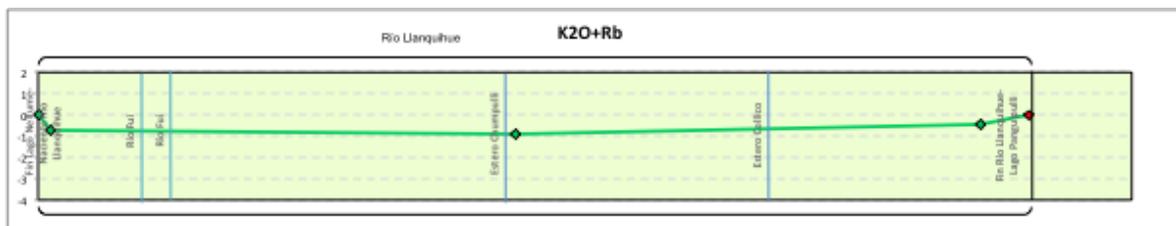
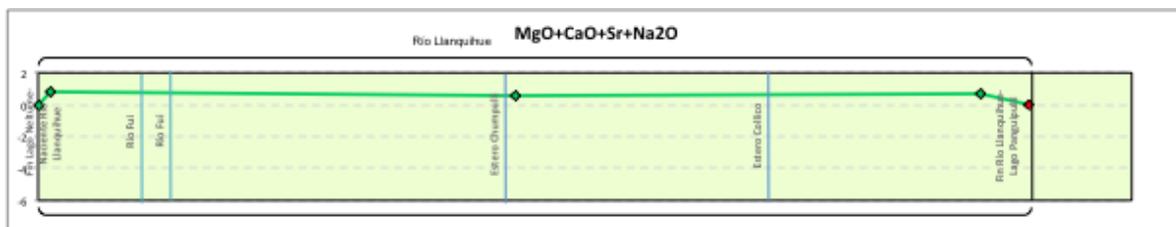
Sentido aguas abajo







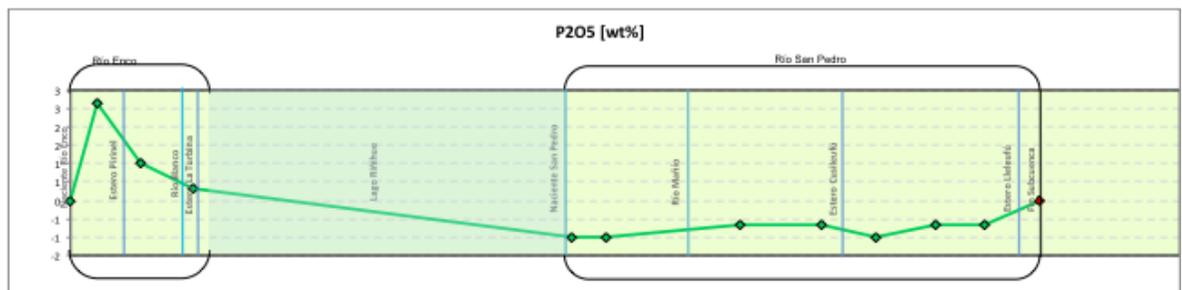
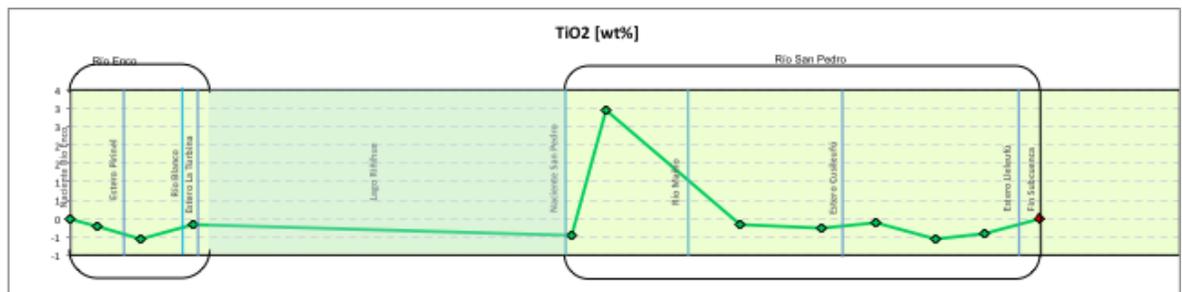
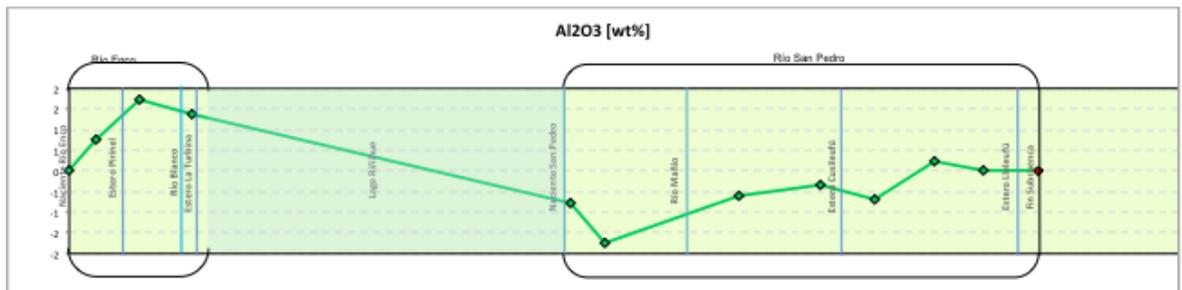
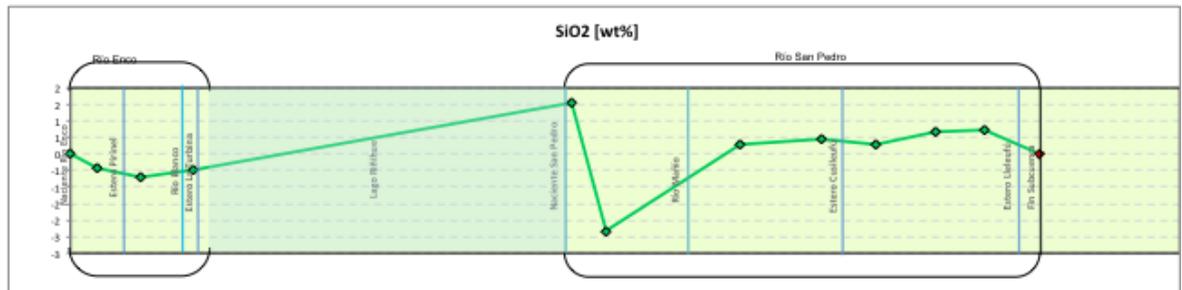
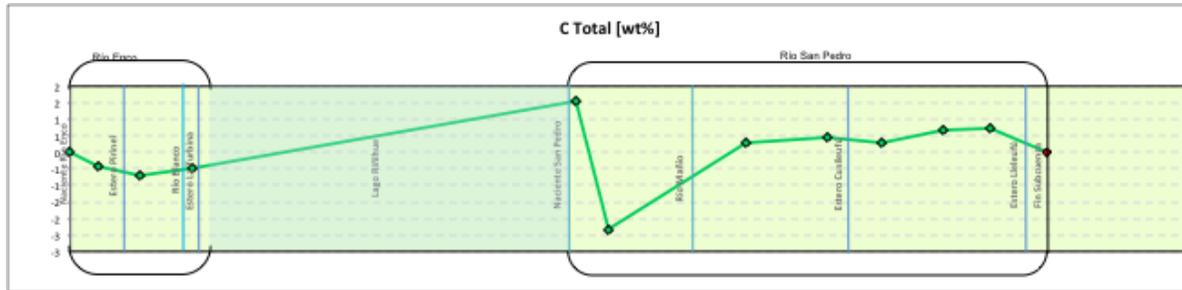


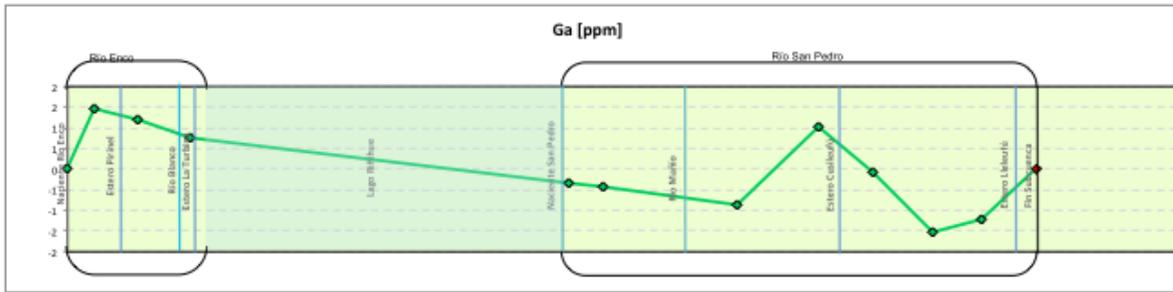
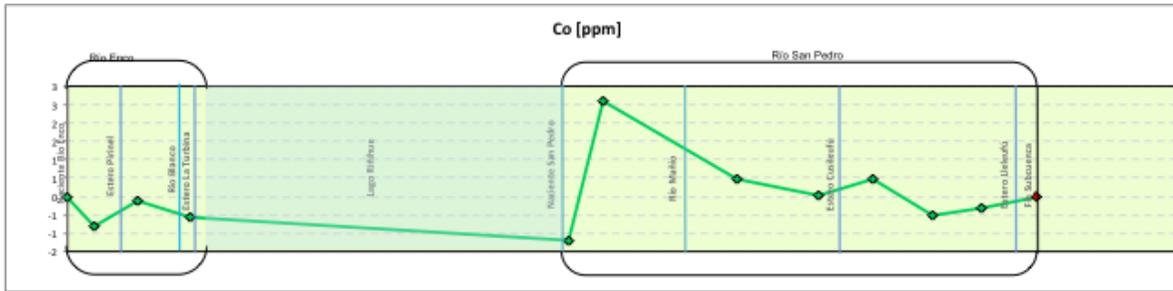
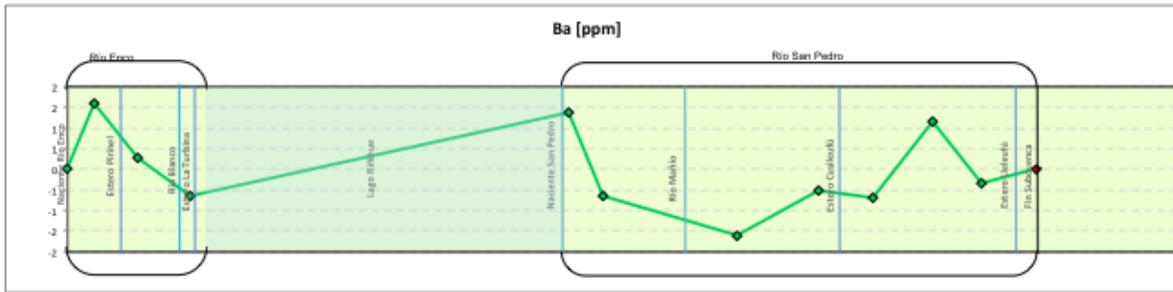
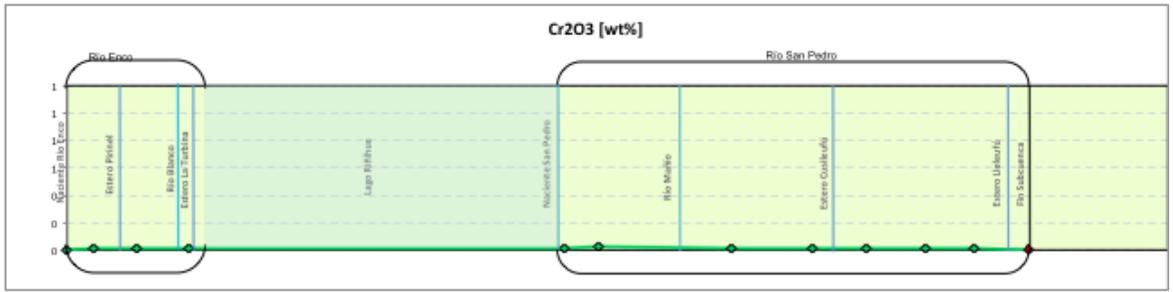
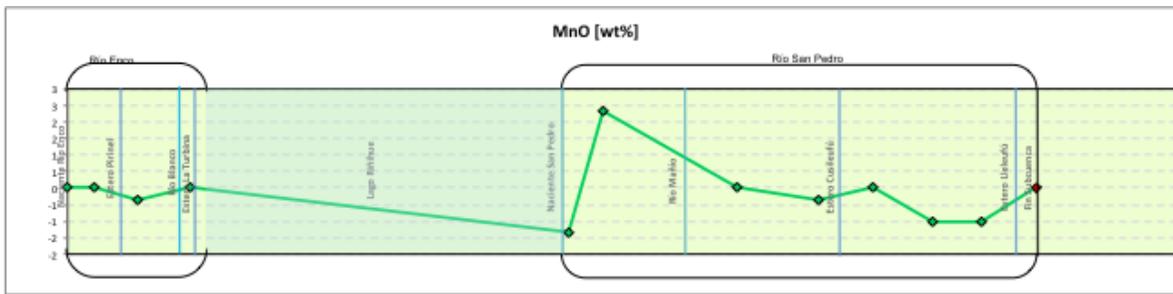


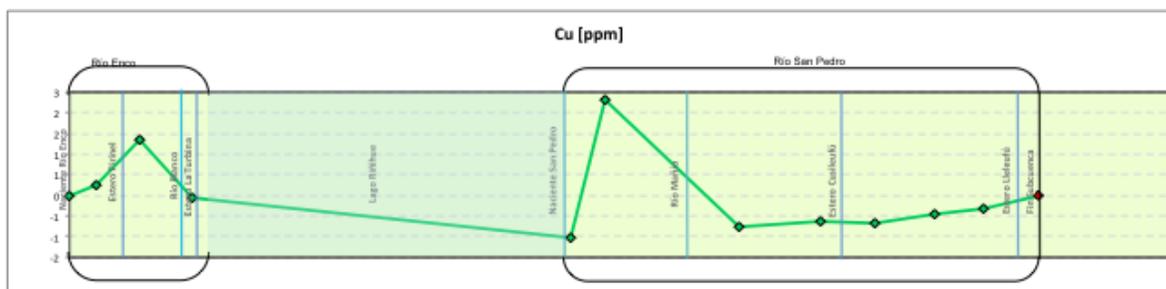
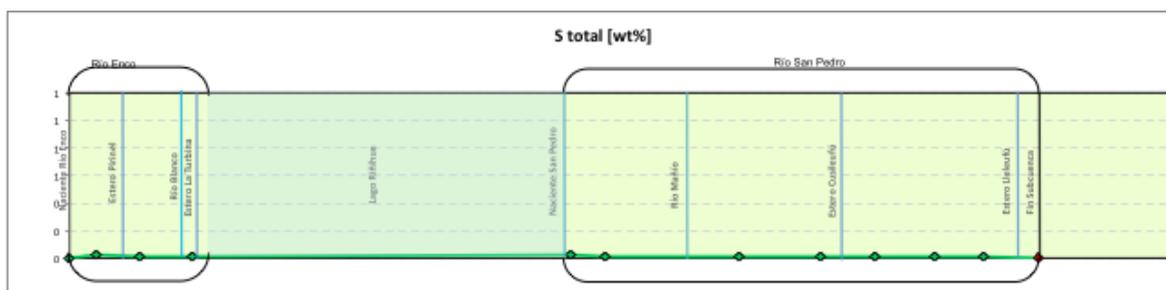
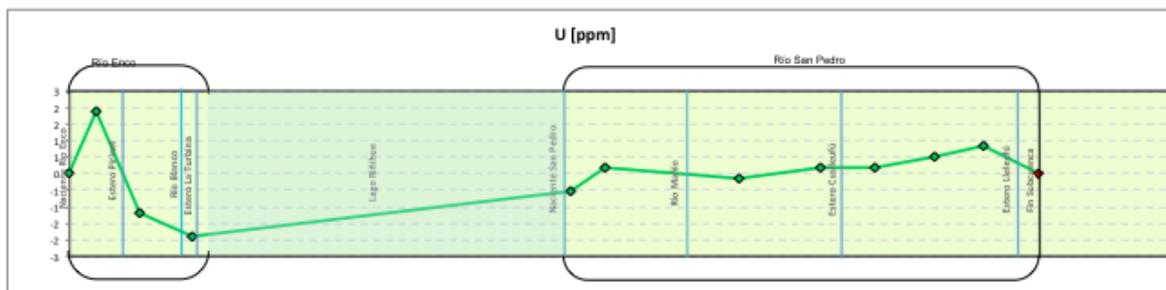
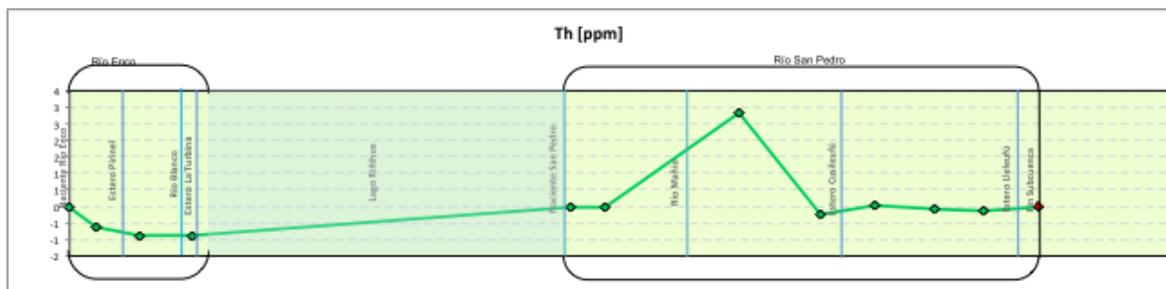
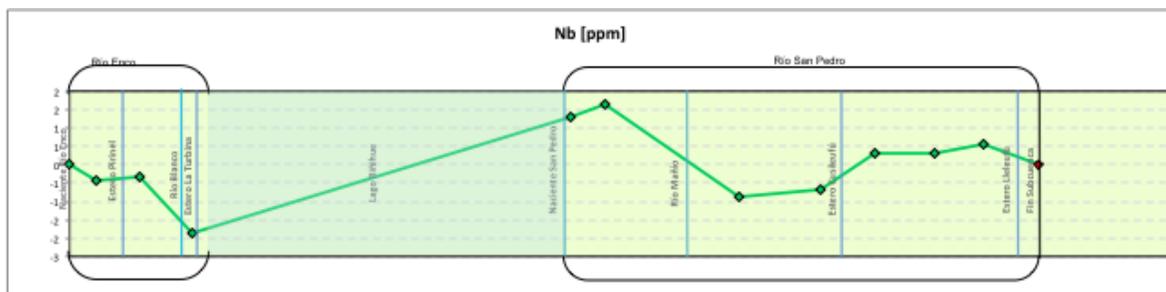
Subcuenca río San Pedro

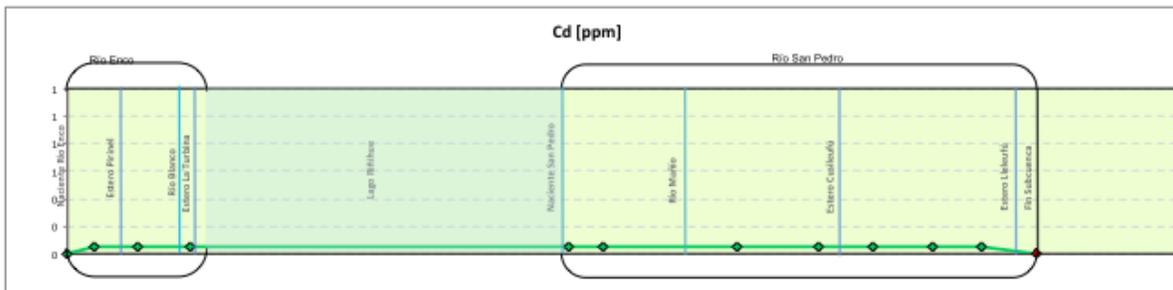
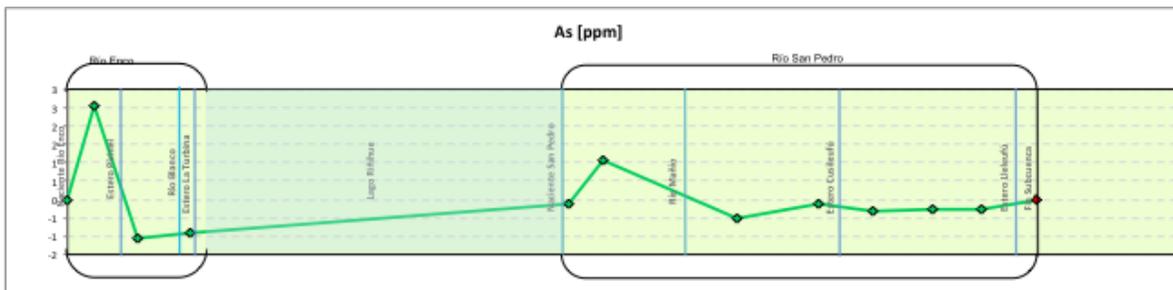
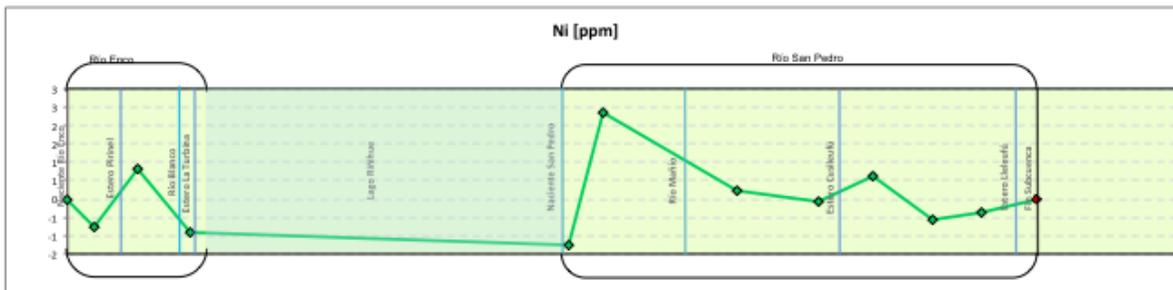
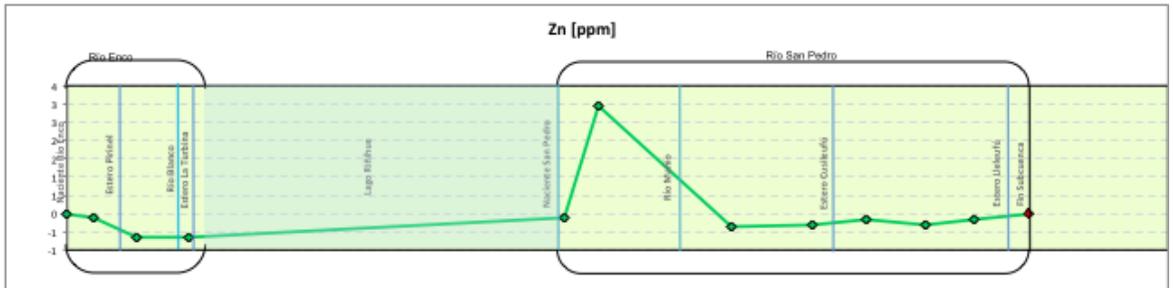
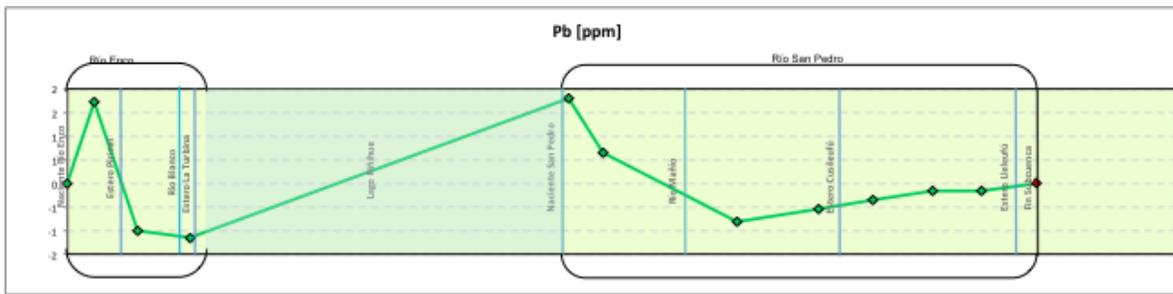
i) Ríos Enco-San Pedro

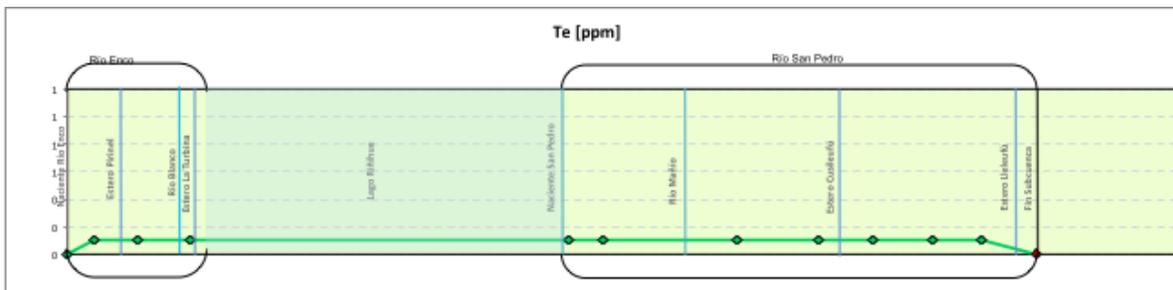
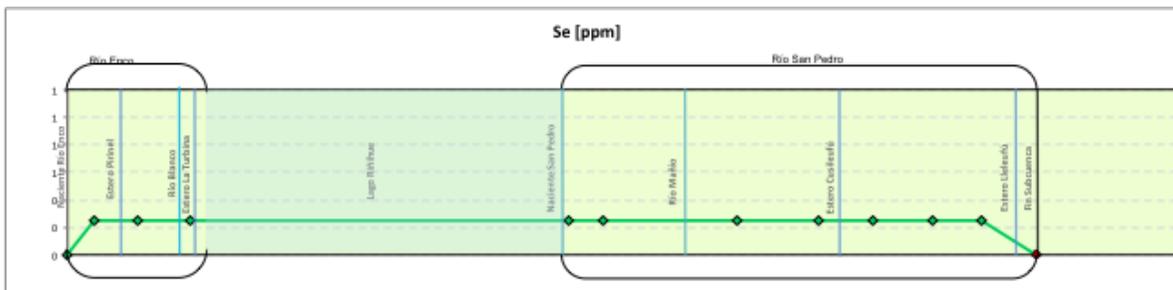
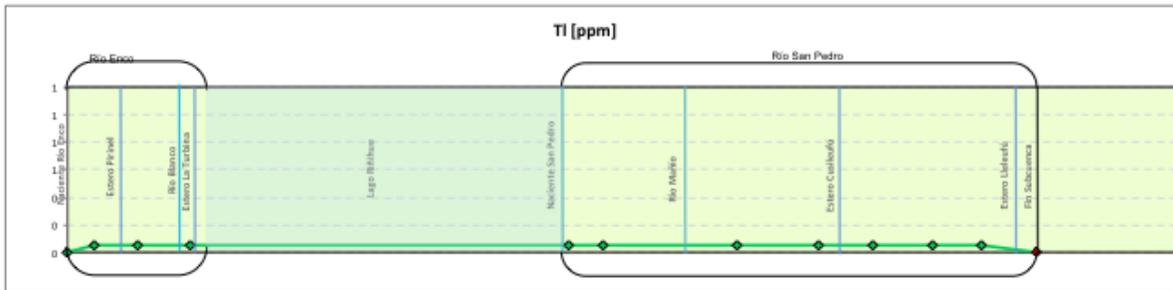
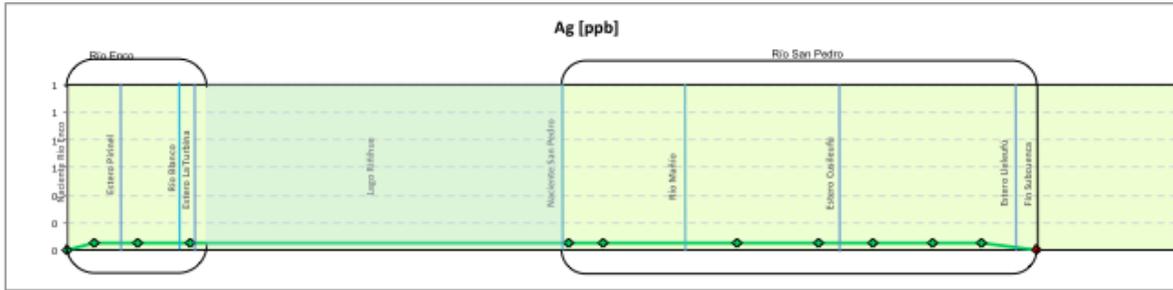
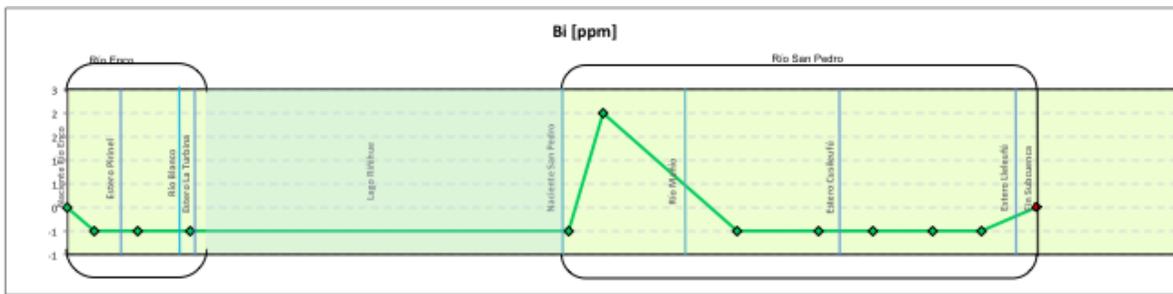
➔ Sentido aguas abajo

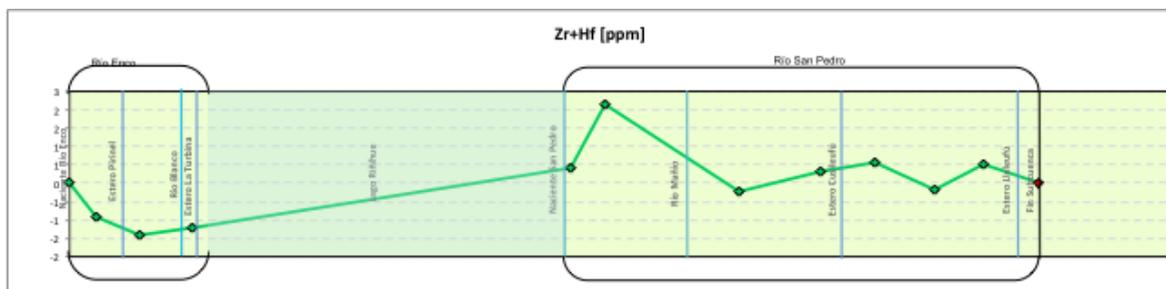
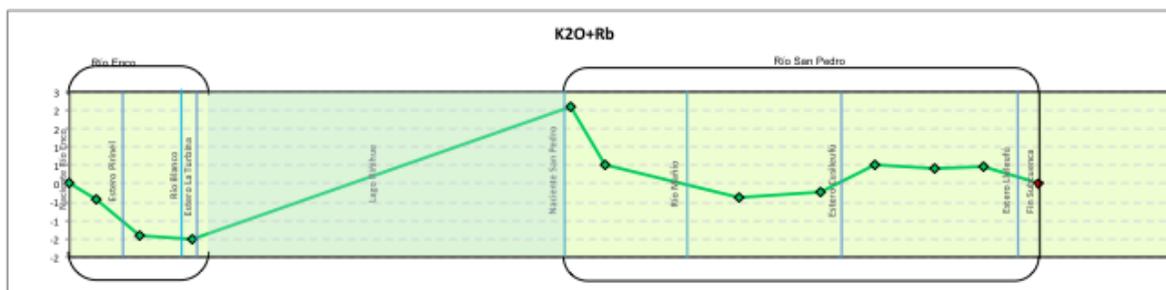
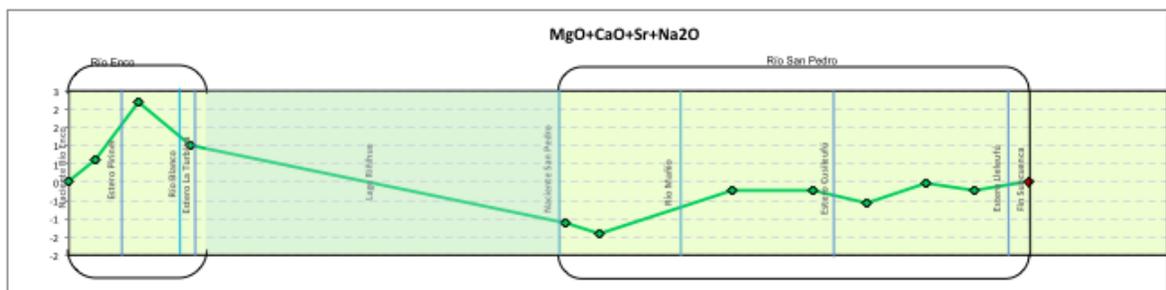
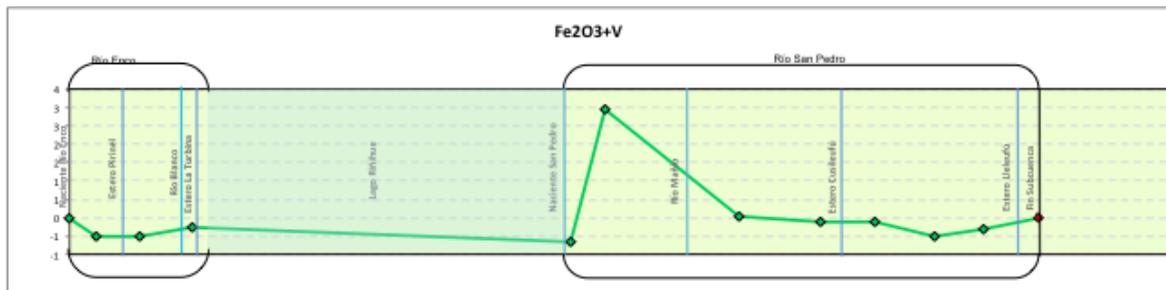
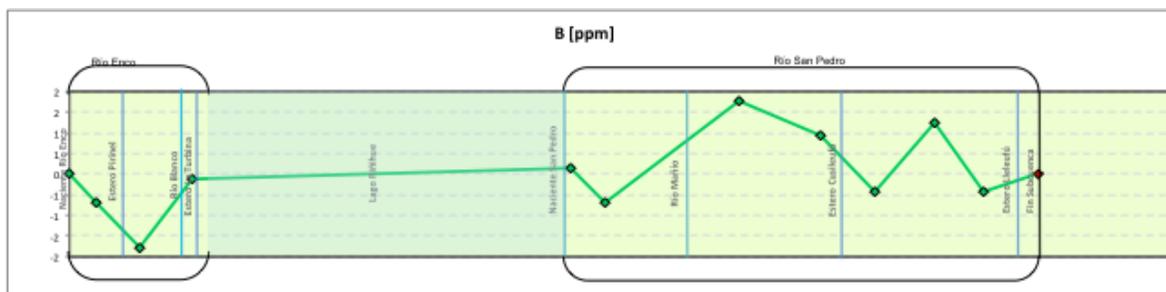


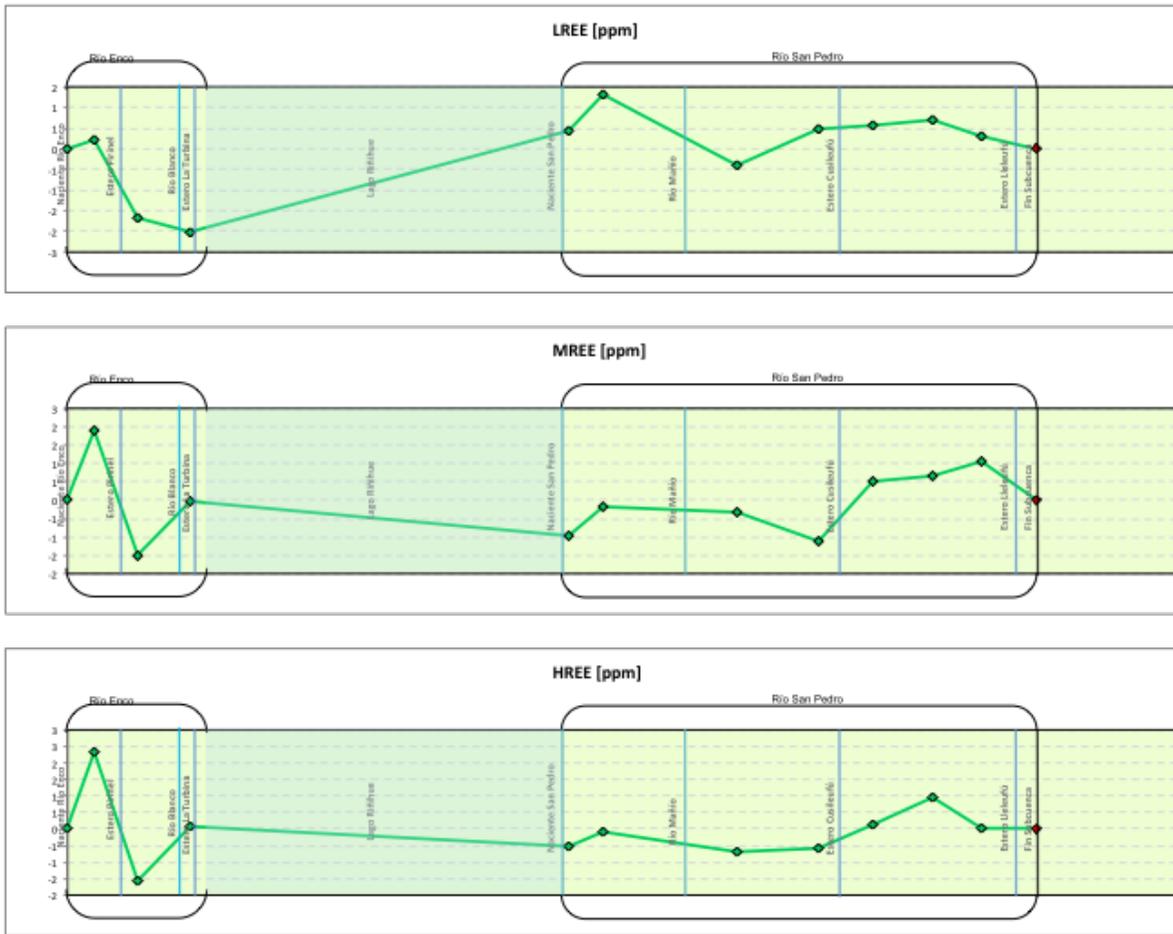






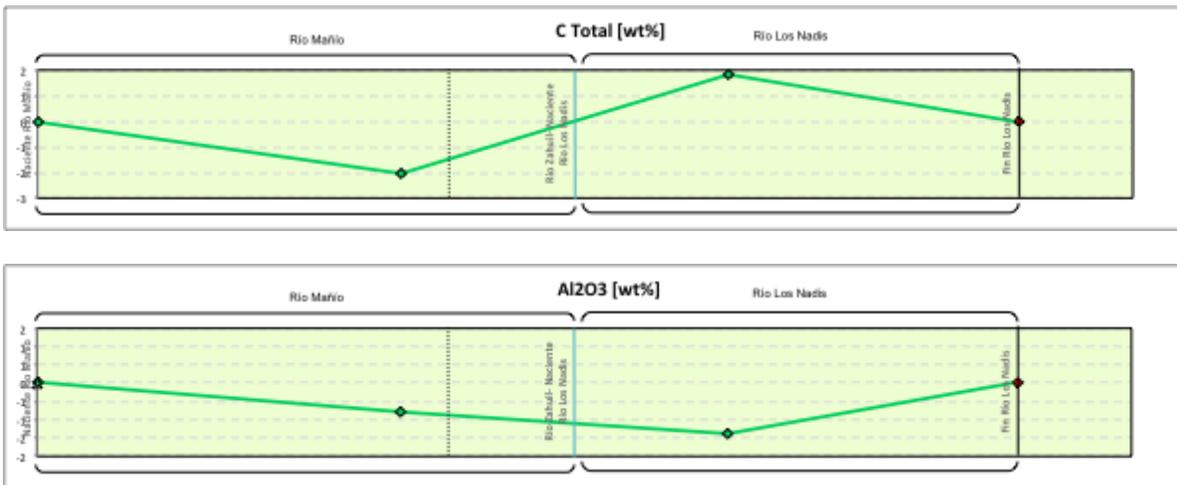


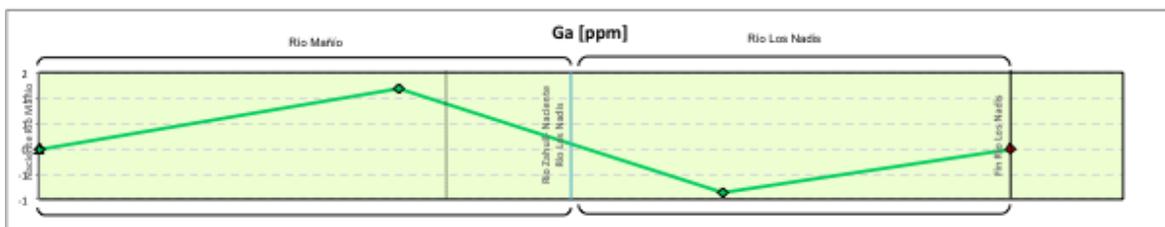
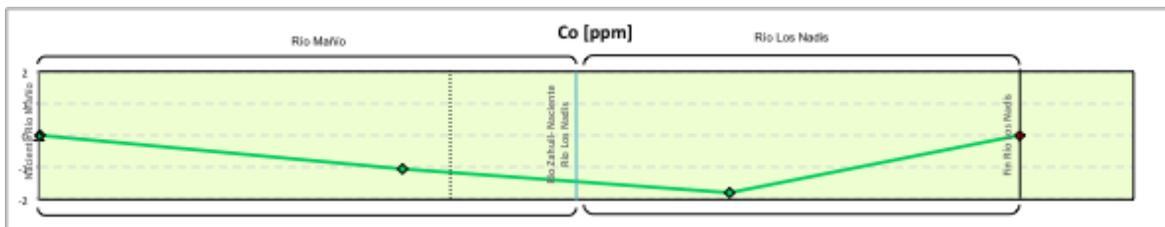
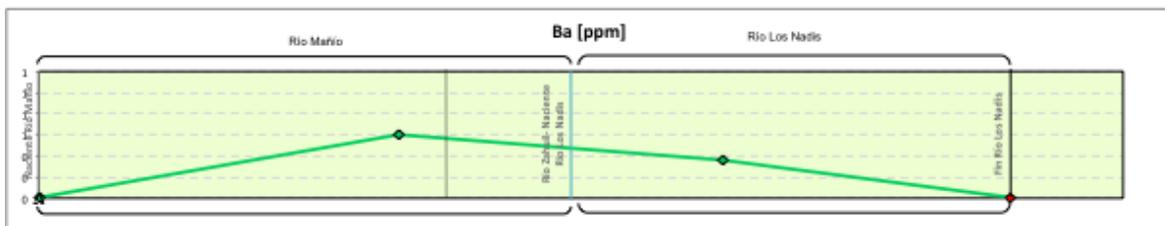
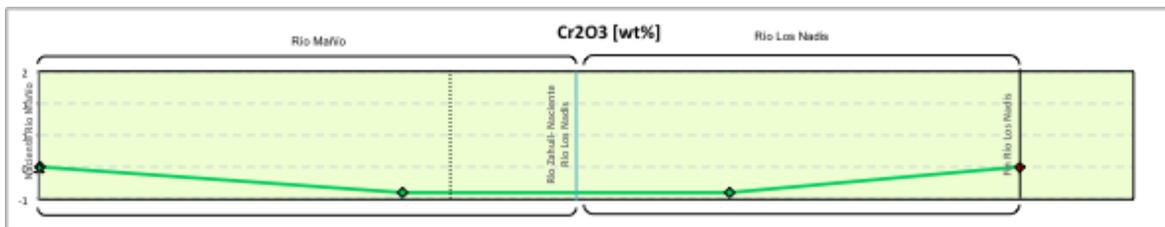
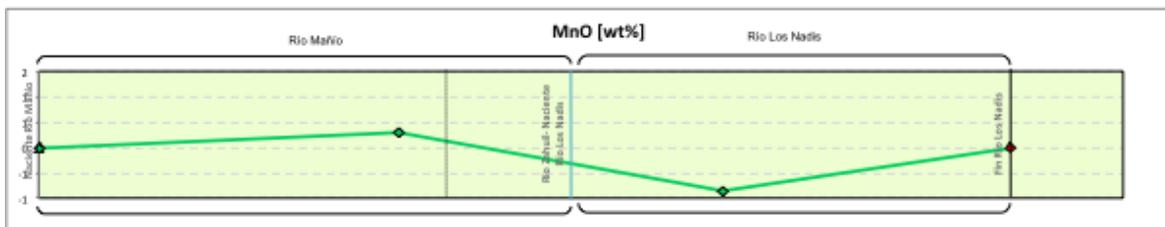
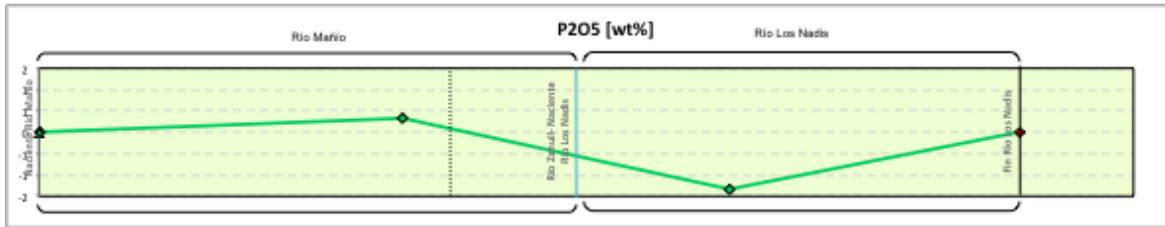
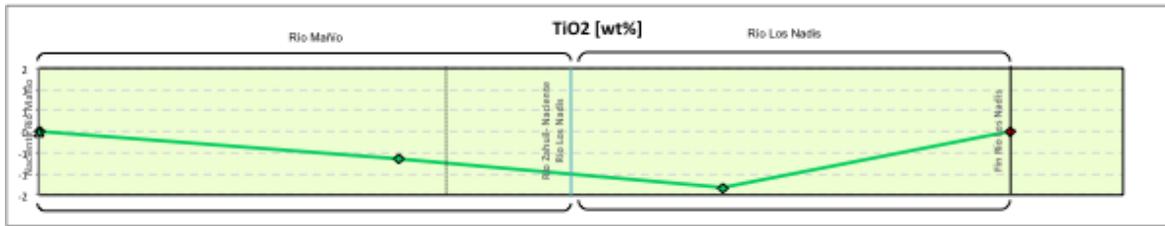


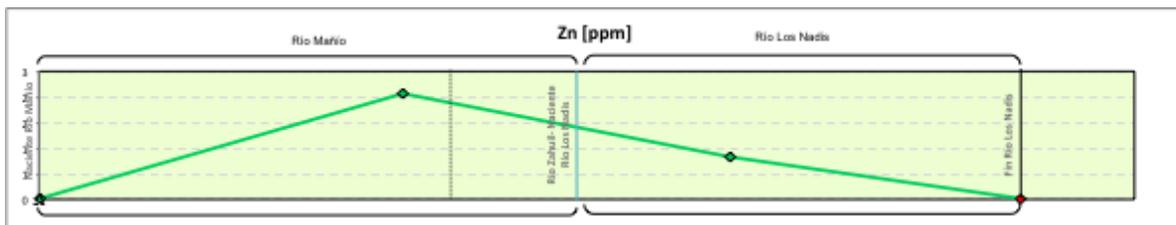
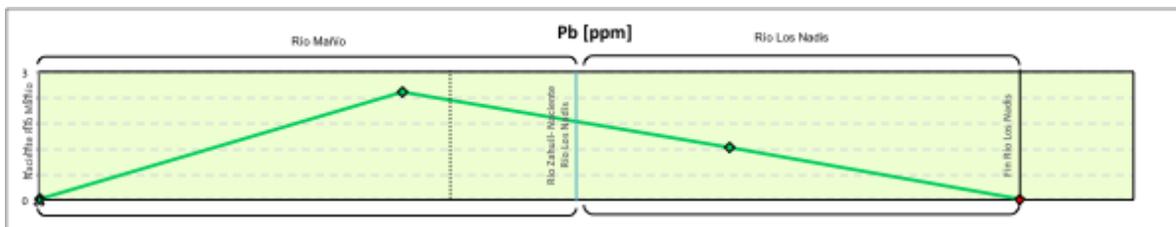
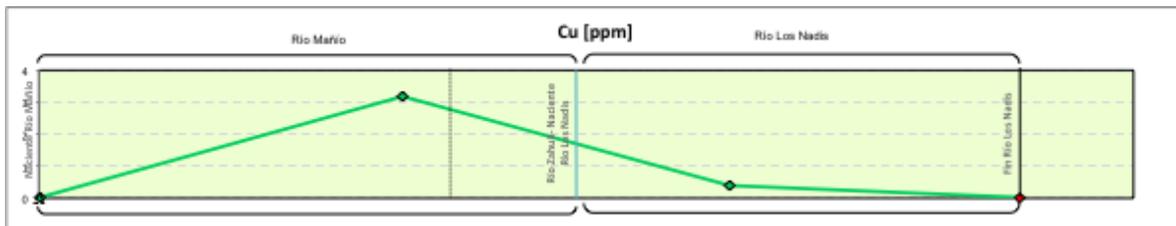
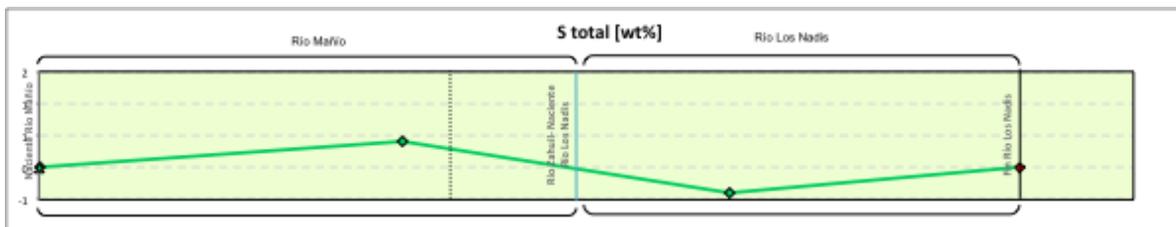
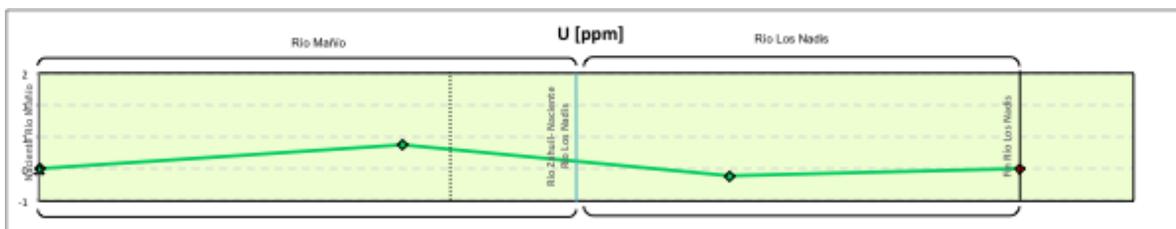
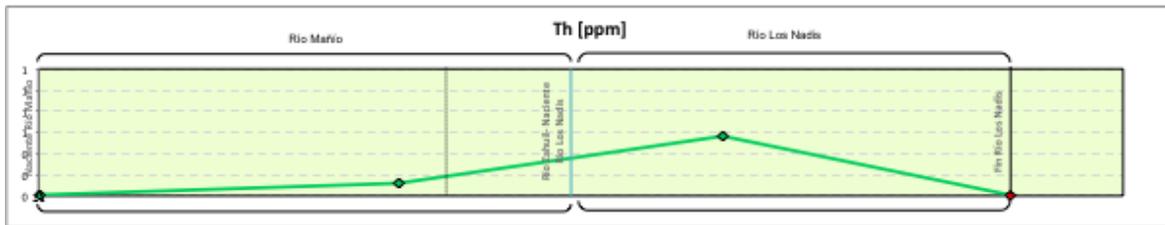
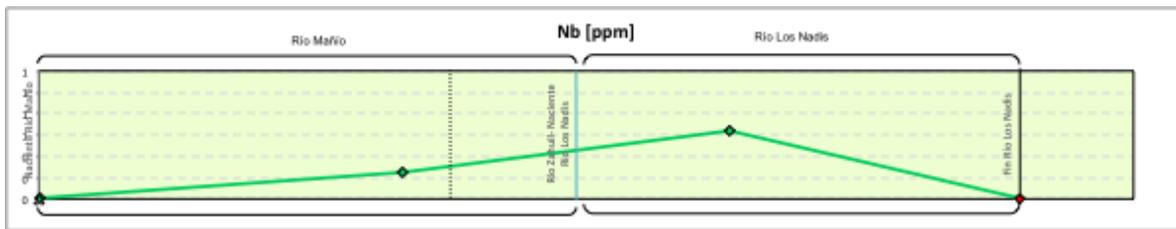


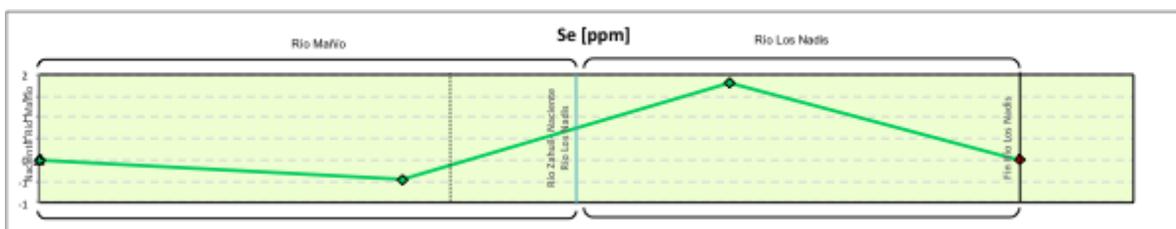
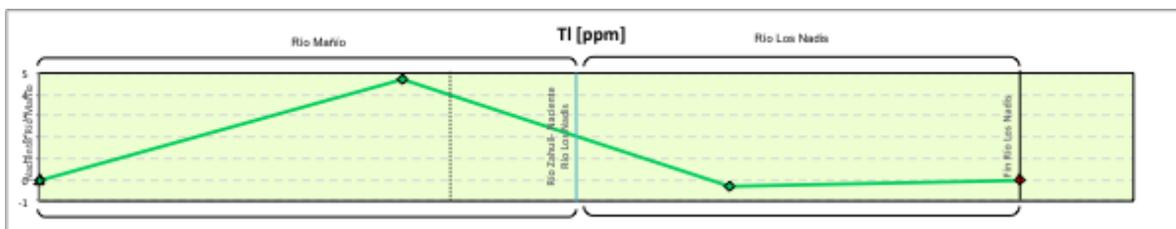
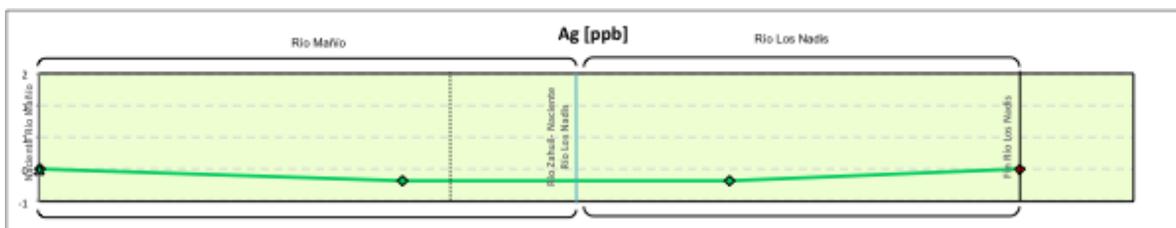
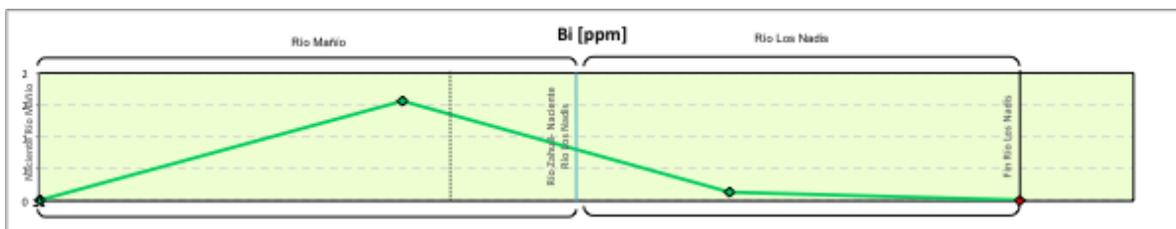
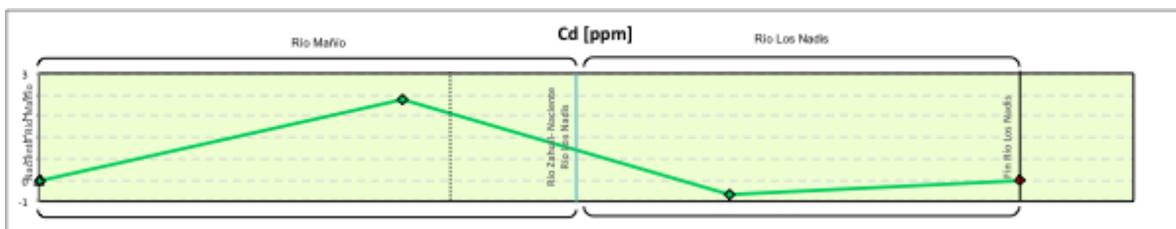
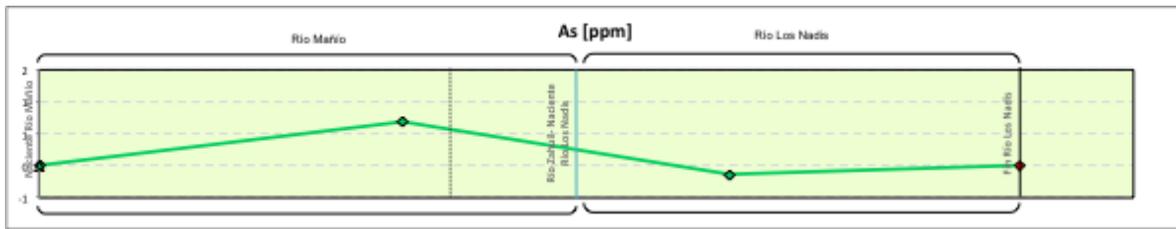
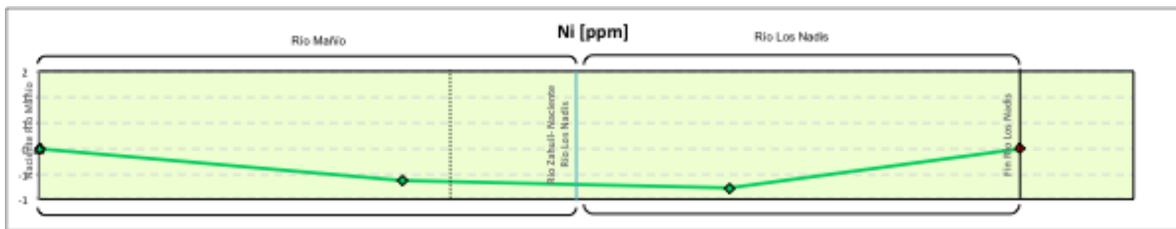
ii) Río Maño

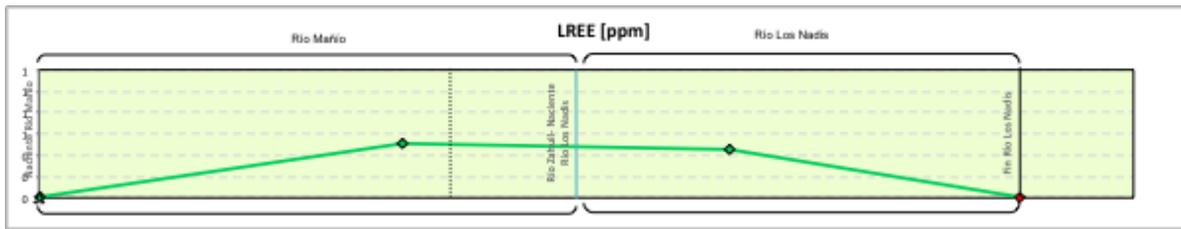
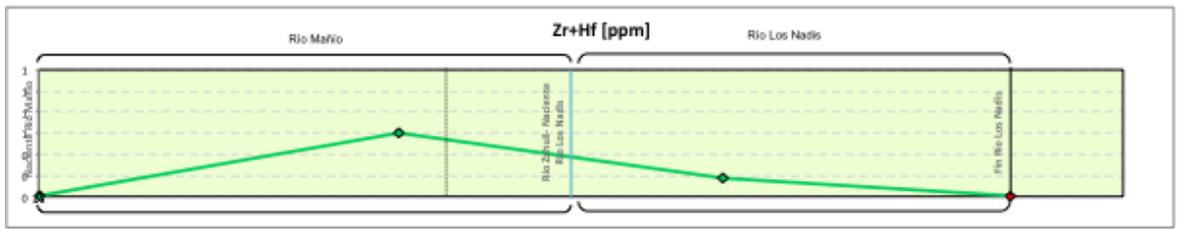
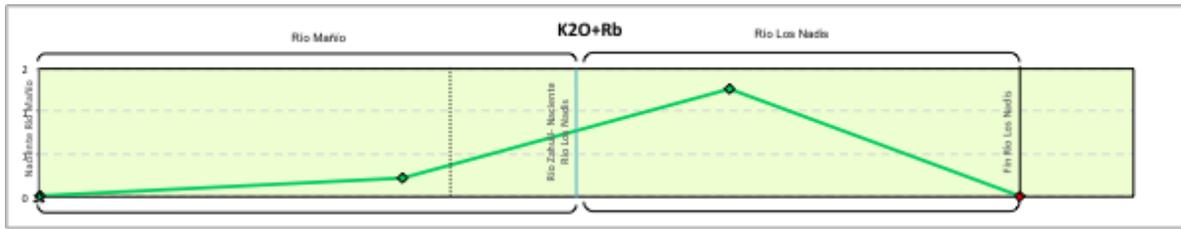
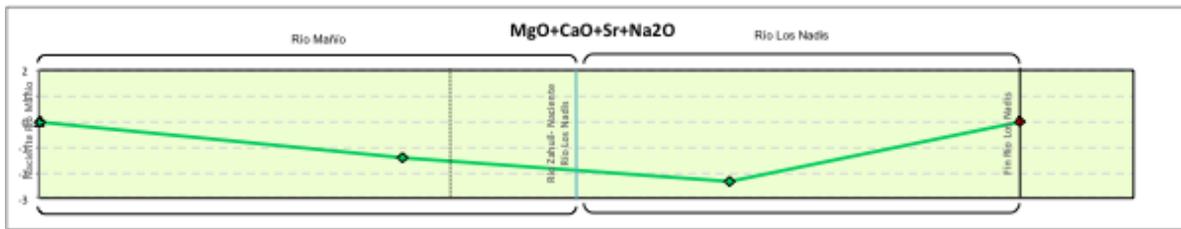
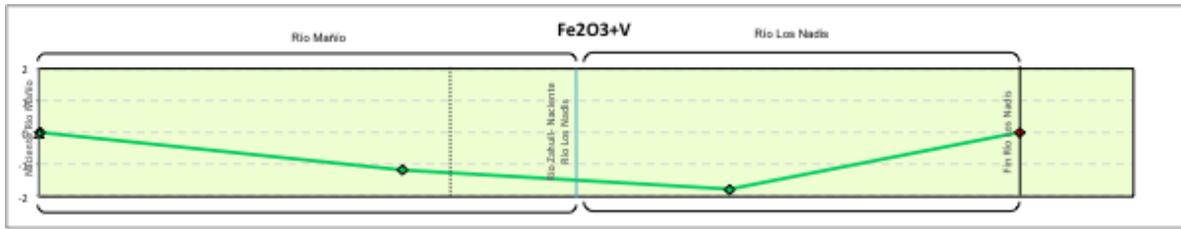
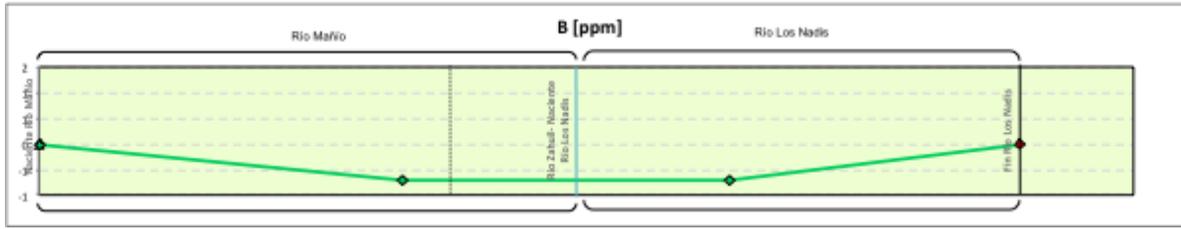
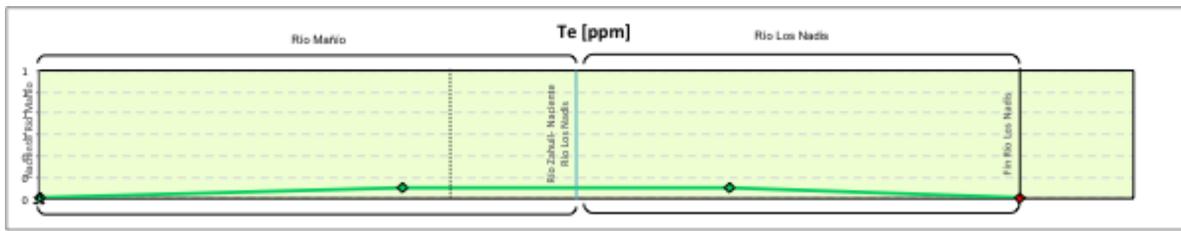
➔ Sentido aguas abajo

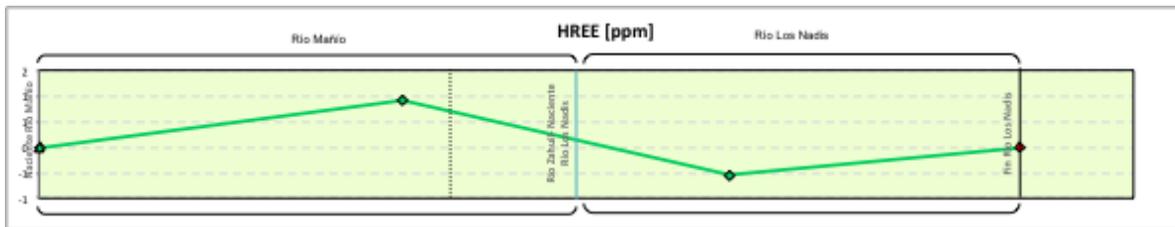
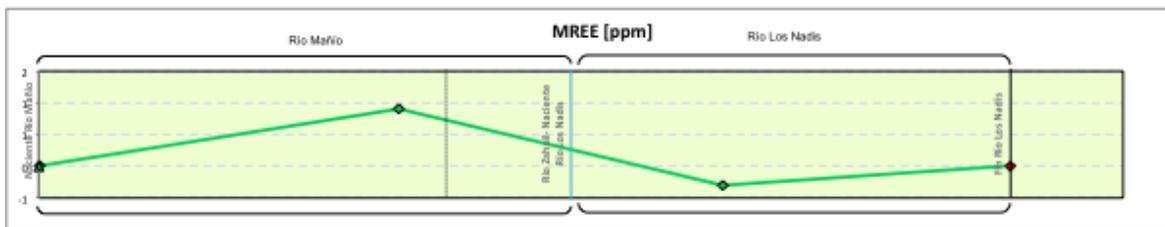










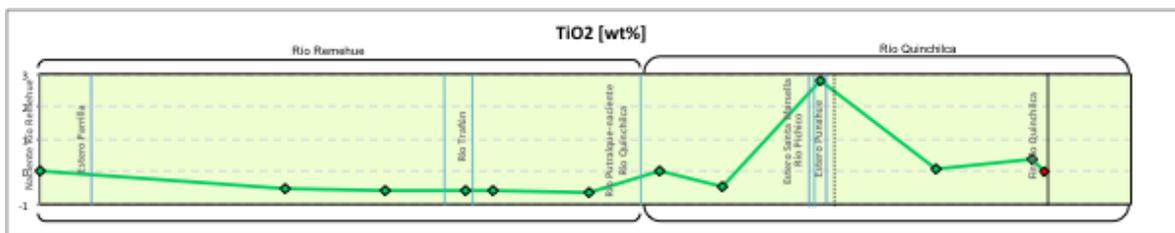
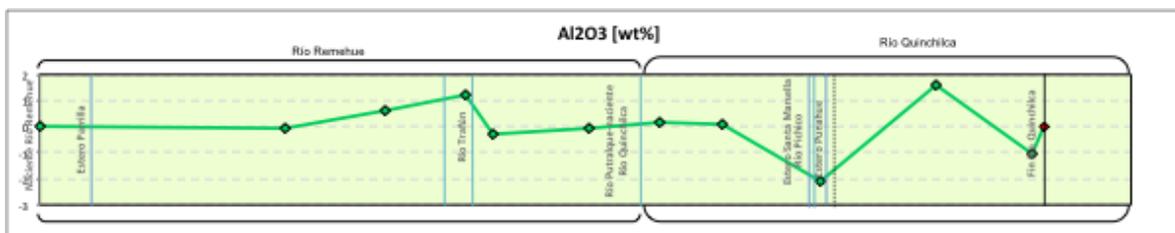
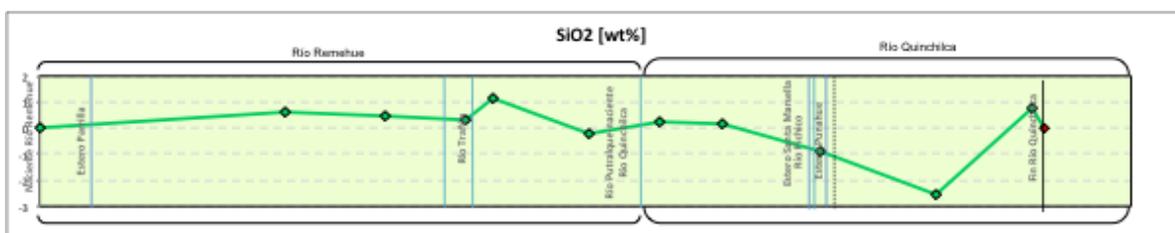
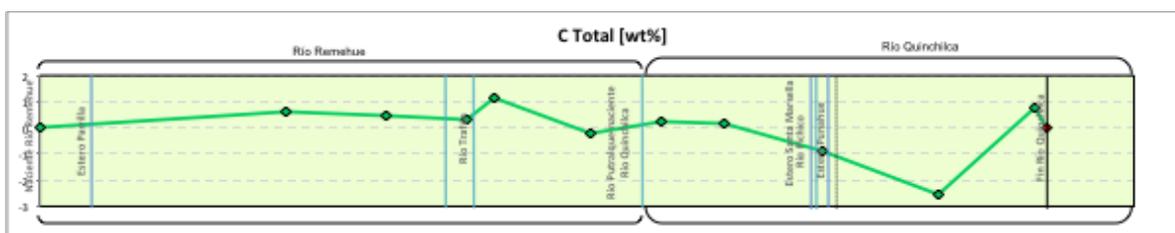


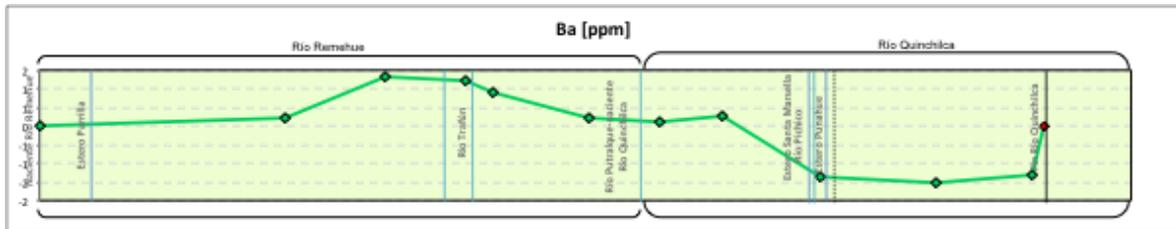
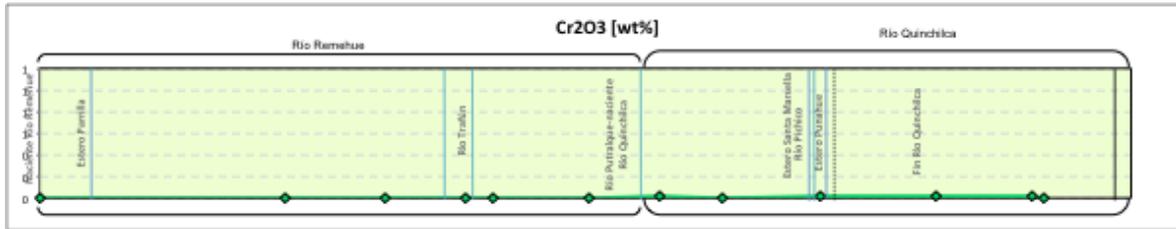
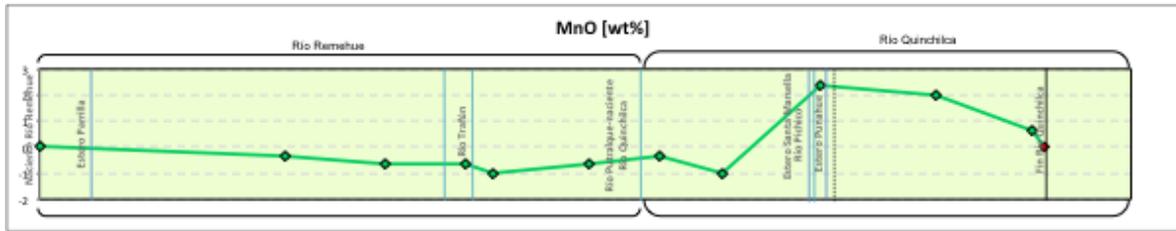
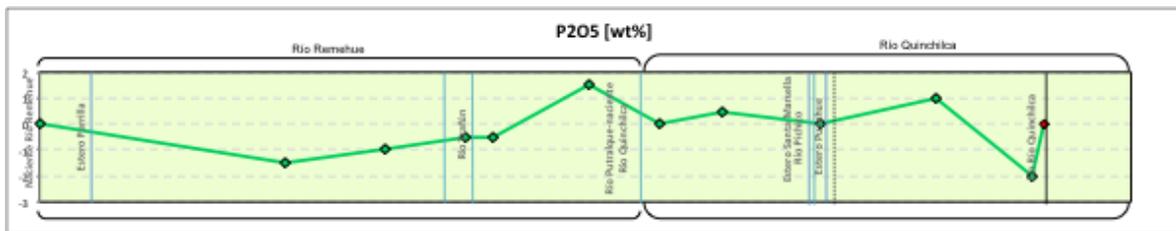
Subcuenca río Quinchilca

i) Ríos Remehue-Quinchilca

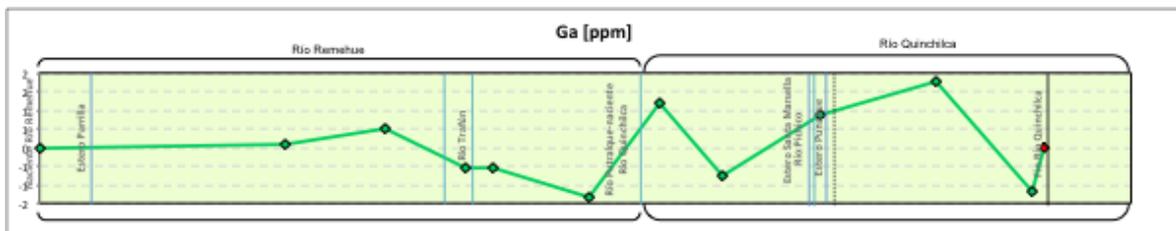
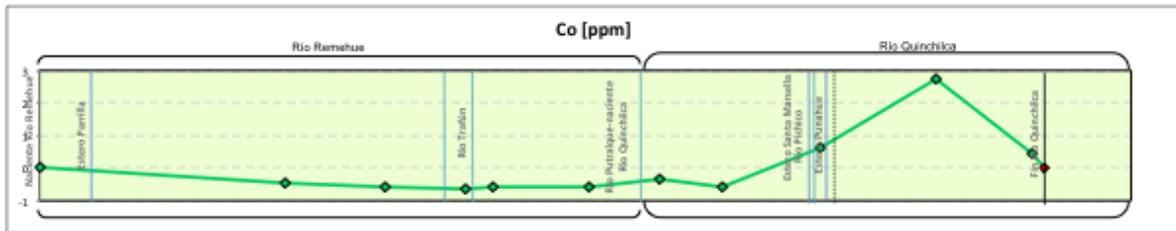


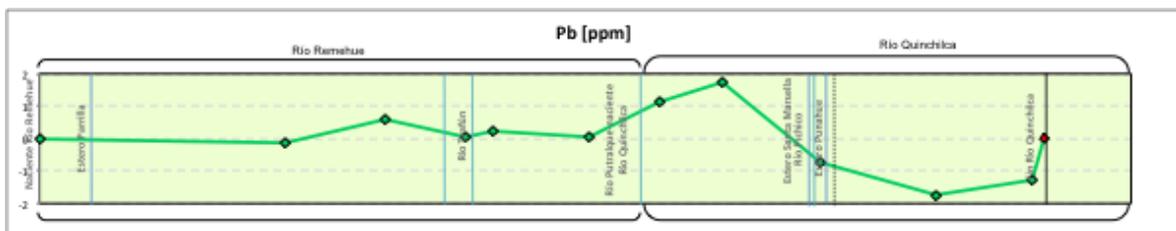
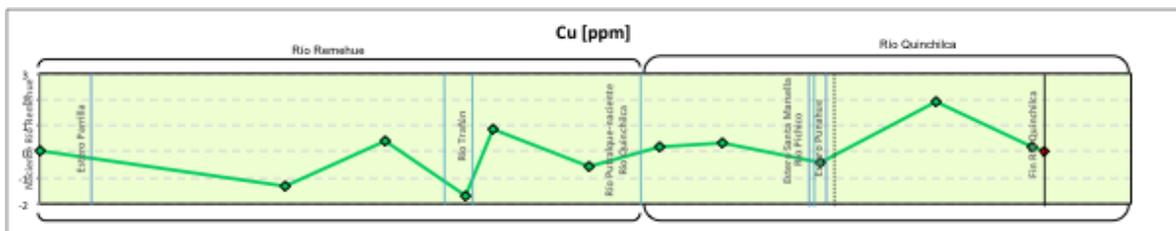
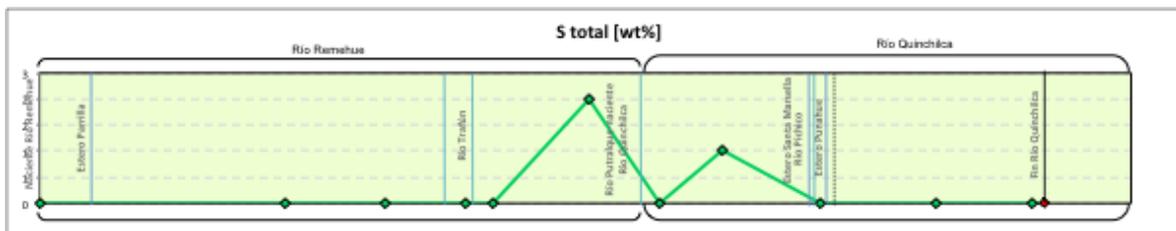
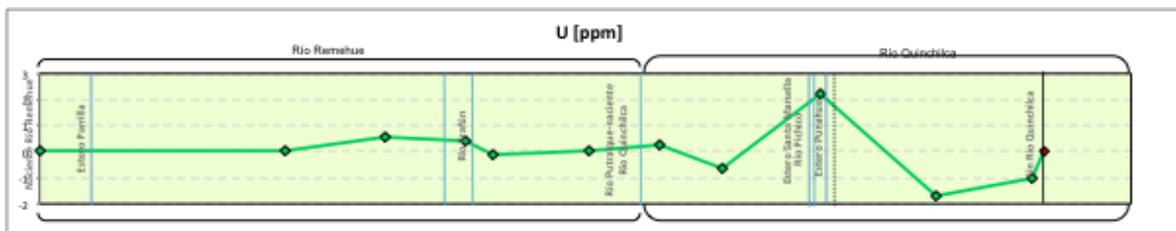
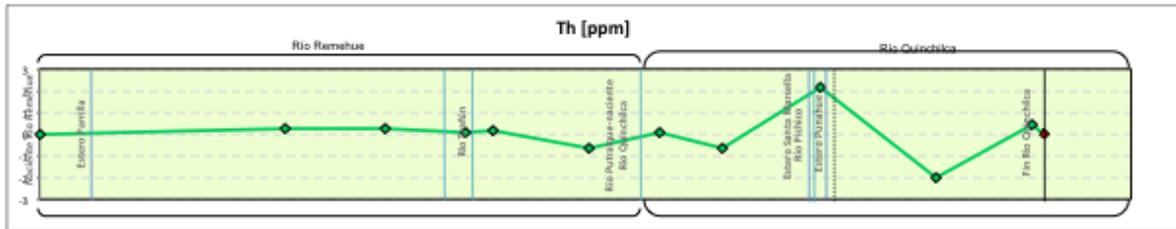
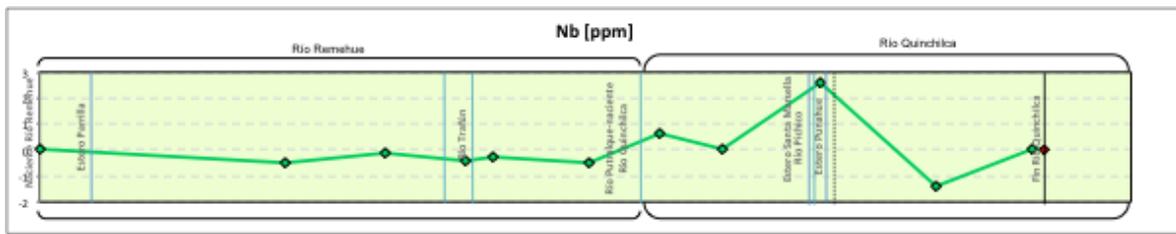
Sentido aguas abajo

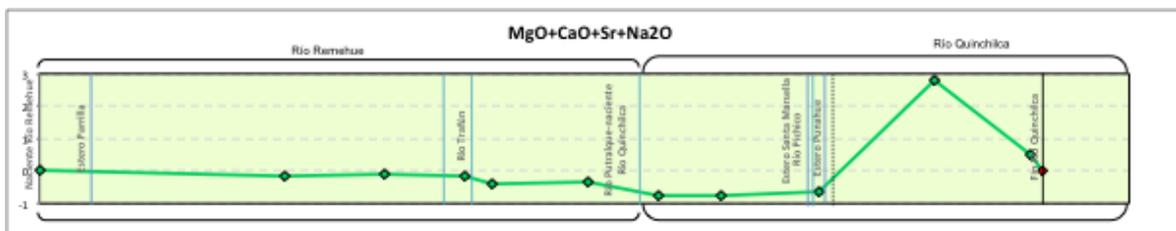
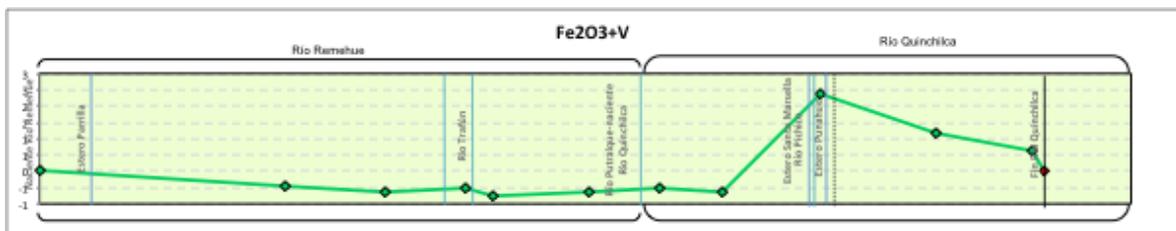
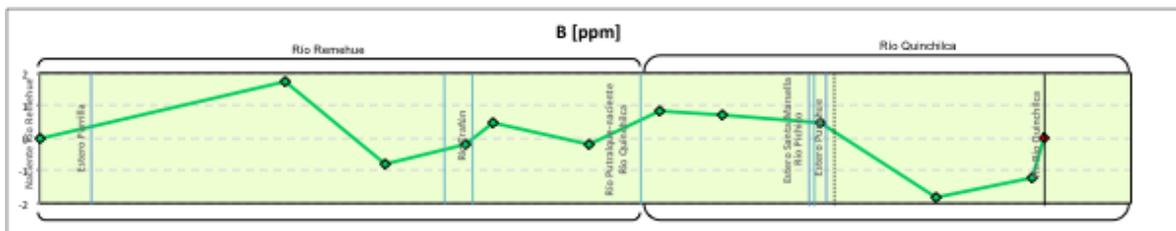
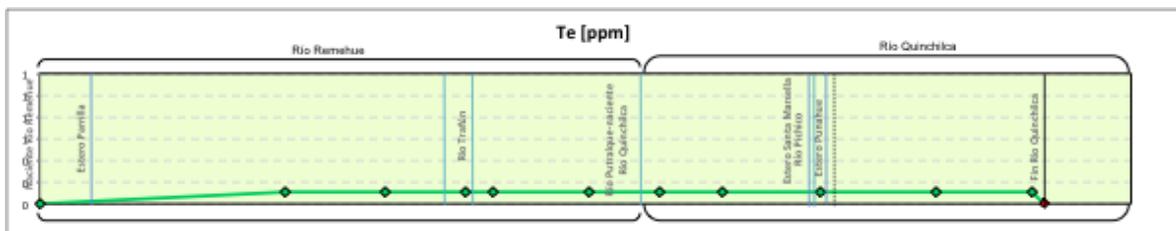
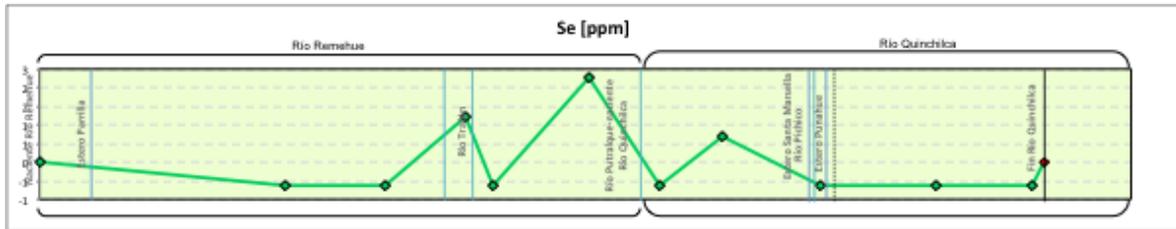
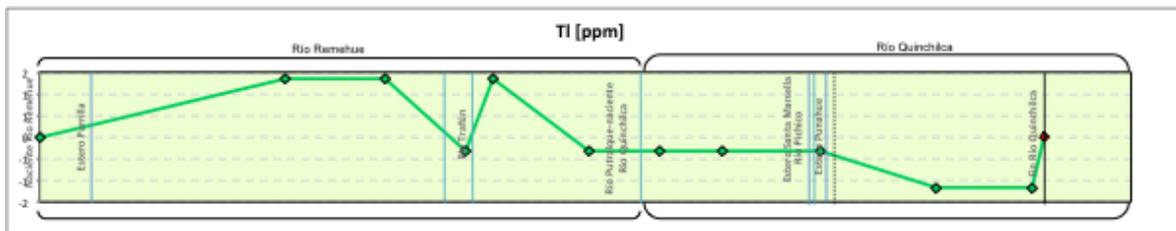


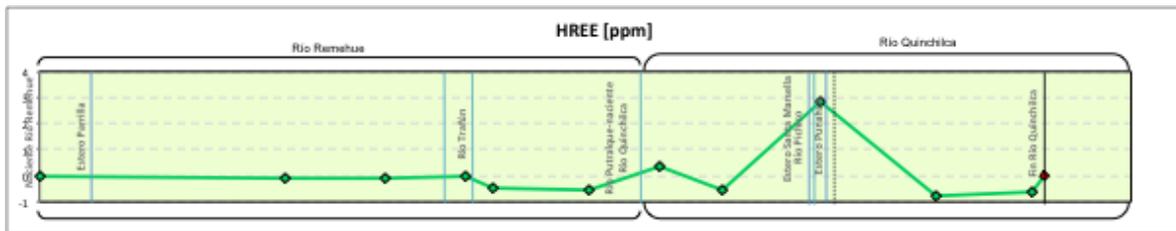
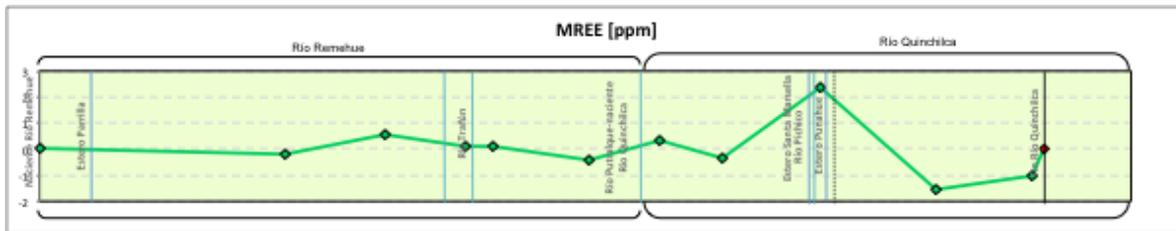
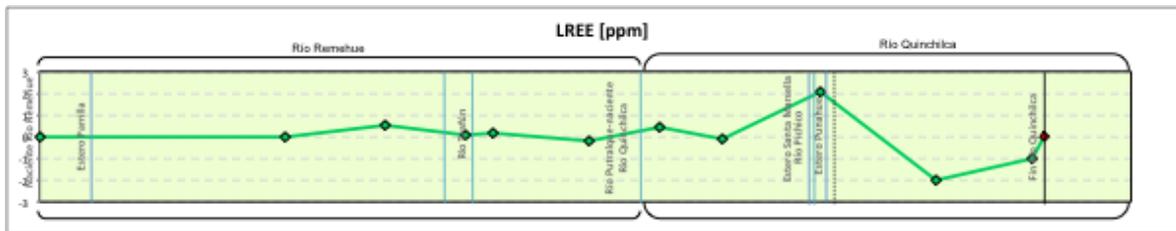
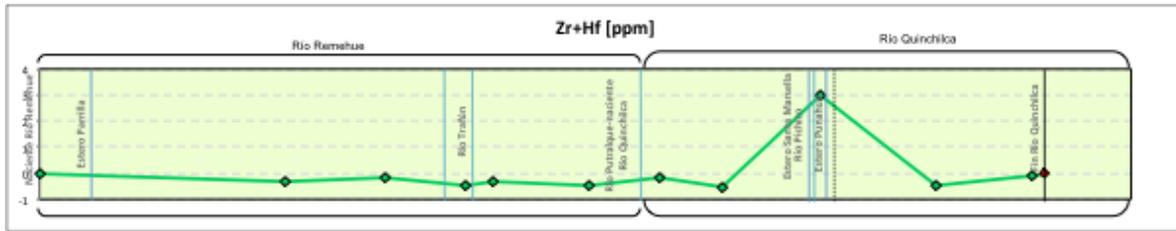
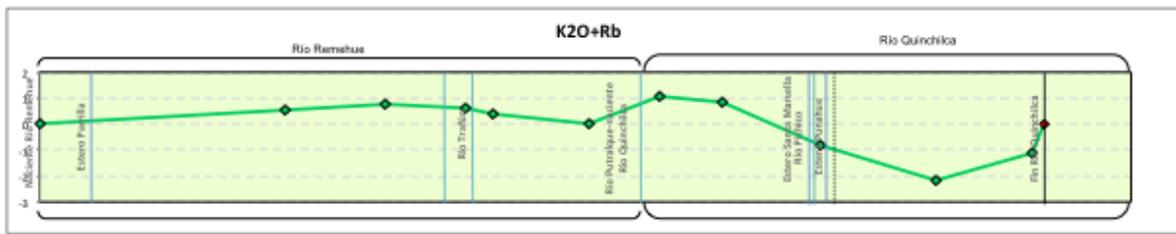


3,6 cm





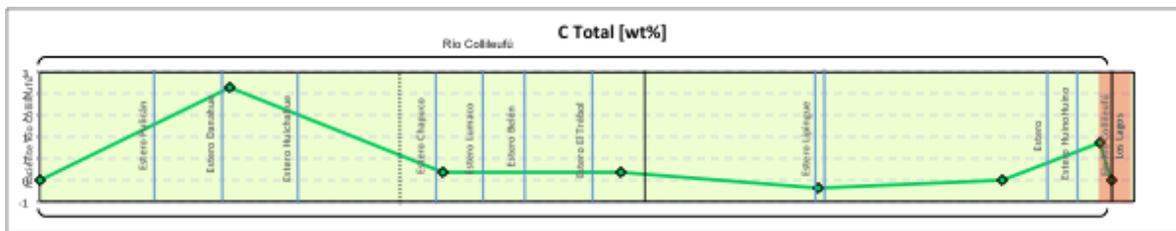


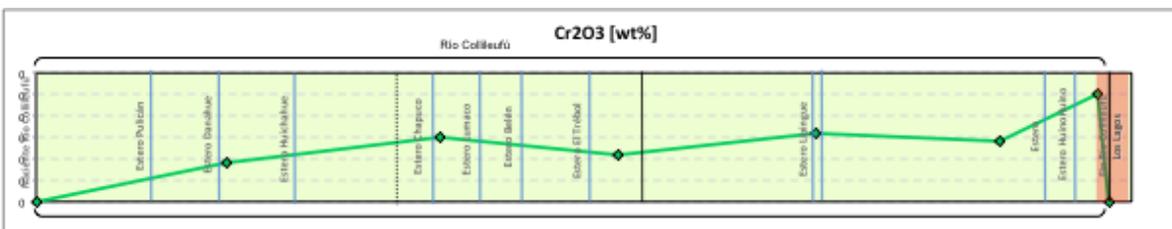
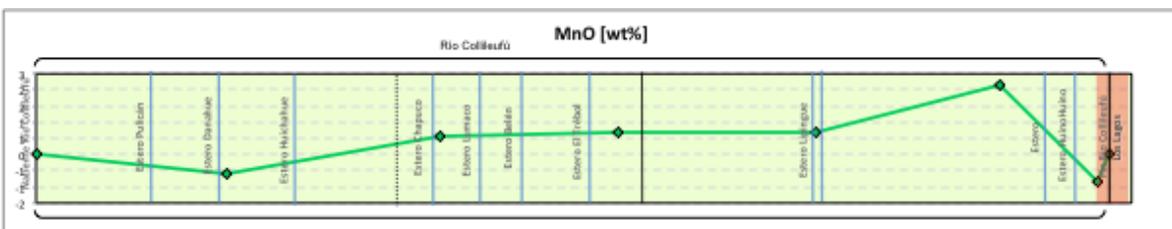
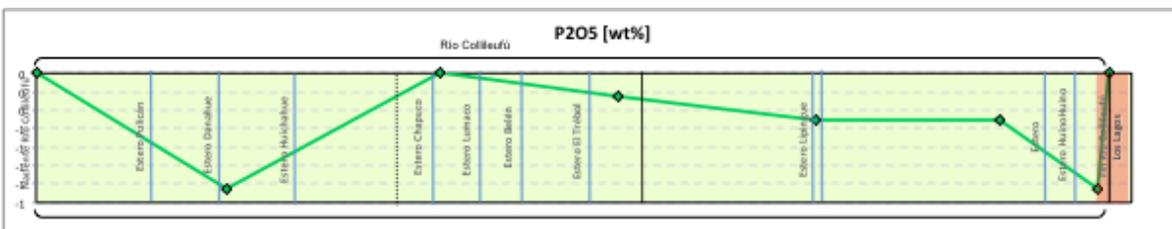
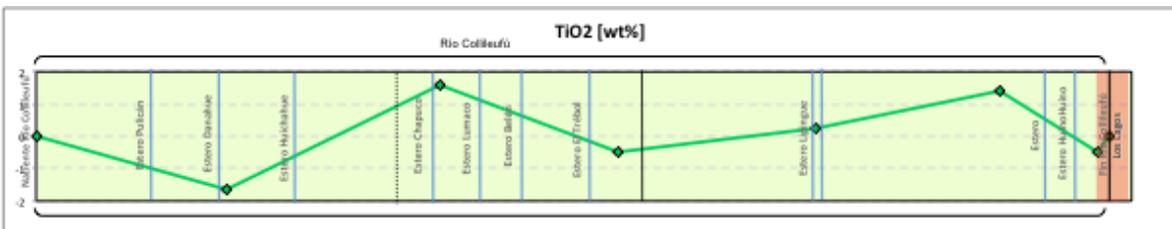
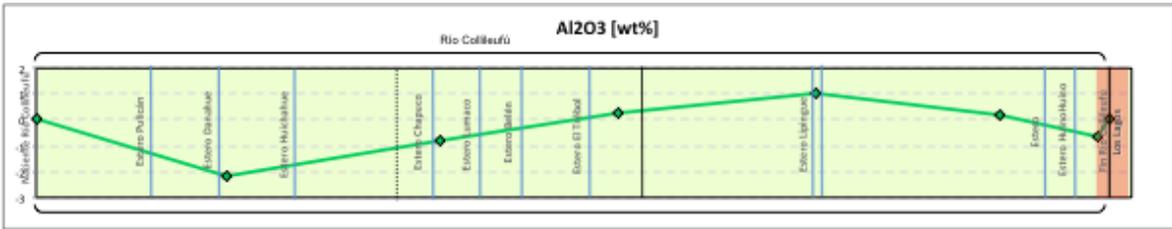
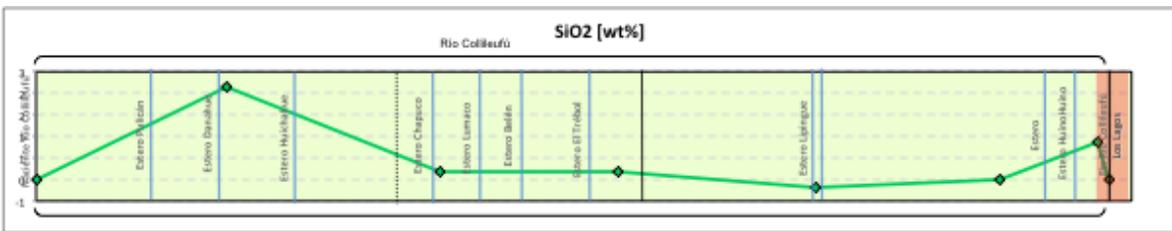


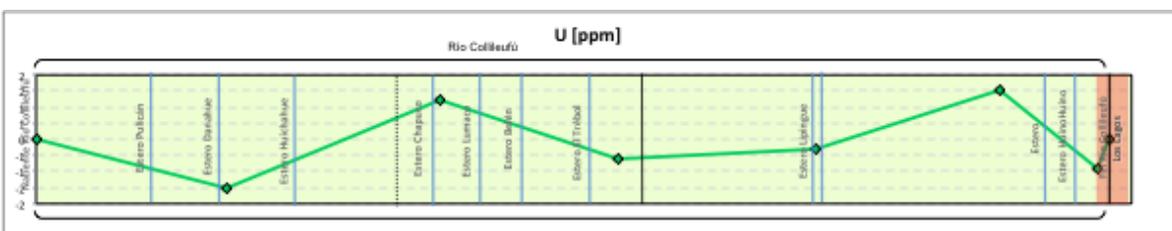
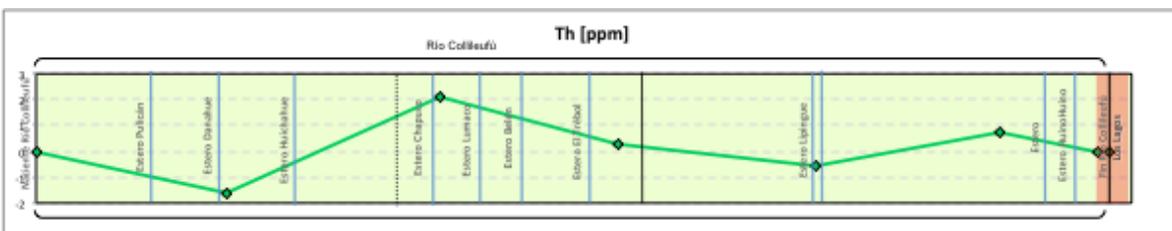
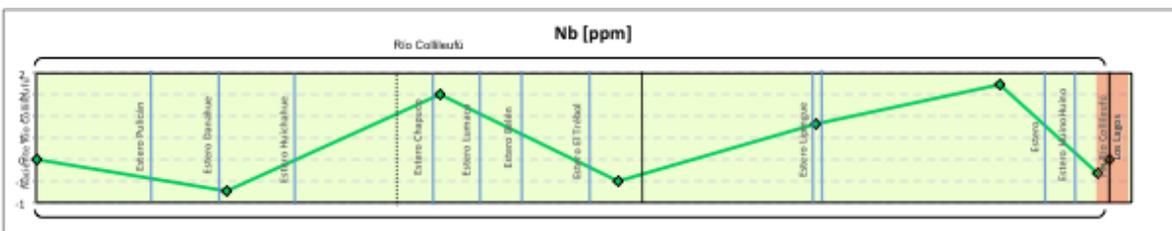
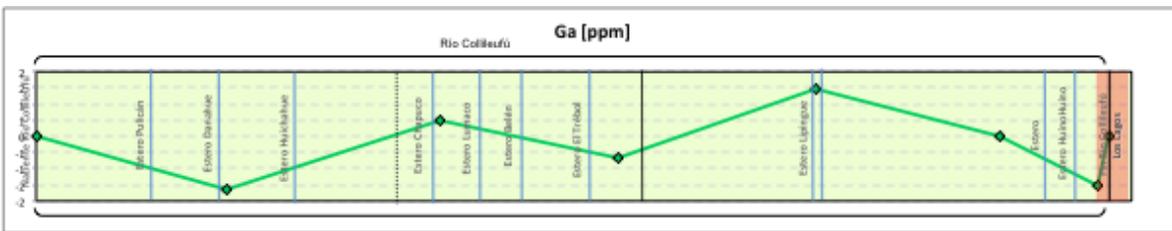
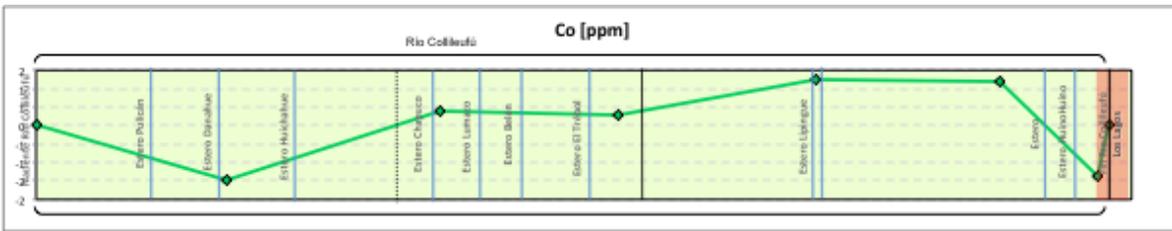
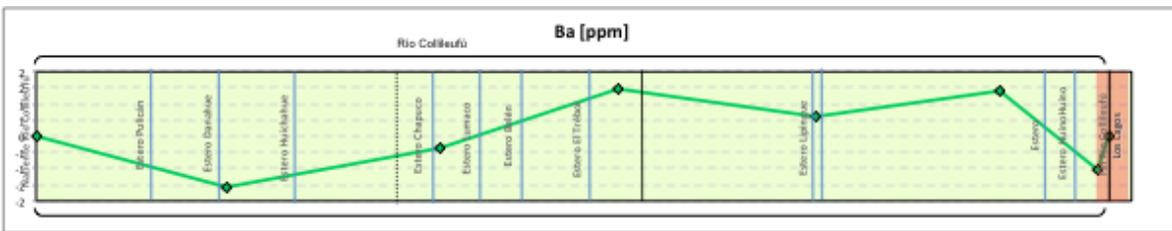
Subcuenca río Callecalle

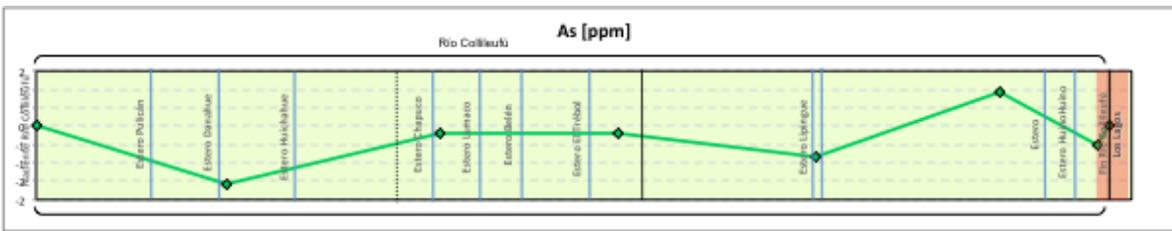
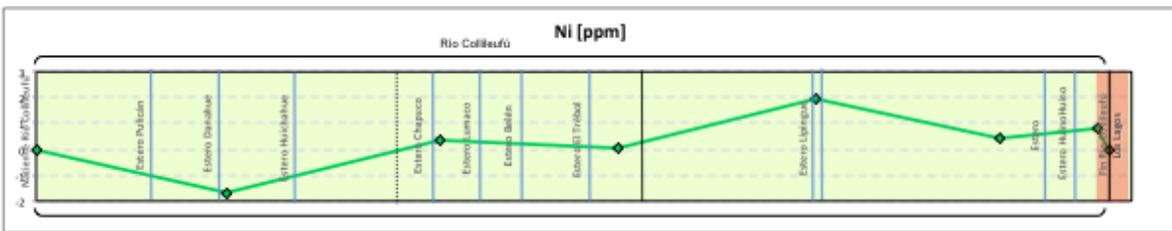
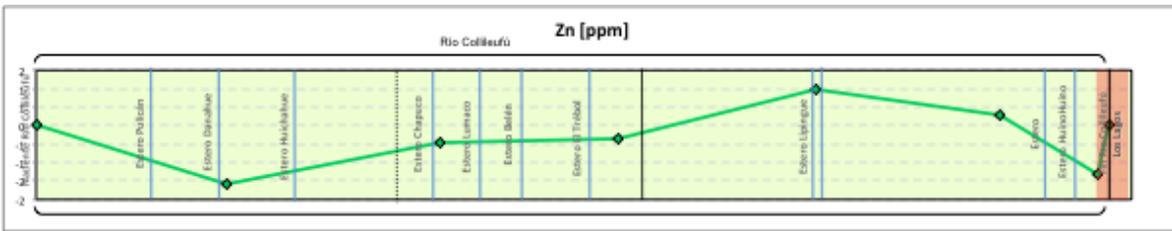
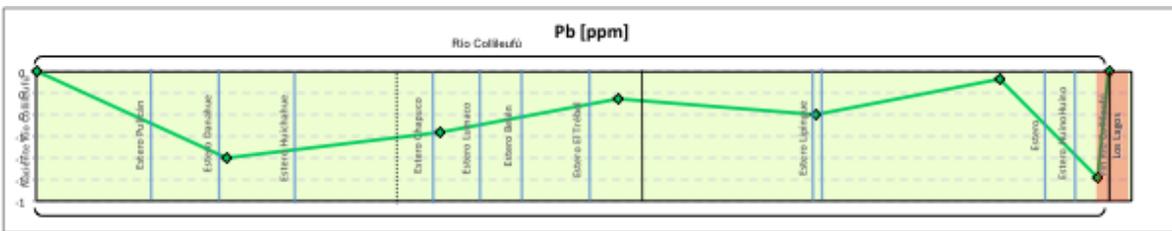
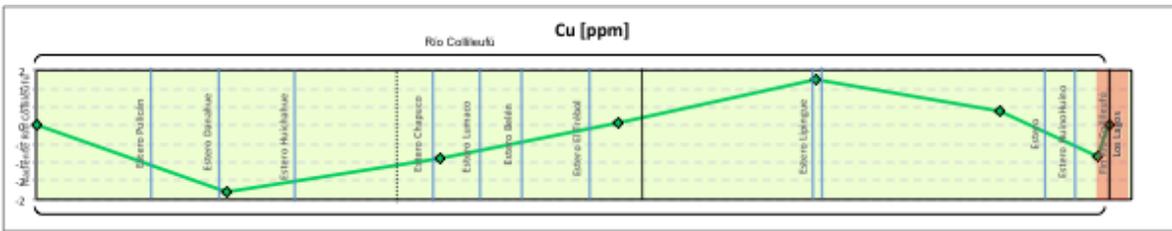
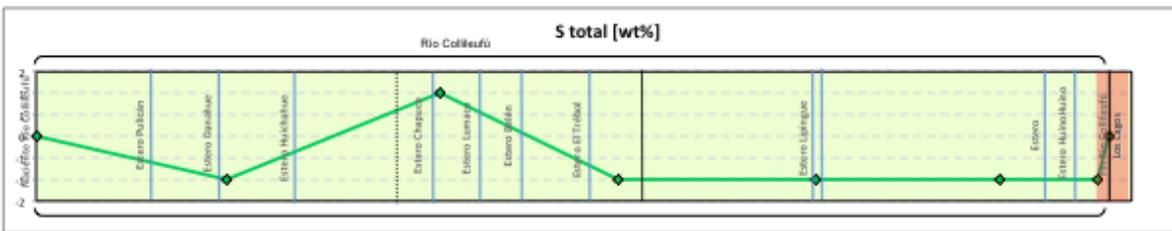
i) Río Collileufú

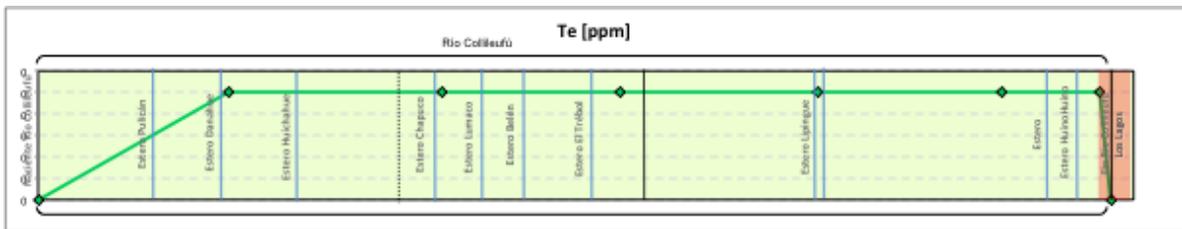
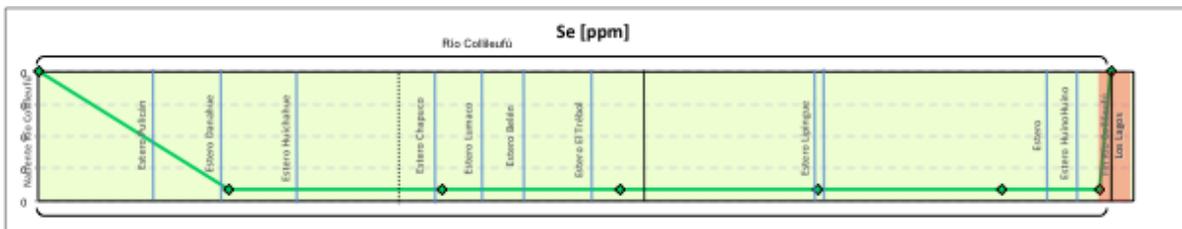
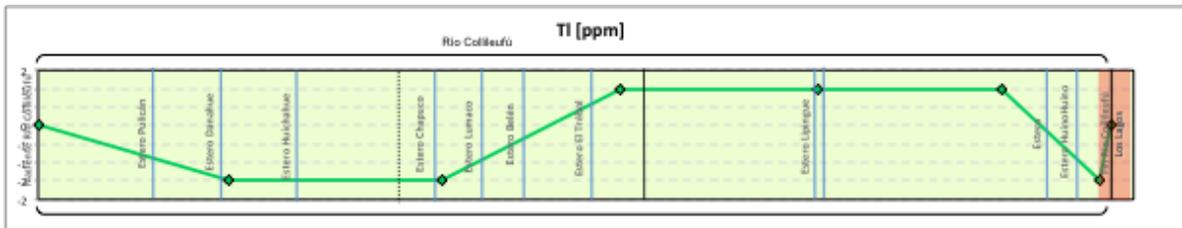
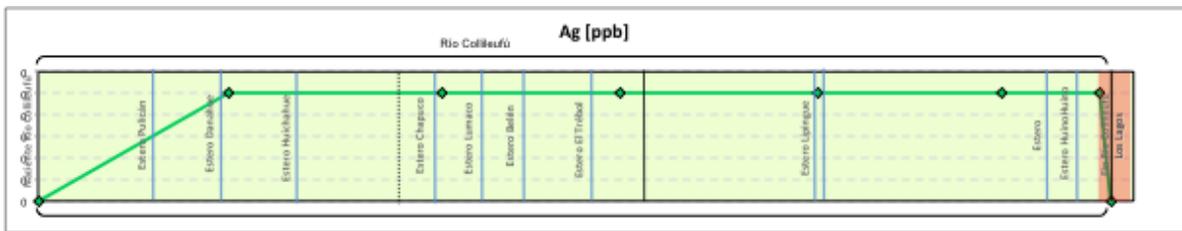
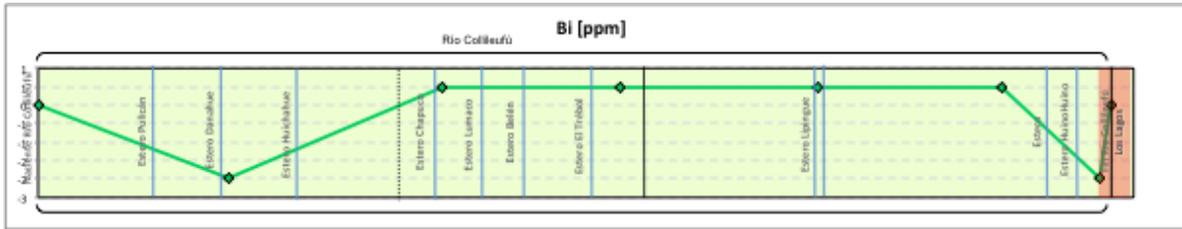
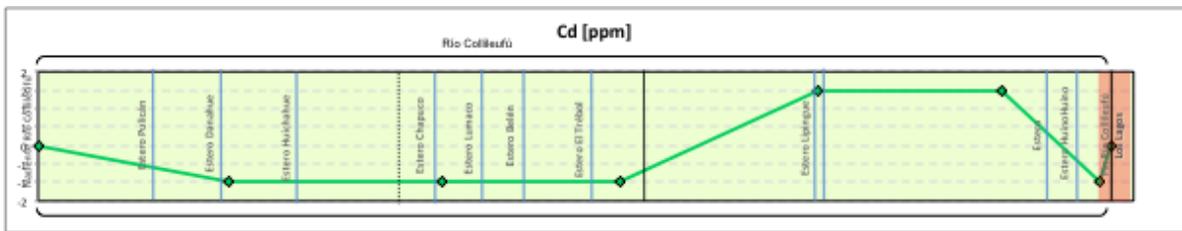
→ Sentido aguas abajo

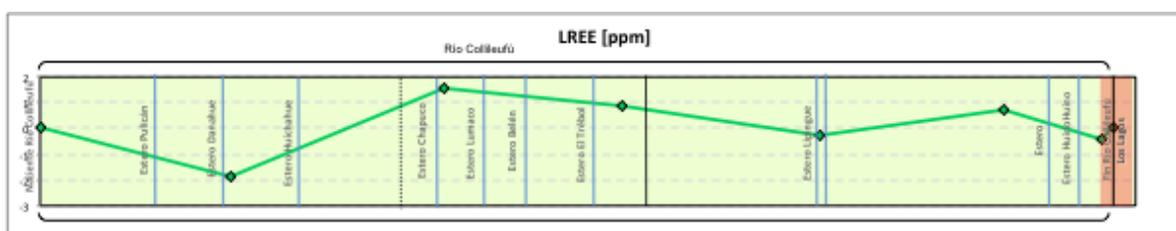
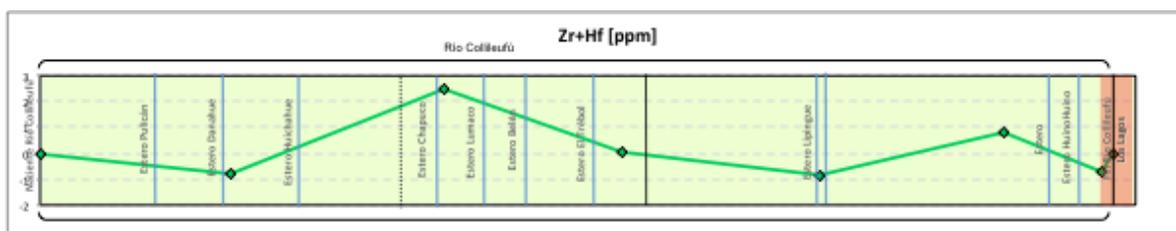
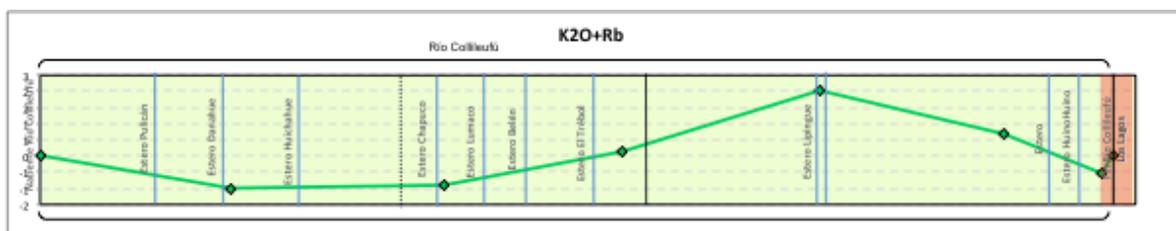
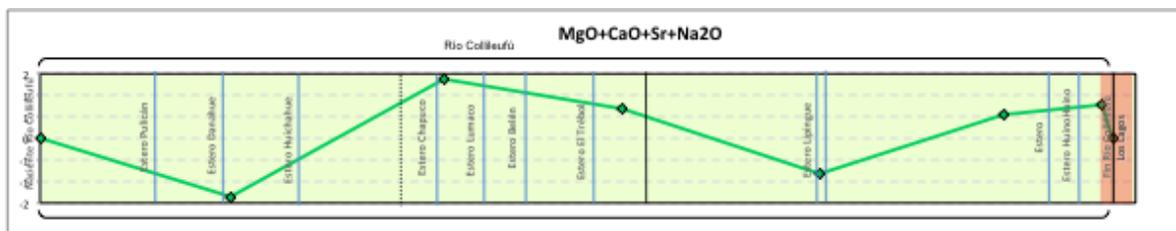
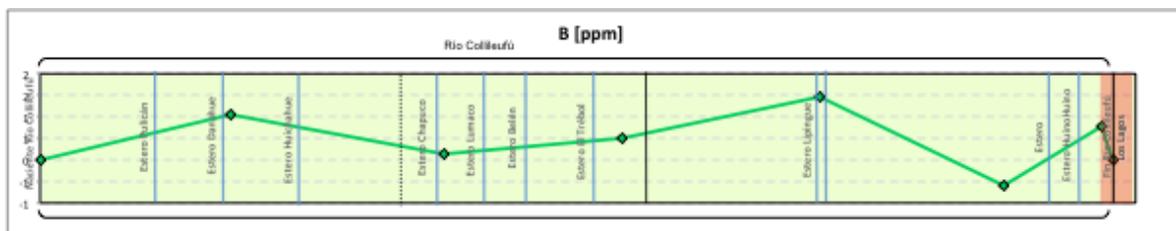


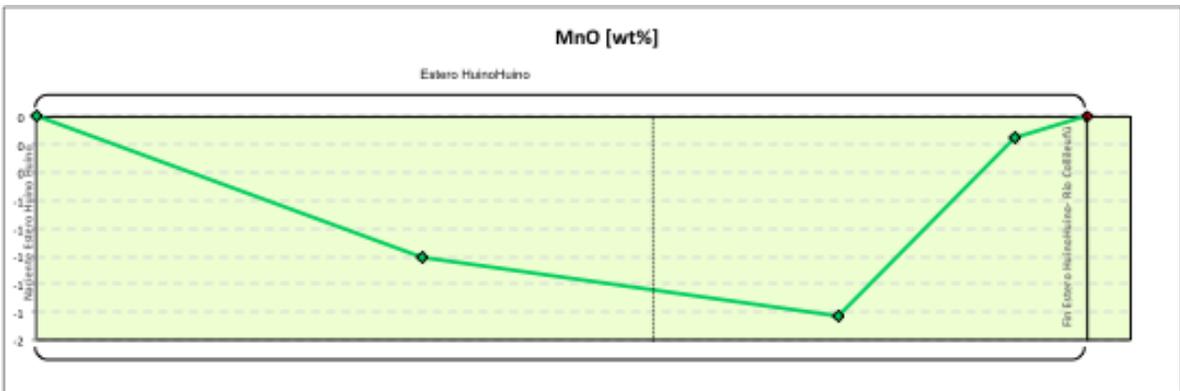
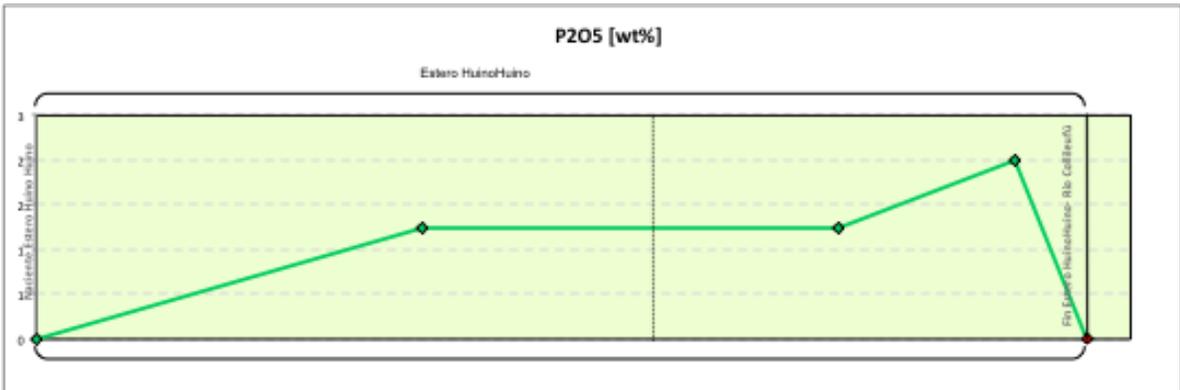
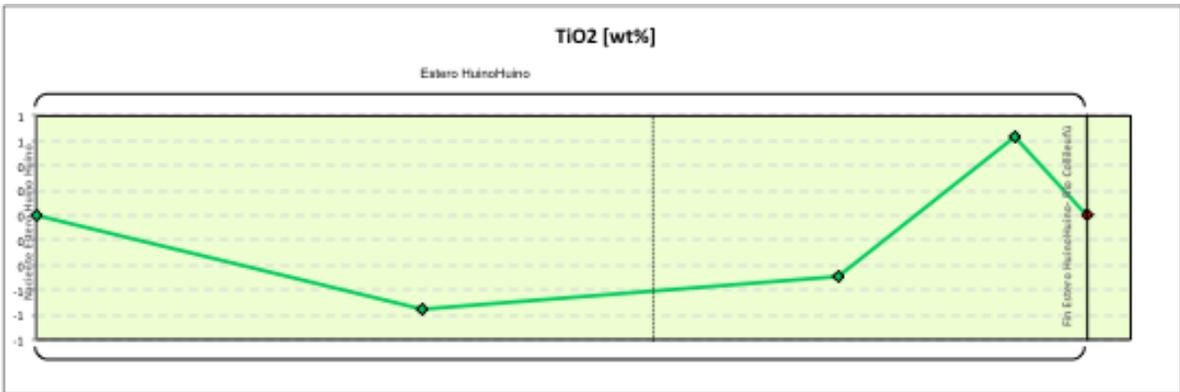


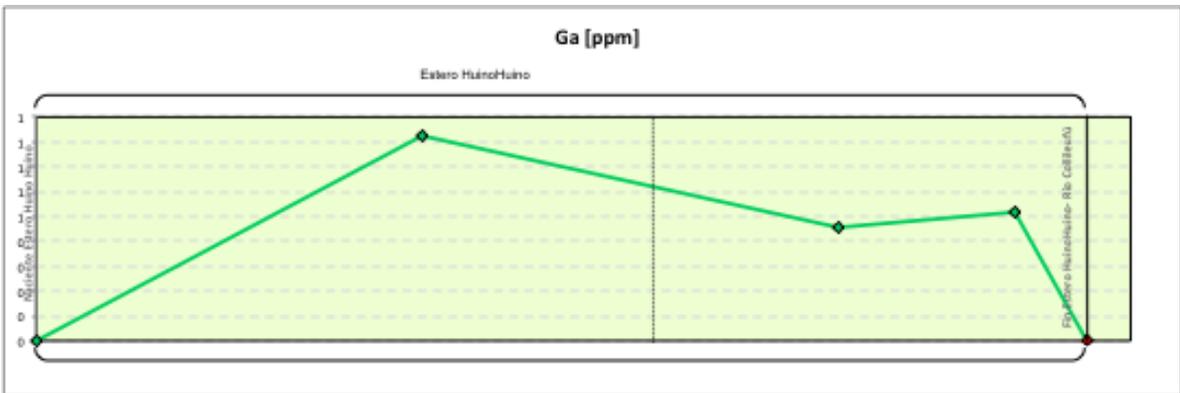
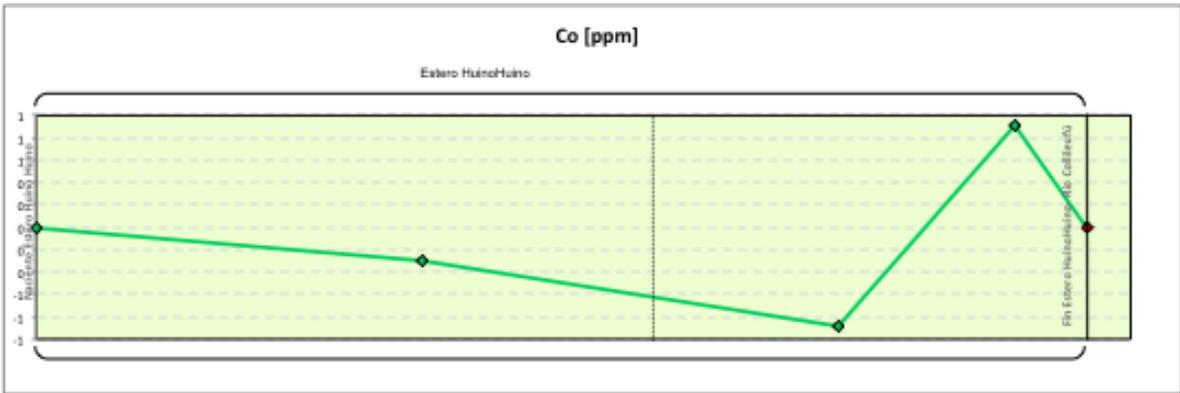
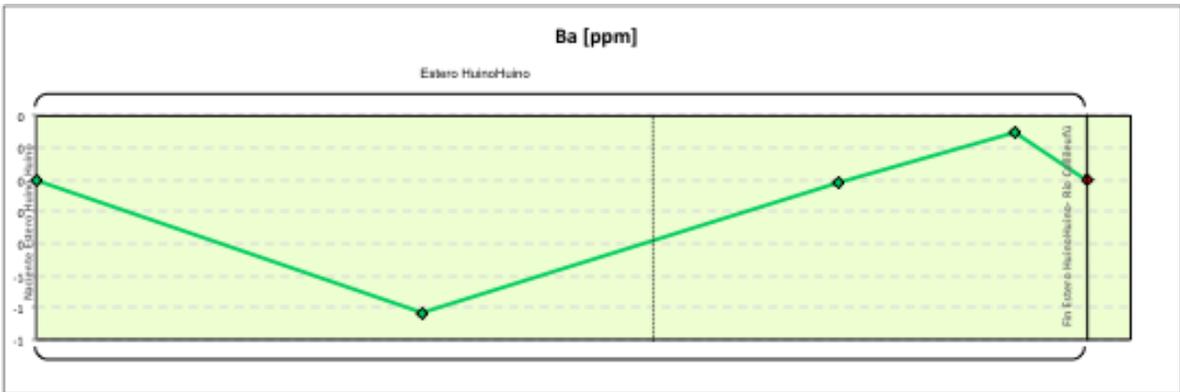
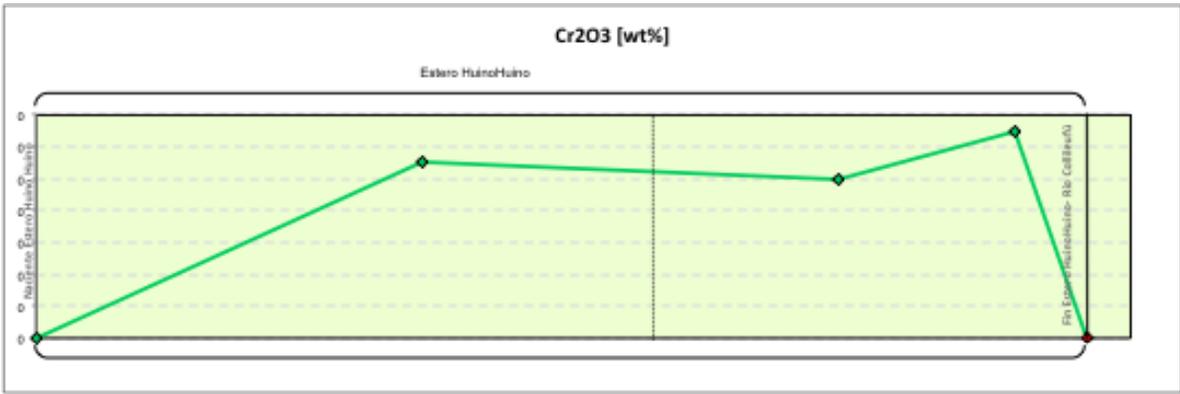


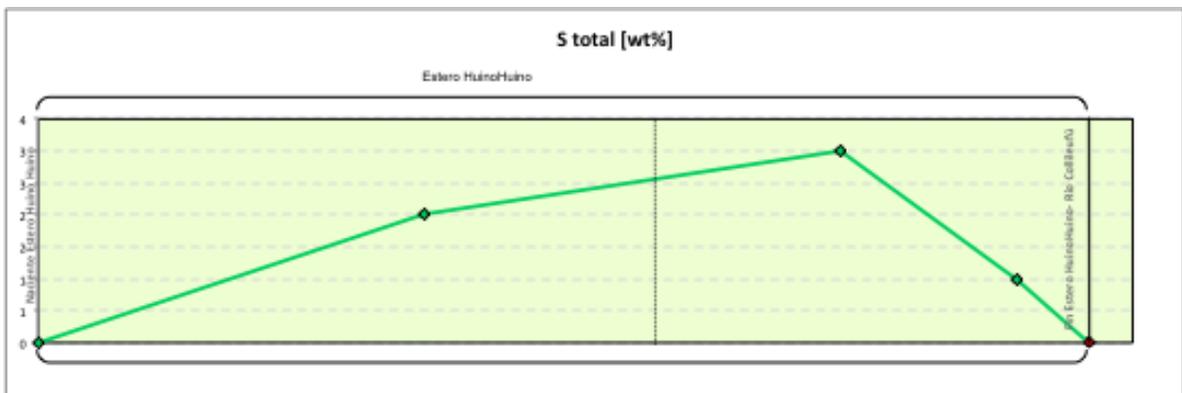
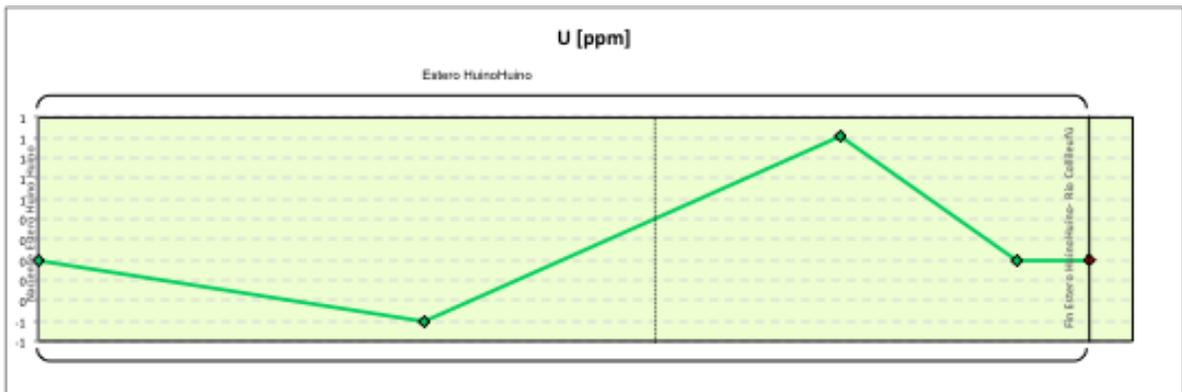
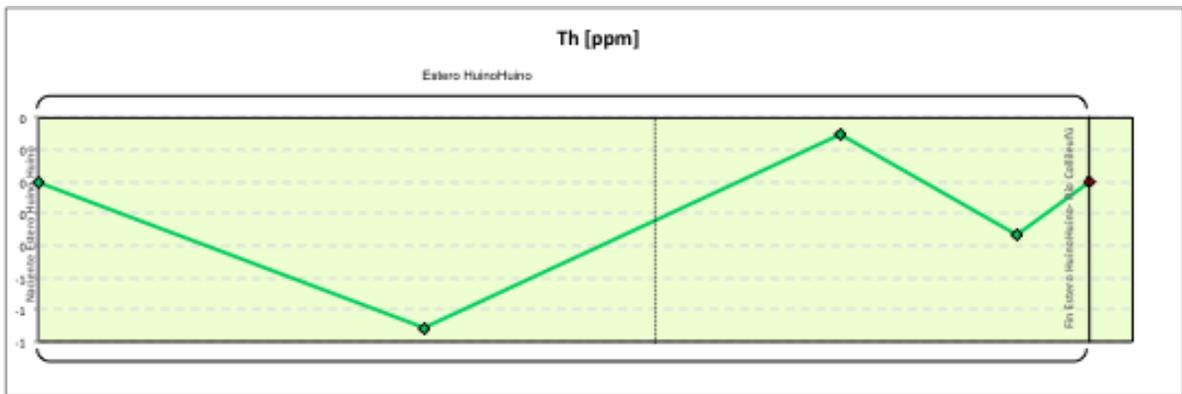
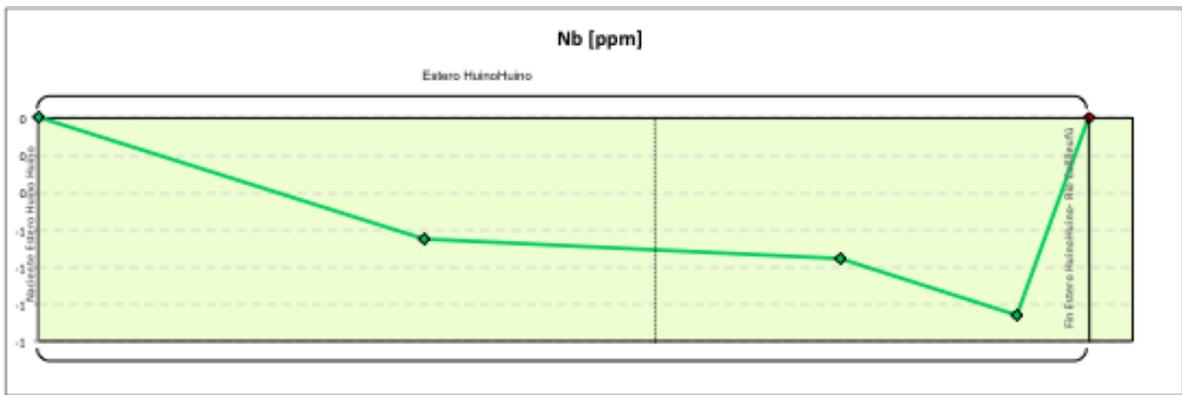


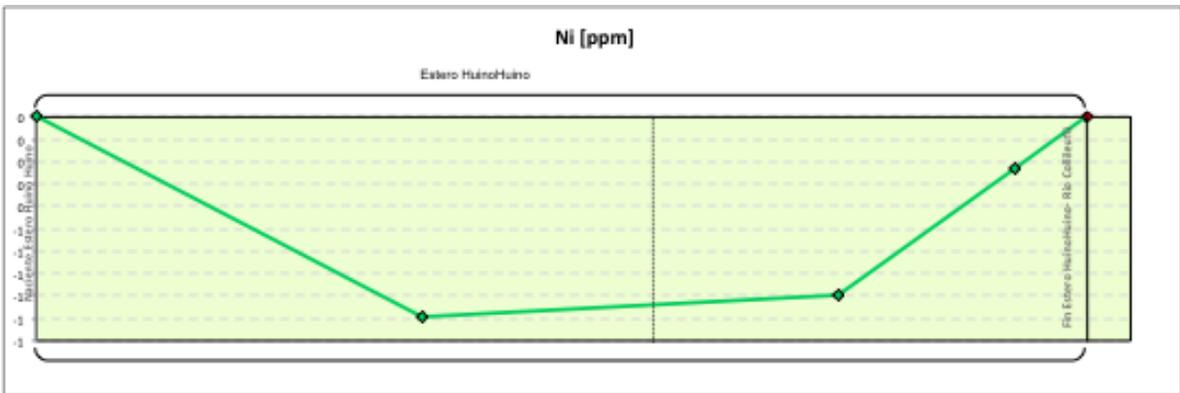
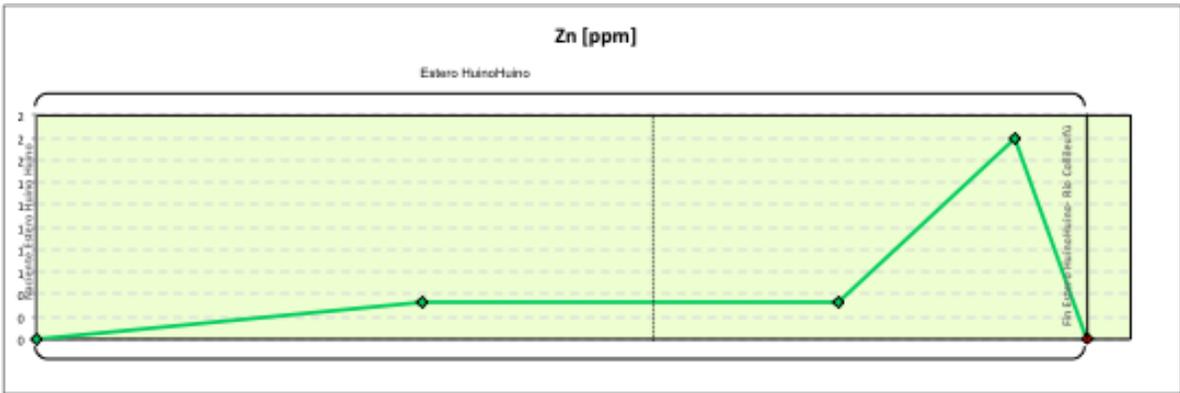
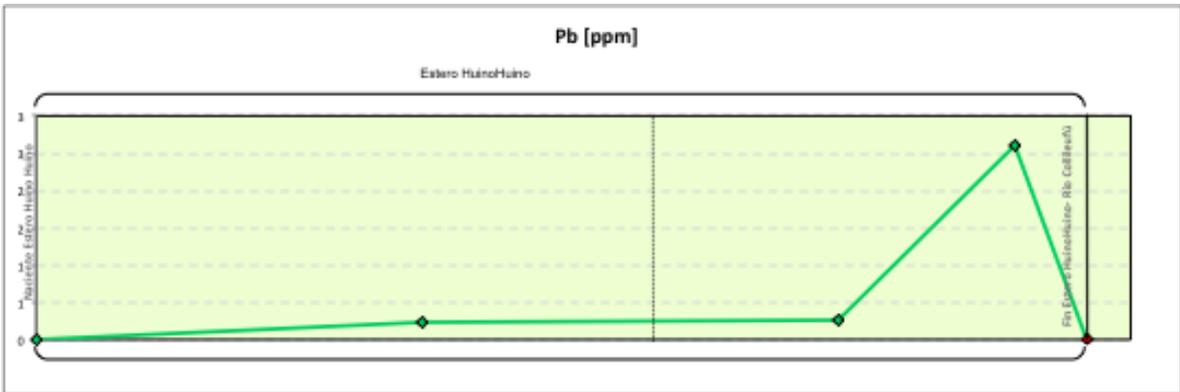
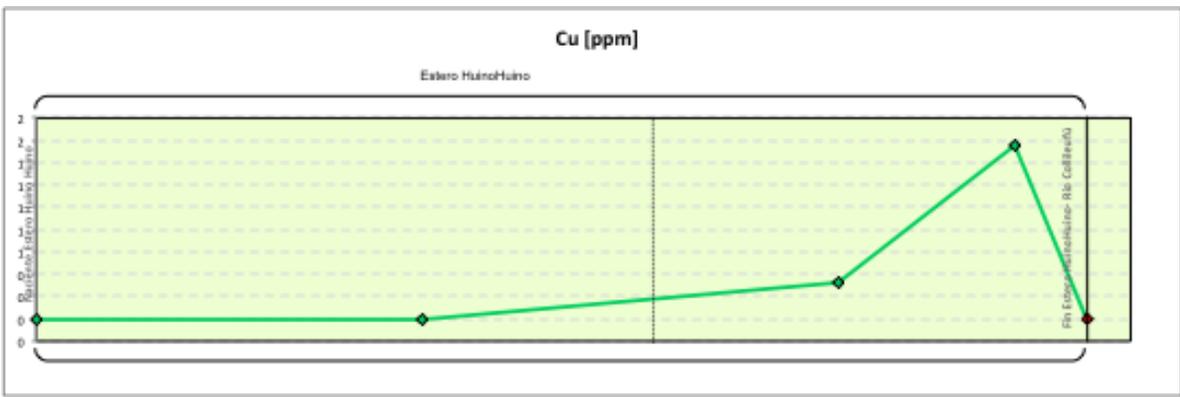


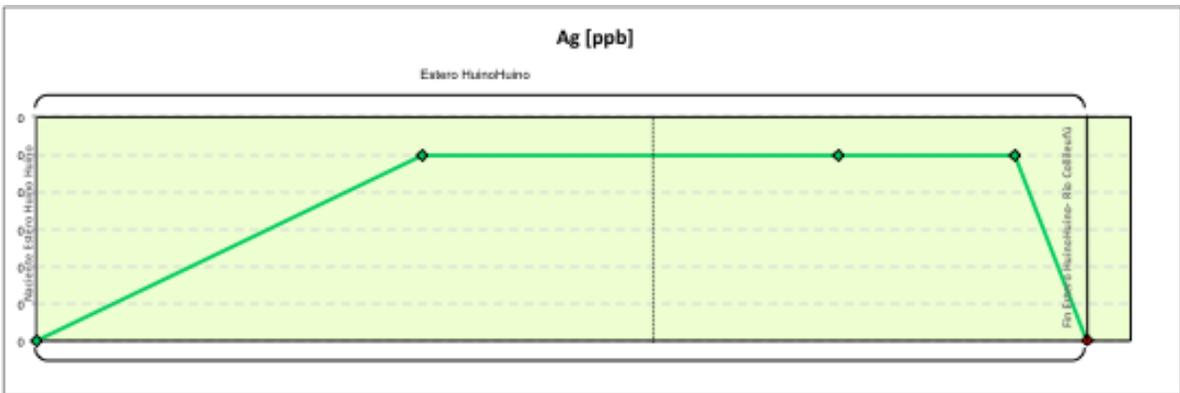
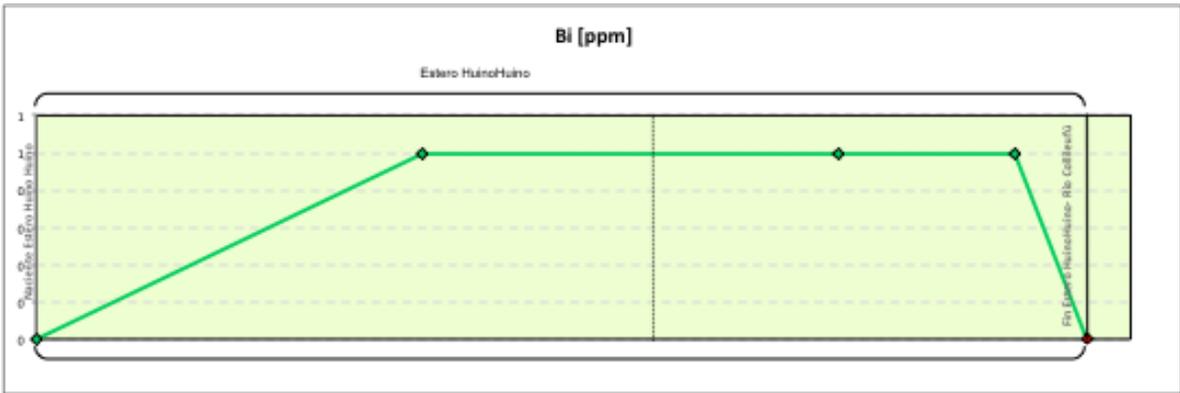
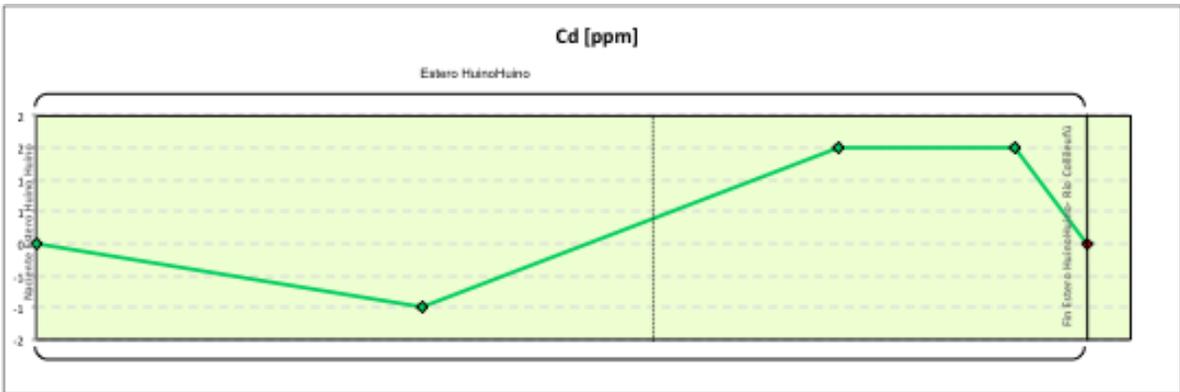
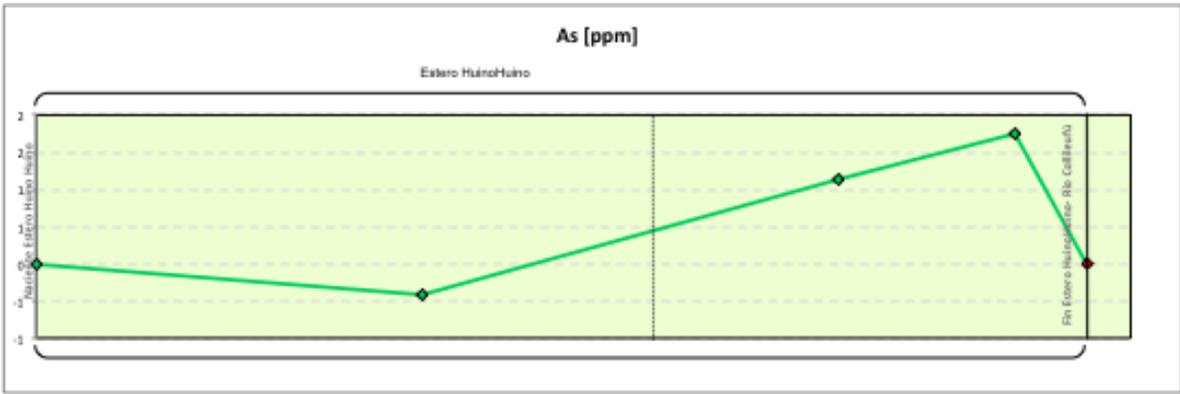


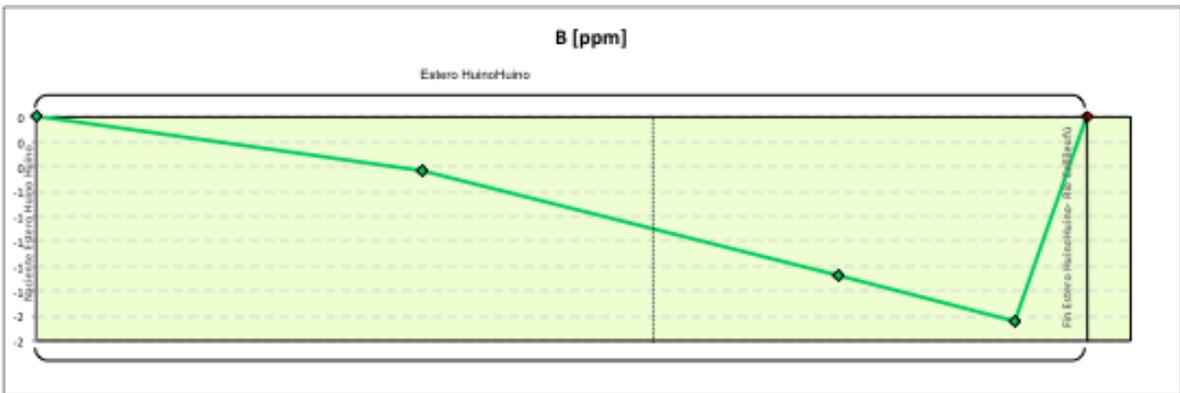
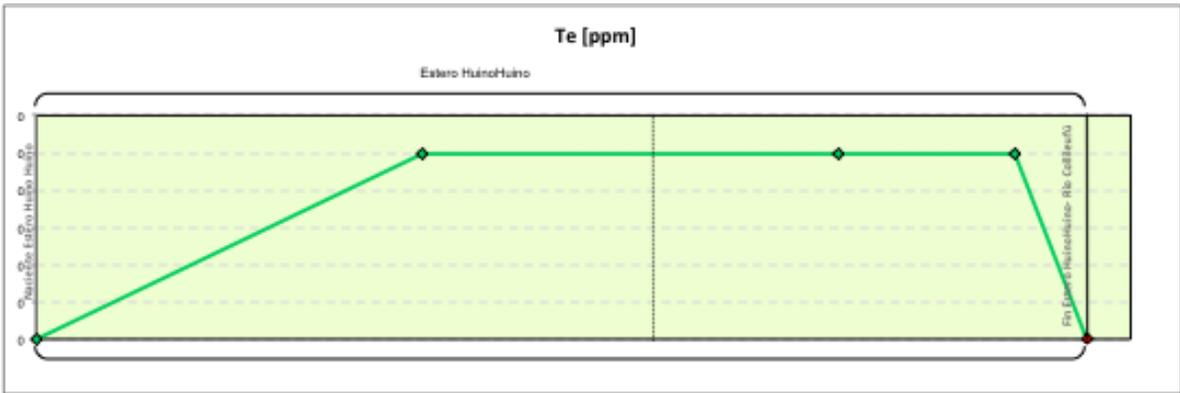
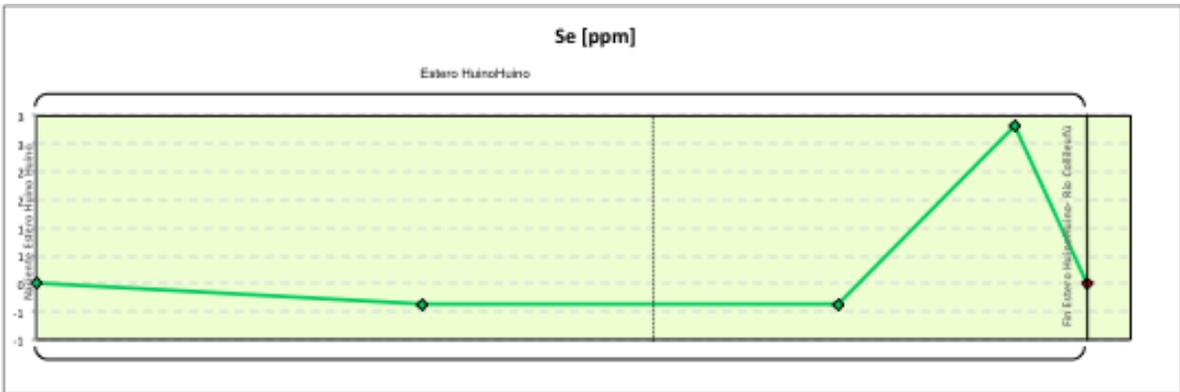
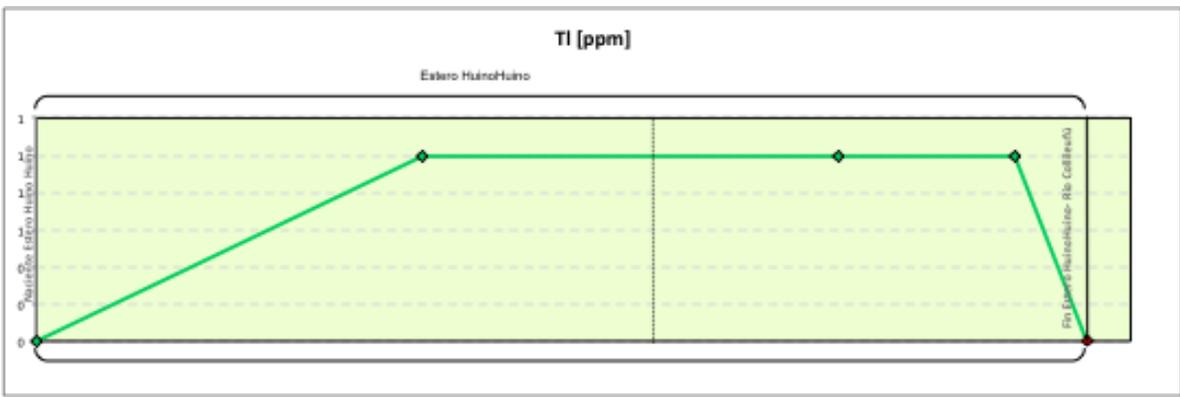


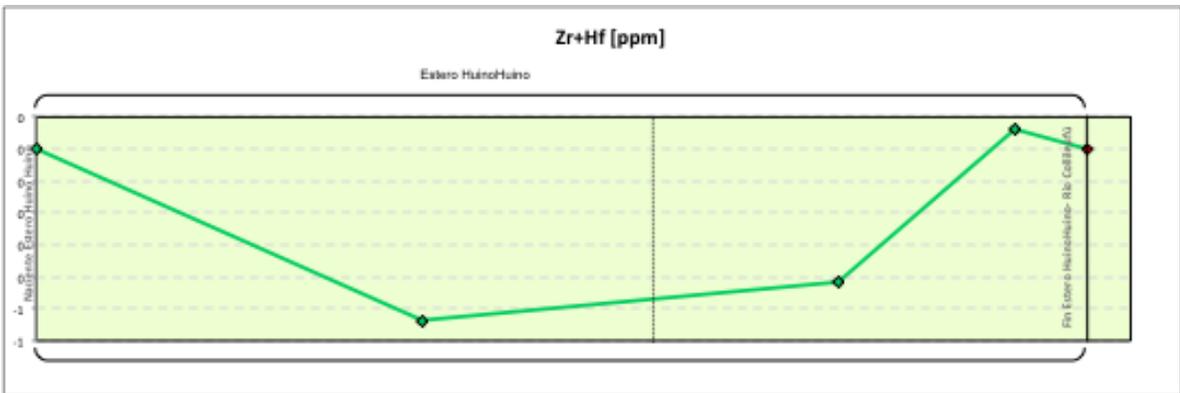
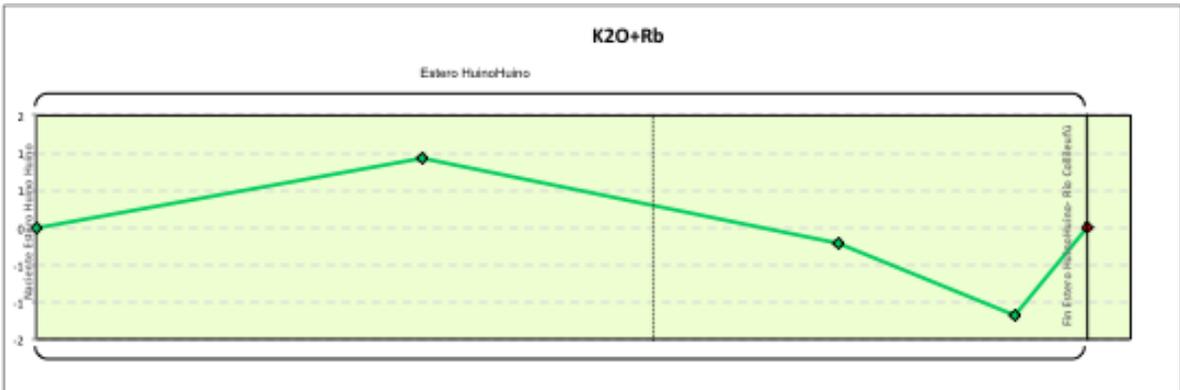
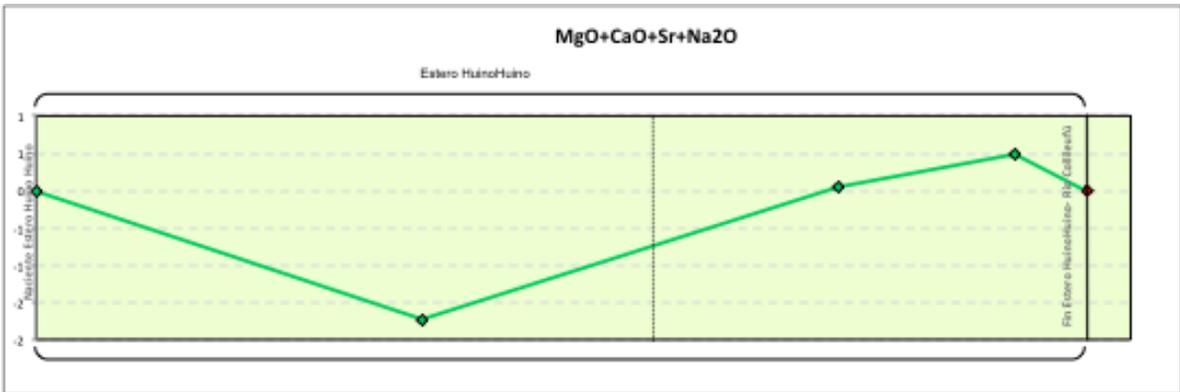
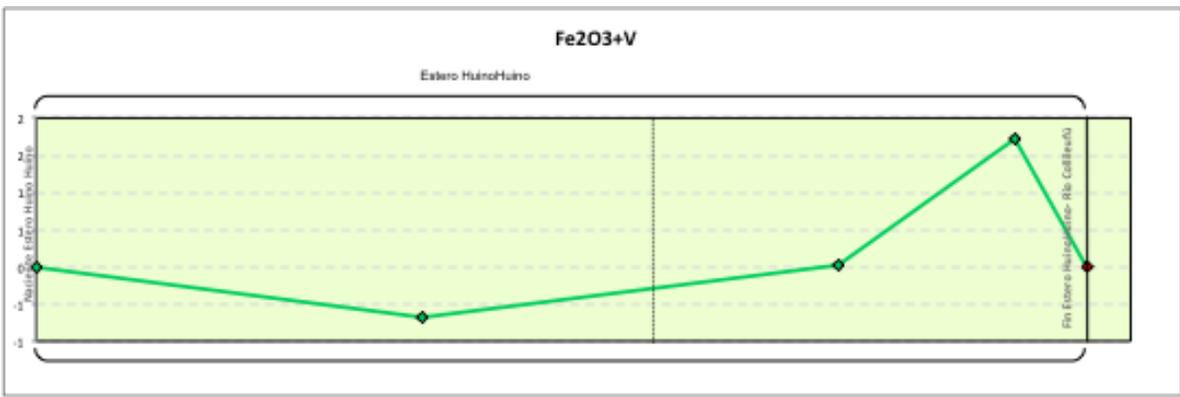


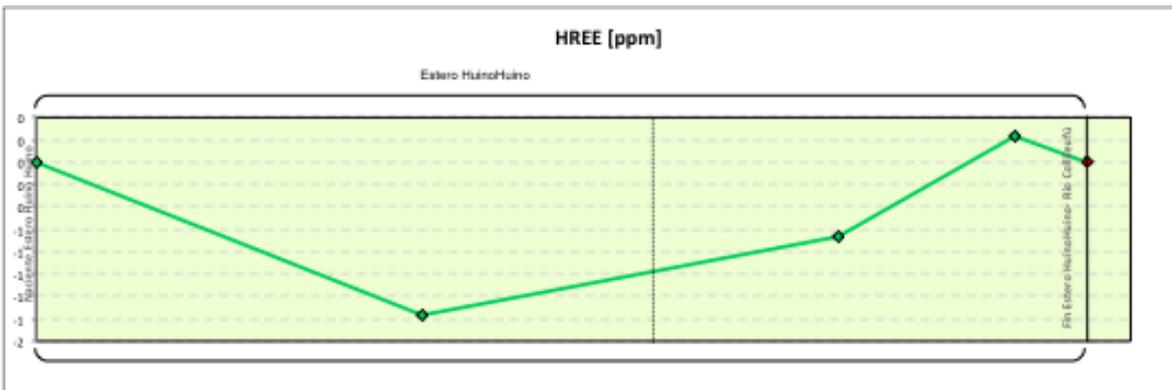
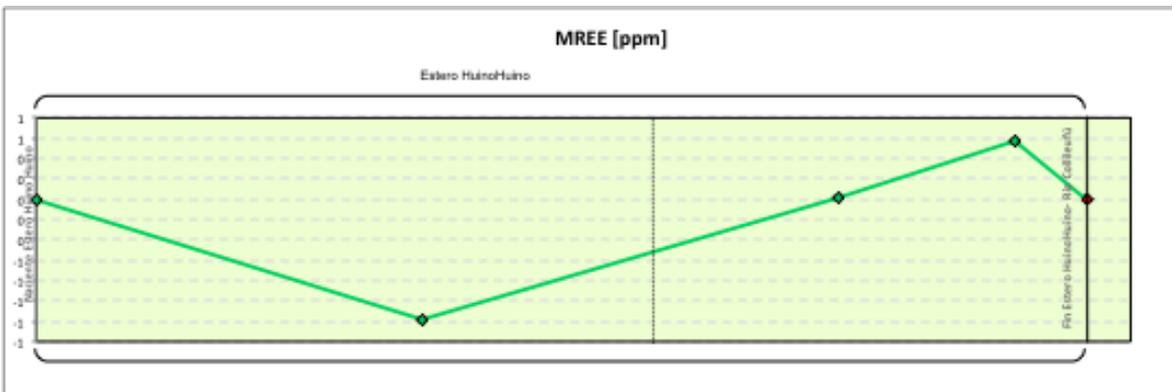
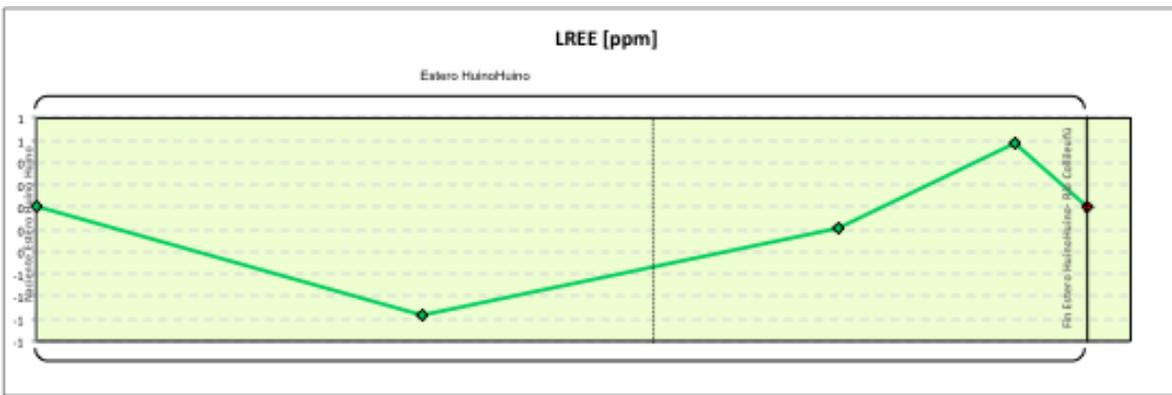








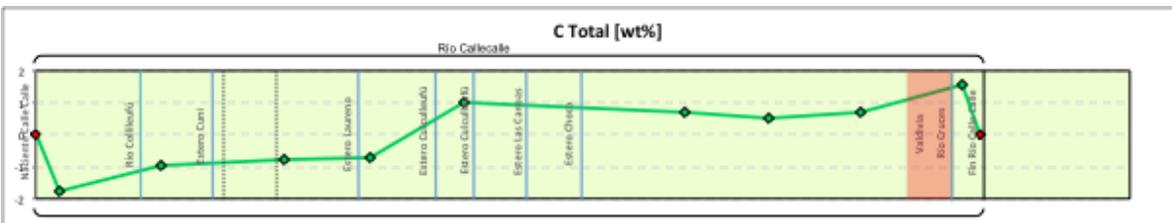


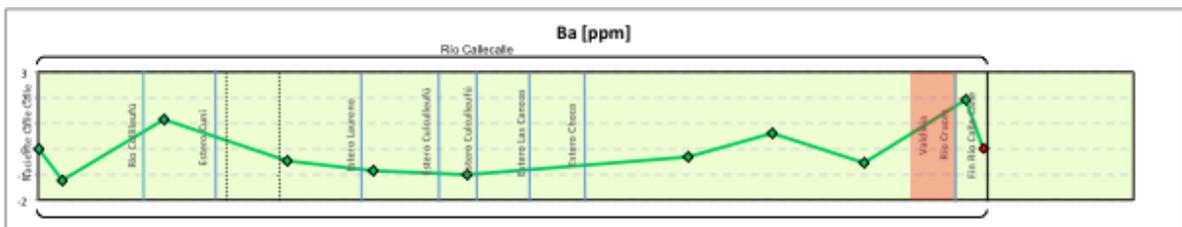
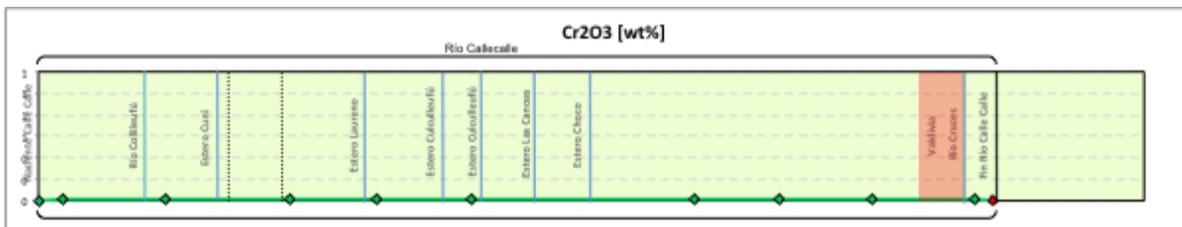
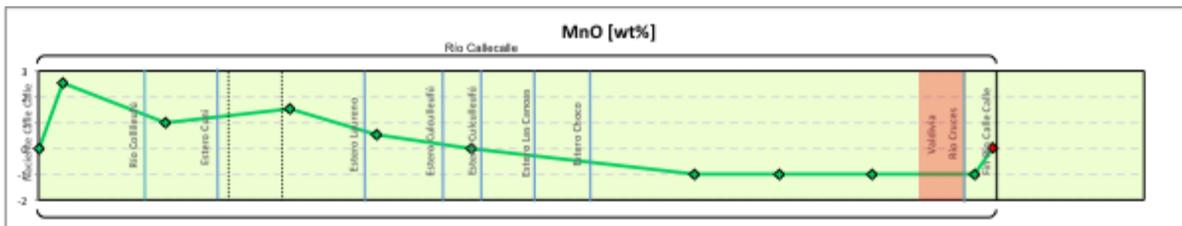
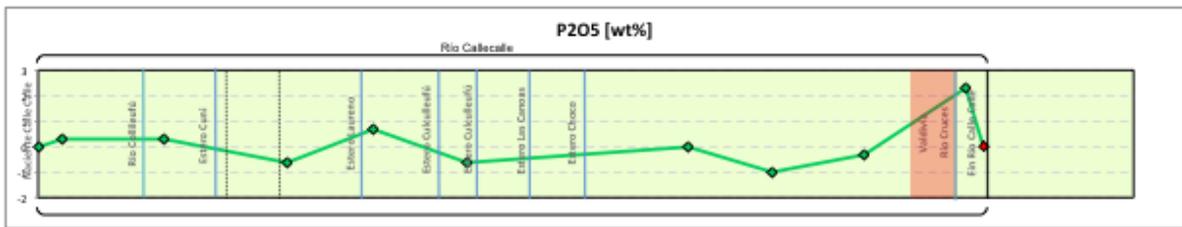
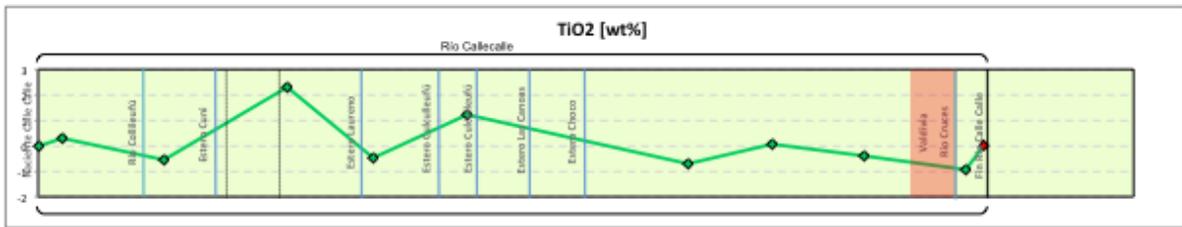
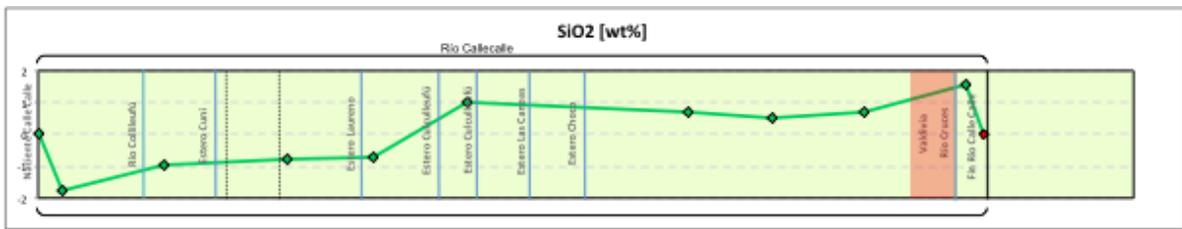


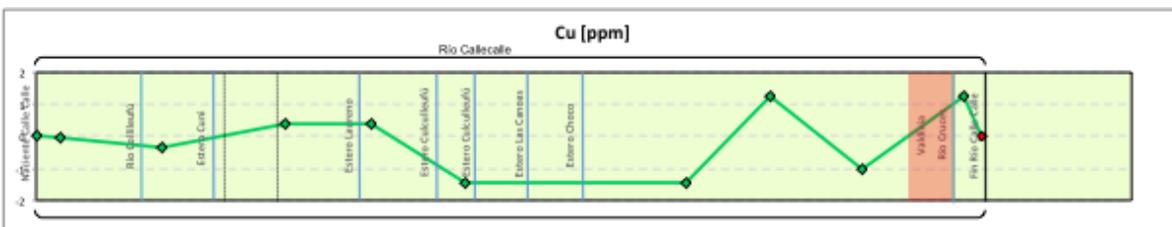
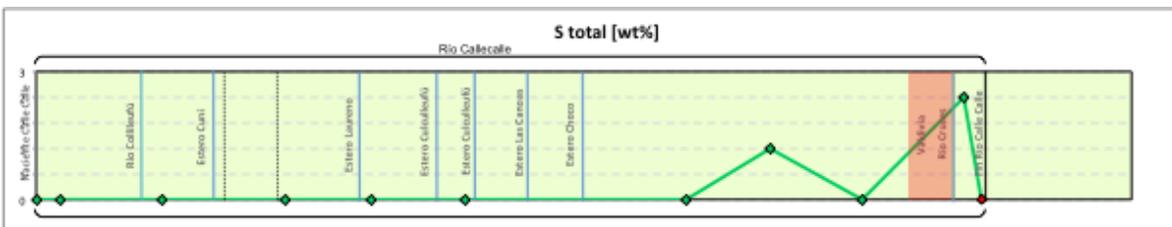
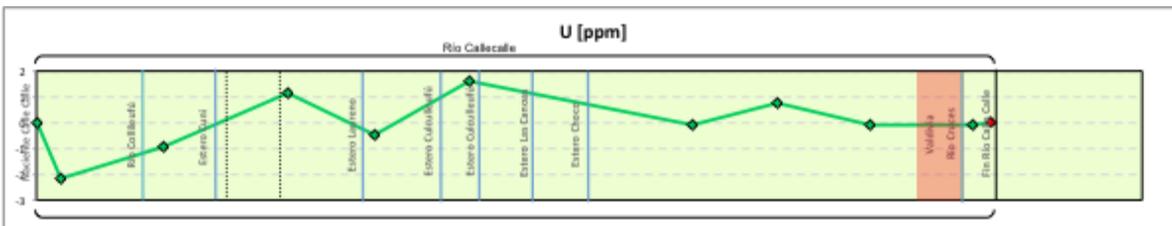
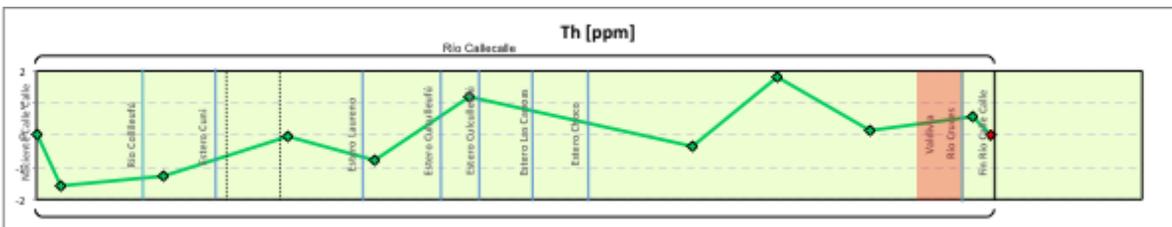
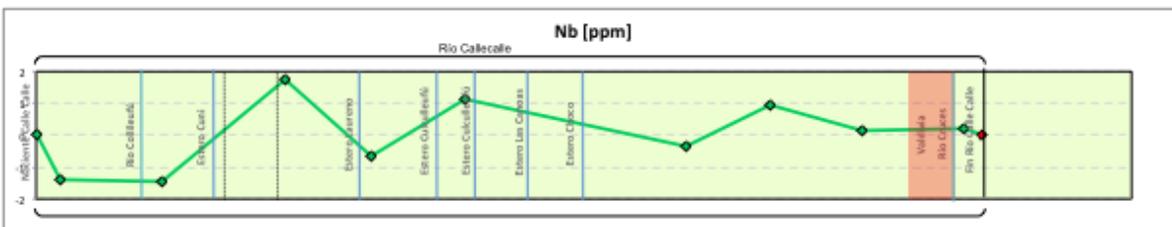
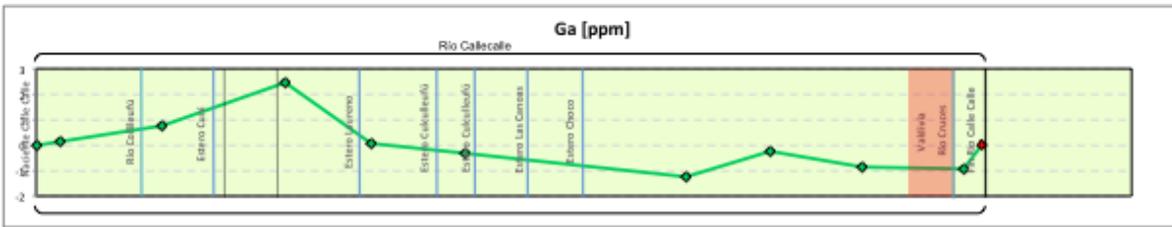
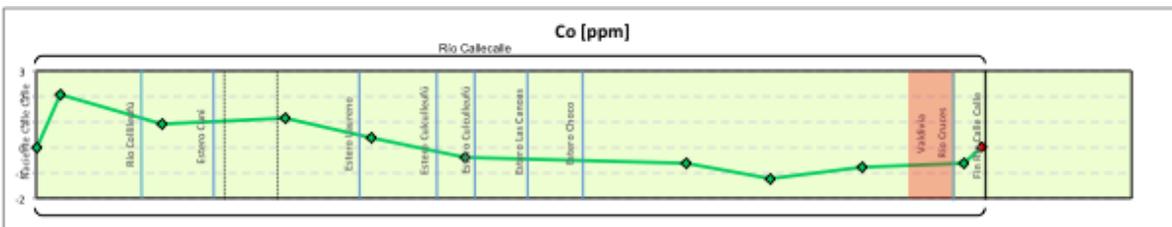
iii) Río Callecale

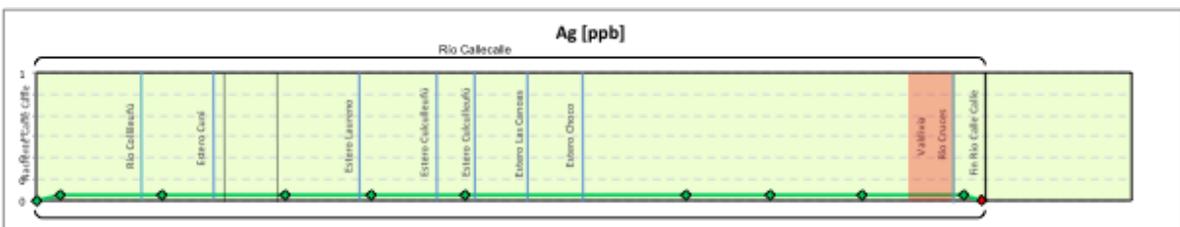
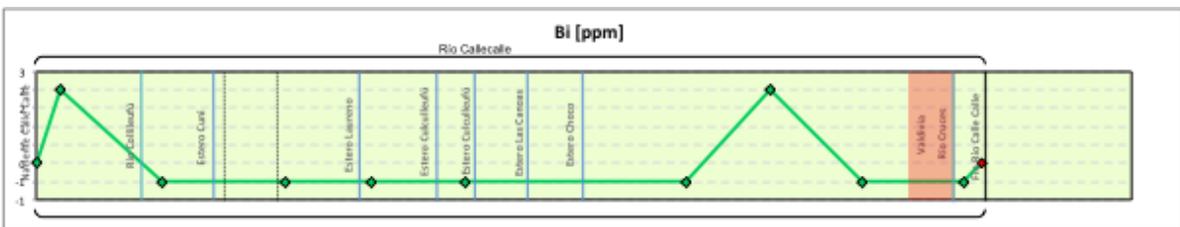
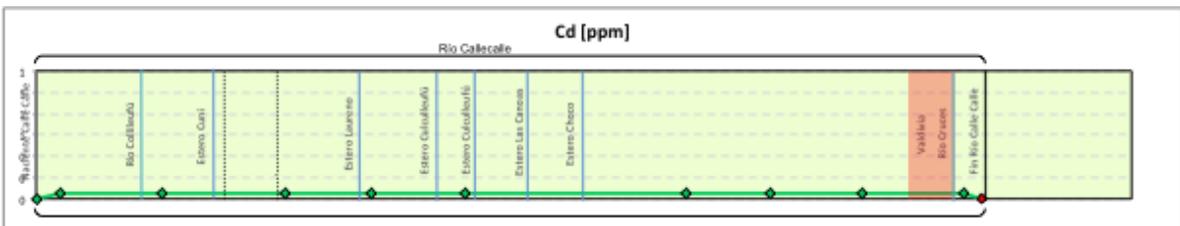
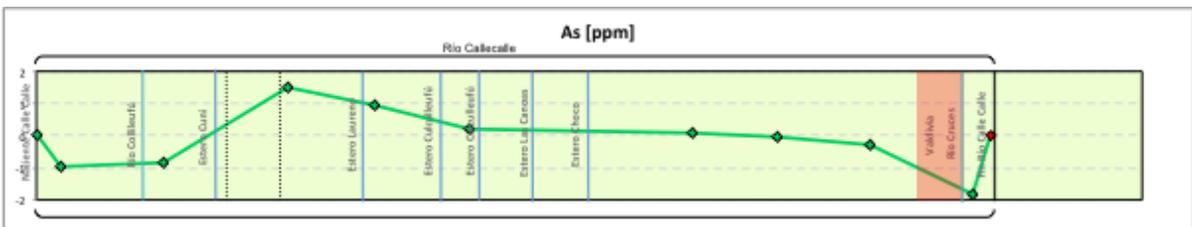
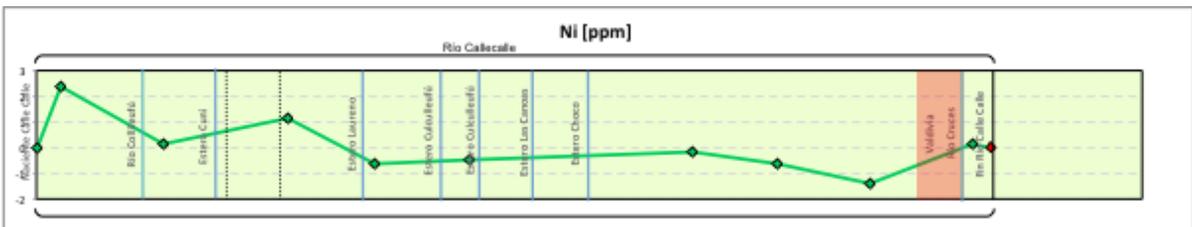
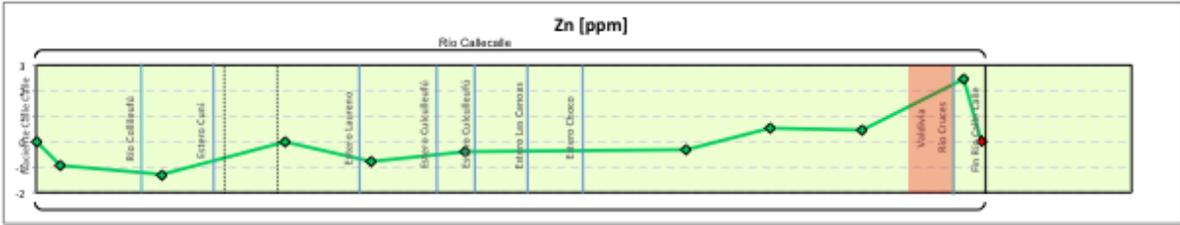
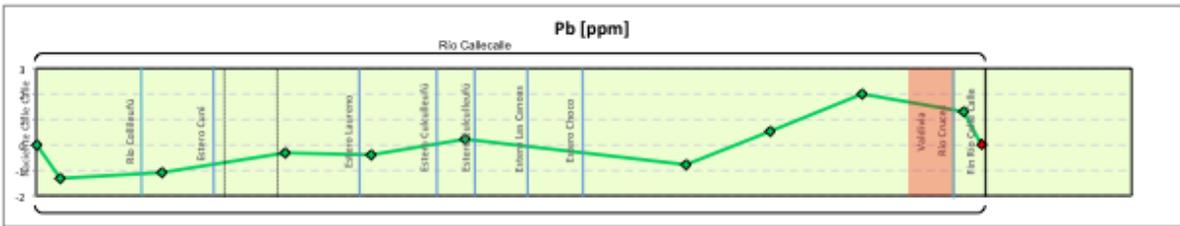


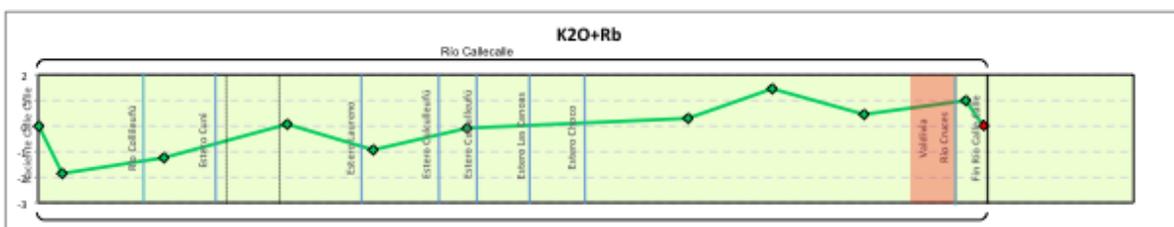
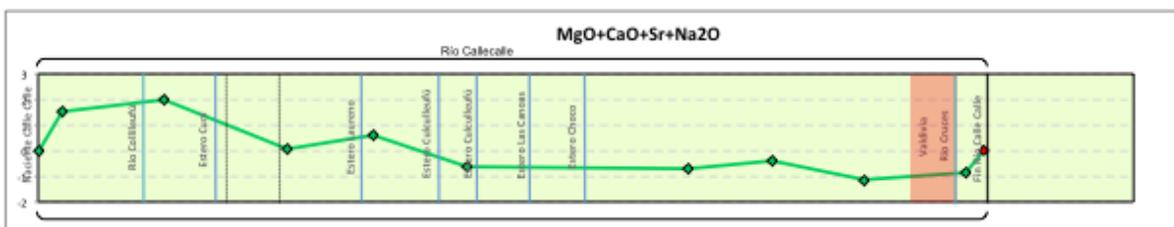
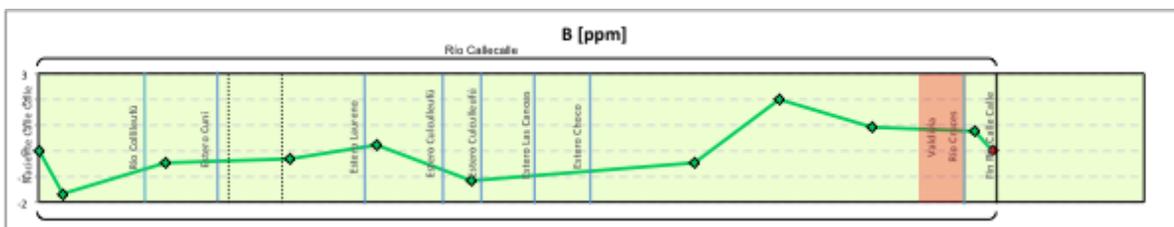
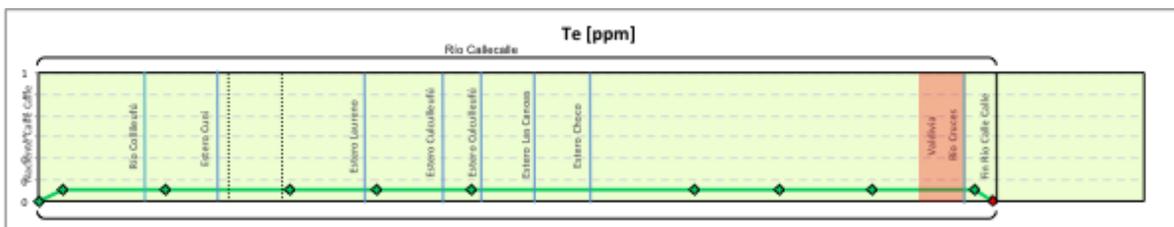
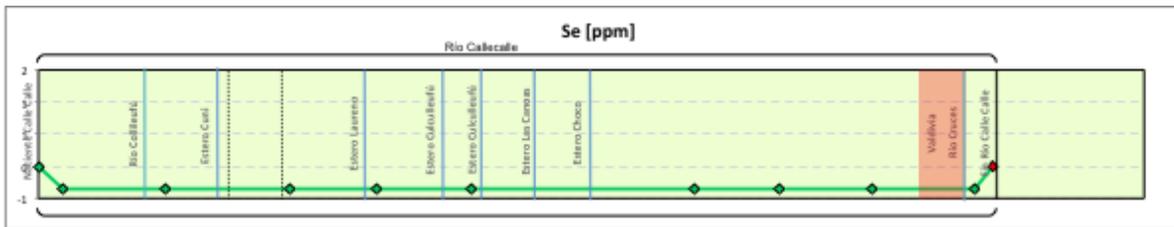
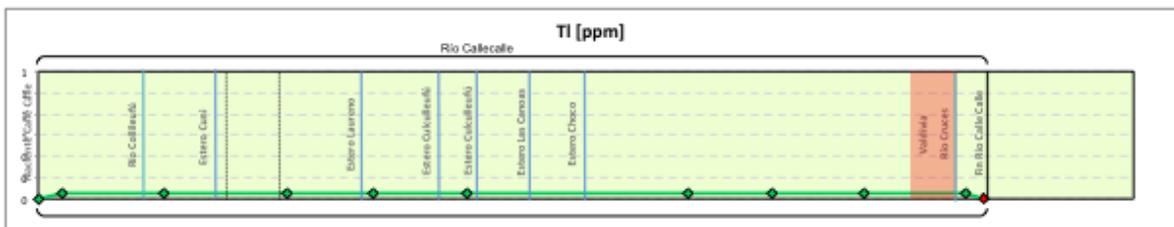
Sentido aguas abajo

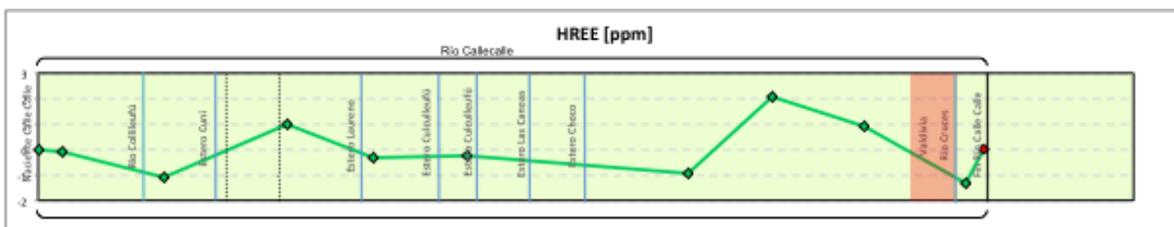
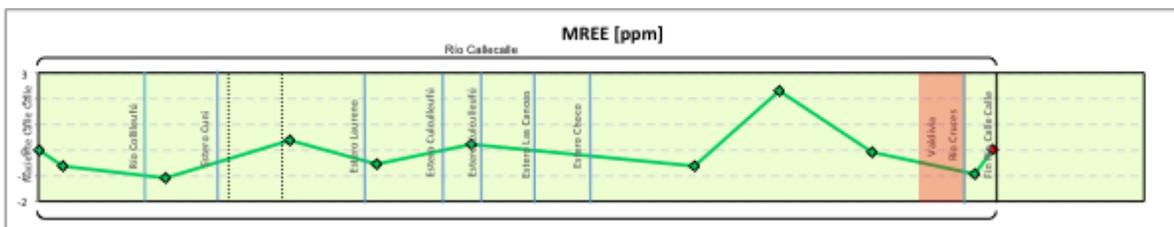
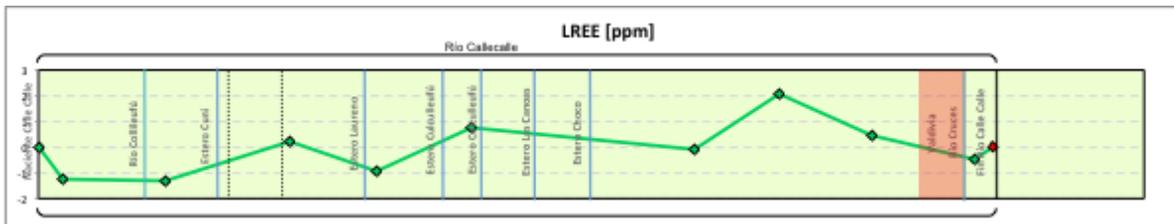
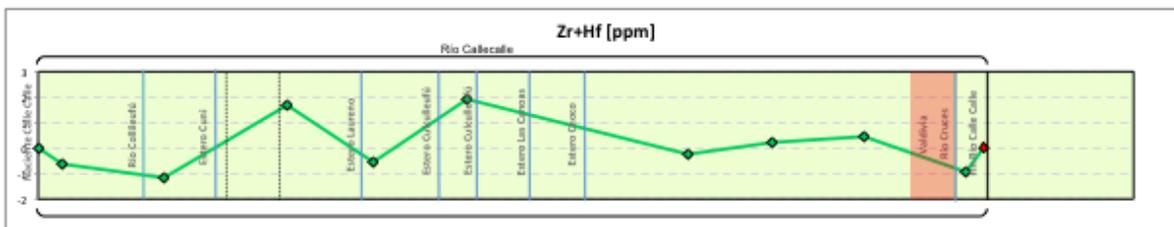






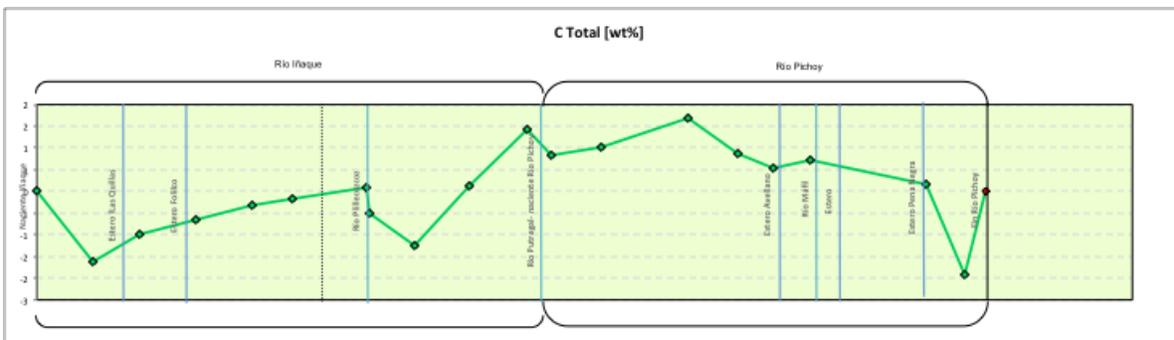


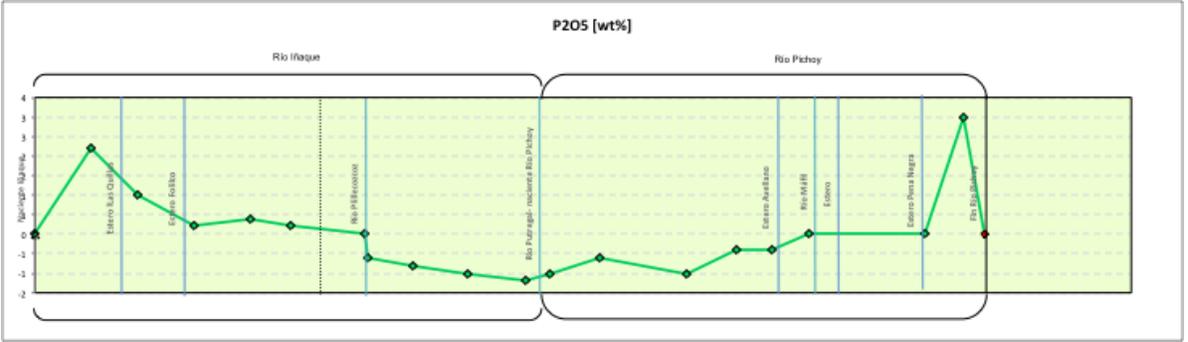
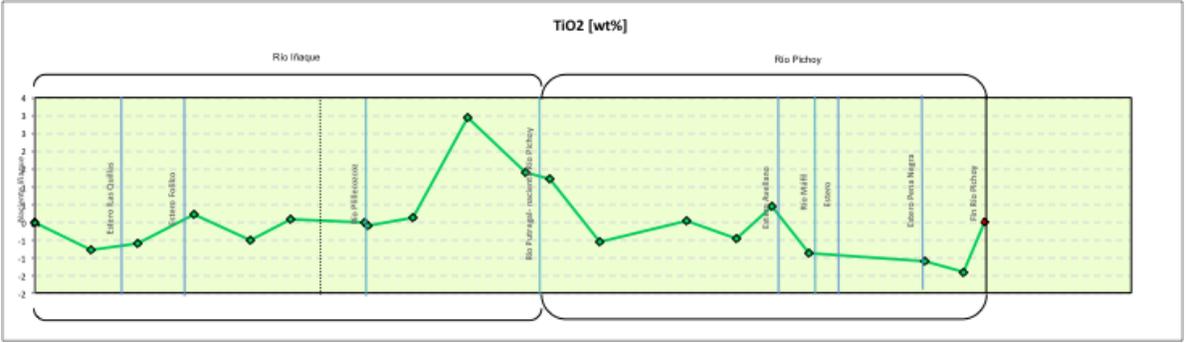
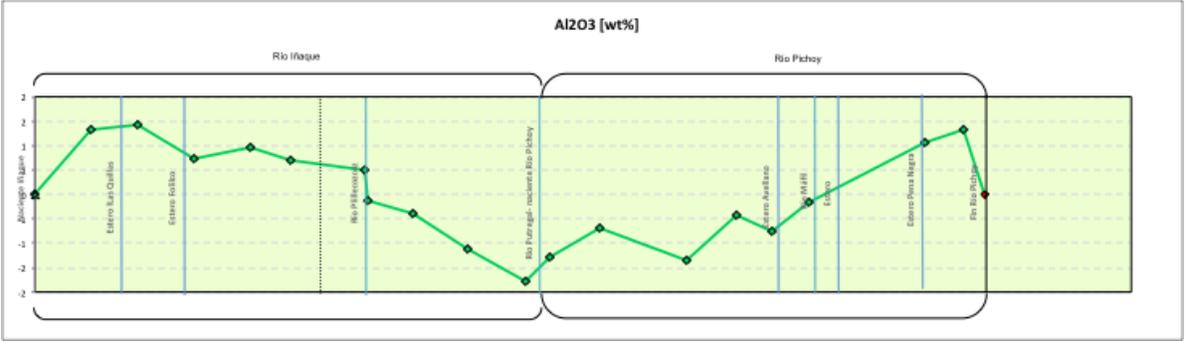
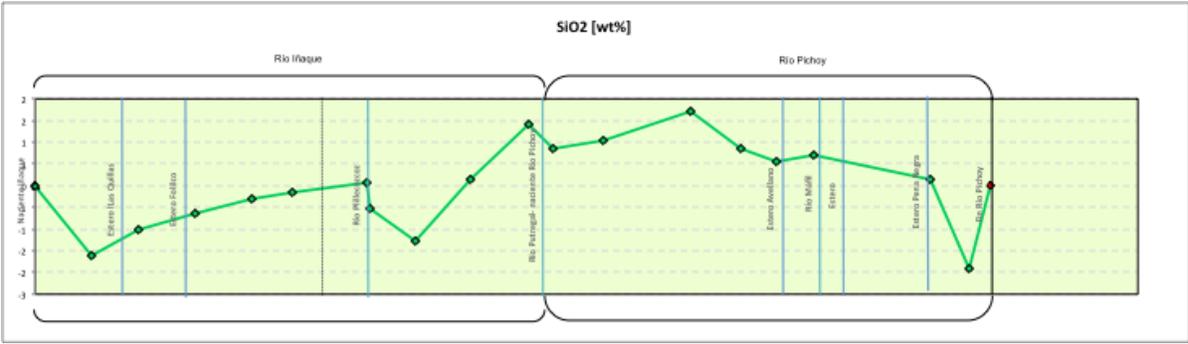


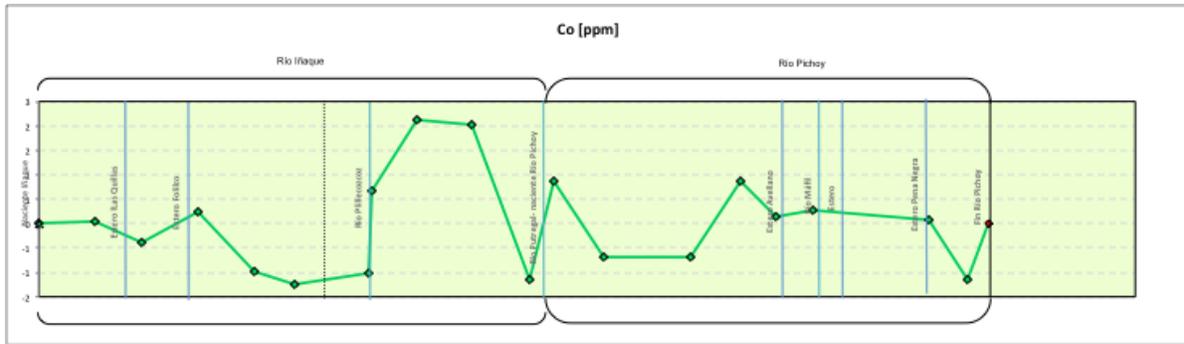
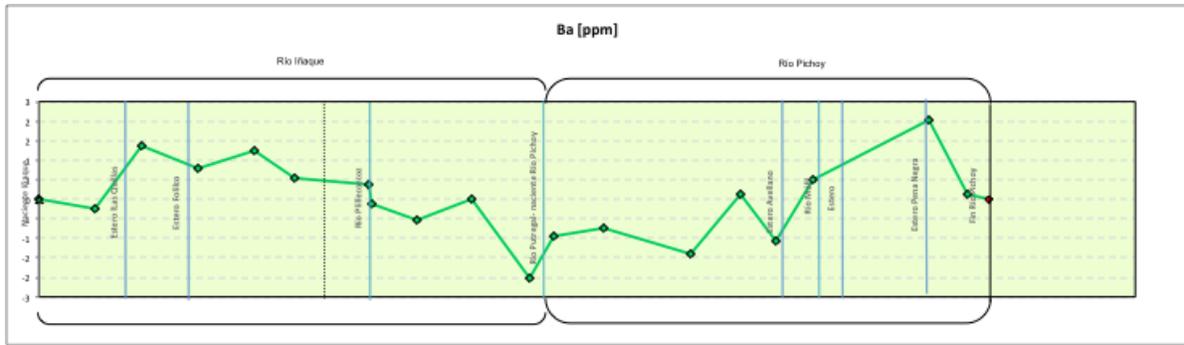
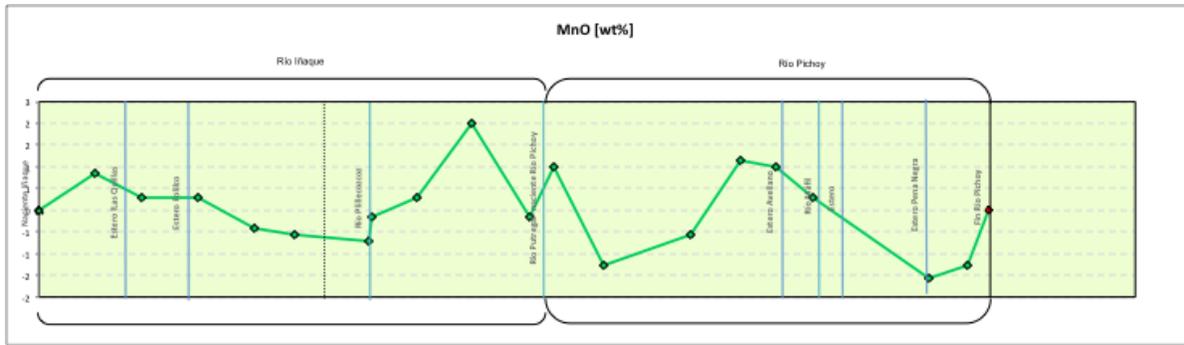
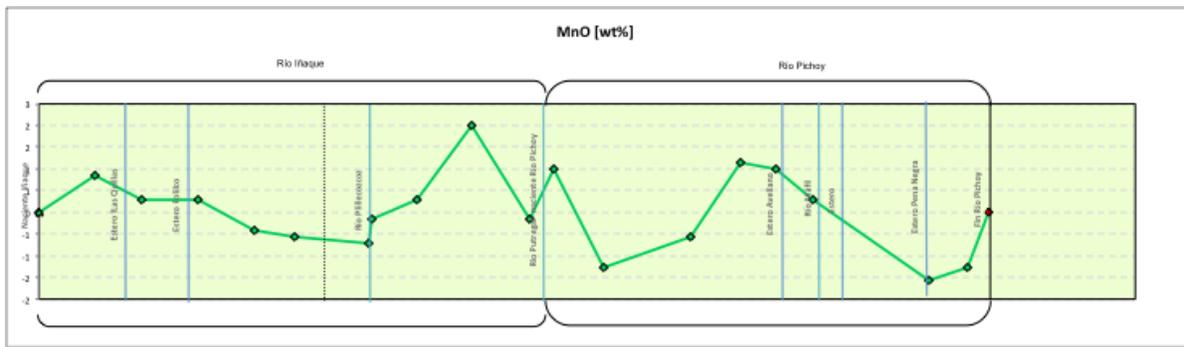


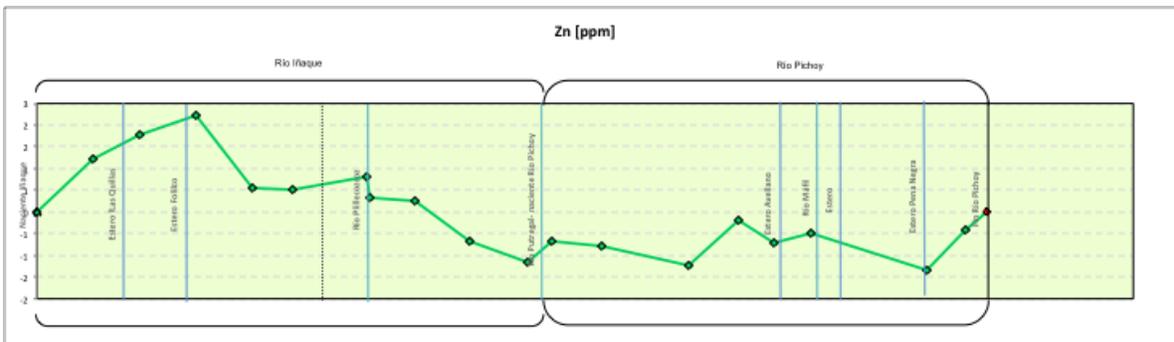
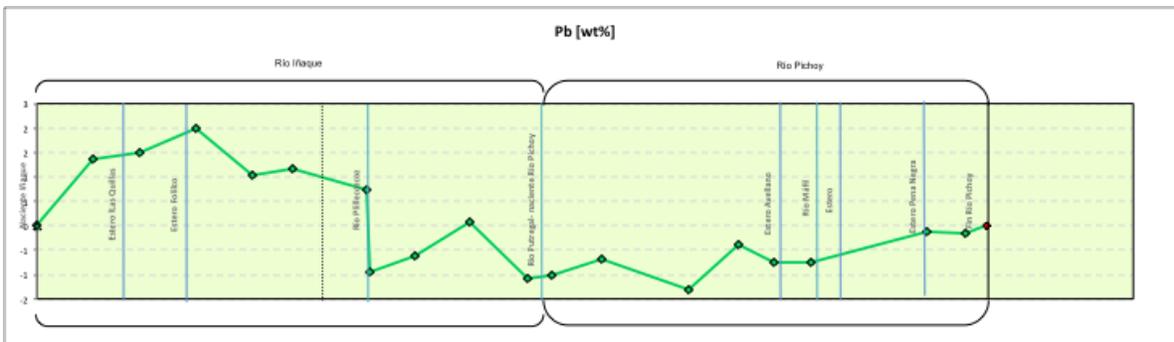
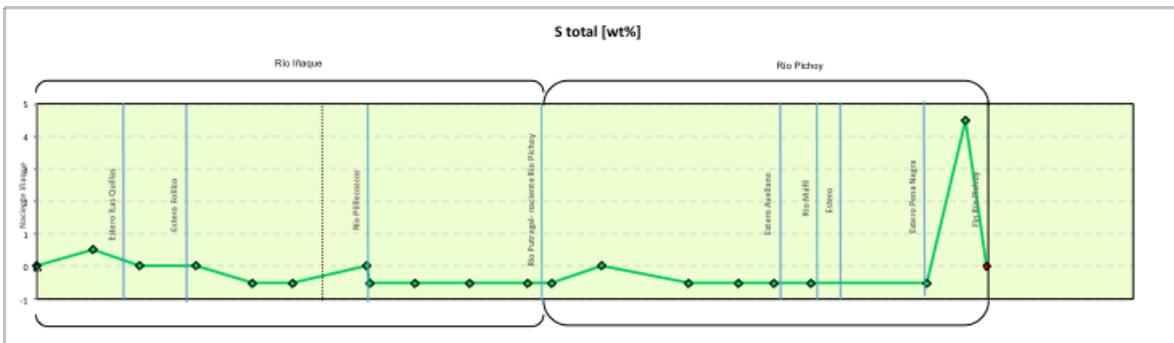
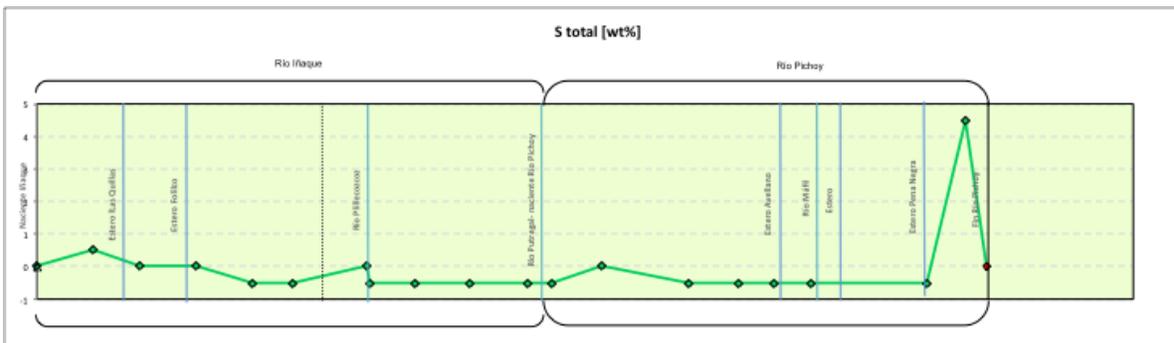
Subcuenca río Pichoy

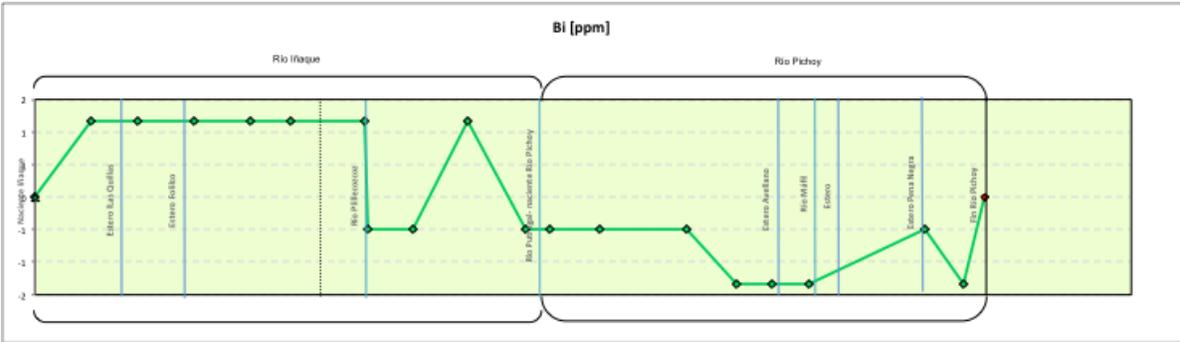
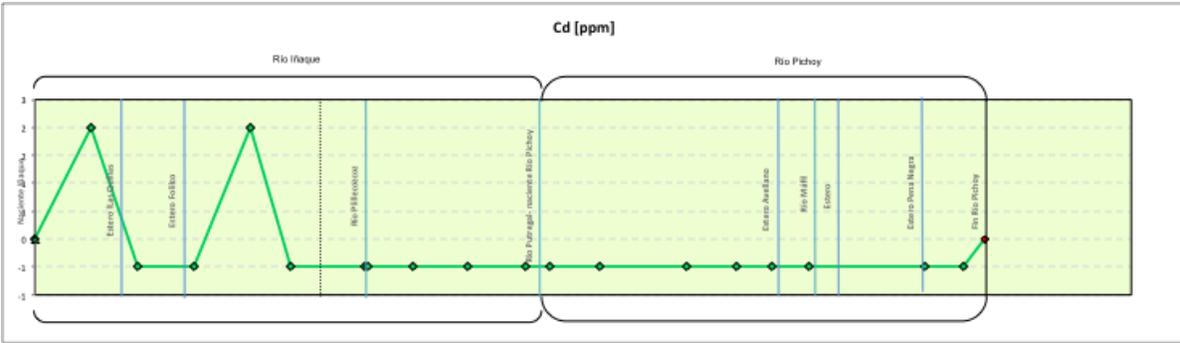
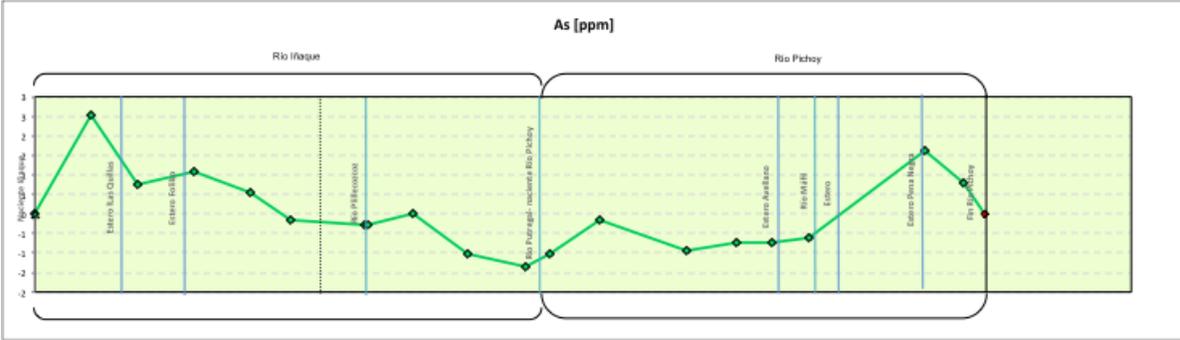
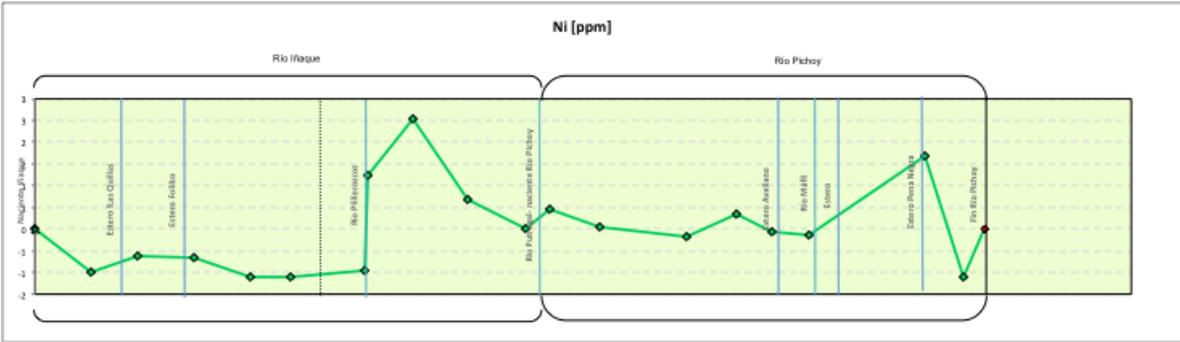
i) Ríos Ñaque-Pichoy

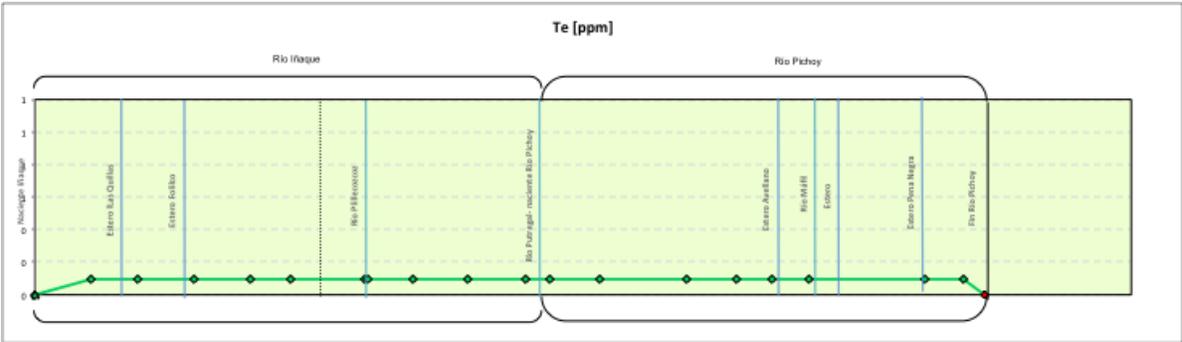
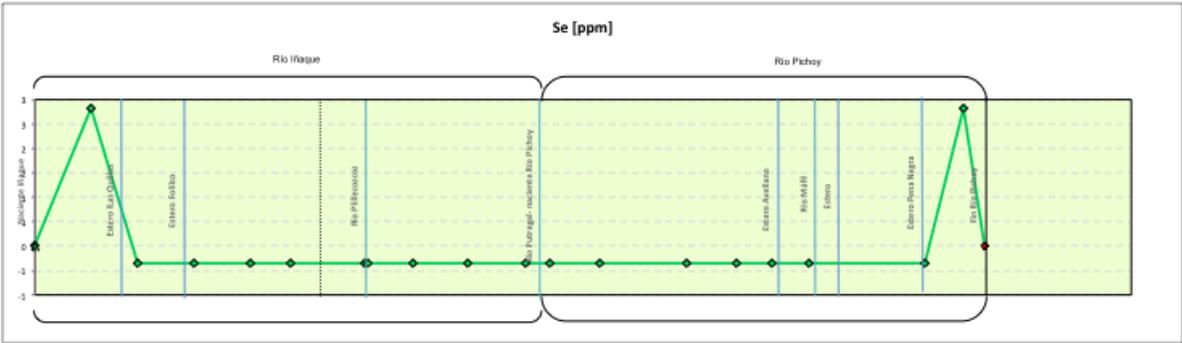
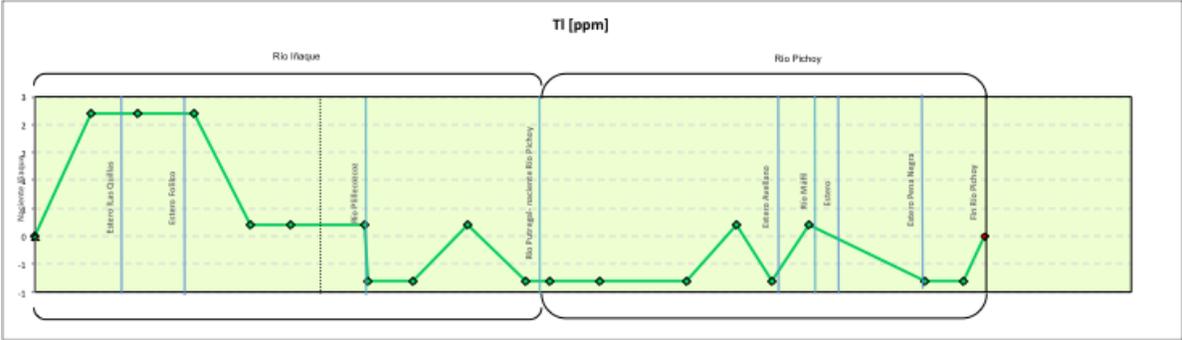
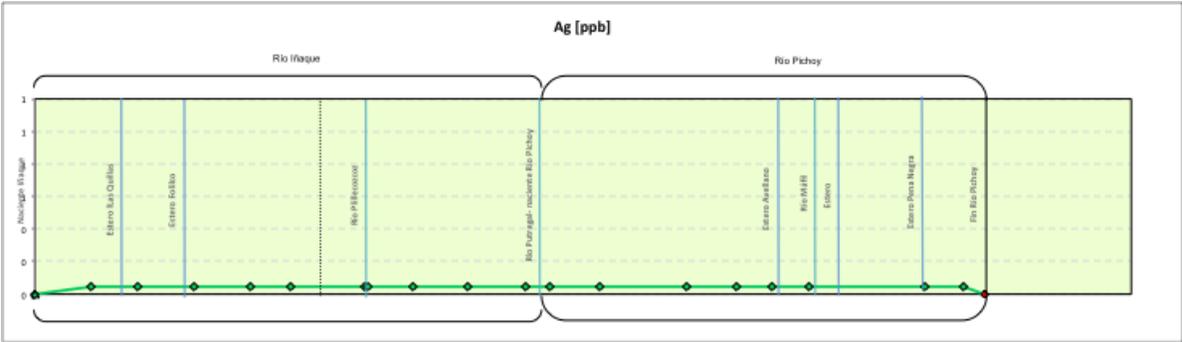


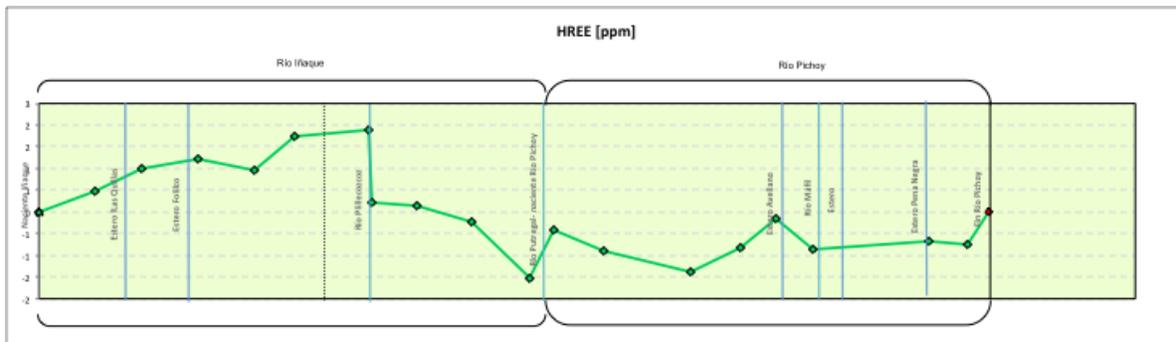
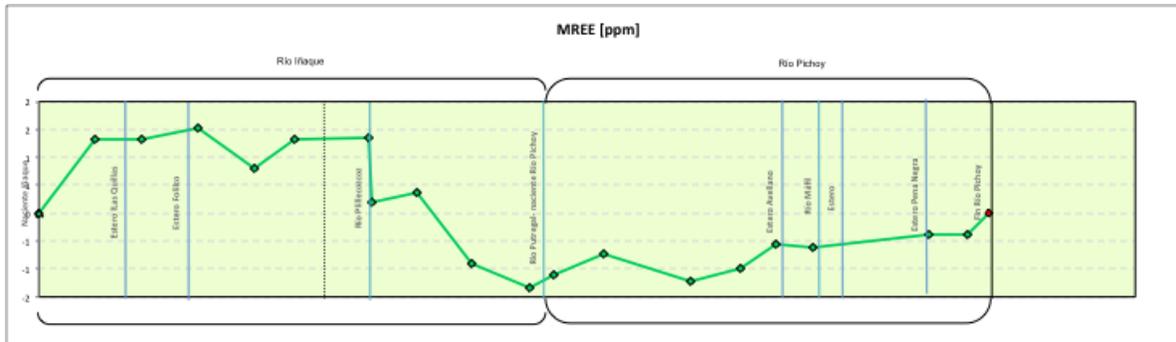
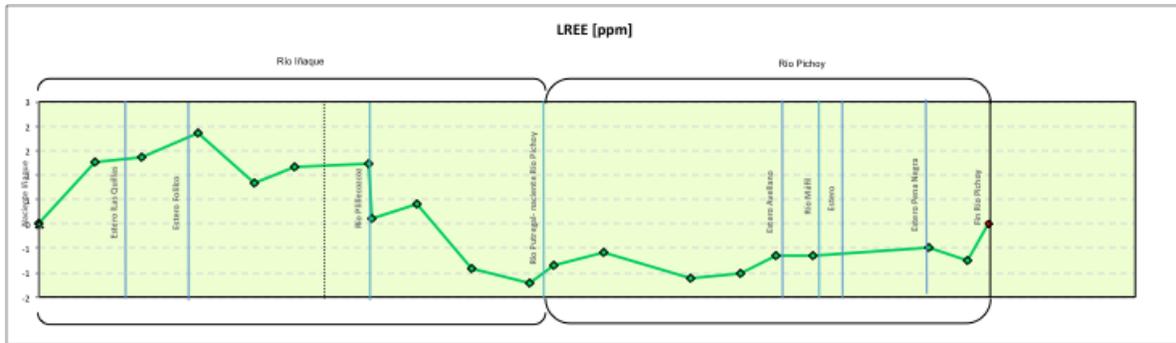
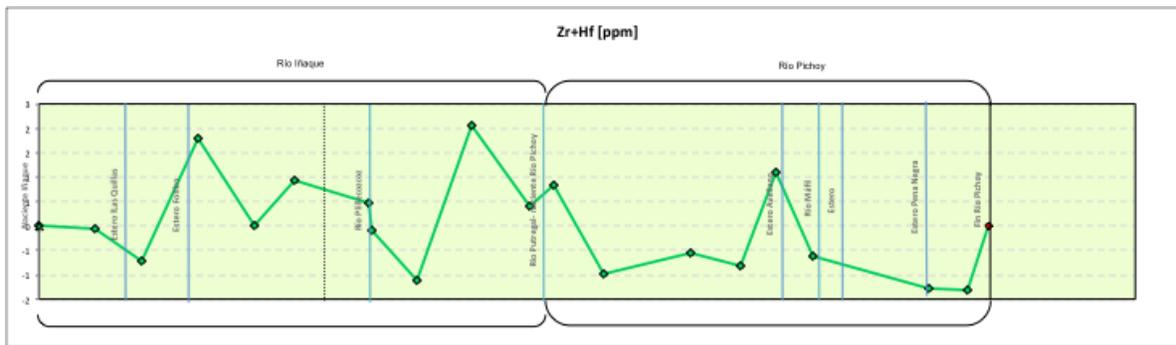




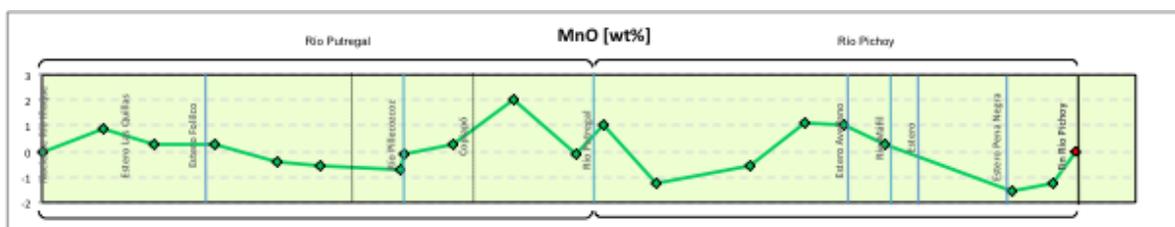
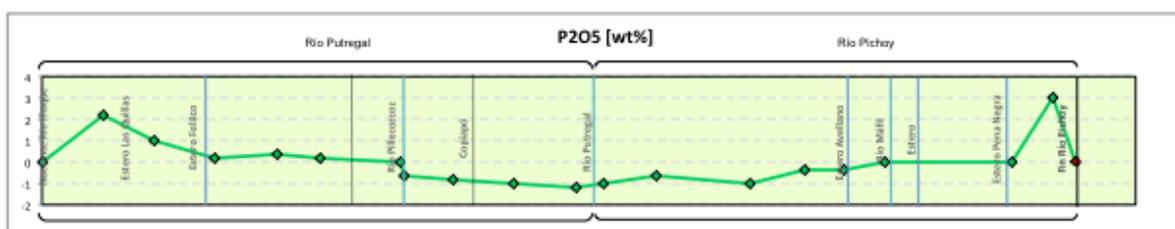
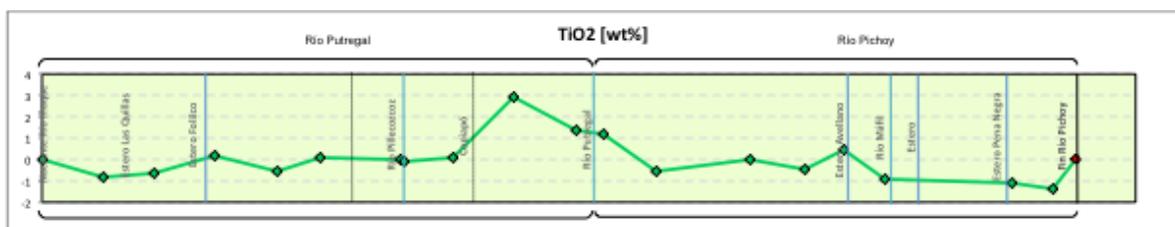
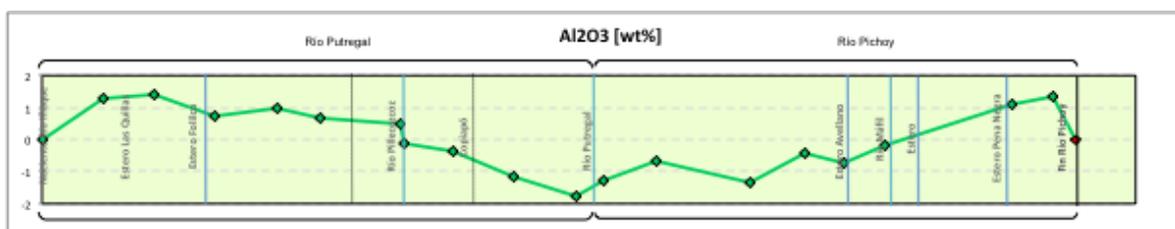
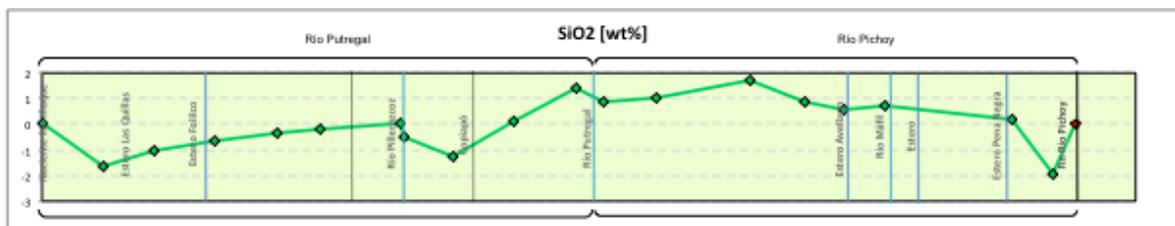
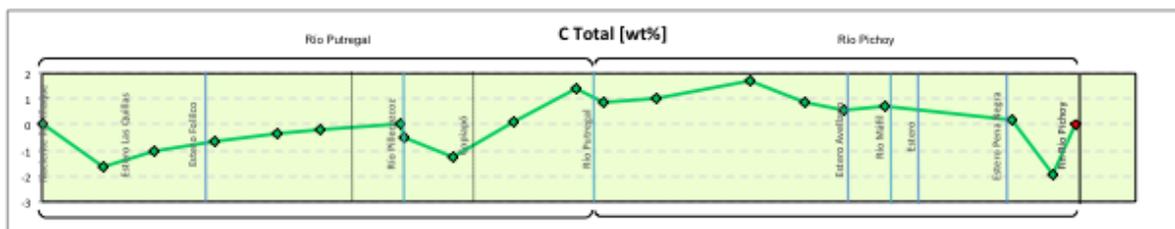


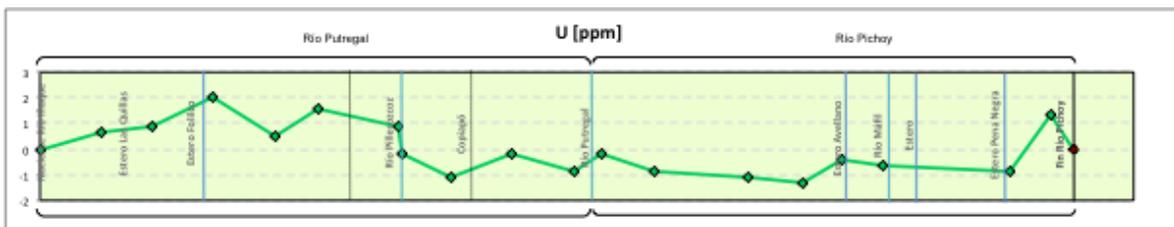
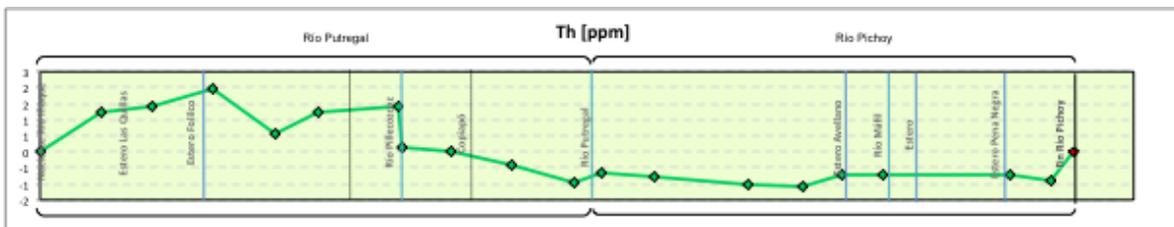
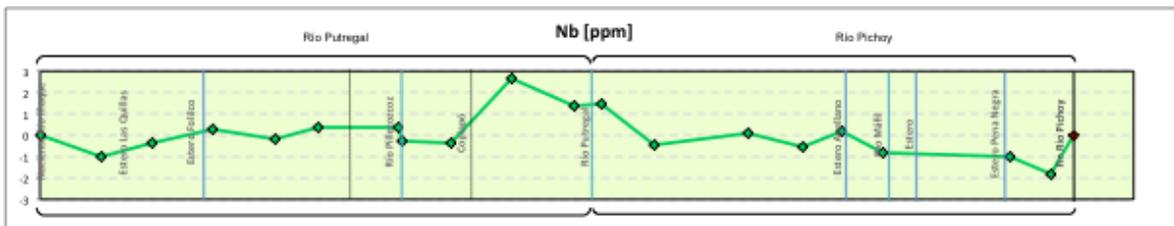
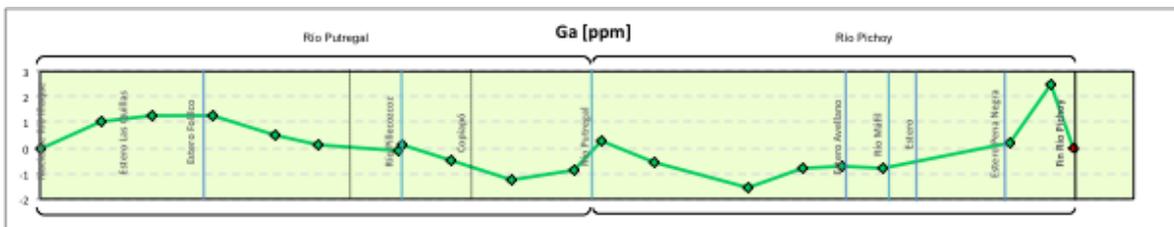
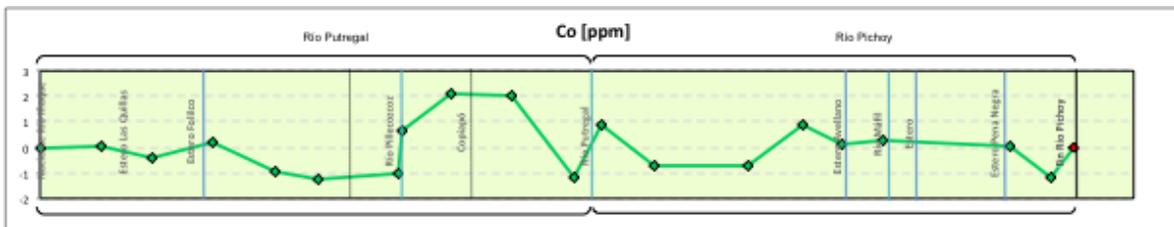
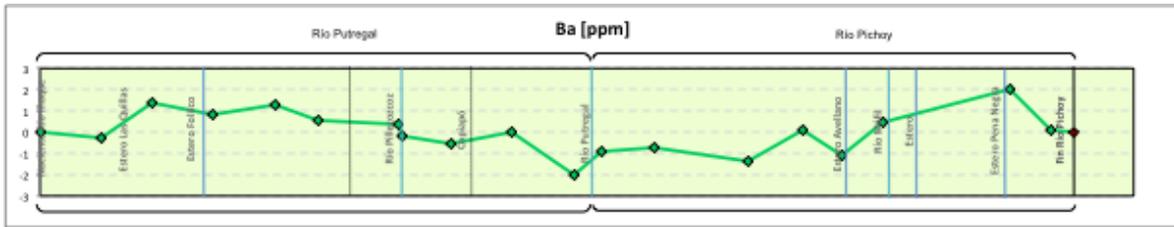
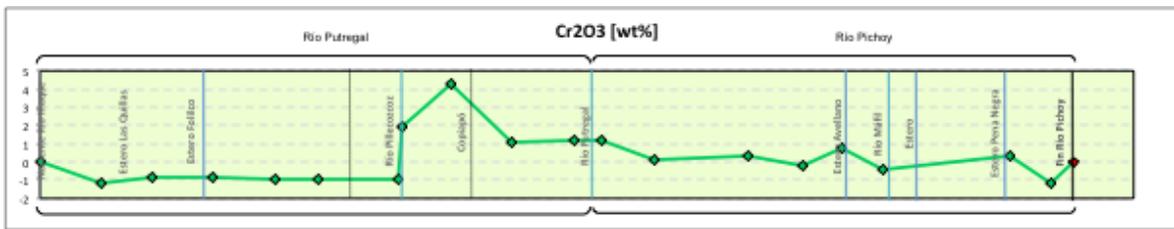


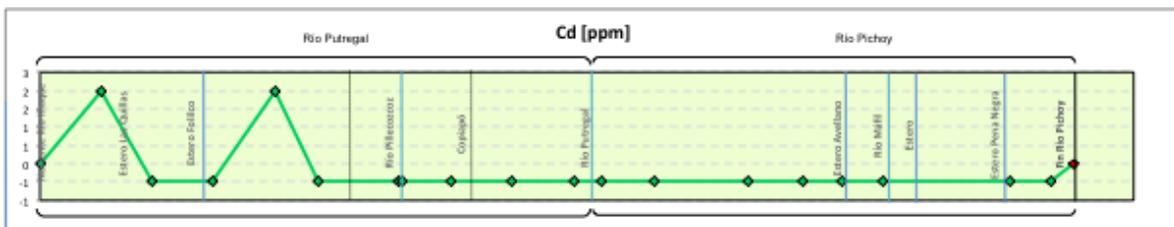
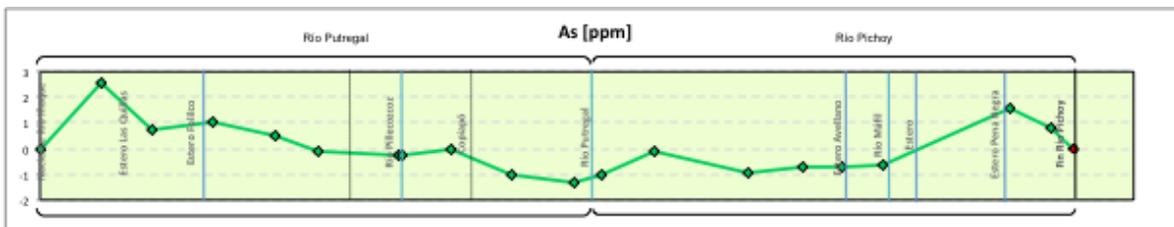
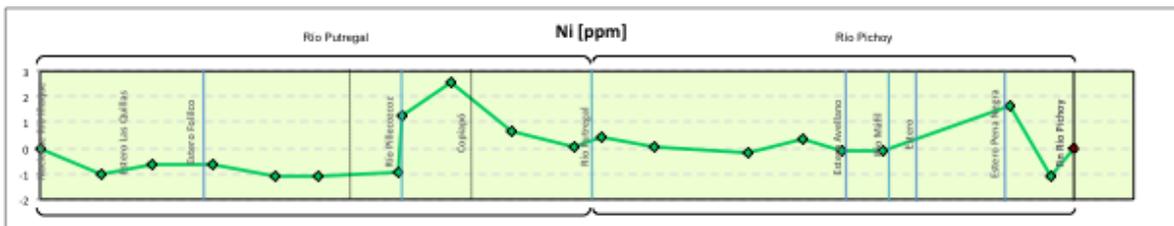
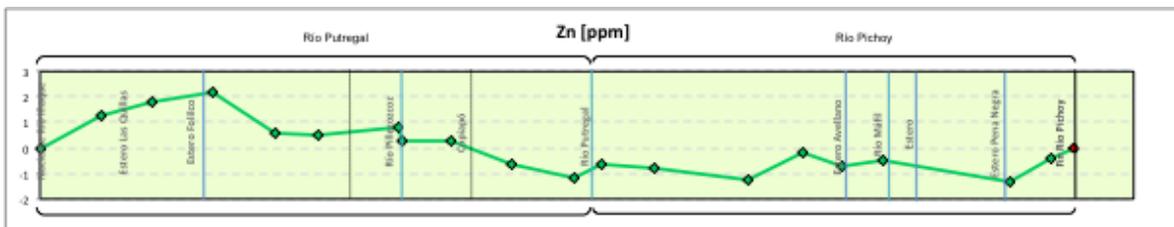
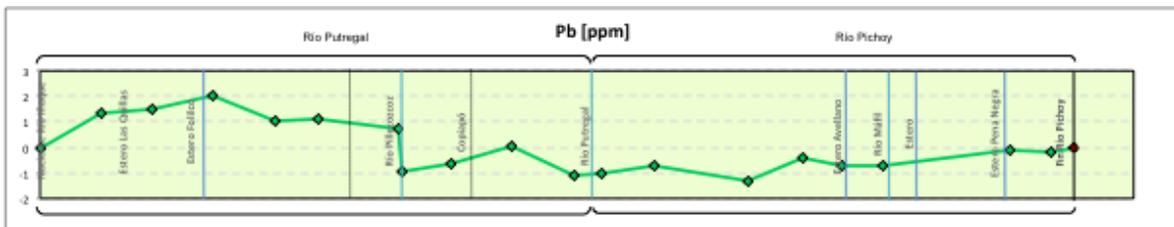
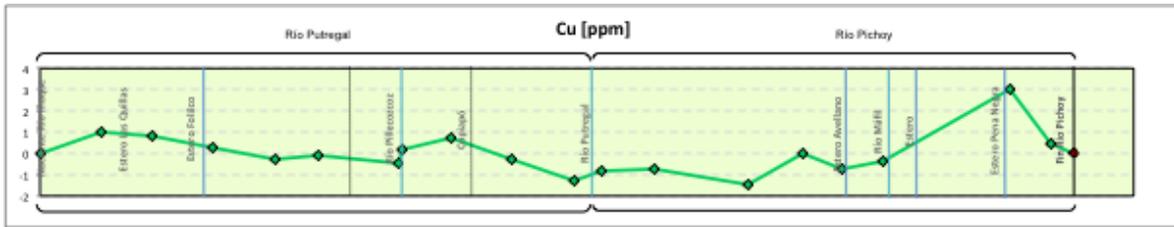
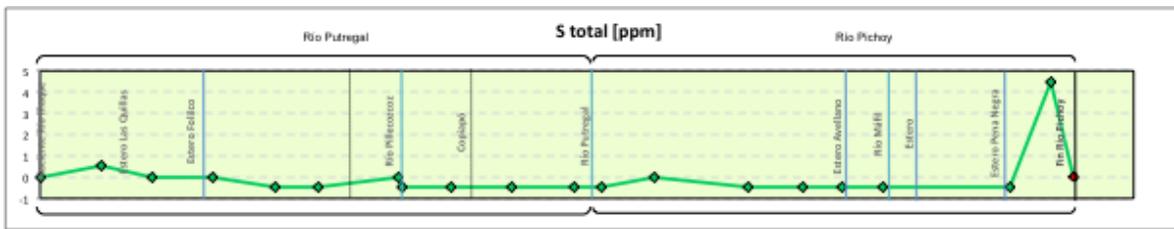


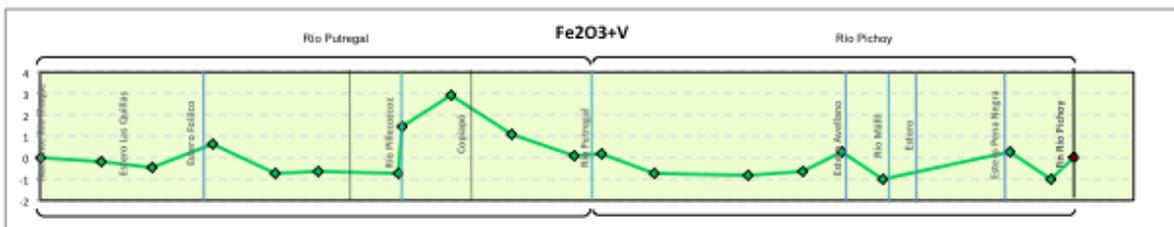
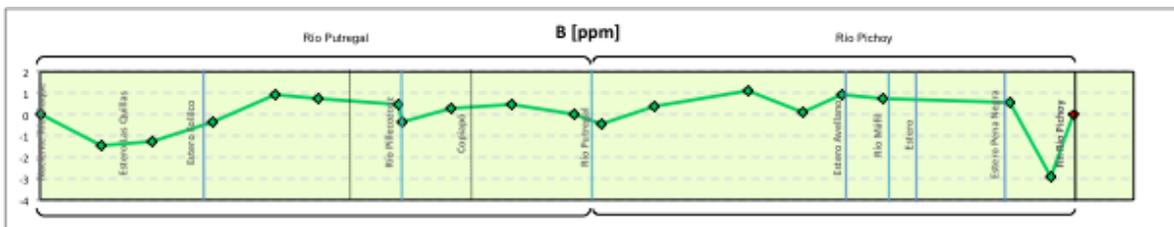
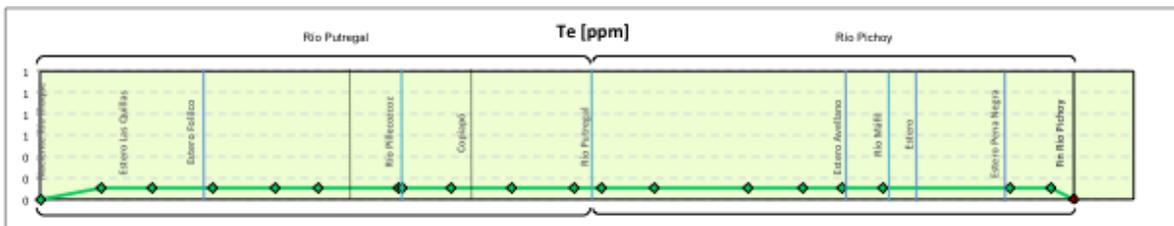
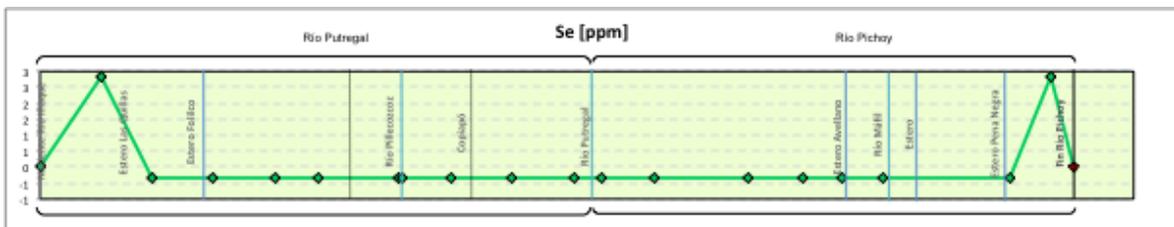
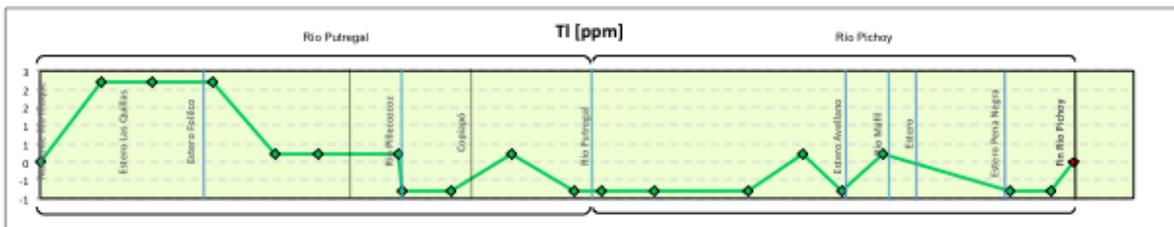
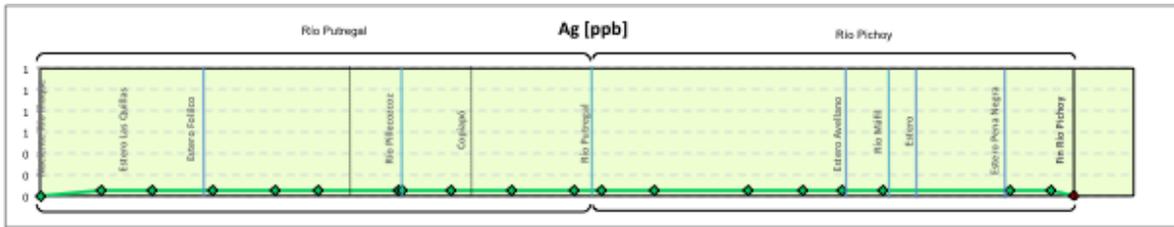
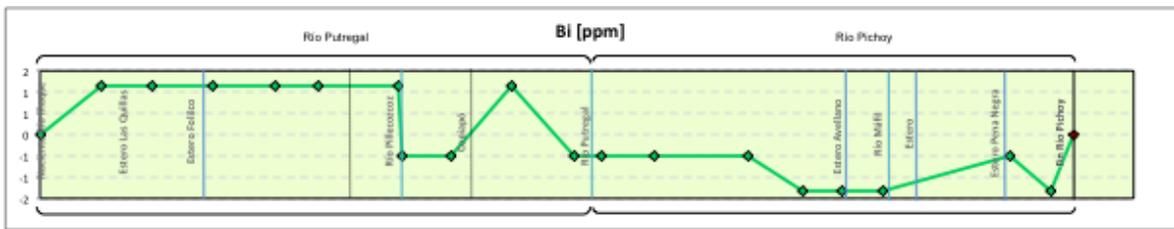


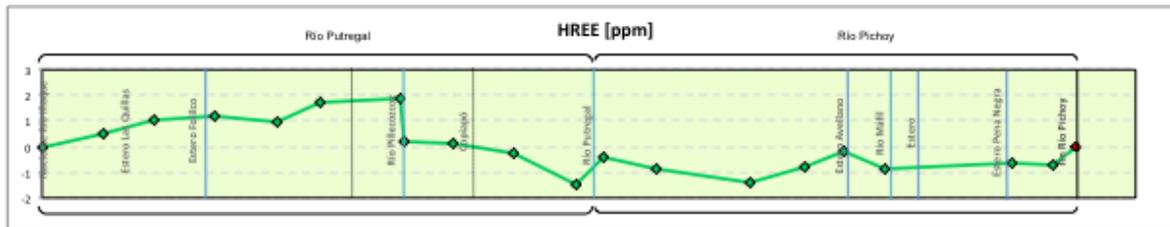
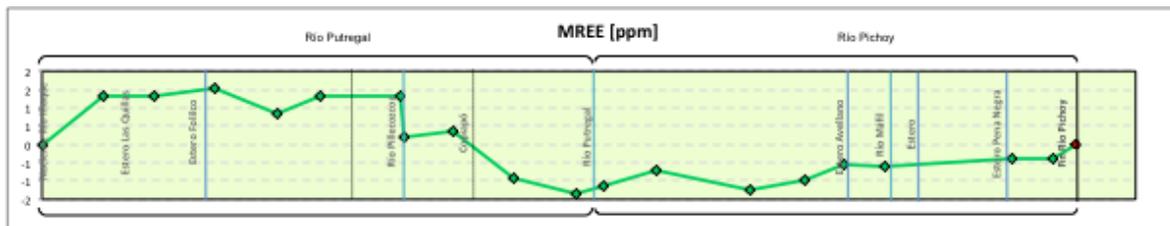
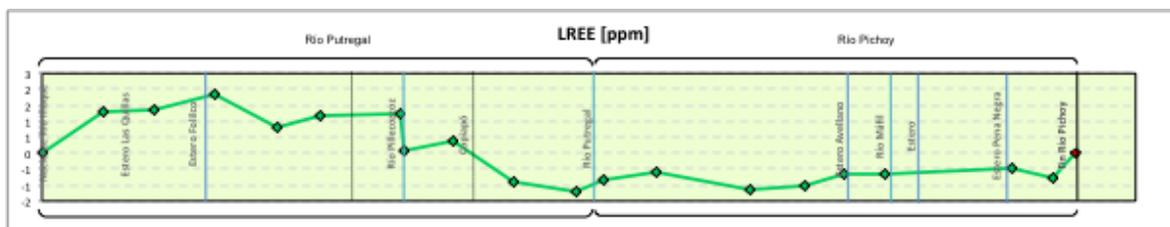
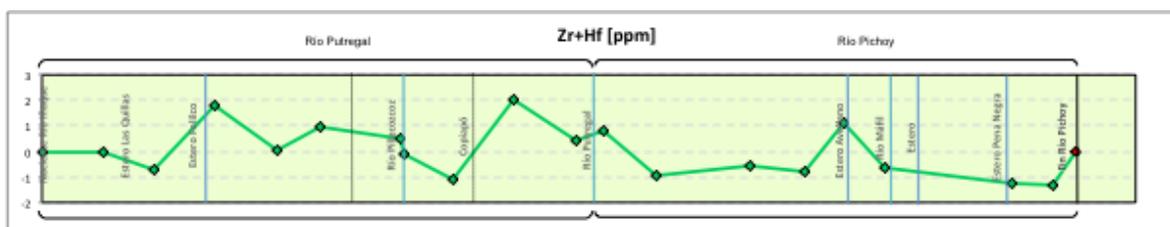
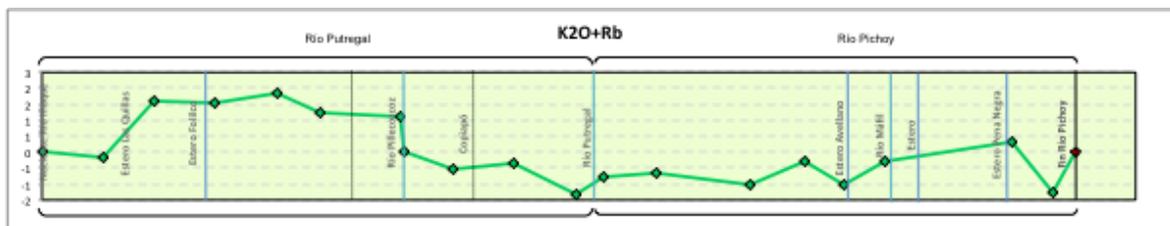
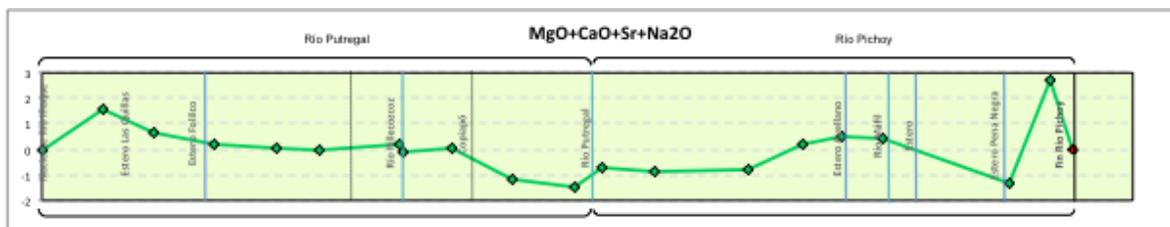
ii) Río Putregal





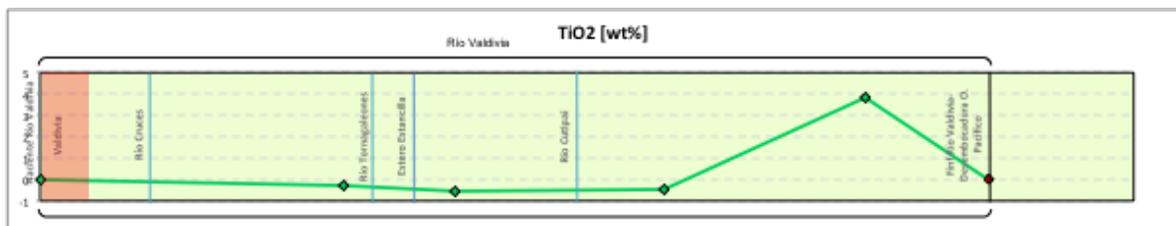
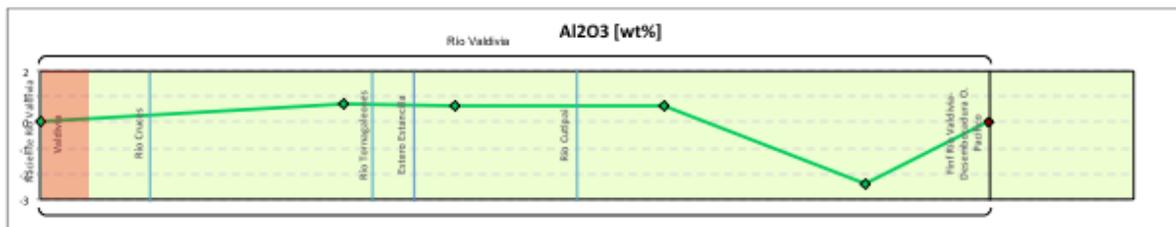
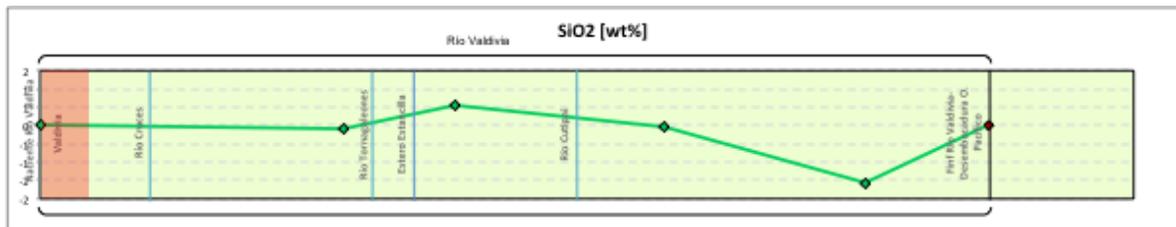
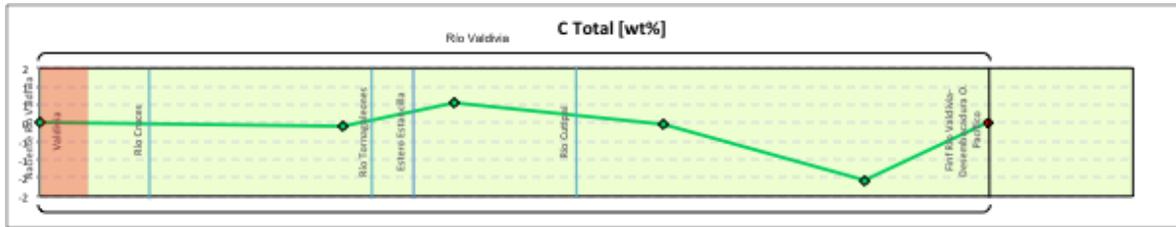


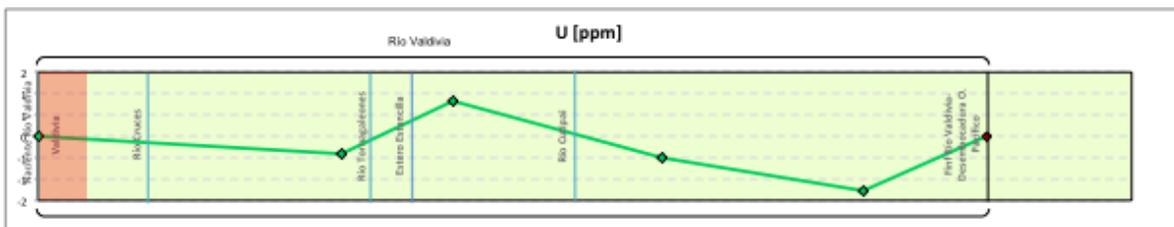
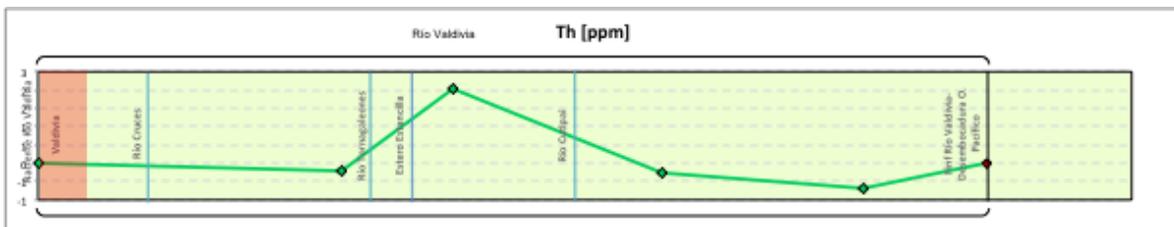
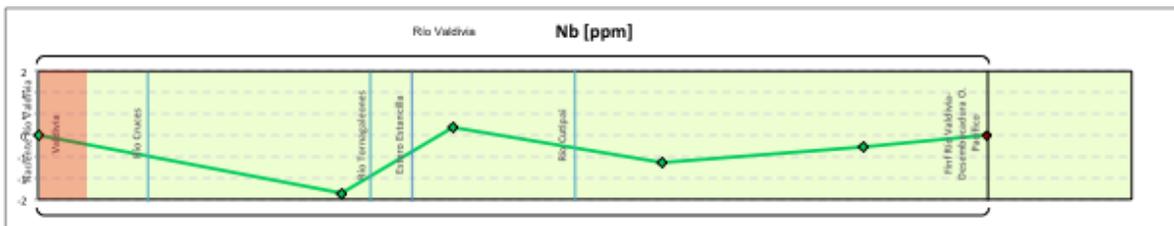
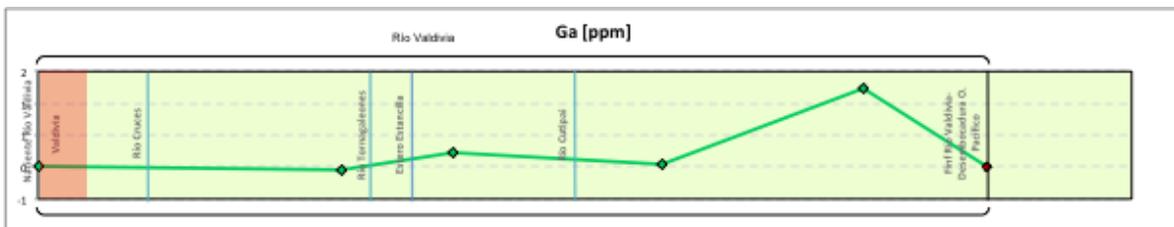
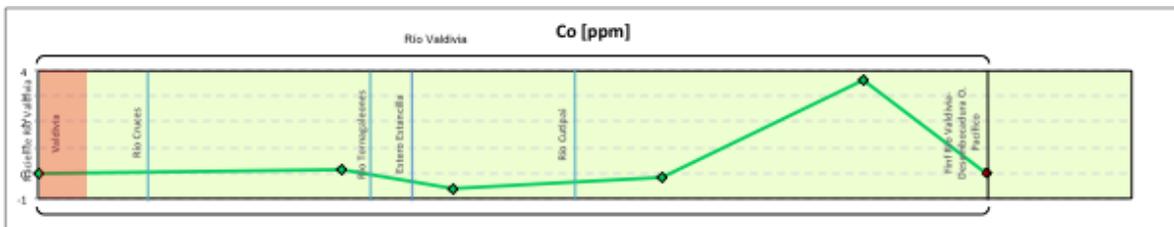
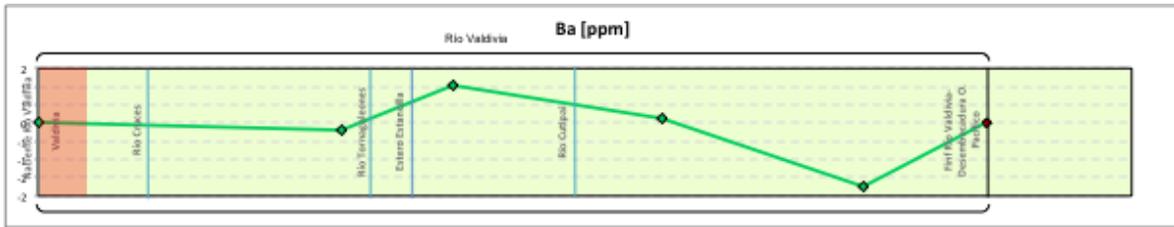
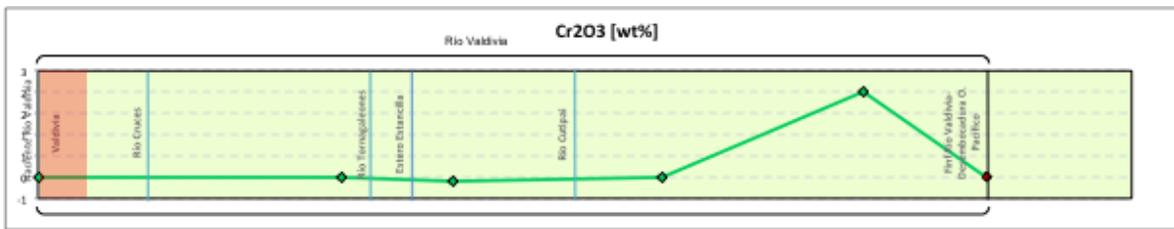


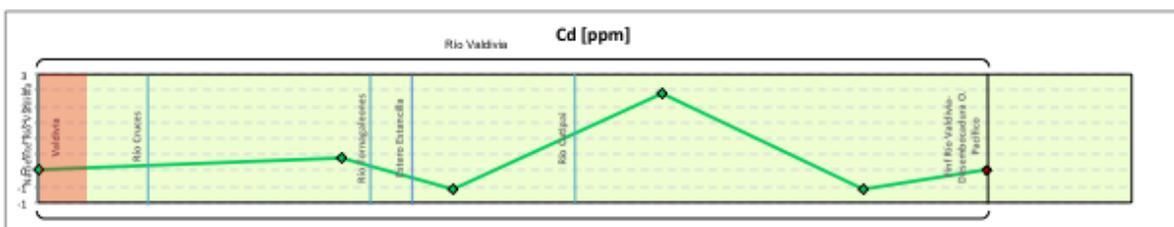
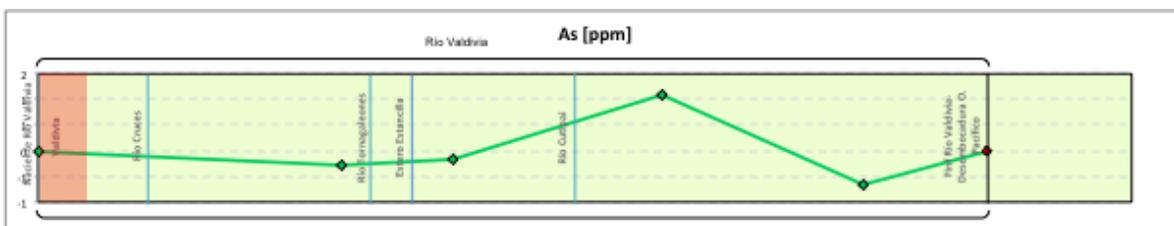
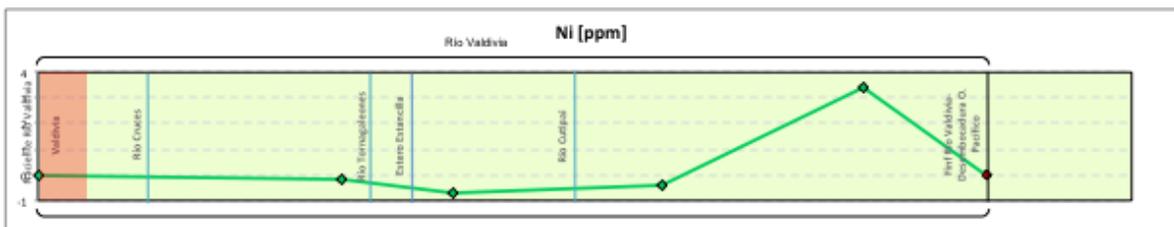
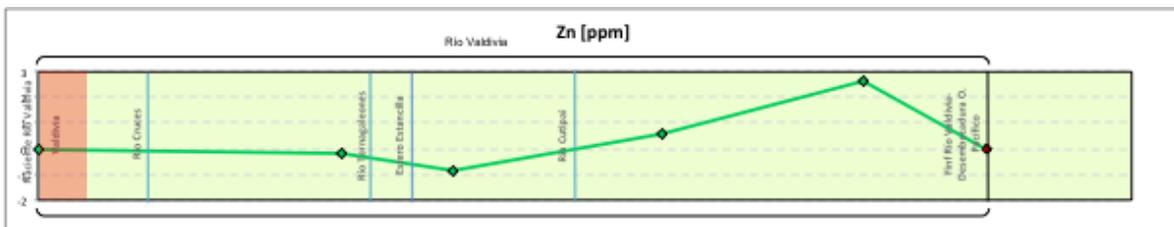
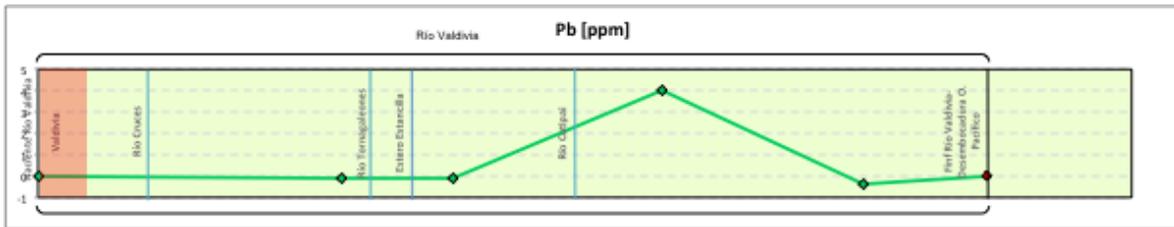
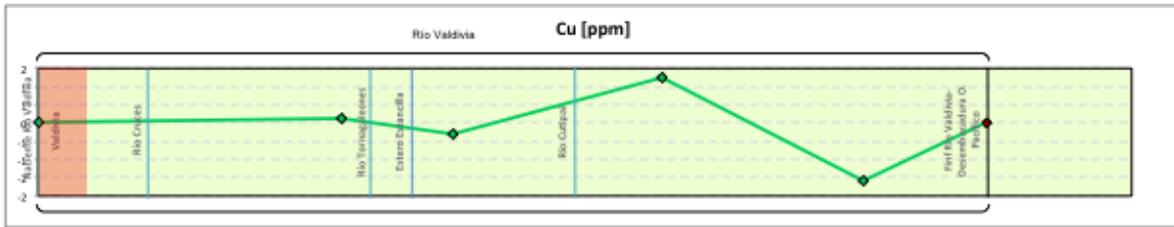
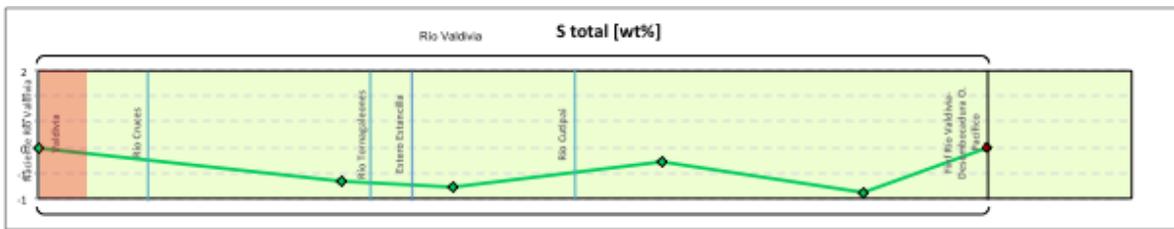


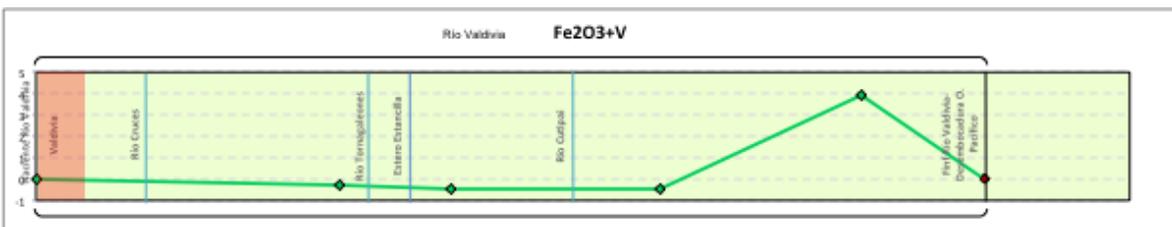
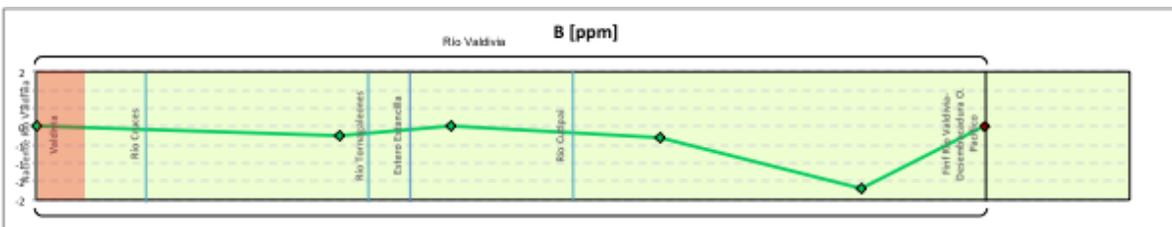
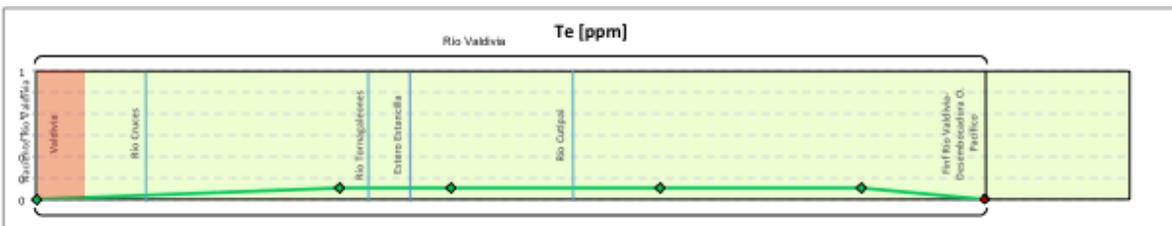
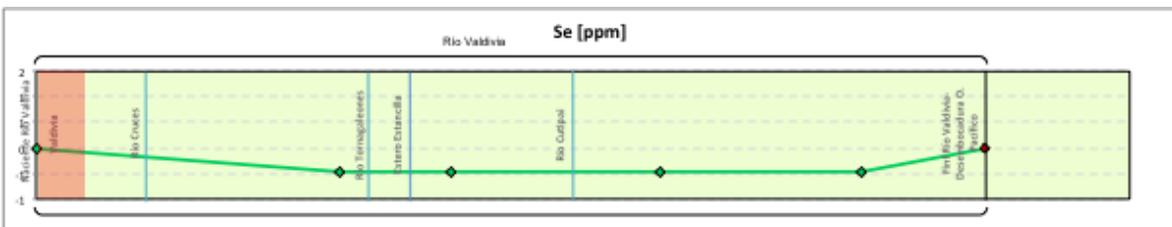
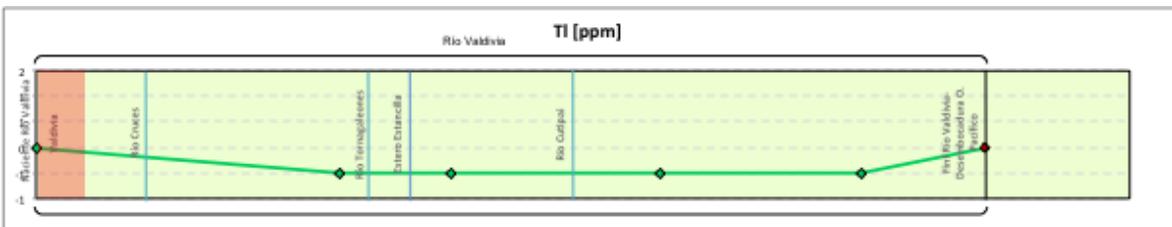
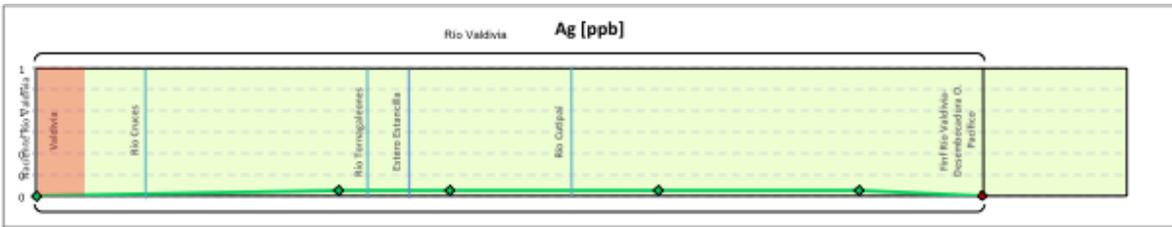
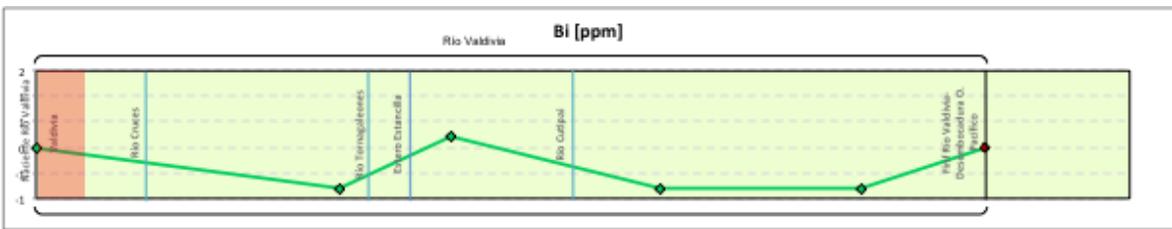
Subcuenca río Valdivia

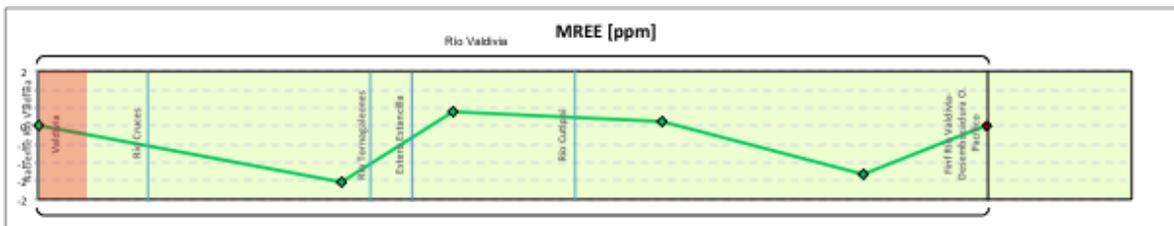
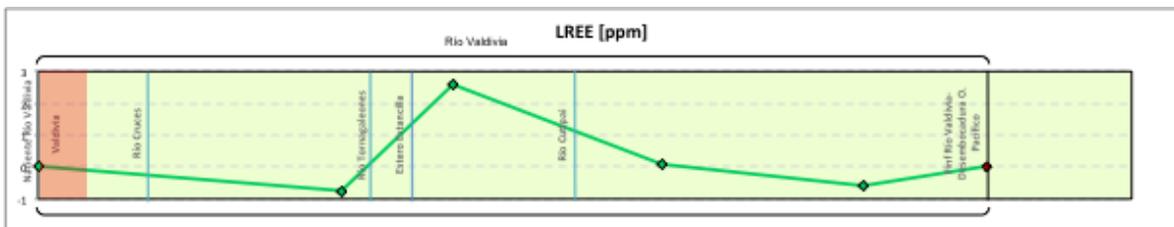
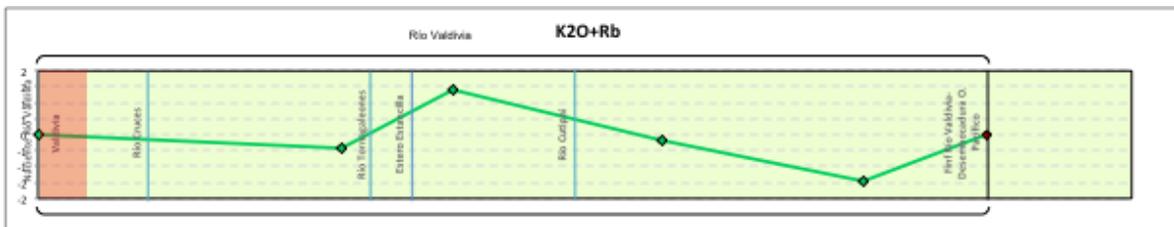
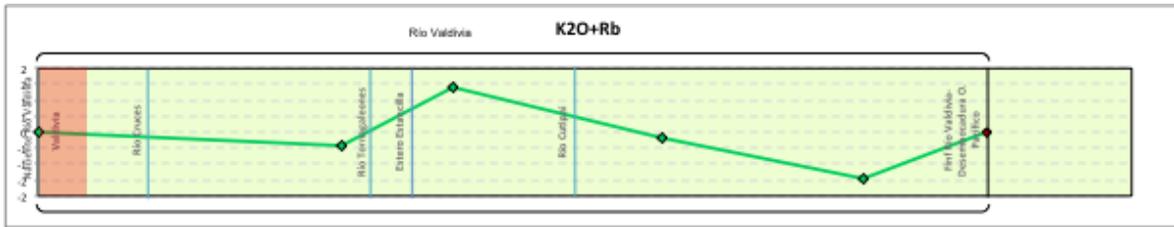
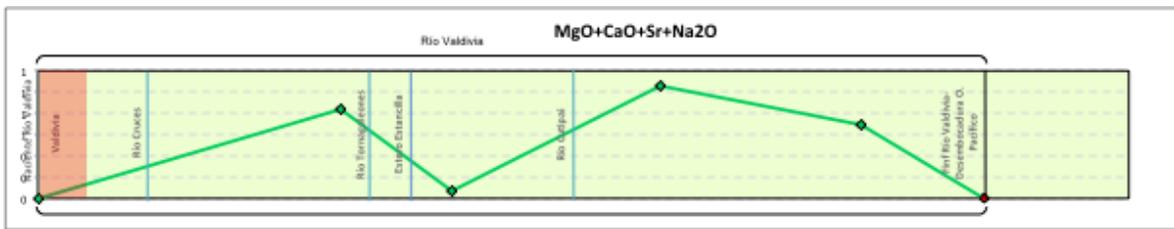
i) Río Valdivia



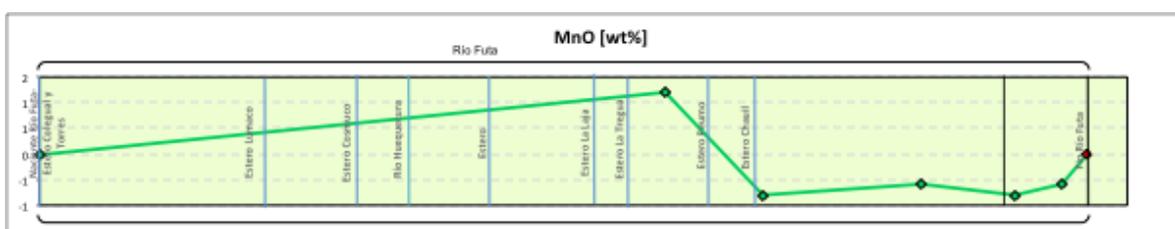
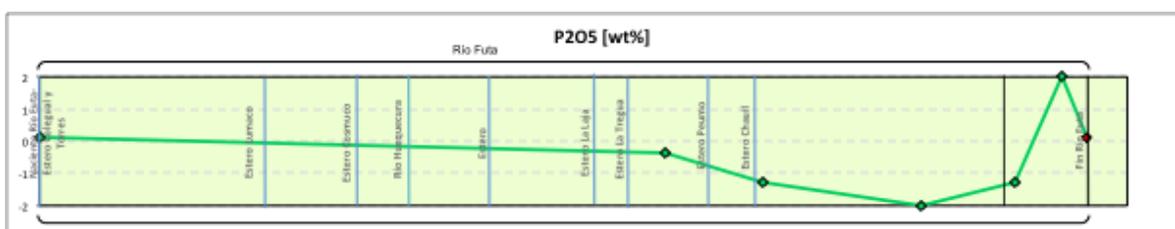
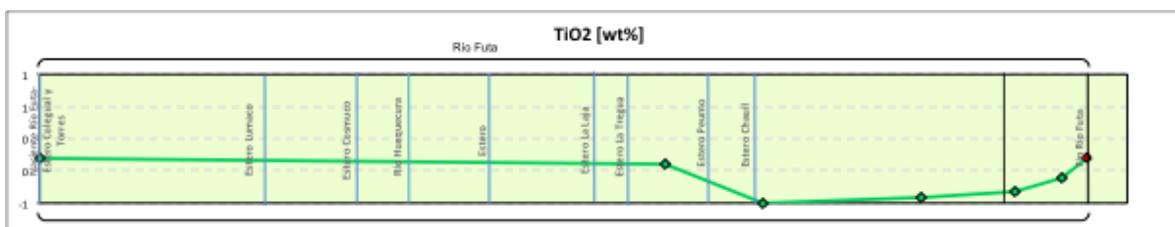
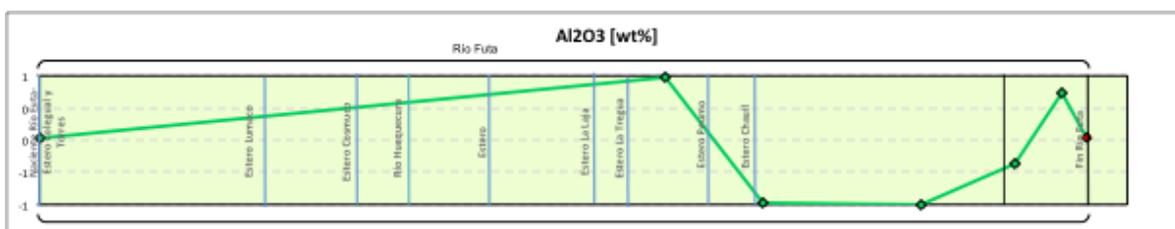
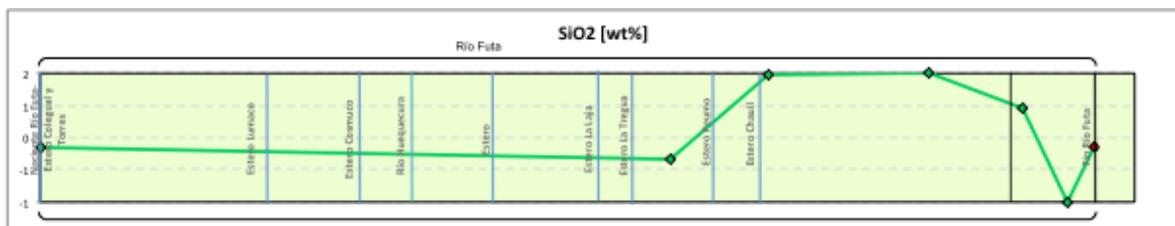
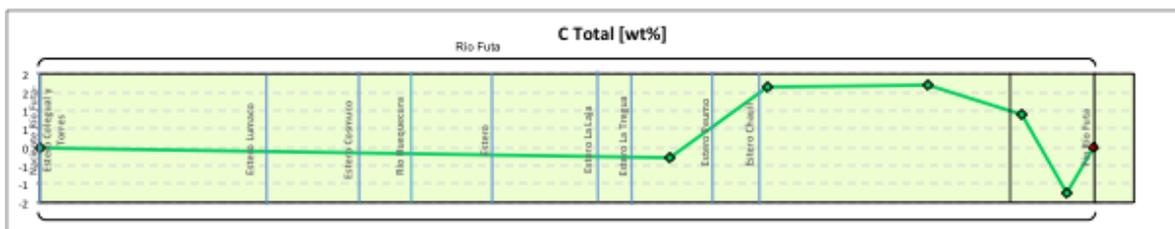


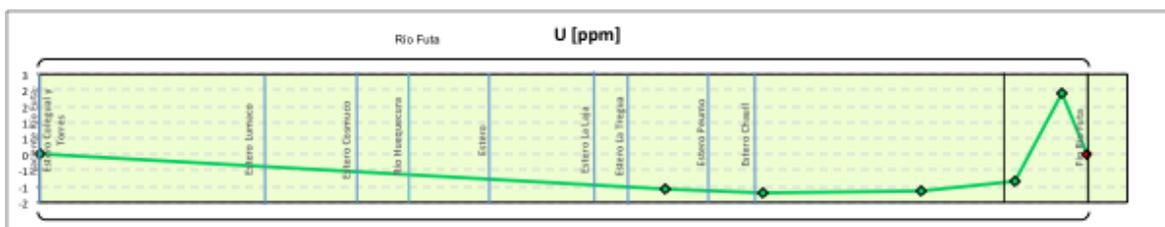
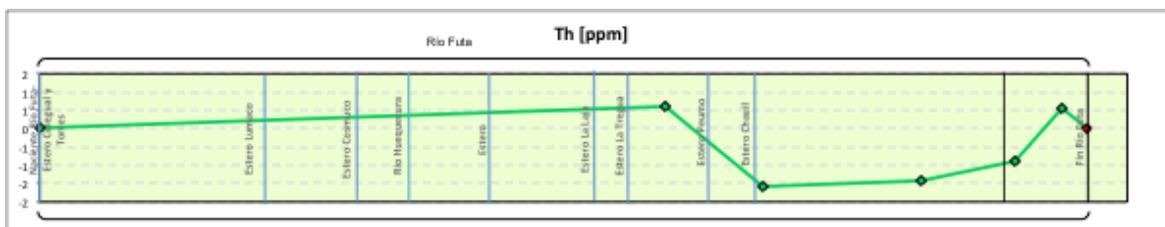
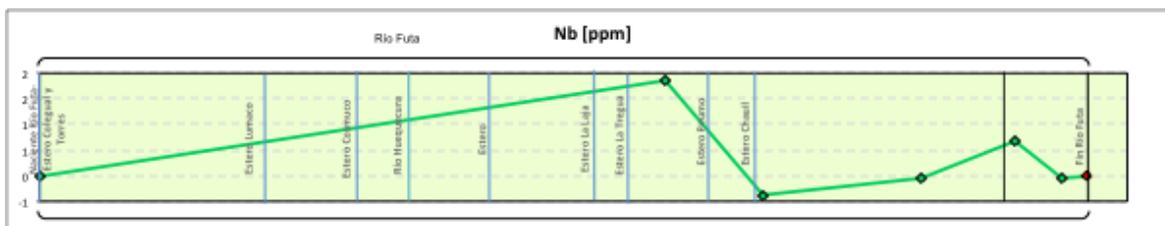
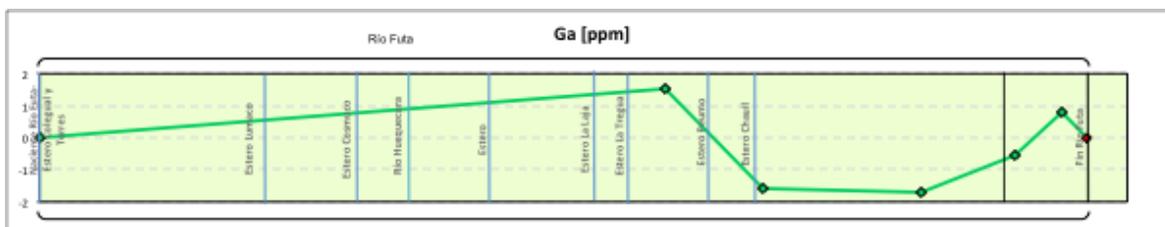
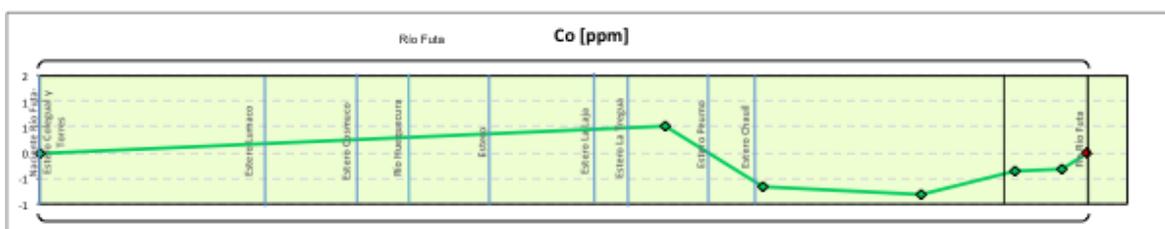
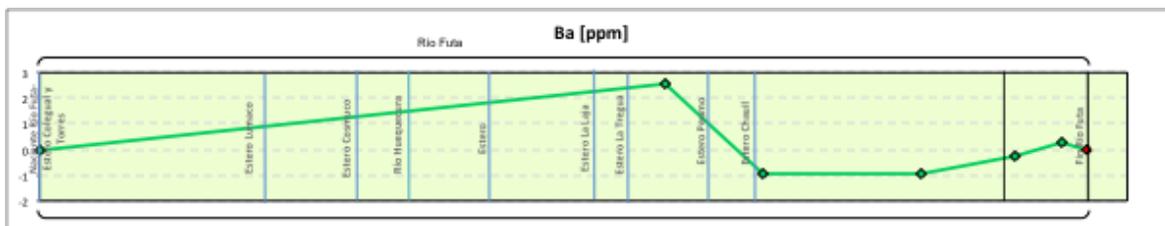
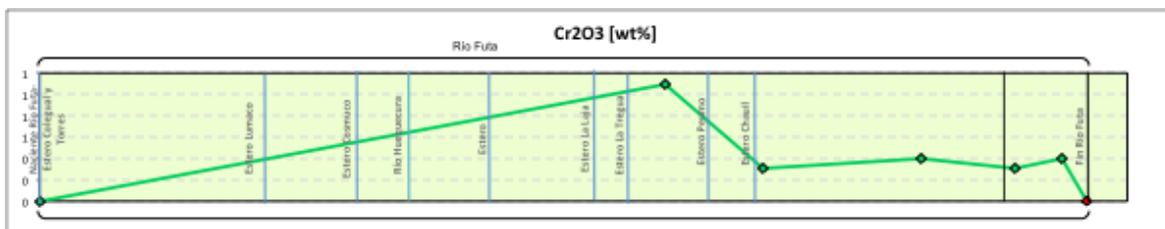


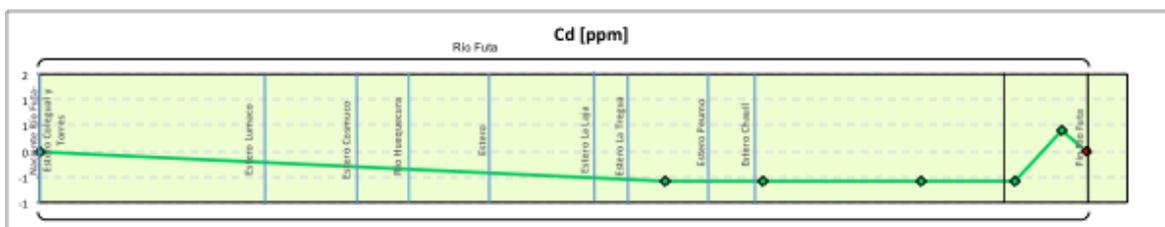
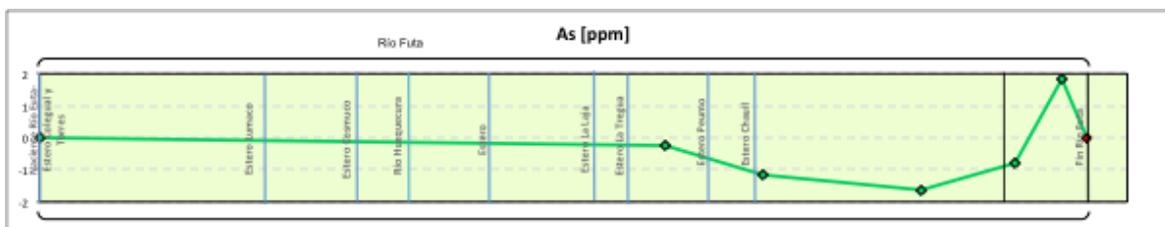
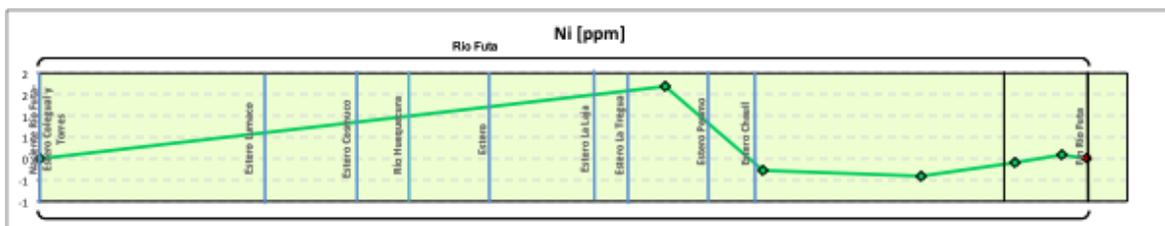
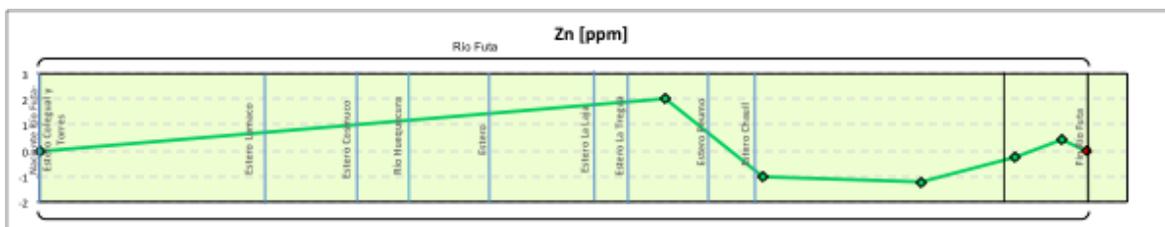
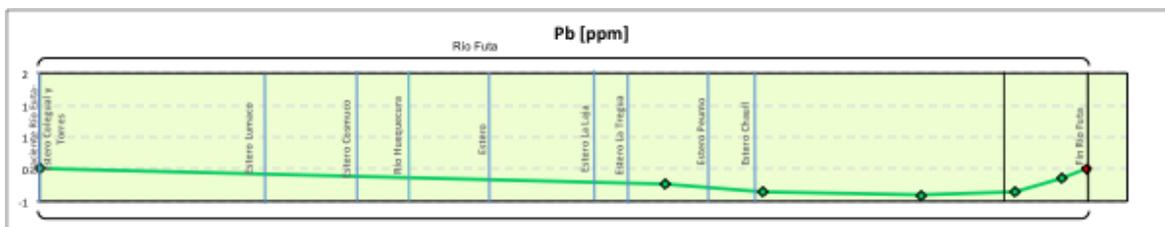
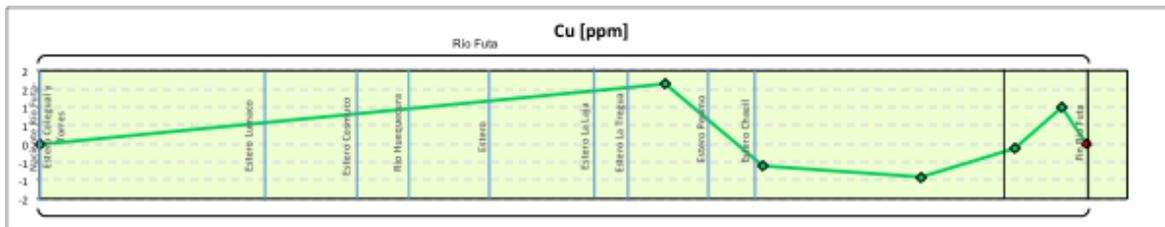
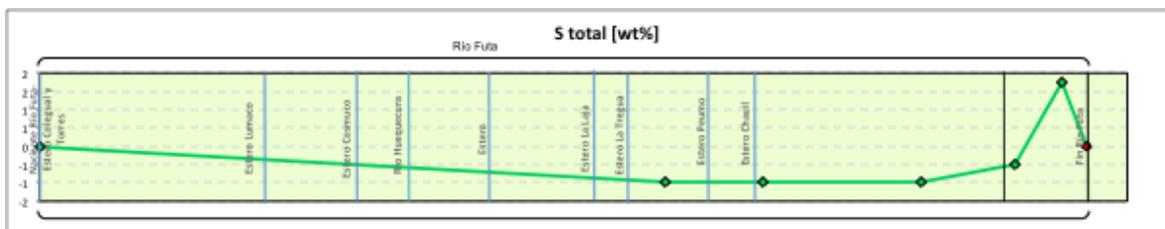


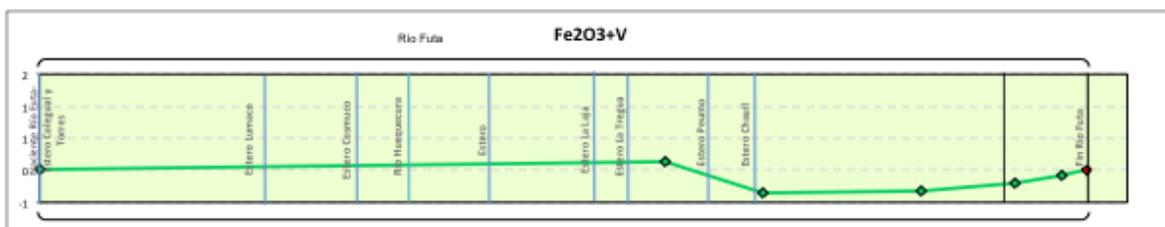
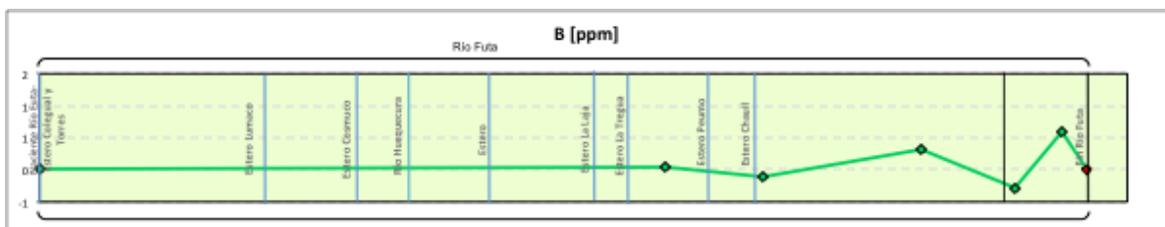
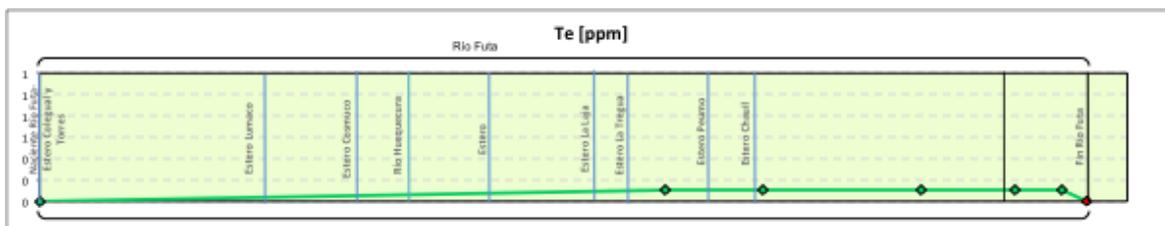
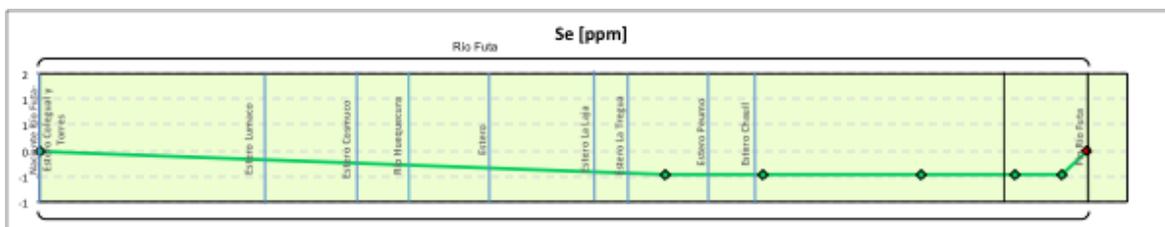
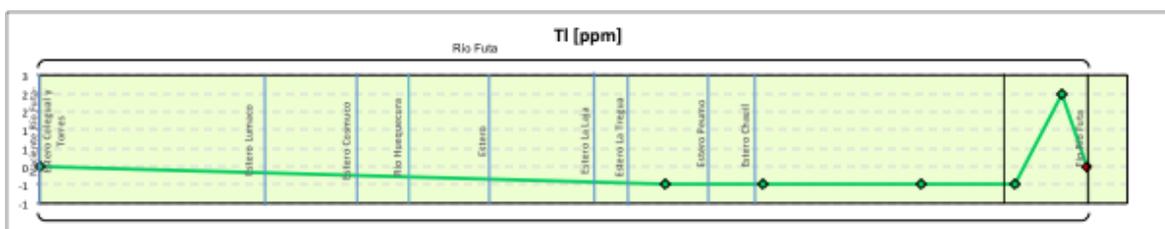
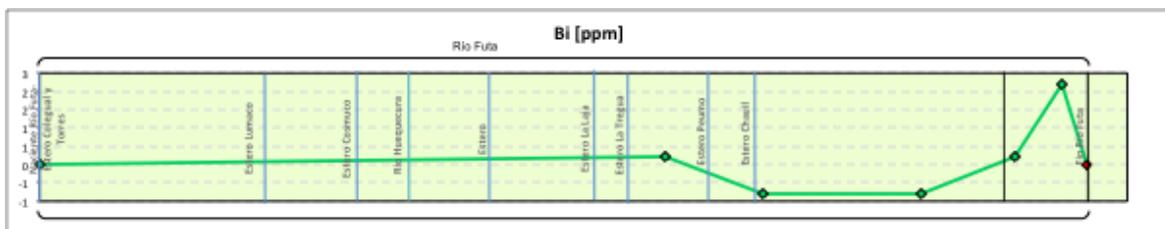


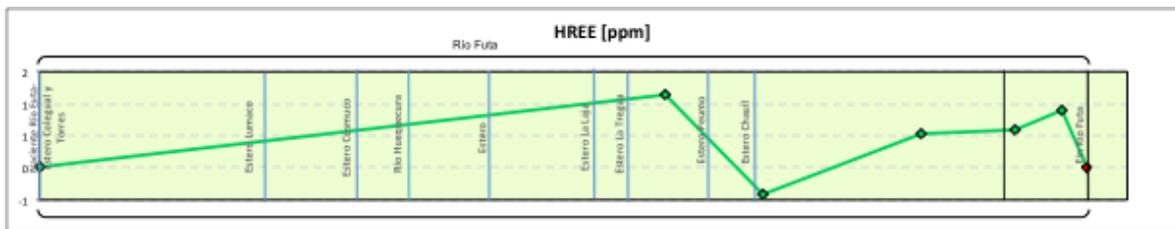
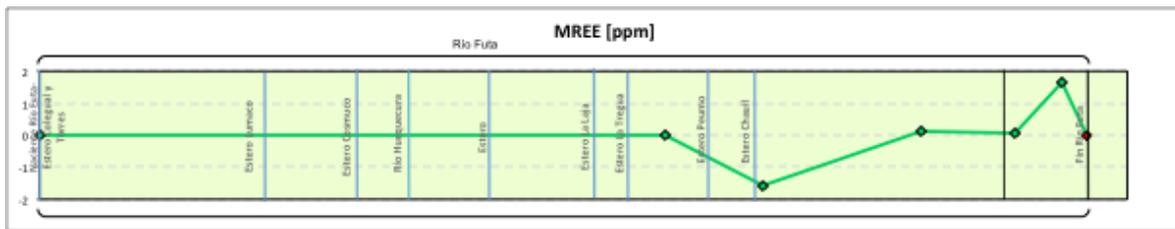
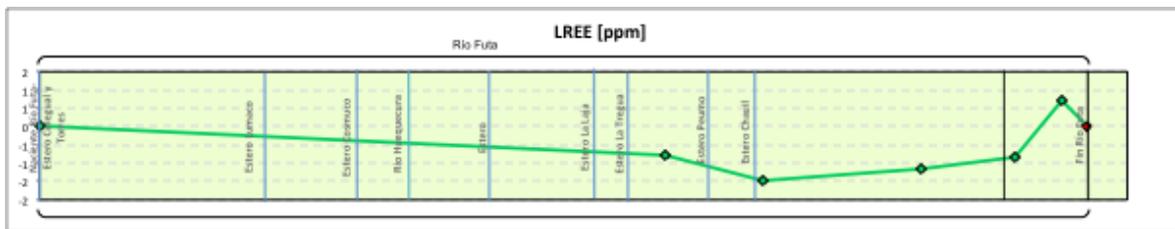
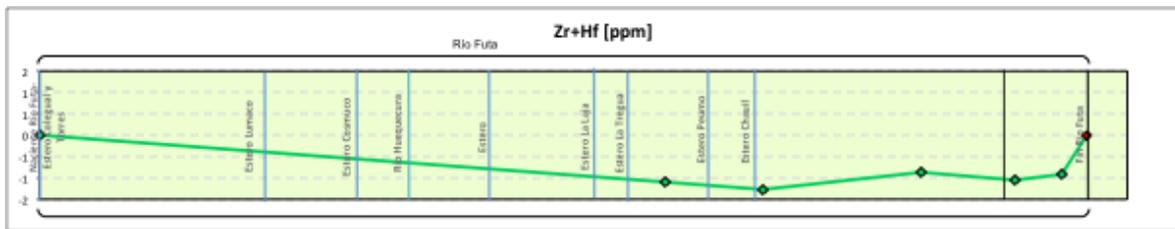
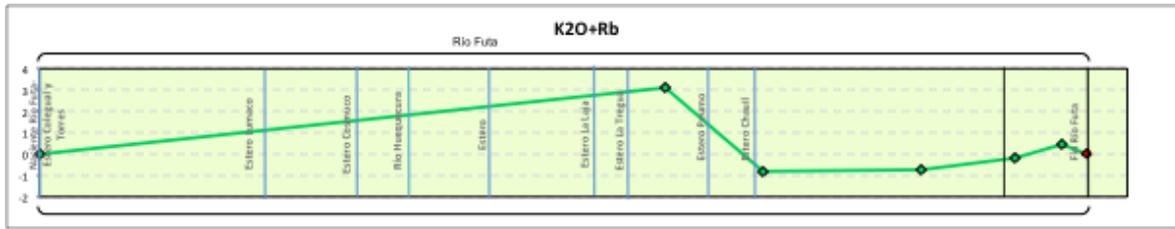
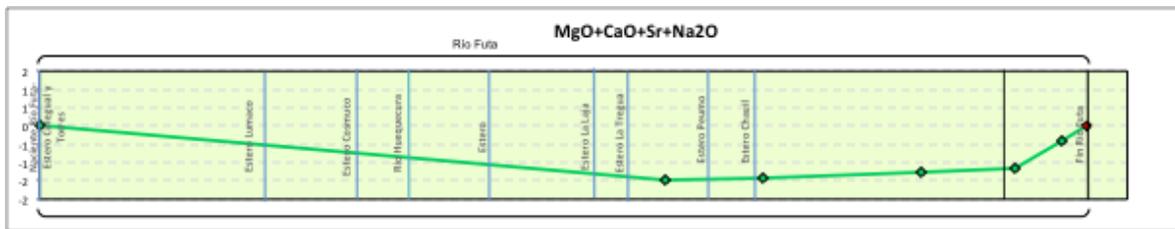
ii) Río Futa











Subcuenca río Cruces

i) Río Cruces

