



Universidad de Chile  
Facultad de Ciencias  
Química Ambiental

**ESTUDIO DE SELECTIVIDAD K-Ca Y ASOCIACIÓN  
QUÍMICA DE ALGUNOS METALES EN SEDIMENTOS Y  
SUELOS DE LA LAGUNA CARÉN**

**VERÓNICA AÍDA VICUÑA PÉREZ**



Director de Seminario de Título: Dra. Carmen Pizarro

2004

UCH-FC  
Q. Ambiental  
V. 647  
C. 1

**ESTUDIO DE SELECTIVIDAD K-Ca Y ASOCIACIÓN  
QUÍMICA DE ALGUNOS METALES EN SEDIMENTOS Y  
SUELOS DE LA LAGUNA CARÉN**

Seminario de Título

entregado a la

Facultad de Ciencias de la Universidad de Chile

en cumplimiento parcial de los requisitos

para optar al título de

**QUÍMICO AMBIENTAL**



Verónica Aída Vicuña Pérez

Director de Seminario de Título: Dra. Carmen Pizarro Arriagada

Profesor Patrocinante: M. Cs. Sylvia V. Copaja.

Diciembre, 2004

**FACULTAD DE CIENCIAS**

UNIVERSIDAD DE CHILE

INFORME DE APROBACION  
SEMINARIO DE TITULO

Se informa a la Escuela de Pregrado de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Chile que el Seminario de Título presentado por la alumna

Verónica Aída Vicuña Pérez

ha sido aprobado por la Comisión de Evaluación del Seminario de Título como requisito para optar al título de Químico Ambiental

**Comisión de evaluación de memoria de título**

Prof. Patrocinante: M. Cs. Sylvia V. Copaja

Dra. María Estrella Báez Contreras

Dr. Jaime Pizarro



The image shows three horizontal lines for signatures. The top line has a signature in blue ink that appears to be 'S. Copaja'. The middle line has a signature in blue ink that appears to be 'M. Estrella'. The bottom line has a signature in blue ink that appears to be 'J. Pizarro'. To the right of the signatures is a circular stamp with the text 'UNIVERSIDAD DE CHILE' and 'CENTRO DE INVESTIGACIONES EN QUIMICA AMBIENTAL'.

## DEDICATORIA



Matías y Nicolás:

Estas palabras van dirigidas hacia ustedes por el inmenso amor que me entregan cada día. Sin su alegría, sus lecciones diarias y si ustedes no existieran, quizás yo no estaría escribiendo estas líneas. Espero que todo la dedicación que les doy ayude a que sean personas de bien y además buenos profesionales.

Con mucho amor

Su madre.

## AGRADECIMIENTOS



En primer lugar voy a dar las gracias a mis padres que estuvieron en todos los momentos de alegría y sufrimiento, nunca me abandonaron y ahora espero retribuirles en algo todo lo que me han entregado dándoles este título.

Además agradezco a toda mi familia que me apoyaron dándome consejos y palabras de aliento.

Todos los conocimientos y la perseverancia puesta en este trabajo se las debo al Laboratorio de Físicoquímica de suelos de la Facultad de Química y Biología de la Universidad de Santiago de Chile, que me enseñaron conocimientos científicos y experiencias de vida que difícilmente podré olvidar. Mis agradecimientos son para todos mis compañeros de labores Manuel, Cristina, Antonio, Magdalena, Justo y Juan Pablo; y para los docentes J. E. Förster, M. Escudey y en especial a M. Cazanga que me entregó a esta universidad y me acogió atentamente, a C. Pizarro quien me recibió sin dudar de mi desempeño y espero no defraudar y con gran cariño a M. Rubio que supo decirme las palabras correctas para poder emprender mi camino con gran sabiduría. Todos ellos contribuyeron a que mi seminario de título se llevara a cabo y me ayudaron a superar todos los obstáculos que se interpusieron en mi camino.

No pueden faltar en esta lista mis compañeros y amigos, en especial a Elizabeth, Romina, Katherina, Katherine, Roxana, Carmen, Carolina, Carla, Álvaro y Priscilla, sin sus alentadoras palabras no hubiera continuado en este proceso tan difícil como es la vida universitaria.

Sin menor importancia, le doy muchas gracias a mi profesora patrocinante Sylvia Copaja quien tuvo toda la paciencia que se puede tener con sus alumnos y a la vez supo guiarme en este camino tan difícil y darme los consejos apropiados para este proceso, además me acogió para trabajar en sus investigaciones de laboratorio.

Quiero agradecer en forma muy especial a las enfermeras y al doctor Valverde del SEMDA, a las asistentes sociales de la Universidad de Chile y muy particularmente a la fundación INTEGRAL que acogieron a mis hijos en su Jardín Infantil y les dieron los cuidados y atenciones que los niños necesitan sin su madre presente.

Por último, pero con gran importancia para mi, quiero agradecer al hombre que me acompaña, que me escucha que se preocupa por mi cuando nadie lo hace, que descubre mis penas, alegrías y preocupaciones, el que nunca me abandonó desde que me conoció, cuando supo que sería el padre de mis hijos, cuando ellos nacieron, ..... hasta el día de hoy, en definitiva el hombre que necesito a mi lado, para ti Marcelo con mucho cariño.





## INDICE DE CONTENIDOS

<b>Portada.....</b>	<b>i</b>
<b>Dedicatoria.....</b>	<b>ii</b>
<b>Agradecimientos.....</b>	<b>iii</b>
<b>'Indice de contenidos.....</b>	<b>v</b>
<b>Indice de Tablas.....</b>	<b>viii</b>
<b>Indice de Figuras.....</b>	<b>ix</b>
<b>Resumen.....</b>	<b>xi</b>
<b>Abstract.....</b>	<b>xiii</b>
<b>Capítulo I: Introducción.....</b>	<b>1</b>
1.1. Importancia del tema.....	1
1.2. Sustratos en estudio.....	2
1.3. Fuentes y medios de transportes de metales.....	8
1.4. Lugar de estudio: Laguna Carén .....	9
1.5. Intercambio iónico.....	15
1.5.1. Teoría de equilibrios de intercambio catiónico.....	16
1.5.2. Aproximación de Rothmund-Kornfeld.....	17
1.6. Especiación Química.....	19
<b>HIPOTESIS DE TRABAJO.....</b>	<b>21</b>
<b>OBJETIVOS.....</b>	<b>22</b>
<b>Objetivos Generales.....</b>	<b>23</b>
<b>Objetivos Específicos.....</b>	<b>23</b>
<b>Capítulo II: Materiales y Métodos.....</b>	<b>24</b>



2.1. Sustratos estudiados.....	24
2.2. Caracterización fisicoquímica.....	26
a. Determinación de carbono orgánico (CO).....	23
b. pH y conductividad.....	27
c. Análisis químico total.....	27
d. Determinación del punto isoeléctrico.....	28
2.3. Equilibrios de intercambio catiónico.....	29
2.3.1. Proceso de intercambio catiónico.....	29
2.3.2. Desplazamiento catiónico.....	31
2.4. Procedimiento de extracción secuencial.....	32
<b>Capítulo III: RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....</b>	<b>36</b>
3.1. Caracterización fisicoquímica.....	36
3.2. Equilibrios de intercambio catiónico.....	38
3.2.1. Capacidad de intercambio catiónico al pH del sustrato ( $CIC_{pH-sustrato}$ ).....	38
3.2.2. Isotermas de intercambio.....	40
3.2.3. Constante termodinámica de equilibrio.....	44
3.2.4. Puntos extremos en las isotermas de intercambio.....	47
3.3. Extracción secuencial selectiva y disgregación total.....	48
3.3.1. Análisis extracción secuencial selectiva.....	53
<b>Capítulo IV: CONCLUSIONES.....</b>	<b>61</b>
<b>PROYECCIONES.....</b>	<b>63</b>
<b>APÉNDICE A: Equilibrios de intercambio catiónico.....</b>	<b>64</b>
<b>APÉNDICE B: Extracción secuencial selectiva y disgregación total.....</b>	<b>71</b>

**APÉNDICE C: Carta geomorfológica de la cuenca de Santiago.....77**  
**REFERENCIAS.....79**





## INDICE DE TABLAS

Tabla 1.2: Clasificación de los suelos, según orden.....	5
Tabla 1.4.1: Datos morfométricos de la laguna Carén.....	10
Tabla 1.4.2: Características climáticas del área de estudio.....	13
Tabla 3.1.1: Caracterización fisicoquímica de suelos y sedimentos.....	37
Tabla 3.2.1: Análisis de pH de equilibrio (pH equi) y CIC <sub>pH-sustrato</sub> .....	40
Tabla 3.2.3: Parámetros empíricos de Rothmund - Kornfeld (n y k) y constantes de equilibrio obtenidas por la aproximación de Rothmund - Kornfeld (K <sub>eq</sub> ).....	45
Tabla 3.2.4: Cuadro resumen para puntos extremos de CIC y pH de equilibrio para equilibrios K-Ca.....	48
Tabla A:1: Datos experimentales para equilibrio K-Ca en el suelo C1.....	68
Tabla A:2: CIC de cada catión y total para el intercambio K-Ca, Suelo C1 a 25 °C, pH = 5,8 ± 0,1.....	68
Tabla A:3: Datos experimentales para equilibrio K-Ca en el suelo C2.....	71
Tabla A:4: Datos experimentales para equilibrio K-Ca en el suelo C4.....	71
Tabla A:5: Datos experimentales para equilibrio K-Ca en el suelo E1.....	72
Tabla A:6: Datos experimentales para equilibrio K-Ca en el suelo E2.....	72
Tabla B.1: Concentración de cobre obtenida mediante el procedimiento de extracción secuencial (sumatoria) y disgregación total (AQT).....	76
Tabla B.2: Concentración de manganeso obtenida mediante el procedimiento de extracción secuencial (sumatoria) y disgregación total (AQT).....	76
Tabla B.3: Concentración de silicio obtenida mediante el procedimiento de extracción secuencial (sumatoria) y disgregación total (AQT).....	77

Tabla B.4: Concentración de cinc obtenida mediante el procedimiento de extracción secuencial (sumatoria) y disgregación total (AQT).....77

Tabla B.5: Concentración de aluminio obtenida mediante el procedimiento de extracción secuencial (sumatoria) y disgregación total (AQT).....78

Tabla B.6: Concentración de hierro obtenida mediante el procedimiento de extracción secuencial (sumatoria) y disgregación total (AQT).....78

Tabla B.7: Concentración de potasio obtenida mediante el procedimiento de extracción secuencial (sumatoria) y disgregación total (AQT).....79

Tabla B.8: Concentración de calcio obtenida mediante el procedimiento de extracción secuencial (sumatoria) y disgregación total (AQT).....79





## INDICE DE FIGURAS

Figura 1.2: Composición del suelo.....	3
Figura 1.4.A: Fotografía de un brazo de la laguna Carén.....	11
Figura 1.4.B: Fotografía del área de eucaliptus de la laguna Carén.....	11
Figura 1.4: Fotografía panorámica de la laguna Carén.....	12
Figura 2.1.1: Almacenamiento de suelos y sedimentos.....	25
Figura 2.1.2: Procedimiento para determinar carbono orgánico .....	26
Figura 2.1.3: Equilibrio de intercambio Catiónico.....	30
Figura 2.1.4: Proceso de Desplazamiento de los Cationes.....	31
Figura 2.1.5: Procedimiento de extracción secuencial (Tessier, 1979).....	34-35
Figura 3.2.2: Isotermas de Intercambio Catiónico para suelos y sedimentos.....	43
Figura 3.2.3: Gráfica de $-\ln K_c$ vs fracción equivalente de K adsorbido.....	46
Figura 3.3: Comparación entre la suma de las fracciones de extracción secuencial y disgregación ácida .....	50-52
Figura 3.3.1.a: % Cu relativo a las fracciones del método de Tessier en suelos y sedimentos de la laguna Carén.....	54
Figura 3.3.1.b: % Mn relativo a las fracciones del método de Tessier en suelos y sedimentos de la laguna Carén.....	55
Figura 3.3.1.c: % Si relativo a las fracciones del método de Tessier en suelos y sedimentos de la laguna Carén.....	56
Figura 3.3.1.d: % Al relativo a las fracciones del método de Tessier en suelos y sedimentos de la laguna Carén.....	56

Figura 3.3.1.e: % Fe relativo a las fracciones del método de Tessier en suelos y sedimentos de la laguna Carén.....	57
Figura 3.3.1.f: % Zn relativo a las fracciones del método de Tessier en suelos y sedimentos de la laguna Carén.....	58
Figura 3.3.1.g: % K relativo a las fracciones del método de Tessier en suelos y sedimentos de la laguna Carén.....	59
Figura 3.3.1.h : % Ca relativo a las fracciones del método de Tessier en suelos y sedimentos de la laguna Carén.....	60
Figura A.1: Determinación de los parámetros termodinámicos, n y k, de Rothmund-Kornfeld.....	70



## Resumen

En las últimas décadas, el interés en la protección y conservación del medio ambiente ha aumentado significativamente en el ámbito mundial.

En Chile, el estudio de lagos y lagunas se ha realizado principalmente en el recurso agua. Prácticamente no existen estudios relacionados con la selectividad de intercambio catiónico en sedimentos. Los objetivos del presente Seminario de Título fueron realizar un estudio comparativo de la selectividad catiónica entre sedimentos de la laguna Carén y suelos aledaños, y estudiar la asociación química de algunos metales en diferentes fracciones de suelo y de sedimento a través del método de Tessier.

Se recolectaron muestras de sedimentos y de suelos del área de estudio durante el año 2003. Se estudió la selectividad catiónica a través de Equilibrios de Intercambio Catiónico (EIC) K-Ca a 25 °C y fuerza iónica constante ( $0,050 \pm 0,005 \text{ mol L}^{-1}$ ), la información obtenida se trató mediante el modelo de Rothmund-Kornfeld. De los datos de EIC se obtuvieron las isotermas de intercambio y las constantes de equilibrio. Los resultados, tanto en suelos como en sedimentos, mostraron una mayor selectividad por K, siguiendo la siguiente secuencia : Suelo C1  $\approx$  Suelo C2 > Suelo C4  $\approx$  Sedimento E2 > Sedimento E1. Los valores de las constantes de equilibrio confirmaron esta secuencia de selectividad.

Se aplicó el método de extracción secuencial de Tessier a muestras de suelos y sedimentos. Los resultados indicaron que en la fracción residual se encuentra alrededor de un 50 % de Fe, Al y Si , y alrededor de un 30 % de Zn y K. El contenido de Ca fue variable, su distribución no presentó un perfil definido de asociación en suelos y

sedimentos. Por otra parte, en suelos el Mn se presentó unido principalmente a la materia orgánica (~ 60 %) y en los sedimentos asociado principalmente a la fracción intercambiable (~ 50 %). De esta forma, este elemento puede ser movilizado desde los sedimentos hacia la columna de agua. Por su parte, el Cu se presentó en los suelos principalmente en la fracción residual (~ 50 %) y en los sedimentos asociado a la materia orgánica (~ 90 %).

## **Abstract**

During the last decades, the interest in the protection and conservation of the environment has increased significantly in the world

In Chile, the lakes and lagoons studies are mainly related to the water resource. There are scarce studies related with the cation exchange selectivity in sediments. The main objectives of this work are the comparative study of cation selectivity between Carén lagoon sediments and surrounding soils, and chemical association of the metals in different fractions of soils and sediments, by the Tessier method.

Soil and sediment samples were collected during 2003. The cation selectivity was studied through Cation Exchange Equilibrium (CEE) K-Ca at 25 °C and constant ionic strength ( $0.050 \pm 0.005 \text{ mol L}^{-1}$ ). The Rothmund-Kornfeld model was applied to the experimental data. The exchange isotherms and the equilibrium constants were obtained from the cation exchange equilibria data. The results in soils and sediments had show a clear selectivity for K. The selectivity sequence for K is the following: Soil C1  $\approx$  Soil C2 > Soil C4  $\approx$  Sediment E2 > Sediment E1. The equilibrium constants obtained are in agreement with this selectivity sequence.

The Tessier sequential extraction method was applied to soils and sediments samples. The residual fractions contained about 50 % Fe, Si and Al, and about 30 % of Zn and K. Calcium content is variable and its distribution is not clearly defined in soils and sediments. Manganese is mainly associated to organic matter in soils (~ 60 %) and in the exchangeable fraction in sediments (~ 50 %); therefore this element can be mobilized

from sediments to water column. Copper is present in the residual fraction of soils, about 50 %; and in the organic matter of sediments around 90 %.

## **Capítulo I: INTRODUCCIÓN**

### **1.1. IMPORTANCIA DEL TEMA.**

La importancia de realizar estudios en lagos y lagunas radica en los diversos usos que se le dan a estos sistemas. En Chile, estos estudios están referidos principalmente al análisis de aguas, existiendo escasa bibliografía relacionada con los sedimentos presentes en estos sistemas acuáticos (González y Henríquez, 2002; Graco y col. , 2001) y prácticamente no se encuentra información acerca de la selectividad de intercambio catiónico en estos sustratos. Sin embargo, existen variados estudios de selectividad de intercambio catiónico en suelos donde se han aplicado diferentes modelos (Gaines y Thomas, 1953; Vanselov, 1932; Argersinger y col. , 1950 y Bond 1995). Una investigación de este tipo en sedimentos permitiría adquirir información relevante sobre la selectividad de ellos por diferentes especies presentes en solución y la relación que existe con los suelos. A partir de esta aplicación es posible obtener parámetros termodinámicos que rigen una reacción de selectividad de intercambio determinada.

Resulta importante también, realizar estudios de la asociación química de algunos iones metálicos (Fe, Mn, Cu, Zn, Si, Al, K y Ca) en sedimentos y suelos. El Fe, Mn, Cu y Zn se estudian a partir de un interés ambiental; por su parte Si y Al se analizan debido a que forman parte de la mineralogía de los suelos, finalmente K y Ca se investigan basados en su importancia como nutrientes de las plantas.

Ambos sustratos están muy relacionados, ya que se consideran parte del mismo material parental. Análisis realizados recientemente han determinado que ocurren depósitos continuos de suelos en la superficie de los lagos, ya sea transportados por acción eólica o por cuerpos de agua (García y Masa, 1998), llegando a formar parte estructural de los sedimentos. Es por esta razón que en el presente seminario de título se consideraron tanto los suelos como los sedimentos de la laguna Carén. Estas experiencias constituirán un primer aporte al conocimiento de suelos y sedimentos tratados en forma simultánea y con técnicas apropiadas para cada sustrato.

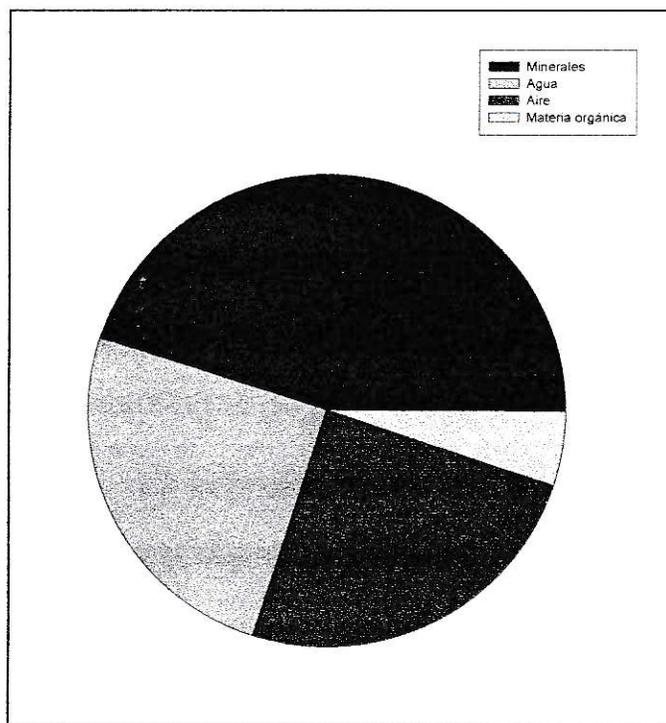
## **1.2. SUSTRATOS EN ESTUDIO: SUELOS Y SEDIMENTOS**

El suelo puede considerarse, bajo un criterio fisicoquímico como un sistema disperso constituido por tres fases: sólida, líquida y gaseosa. De las tres, la sólida es la que presenta mayor significancia, constituida por aluminosilicatos, óxidos de Fe y Al y materia orgánica.

La fase sólida del suelo controla, a través de sus propiedades electroquímicas y de su superficie la adsorción, transformación y la liberación de constituyentes químicos (nutrientes y contaminantes) hacia el agua y solución de suelo. Las propiedades electroquímicas de la superficie/suelo varían según el tipo de suelo y dependen de factores tales como material parental, clima y vegetación (Tabla 1.2). Comúnmente, la composición general del suelo la constituyen (Figura 1.2):

1. Material mineral inorgánico: material del suelo constituido por O, Si y Al.
2. Materia orgánica: derivada de residuos vegetales, constituida por H, C y O.

3. Solutos disueltos: se refiere a la solución de suelo, compuesta de agua con sales disueltas.
4. Aire: se refiere a la porción de gases del suelo, compuesto por algunos gases encontrados en la atmósfera como oxígeno, nitrógeno y dióxido de carbono.



**Figura 1.2: Composición del suelo.**

Los suelos son medios altamente complejos, formados por biomoléculas de tamaño variable y con propiedades fisicoquímicas importantes.

Entre las propiedades físicas se encuentran:

1. Macroporosidad (poros con diámetro mayor a 200  $\mu\text{m}$ )
2. Microporosidad (poros con diámetro menor a 200  $\mu\text{m}$ )

3. Estabilidad física (referida a enlaces entre partículas de suelo que forman agregados)
4. Superficie de esfera interna/externa y su geometría (se refiere a superficie específica en  $m^2/g$  y a la amplitud de la superficie interna del agregado en nm, respectivamente)

Las propiedades químicas incluyen:

1. Carga permanente (carga superficial que no es afectada por el pH).
2. Carga variable (carga superficial afectada por el pH).
3. Punto de carga cero (pH en que la carga superficial neta es cero)
4. Complejos de esfera interna/externa.
5. Potencial hidrofóbico/hidrofílico.
6. Capacidad de amortiguación.

Estas propiedades fisicoquímicas juegan un papel importante en la regulación de la química del agua superficial e "interna" del suelo o en la calidad y biodisponibilidad de nutrientes hacia plantas y microorganismos.

**Tabla 1.2: Clasificación de los suelos, según orden (Evangelou, 1998).**

Nombre de orden	Derivación de nombre de orden	Características
Entisol	<i>Ent</i> , reciente, incluyen suelos de desarrollo tan superficial y reciente que sólo se han formado horizontes artificiales o epipedón ócrico.	Son muchos los factores que limitan el desarrollo de horizontes de suelo en tierras húmedas, parcelas arenosas, pedregales elevados, algunos micro-macroclimas xéricos, cálidos o fríos.
Vertisol	<i>Verto</i> , invertir, incluyen suelos ricos en arcilla oscuros	Clima tipo monzónico húmedo y seco.
Inceptisol	<i>Inceptum</i> , comienzo	Suelos inmaduros con rasgos de perfiles más débilmente expresados que en suelos maduros
Aridisol	<i>Aridus</i> , árido. Son suelos de regiones áridas	Se asocian a climas áridos y semiáridos y a la vegetación desértica.
Molisol	<i>Mollis</i> , suave se forman bajo vegetación de pastizales.	Estepa, suelos tiernos con pastos con mucha materia orgánica
Espodosol	Spodos, ceniza de lana. Arenas grises y áridas	Suelo de bosques de coníferas húmeda
Alfisol	De los símbolos químicos Al y Fe. Se ubican en grandes extensiones de tierras forestales de árboles de hoja caduca	Arcilla enriquecida en horizonte B, suelo joven
Ultisol	<i>Ultimus</i> , último. Se encuentran en zonas de bosques de árboles de madera dura.	Suelo tropical rojo arcilloso, enriquecido con arcilla
Oxisol	Oxide, óxido. Suelos minerales con un horizonte óxico a menos de 2 m de profundidad	Suelo subtropical, muy antiguo
Histisol	Histos, tejido. Suelos orgánicos	Suelos orgánicos, pantanosos con barro
Andisol	Ando, volcánico	Suelo con alofán y compuestos húmicos

Por su parte, el término sedimento es usado generalmente para describir el material suspendido o depositado en el fondo de sistemas acuáticos, que consisten en una mezcla de minerales, fragmentos de rocas, precipitados y materiales orgánicos de origen natural, los cuales son transportados por agentes como corrientes de agua y viento, para finalmente ser depositados en cuerpos de agua (García y Masa, 1998).

La materia orgánica de los sedimentos está compuesta de microorganismos, restos de macrófitas (organismos de gran tamaño) y detritus. La materia inorgánica está compuesta por materiales provenientes de la erosión de las rocas, la que es causada por las corrientes de agua y viento. El viento arrastra y levanta partículas. Además, la lluvia y el granizo impactan el terreno movilizand o partículas de roca y suelo, hacia los sistemas acuáticos. Compuestos tales como  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{SiO}_2$  y  $\text{CaCO}_3$  pueden ser transportados a ríos o lagos o también pueden formarse dentro del sistema acuático a partir de compuestos y productos solubles ( Santschi y col. , 1990).

Otros procesos como reacciones químicas que ocurren en la matriz acuosa, aportan compuestos que se depositan en el fondo o permanecen en suspensión, mientras que los organismos muertos del sistema acuático, aportan carbonato de calcio y sílice. Por otra parte, la actividad volcánica aporta material particulado, el cual es liberado a la atmósfera y posteriormente puede ingresar por depositación a cuerpos de aguas naturales como ríos y lagos (Hakanson y Jansson, 1983).

Por otro lado, existen actividades antropogénicas como la explotación minera, obras de ingeniería, drenajes y sistemas de alcantarillado domésticos e industriales que generan grandes volúmenes de materiales y exceso de nutrientes a ríos y lagos. También

la actividad agrícola incide en la composición química de los sedimentos, aportando materiales de tipo orgánico e inorgánico (García y Masa, 1998).

Los sedimentos tienen un importante papel en el mantenimiento de la calidad del agua, debido a la capacidad para adsorber componentes disueltos, inmovilizando en ocasiones en forma casi permanente a metales pesados, herbicidas, plaguicidas, etc. Así, las diferentes capas formadas en una determinada profundidad de sedimento, son el testimonio de las condiciones de equilibrio alcanzadas frente a una determinada situación de descarga contaminante, ubicada en las cercanías (Carrizo, 1997).

Los sedimentos son de tipo detríticos, biodetríticos, químicos, bioquímicos y orgánicos. La granulometría del material detrítico en un lago es muy variada, encontrándose desde gravas a arcillas, no obstante, predominan los tamaños correspondientes a las fracciones más finas: limos y arcillas, quedando los más gruesos restringidos generalmente, a la zona litoral.

Los depósitos biodetríticos son materiales derivados de organismos de todos los niveles tróficos como consecuencia de excreciones, secreciones, materia muerta o agónica (Stumm, 1996). Uno de los depósitos biodetríticos más importantes son los producidos por la acumulación de conchas de bivalvos.

La naturaleza de los depósitos químicos y bioquímicos depende de los iones disueltos en el agua. Dichos iones proceden, por una parte, de las rocas y suelo que bordean el lago y, por otra, de los diversos materiales aportados a ríos o lagos. Los iones más abundantes son carbonatos, sulfatos, cloruro, calcio, sodio, magnesio y potasio, a partir de ellos, los depósitos de estos componentes dependen del pH, potencial redox, temperatura de las aguas, la concentración y solubilidad de cada compuesto.

## 1.2. FUENTES Y MEDIOS DE TRANSPORTE DE METALES.

Existen diversas fuentes y medios para el transporte de los metales, clasificándose en:

- ◆ **Fuentes no puntuales:** se clasifican en dos tipos: las naturales, como por ejemplo la precipitación o sedimentación atmosférica de partículas aéreas generadas por la actividad volcánica, erosión eólica, humo de incendios forestales, etc. (Kennish, 1992); y las antropogénicas como las descargas superficiales de desechos mineros y la quema de combustibles fósiles.
  
- ◆ **Fuentes puntuales:** principalmente están referidas a las aguas residuales domésticas, los efluentes de desechos industriales no tratados y lodos residuales (Connell y Miller, 1984)
  
- ◆ **Transporte acuático.** El agua puede transportar materiales diversos, son de igual interés los que estén contenidos en las partículas de sedimento.
  
- ◆ **Transporte aéreo.** Los metales introducidos en la atmósfera pueden ser depositados en la superficie de la tierra por precipitación húmeda y seca. Además debido a que los metales se adsorben sobre el material particulado, el viento es una vía de transporte importante.

#### **1.4. LUGAR DE ESTUDIO: LAGUNA CARÉN**

La Laguna Carén corresponde a un cuerpo de agua superficial artificial (Figura 1.4), ubicada en el valle de Lo Aguirre, comuna de Pudahuel, a unos 20 Km. al Oeste de Santiago de Chile, sus coordenadas geográficas son 33° 25' 43.0" Latitud Sur y 70° 50' 24.5" Longitud Oeste. Sus suelos y sedimentos provienen de materiales de ceniza volcánica (Falcón E., y col. , 1970: ver mapa en APÉNDICE C), presentando una mineralogía con predominio de componentes no cristalinos (Besoain y col. , 1984; Pizarro, C. y col. , 2004). Ésta laguna se forma en el cauce del estero Carén, por medio de un muro artificial de tierra de unos 100 metros de longitud y 6 metros de altura máxima, que represan al estero en un sector ubicado aproximadamente a 50 metros de su confluencia con el estero Lampa, junto al cerro Amapolas. La laguna mantiene un volumen de agua de aproximadamente 216.000 m<sup>3</sup> y cuenta con una superficie de 109.943 m<sup>2</sup>. Los datos morfométricos de la laguna Carén se resumen en la Tabla 1.4.1.

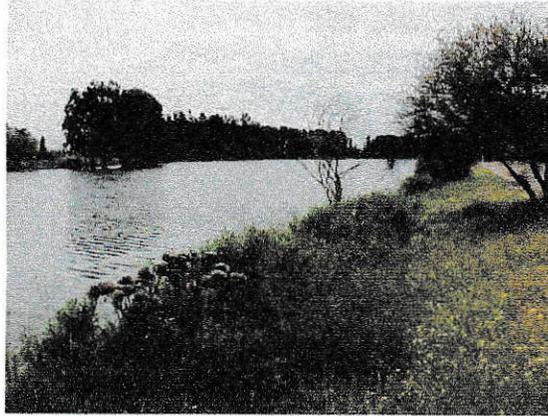
Los principales usos que se le dan a la laguna Carén corresponden a actividades recreacionales tales como pesca y canotaje, además sus aguas son utilizadas para el riego de cultivos. En la Figura 1.4.A. se muestra el área monitoreada en un brazo de la laguna Carén, y en la Figura 1.4.B se indica la zona de eucaliptus. En la Figura 1.4 se muestra una fotografía panorámica de la laguna Carén.

**Tabla 1.4.1: Datos morfométricos de la laguna Carén.**

Morfometría	
Longitud Máxima (sin brazos)	844 m
Ancho Máximo	187 m
Profundidad Máxima	5 m
Superficie	109.943 m <sup>2</sup>
Volumen	216.447 m <sup>3</sup>
Perímetro	3.032 m
Longitud máxima considerando brazo norte	1.226 m
Longitud máxima considerando brazo sur	955 m

La vegetación y flora predominante corresponde a bosque esclerófilo, matorral espinoso y arbustivo. La fauna silvestre se encuentra principalmente en sectores con muy poca o sin intervención antrópica y son en gran parte especies migratorias.

La población de peces presentes en la laguna presenta poca diversidad, situación que radica en la mala calidad de sus aguas y los constantes florecimientos algales que dan cuenta de una alta productividad.



**Figura 1.4.A: Fotografía de un brazo de la laguna Carén.**



**Figura 1.4.B: Fotografía del área de eucaliptus de la laguna Carén.**

La hidrología del parque Carén está representada por tres cursos superficiales sinuosos que corresponden a los afluentes de la laguna: el estero Carén (principal afluente) y por dos esteros que no poseen nombre. El efluente de la laguna descarga al estero Lampa, alrededor de 1,5 kilómetros aguas arriba de la confluencia Lampa-Mapocho. Las características climáticas del área de estudio se muestran en la Tabla 1.4.2.



**Figura 1.4: Fotografía panorámica de la laguna Carén.**

Los caudales efluentes de la laguna Carén son regulados mediante la operación de 6 compuertas cuyas dimensiones varían de 0,6 a 0,8 metros de altura y 1,5 a 1,7 metros de ancho. El funcionamiento de estas compuertas tiene por objeto mantener

constante la altura del escurrimiento hasta la altura superior de las compuertas durante todo el año.

**Tabla 1.4.2: Características climáticas del área de estudio.**

Clima	Templado de tipo mediterráneo influenciado por el anticiclón del pacífico.
Precipitaciones	Mayores: Julio, 73,0 mm.
Medias	Menores: Enero, 0,3 mm.
Temperaturas	Mayores: Enero, 36,6°C
Extremas	Menores: Julio, -6,8°C
Viento	Mayores velocidades medias: entre las 14 y 20 horas
	Dirección predominante meses estivales: S-E y S-W
	Velocidad promedio: 4,0 – 4,5 m/s
	Dirección predominante otros meses: S y S-W
	Velocidad promedio: 2,5 – 3,5 m/s

La geomorfología del parque es relativamente plana, dominada por una pendiente E-O, relativamente pronunciada producto de la continuación de la ladera del cerro Amapola (Falcón y col. , 1970). Debido a esto, la laguna funciona como único receptáculo del escurrimiento de la cuenca de Lo Aguirre, por donde escurrieron relaves mineros el año 1982. Estos relaves pertenecían a la Compañía Minera Lo Aguirre ubicada al poniente de la laguna, en la parte alta de la cuenca. Esta mina explotó cobre hasta el año 1998 y en la actualidad de encuentra en etapa de cierre.

La calidad de las aguas superficiales de la laguna y estero Carén y sus canales ha sido estudiada anteriormente por el consorcio INECON Ltda., el año 1997. Los resultados obtenidos señalaron que el agua de la laguna no era apta para riego ni consumo humano.

Las principales fuentes de contaminación de las aguas corresponden a fuentes puntuales y difusas cuyo aporte contaminante hacia la laguna no ha sido cuantificado. Una de ellas corresponde a una micro industria procesadora de productos lácteos, “Lechera Los Guindos”, ubicada en la intersección del brazo nor-oriente del estero con Camino a Noviciado (Morales, 2000). Otra fuente es la industria de cecinas “La Chilenita”, ubicada en el brazo nor-poniente del estero Carén, a la altura de Camino a Noviciado, que suspendió sus faenas hace aproximadamente 4 años. Fuentes de contaminación aún vigentes corresponden a las difusas. Éstas se deben a derrames de aguas de riego desde los predios vecinos que colindan con el límite norte del predio Carén, sembrados con alfalfa y cebolla principalmente. Estos derrames propios de la industria agrícola contienen altas concentraciones de nutrientes, debido a la aplicación de fertilizantes y pesticidas a los suelos agrícolas.

## 1.5. INTERCAMBIO IÓNICO.

Muchos de los componentes de la fase sólida del sustrato retienen moléculas o iones, en forma más o menos permanente. Algunos de estos procesos son reversibles, y los diferentes iones se retienen en cantidades aproximadamente independientes. Para analizar este proceso se acostumbra a utilizar el término de "cambio o intercambio de iones" (Besoain, 1985).

El intercambio iónico es un proceso reversible por el cual los iones se intercambian entre la fase sólida y líquida del sustrato. La fase sólida del sustrato, responsable del intercambio iónico, está constituida por su parte más activa, limo y arcilla, óxidos hidratados de Fe y Al, silicatos con predominio de minerales no cristalinos y materia orgánica.

Dependiendo del signo de la carga eléctrica que se genere en la superficie del sólido, se dará lugar al intercambio catiónico o aniónico, según estas sean negativas o positivas.

En la mayoría de los sustratos el intercambio catiónico es el más importante dentro del intercambio iónico, dado el predominio de cargas negativas sobre el coloide y, además, por la influencia que tienen los cationes intercambiables sobre la estructura, actividad biológica, el régimen hídrico y gaseoso, el pH del suelo y los procesos genéticos y de formación del suelo.

Los cationes predominantes adsorbidos son Ca, Mg, Na, K, H y Al, los que se mantienen unidos a la superficie del sólido con diferentes fuerzas. De estos cationes, el K y Ca son estudiados en el presente trabajo debido a su importancia como nutrientes de

las plantas. En cuanto al tamaño del catión hidratado, en orden decreciente se tiene  $Ca > K$ . La selectividad de un sustrato por ciertos cationes está determinada por el efecto producido por los recubrimientos y tipos de estructuras mineralógicas presentes por el radio iónico hidratado y magnitud de la carga de los cationes, en algunos casos, por la temperatura del proceso. Estos factores intervienen en forma conjunta, pero no necesariamente en la misma intensidad (Pizarro, 2000).

La capacidad de intercambio catiónico (CIC) se define como la cantidad de la especie catiónica adsorbida por el sustrato a un valor de pH determinado, expresándose como  $cmol\ kg^{-1}$ . La CIC depende de la composición del sólido y de algunos factores experimentales en su determinación.

### **1.5.1 TEORÍA DE EQUILIBRIOS DE INTERCAMBIO CATIONICO.**

Existen diversas aproximaciones que describen los procesos de equilibrios de intercambio catiónico (Vanselow, 1932; Argersinger y col., 1950; Gapon, 1933; Gaines-Thomas, 1953 y Bond, 1995).

Un equilibrio de intercambio catiónico K-Ca para una reacción donde K está inicialmente adsorbido en el suelo es desplazado a la fase solución por Ca, está dada por la siguiente ecuación:



Donde (ad) y (ac) se refiere a la fase sólida y acuosa del sustrato, respectivamente.

### 1.5.2. APROXIMACIÓN DE ROTHMUND-KORNFELD.

La aproximación de Rothmund y Kornfeld (Bond, 1995), propone para el equilibrio de intercambio catiónico una ecuación basada en dos constantes empíricas ( $n$  y  $k$ ) obtenidas directamente desde puntos experimentales que tienen una relación lineal cuando son analizados en escala logarítmica y describen la isoterma de intercambio para una reacción determinada.

Para un equilibrio K-Ca como el mencionado en la ecuación (1.1), los valores de los parámetros de Rothmund y Kornfeld,  $n$  y  $k$ , se obtienen desde una gráfica de  $\log[N_{Ca}/N_K^2]$  vs  $\log[(\gamma_{Ca} C_{Ca}) / (\gamma_K C_K)^2]$ .

Donde:

- ◆  $N_K$  y  $N_{Ca}$ , corresponden a las fracciones equivalentes de K y Ca adsorbido en el sustrato, respectivamente;
- ◆  $n$ , corresponde a la pendiente y  $\log(k)$  al intercepto;
- ◆  $\gamma_K$  y  $\gamma_{Ca}$ , corresponden a los coeficientes de actividad de K y Ca, respectivamente;
- ◆  $C_K$  y  $C_{Ca}$ , corresponden a la concentración (moles  $L^{-1}$ ) de K y Ca, respectivamente.

Conocidos los parámetros empíricos  $n$  y  $k$  para una reacción determinada es posible expresar las ecuaciones de coeficiente de selectividad y constante de equilibrio

(ecuaciones (1.2) y (1.3), respectivamente) en términos de los parámetros de Rothmund-Kornfeld:

$$Kc = k^{1/n} \frac{[(N_K)^2]^{1/(n-1)}}{[(N_{Ca})]} \quad (1.2)$$

$$Keq = k^{1/n} \exp [(1.2) / n] \quad (1.3)$$

## 1.6. ESPECIACIÓN QUÍMICA.

Un análisis total del sustrato puede dar información sobre el enriquecimiento de éste por un metal determinado, pero generalmente para muchos elementos no es un criterio capaz de estimar sus efectos químicos, biológicos y medioambientales. Esto debido a que las formas químicas en el sustrato determinan su capacidad de movilidad y conducta en el medio ambiente cuando las condiciones fisicoquímicas son favorables (Ramos y col. , 1994).

Los metales y elementos traza pueden estar distribuidos entre muchos componentes del sustrato y pueden estar asociados a éste en diferentes formas (ASOCIACIÓN QUÍMICA). Así la especiación química se orienta a identificar la distribución de un elemento químico entre diferentes especies químicas o grupo de especies. La especiación química refleja la complejidad química del medio (Turner, 1995). Un estudio de especiación química tiene como finalidad producir la separación de estos metales dentro de las formas químicas posibles de ser liberadas en solución bajo diversas condiciones medio ambientales. Este procedimiento se puede aplicar a sistemas naturales o artificiales para analizar o determinar la influencia de las actividades humanas. Una forma de hacer dicho estudio es a través de una extracción selectiva.

Existen varios procedimientos experimentales para determinar la especiación de metales en sustratos (suelos y sedimentos). Estos procedimientos pueden ser agrupados básicamente en 2 grupos:

- ◆ **Métodos que efectúan la separación entre metales residuales y no residuales**  
(Agemian y Chau, 1976; Gélinas y col., 1998; y Rosales- Hoz y col., 2000)
  
- ◆ **Métodos más elaborados que emplean la extracción secuencial selectiva.** (Grupta y Chen, 1975; Stover R. C. y col., 1976; Brannon J.M. y col., 1977; Salomons W. y col. , 1977; Tessier A. y col. , 1979; Rauret G. y col. , 1989; Räisänen M. y col. , 1992; Thomas R. y col. , 1994; Baffi F. y col., 1995; Irabien M. y col. , 1999)

El primer método es relativamente simple y rápido, sin embargo, tiene la limitación que es difícil encontrar un reactivo efectivo en la disolución cuantitativa de las formas no residuales del metal sin atacar las formas detritales. Por ello aunque un procedimiento de extracción secuencial consume más tiempo, puede entregar mayor información acerca del origen, modo de ocurrencia, disponibilidad biológica, movilización y transporte de metales (Tessier y col. , 1979; Gélinas y col. , 1998).

De todos los esquemas de especiación propuestos el de Tessier (Tessier y col. 1979) ha sido el más utilizado (Rauret y col. , 1988; Spvacková y Kucera, 1989; Pardo y col. , 1990; Calvet y col. , 1990; Vicente- Beckett y col. , 1991; Räisänen M. y col. , 1992; Thomas R. y col. , 1994; Ramos y col. , 1994; Baffi F. y col. ,1995; Zhang y Zhao, 1996; Irabien M. y Velasco, 1999).

## **HIPOTESIS DE TRABAJO**

Debido a que los suelos son depositados en lagos y lagunas, transportados por agentes como corrientes de agua y viento y que se van incorporando a los sedimentos presentes en estos cuerpos de agua, es de esperar que algunas propiedades de los sedimentos sean similares a los suelos ubicados en zonas cercanas a los sistemas acuáticos.

A partir de lo anterior se postula que la interacción de los iones K y Ca entre la fase sólida y líquida de los sedimentos de la laguna Carén podría tener un comportamiento similar a la interacción entre la fase sólida y líquida de los suelos ubicados en las cercanías de esta laguna.

También es posible de esperar que la asociación química de Fe, Mn, Zn, Cu, Al, Si, K y Ca con los sedimentos de la laguna sea similar a la de estos iones metálicos con los suelos ubicados en las cercanías de este cuerpo de agua.

## **OBJETIVOS.**

La laguna Carén es un cuerpo de agua que se utiliza con fines recreacionales y agrícolas. Es un sistema del cual se tiene escaso conocimiento, principalmente en lo que se refiere a su composición química y selectividad catiónica, tanto en suelos como en sedimentos. Es por esto, que resulta relevante realizar un estudio con el fin de determinar la distribución de ciertos metales de interés y, además conocer en forma comparativa la selectividad K-Ca de suelos y sedimentos; para lo cual se propuso estudiar la composición química de los sustratos de la laguna, utilizando el método de extracción secuencial selectivo de Tessier (1979), así como realizar un estudio de equilibrios de intercambio catiónico K-Ca y además, comprender su ecosistema acuático y los eventuales impactos que éste pueda recibir.

## **Objetivos Generales**

- Comparar la selectividad de intercambio binario K-Ca en sedimentos de la laguna Carén y suelos aledaños.
- Estudiar la asociación química de Fe, Mn, Cu, Zn, K, Ca, Si y Al presentes en el área de estudio.

## **Objetivos Específicos**

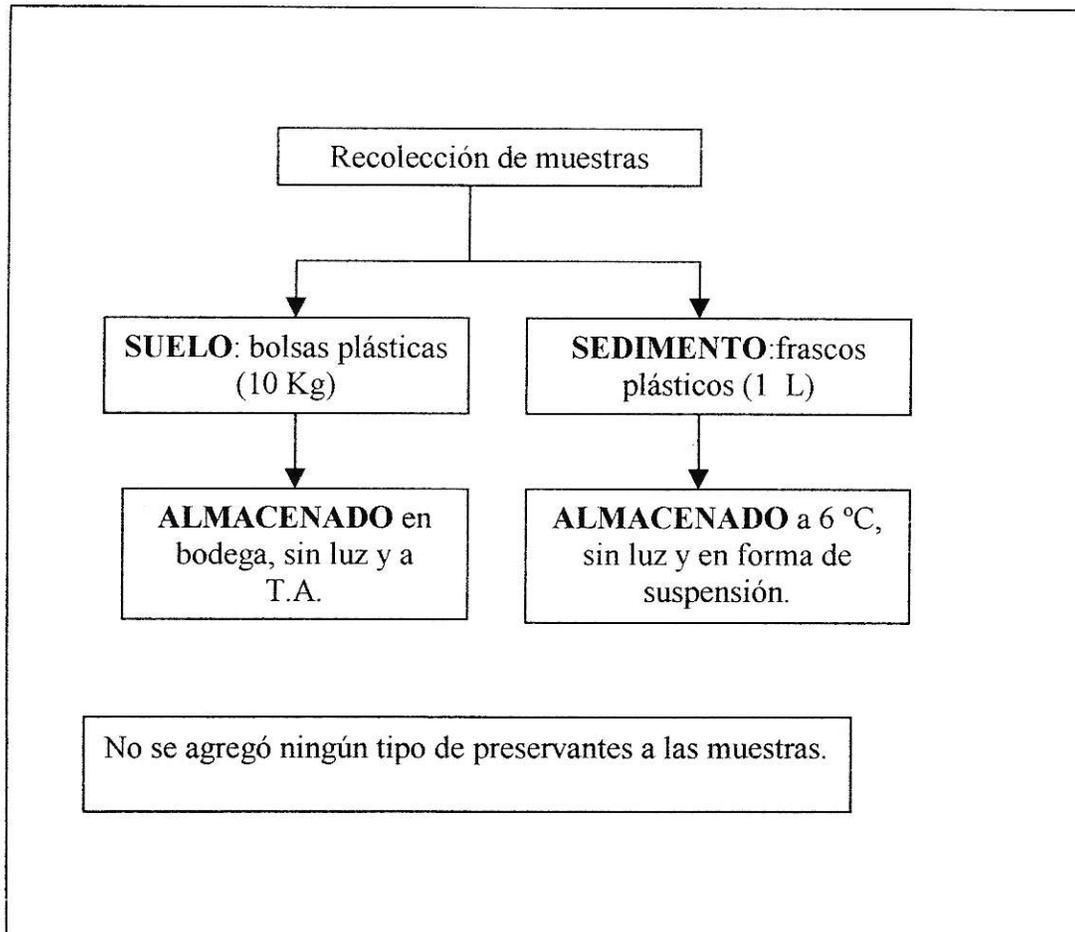
- Diseñar una estrategia de muestreo del área de estudio.
- Preparar y caracterizar sedimentos y suelos para análisis físicos y químicos.
- Determinar la selectividad de intercambio binario K-Ca en ambos sustratos.
- Determinar parámetros termodinámicos mediante la aplicación del modelo de Rothmund-Kornfeld
- Determinar la asociación química de Fe, Mn, Cu, Zn, K, Ca, Si y Al a través del método de extracción secuencial selectiva de Tessier en suelos y sedimentos.

## Capítulo II: MATERIALES Y MÉTODOS

### 2.1. SUSTRATOS ESTUDIADOS.

Se estudiaron dos tipos de sustratos: sedimentos y suelos de la laguna Carén. Para la selección de éstos se realizaron dos campañas en el mes de noviembre del año 2003. Para escoger los sustratos se consideraron las fuentes (puntuales y no puntuales) de depósito de los cationes. En las Figuras 1.4.A y 1.4.B se muestran las zonas de estudio. Las muestras de suelo C1 y C2 se extrajeron a una profundidad de 0 a 10 cm (estos suelos se pasaron por un tamiz de diámetro  $< 2$  mm), su ubicación corresponde a sitios aledaños a la laguna Carén en donde se observa claramente una caída de agua en el cerro; la muestra de suelo C4 se extrajo a una profundidad de 10 a 18 cm (la muestra de suelo C4 fue pasada por un tamiz de diámetro  $< 2$  mm), su ubicación corresponde a un brazo de la laguna Carén, en donde se observa que este suelo se sumerge constantemente en el agua. Las muestras de sedimentos son superficiales y se extrajeron utilizando una draga (los sedimentos E1 y E2 se recolectaron a una profundidad de columna de agua de 2,5 m y 4 m, respectivamente), los sitios de muestreo corresponden a cercanías de un brazo de la laguna (sedimento E1) y a la zona más profunda de columna de agua (sedimento E2).

Luego de recolectar las muestras de suelos y sedimentos, se almacenaron como lo muestra la Figura 2.1.1.

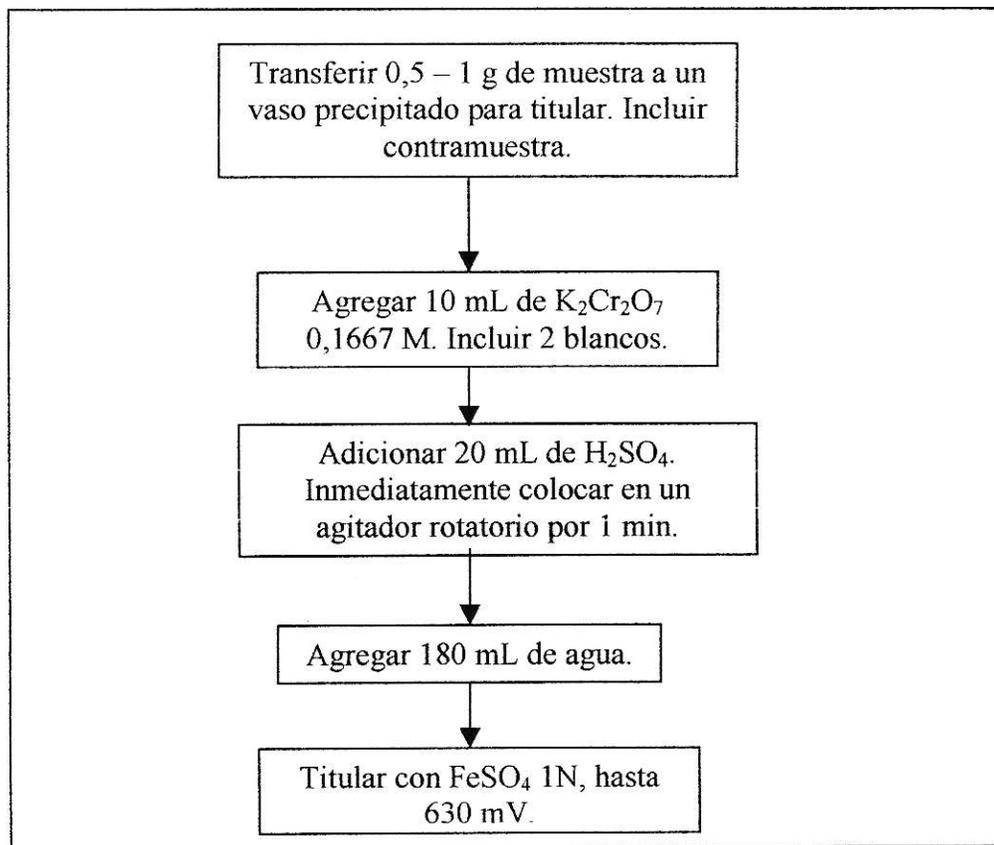


**Figura 2.1.1. Almacenamiento de suelos y sedimentos.**

## 2.2. CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA

### a. Determinación de carbono orgánico.

Se siguió el procedimiento de Walkley y Black descrito por Sadzawka (1990) para los suelos C1, C2 y C4 y para los sedimentos E1 y E2. Esto involucra una combustión húmeda de la materia orgánica con una mezcla de dicromato de potasio y ácido sulfúrico. Después de la reacción se titula el dicromato residual con sulfato ferroso (Figura 2.1.2).



**Figura 2.1.2. Procedimiento para determinar carbono orgánico en suelos y sedimentos.**

b. Determinación de pH y conductividad.

El pH y conductividad se determinaron a los suelos (C1, C2 y C4) y sedimentos (E1 y E2) según el método descrito por Sadzawka (1990). Se midió potenciométricamente con un electrodo de vidrio, el cual se sumergió en el sobrenadante de una suspensión de una mezcla sólido:agua en la proporción de 1: 2,5 .

c. Análisis Químico

Las muestras de suelos (C2 y C4) y sedimentos (E1 y E2) se sometieron al método de disgregación ácida total descrito por Bernas (1968).

Una muestra, aproximadamente 100 mg, secada a 110 °C, se coloca en una bomba de teflón (Parr), con 1 mL de agua regia (1 HNO<sub>3</sub> + 3 HCl) y 6 mL de ácido fluorhídrico al 48 % y se deja en reposo, durante 12 h en estufa a 110 °C.

Posteriormente, y una vez fría, se transfiere la solución a un vaso precipitado de teflón. Se agrega 3 g de ácido bórico y se calienta suavemente hasta completar la disolución, luego se afora en matraz volumétrico de 100 mL, se filtra y se transfiere a frascos de polietileno, hasta su análisis.

Se determinó la concentración de cobre, manganeso, silicio, aluminio, hierro, potasio y calcio.

d. Determinación del punto isoeléctrico (PIE).

Los valores de PIE se determinaron por migración electroforética de acuerdo al procedimiento descrito por Escudey y col. (1989). Se midieron en un instrumento Zeta Meter, modelo ZM-77, constituido por un microscopio Zeiss, una celda Riddick tipo 11 UVA, con cátodo de Pt-Ir, ánodo cilíndrico de Mo y provisto de un sistema automático de transferencia de muestra. Las movilidades fueron promediadas y el potencial zeta (PZ) fue calculado mediante la ecuación de Helmholtz-Smoluchowski (R.J. Hunter, 1981), el PIE se obtuvo a través de un ajuste empleando un polinomio de grado cuatro.

Las curvas PZ vs pH correspondientes a los suelos C2 y C4, y los sedimentos E1 y E2 fueron determinadas empleando la siguiente modalidad:

- Se agregó a una muestra del orden de 10 mg, 2 mL de KCl 0,01 M y 200 mL de agua bidestilada.
- Luego se inició el barrido desde el original de la suspensión diluida hacia pH ácido, posteriormente, se realizó un procedimiento similar pero variando hacia pH básico.

## 2.3. Equilibrios de Intercambio Catiónico.

### 2.3.1. Proceso de Intercambio Catiónico.

Los equilibrios de intercambio catiónico se realizaron a una temperatura de 25 °C. Se preparó un conjunto de 8 tubos de centrifuga de 50 mL y se puso en cada uno de ellos una masa correspondiente a 3 g de muestra de sustrato, homoionizado con 0,2 M de KCl y se lavó mediante un proceso de agitación y centrifugación con agua bidestilada hasta comprobar ausencia de Cl<sup>-</sup> en el sobrenadante (límite 10<sup>-5</sup> M).

Posteriormente se agregó a cada muestra 20 mL de solución equilibrante, las que se prepararon en proporciones variables de K<sup>+</sup> y Ca<sup>2+</sup>, expresadas en fracciones equivalentes, en un intervalo de 0 a 1, a fuerza iónica constante (0,05 ± 0,005 M). Los cationes se adicionaron en sus respectivas sales de cloruro. Las suspensiones se dispersaron en un vibrador mecánico. Se agitó durante 30 min. en un agitador recíproco orbital LAB-LINE modelo 3525-ICC y se centrifugó a 8000 rpm, durante 10 min. en una centrífuga SORVALL modelo RC 5C PLUS, con control automático de temperatura, eliminando el sobrenadante. Se volvió a adicionar en cada tubo de centrifuga 20 mL de su correspondiente solución equilibrante y se continuó con el ciclo de dispersión, agitación y centrifugación. Proceso que se repite en total 4 veces. En el último ciclo la suspensión se deja agitando durante 12 h y antes de centrifugar se midió pH. Una vez terminado el proceso de intercambio catiónico se procedió a pesar cada tubo de centrifuga con la masa del sustrato, para determinar la cantidad de solución retenida por el intercambiador y realizar posteriormente las correcciones pertinentes en los cálculos de Capacidad de Intercambio Catiónico al pH del sustrato (CIC<sub>pH-sustrato</sub>), debido a que los iones de la solución equilibrante retenida no participan del proceso de

intercambio. En la Figura 2.1.3. se esquematiza el procedimiento de intercambio catiónico.

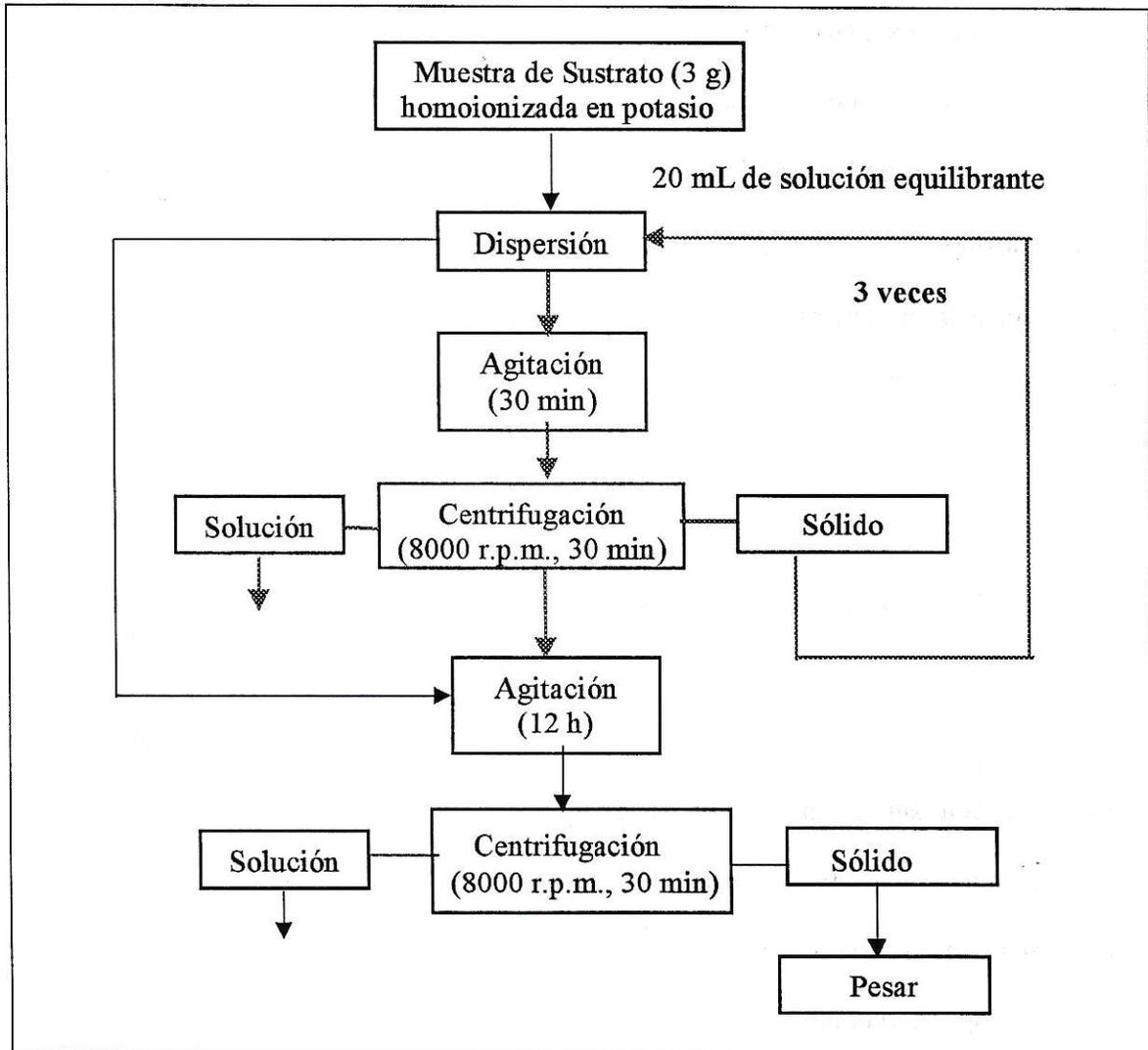


Figura 2.1.3. Equilibrio de intercambio Catiónico.

### 2.3.2. Proceso de Desplazamiento de los Cationes.

Los iones adsorbidos en el proceso anterior son desplazados con solución de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  0,15 M, mediante una secuencia de adición a la muestra de 20 mL de solución de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , dispersión, agitación y centrifugación. Proceso que se repite 4 veces en total (Reyes, 1991). En cada secuencia el sobrenadante es recolectado en matraces volumétricos de 100 mL, completando su volumen con la solución de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . Se determinó  $\text{K}^+$  por espectroscopía de emisión atómica (EEA) y  $\text{Ca}^{2+}$  por espectroscopía de absorción atómica (EAA) (Figura 2.1.4.).

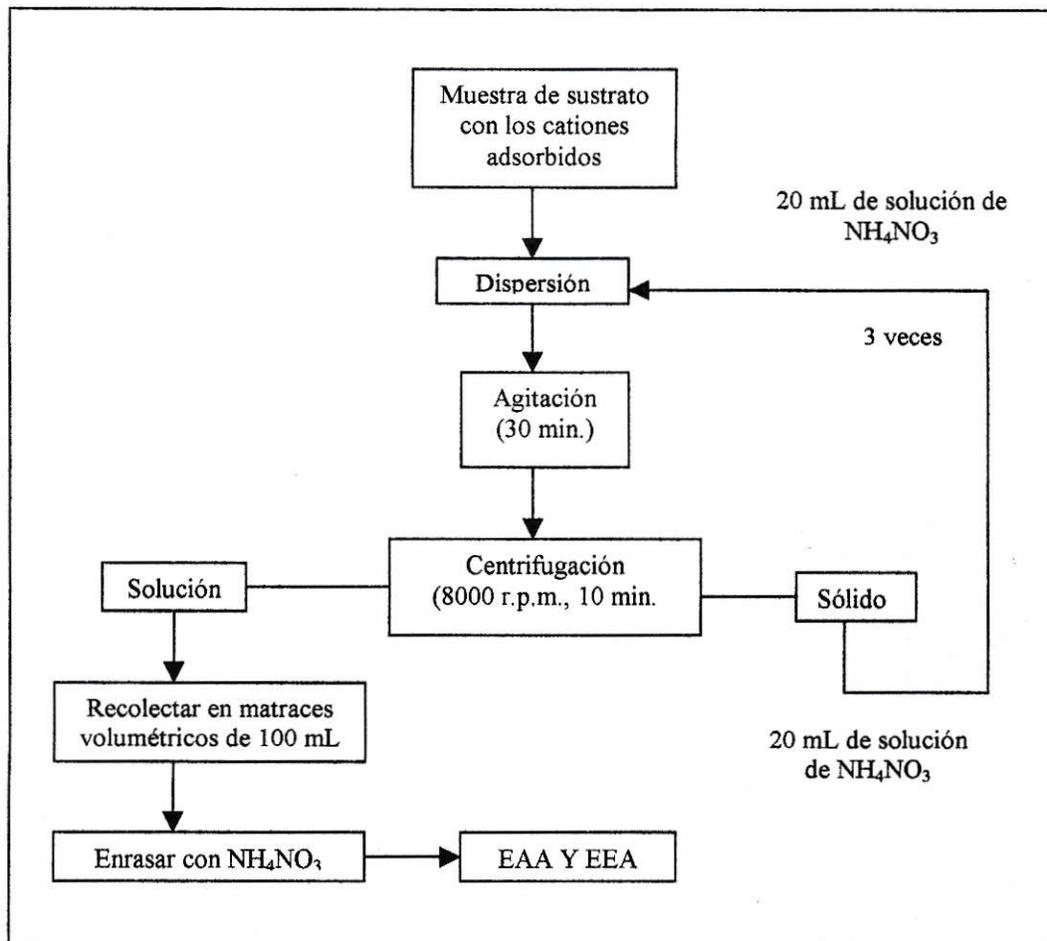


Figura 2.1.4. Proceso de Desplazamiento de los Cationes

#### 2.4. Procedimiento de extracción secuencial.

Se aplicó el método de extracción secuencial propuesto por Tessier (Tessier y col. 1979) a las muestras de suelos (C2 y C4) y sedimentos (E1 y E2). Se determinó la concentración de cobre, manganeso, silicio, cinc, aluminio, hierro, potasio y calcio, en las 5 fracciones que se obtienen (Figura 2.1.5.):

Fracción 1. (Se obtienen los metales intercambiables). Se pesa 0,5 g de sustrato seco, se trata con 6,0 mL de  $MgCl_2$  1,0 M (pH = 7), por 1 hora a temperatura ambiente, con agitación constante, obteniéndose el sobrenadante 1 (F1).

Fracción 2. (Se obtienen especies unidas a carbonatos). El sólido obtenido del tratamiento anterior se trata con 6,0 mL de NaOAc 1,0 M (pH = 5 en HOAc) por 5 horas a temperatura ambiente con agitación constante, obteniéndose el sobrenadante 2 (F2).

Fracción 3. (Se obtienen especies unidas a óxidos de Fe y Mn). El residuo obtenido del tratamiento anterior se trata con 15,0 mL de  $NH_2OH \cdot HCl$  0,04 M solubilizado en una solución de HOAc 25% v/v. Se calienta a 96°C por 6 horas con agitación ocasional, obteniéndose el sobrenadante 3 (F3).

Fracción 4. (Se obtienen especies unidas a materia orgánica). Al sólido obtenido del tratamiento anterior se le adiciona 2,3 mL de  $HNO_3$  0,02 M y 3,8 mL de  $H_2O_2$  30 % (pH = 2, con  $HNO_3$ ), se calienta a 85°C por 2 horas con agitación ocasional. Luego se adiciona 2,3 mL de  $H_2O_2$  30% (pH = 2) y se calienta nuevamente a 85 °C por 3 horas

con agitación. Finalmente se agrega 3,8 mL de una solución de  $\text{NH}_4\text{Oac}$  3,2 M (en  $\text{HNO}_3$  20 % v/v) y se trata durante 30 minutos a temperatura ambiente con agitación. La muestra resultante se diluye a 20 mL con agua tipo Mili-Q, obteniéndose el sobrenadante 4 (F4).

Fracción 5. (Se obtiene una fracción residual). El residuo obtenido del tratamiento anterior se trata con 7,5 mL de HF y 1,5 mL de  $\text{HClO}_4$  y se calienta casi a sequedad (5 horas aproximadamente). Luego se adiciona nuevamente 7,5 mL de HF y 0,75 mL de  $\text{HClO}_4$  y se evapora casi a sequedad (12 horas aproximadamente). Posteriormente se adiciona sólo 0,75 mL de  $\text{HClO}_4$  y se calienta hasta aparición de humos blancos. Finalmente el residuo obtenido se disuelve con HCl 30% y todo se diluye a 25 mL.

Obtención de sobrenadantes.

Luego de cada tratamiento (F1 a F4) las muestras se centrifugan a 8000 rpm durante 30 minutos, extrayéndose los sobrenadantes, los cuales se almacenan a 6°C hasta su análisis. El residuo obtenido se lava con 6 mL de agua tipo Mili-Q y se vuelve a centrifugar a 10.000 rpm durante 20 minutos, el sobrenadante de lavado no se desecha.

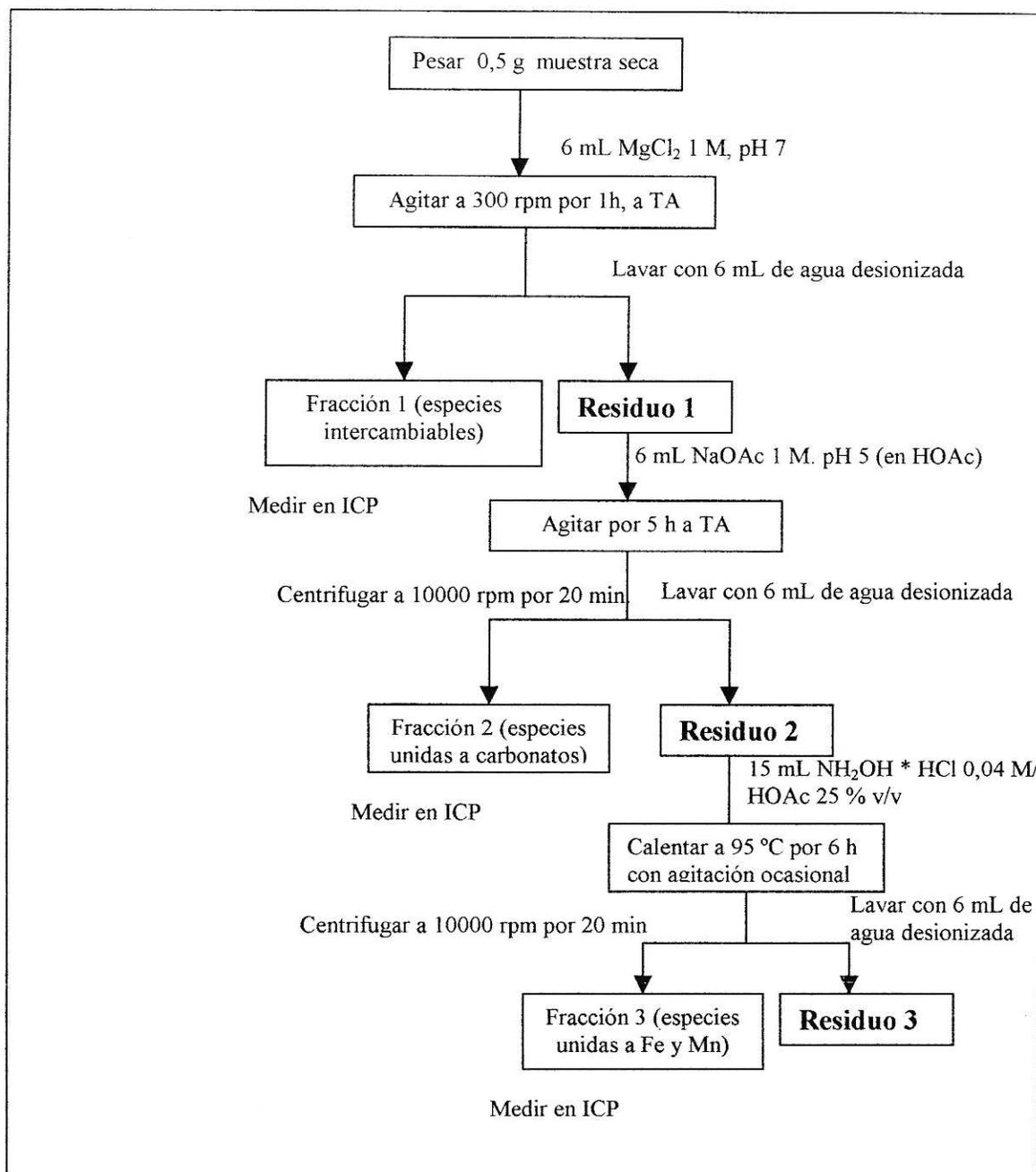


Figura 2.1.5: Procedimiento de extracción secuencial, descrito por Tessier.

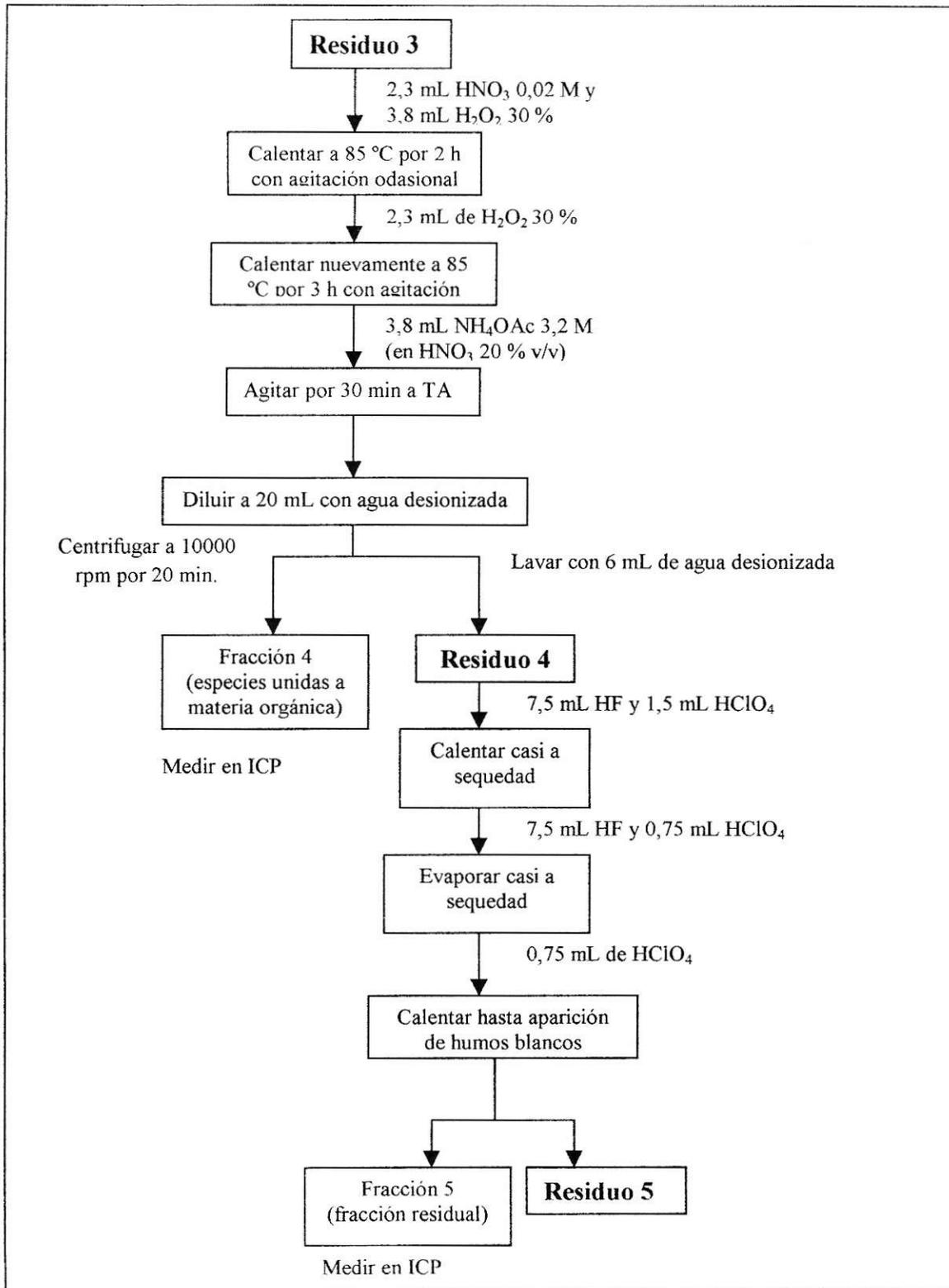


Figura 2.1.5: Procedimiento de extracción secuencial, descrito por Tessier.

## **Capítulo III: RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

### **3.1 CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA.**

Los suelos (C1, C2 y C4) y los sedimentos (E1 y E2) se caracterizaron a través de pH, conductividad, contenido de carbono orgánico (CO) y punto isoeléctrico (PIE), cuyos valores se presentan en la Tabla 3.1.1.

Para los suelos C1 y C2 se encontraron valores similares en pH, conductividad y CO, debido a que estos suelos son de un origen común de muestreo. Por esta razón, en los análisis de extracción secuencial selectiva; y determinación de punto isoeléctrico sólo se consideró uno de estos suelos (C2).

De los resultados obtenidos para los suelos se observa que los valores de pH son relativamente neutros y varían entre 6,6 - 7,5. Los valores de conductividad eléctrica presentaron variaciones significativas, los valores para C1 y C2 son 20 veces menores que el observado para el suelo C4. En contenido de CO, los suelos C1 y C2, muestran valores cuatro veces menores que el indicado para el suelo C4. Las diferencias observadas en conductividad eléctrica y CO podría deberse a que los sustratos analizados están situados en zonas opuestas como son la aridez en una y la diversidad de vegetación en la otra, respectivamente.

Por otra parte, los resultados obtenidos para los sedimentos E1 y E2 son similares. Sin embargo, el contenido de CO encontrado para el sedimento E1 es alrededor del doble que el valor encontrado para el sedimento E2.

El punto isoelectrico (PIE), medido por migración electroforética, es usado para caracterizar una especie, puesto que permite cuantificar la carga superficial.

Los valores de PIE obtenidos van desde 2 a 3 y se observa que la carga superficial negativa disminuye al disminuir el contenido de CO.

**Tabla 3.1.1: Caracterización fisicoquímica de suelos y sedimentos.**

<b>SUSTRATO</b>	<b>pH</b>	<b>Conductividad (dS/m)</b>	<b>CO (% pp)</b>	<b>PIE</b>
C1	7,1	0,13	1,0	-
C2	6,6	0,12	1,0	3,3
C4	7,5	2,82	4,3	2,2
E1	7,0	0,68	5,6	2,3
E2	6,8	0,70	2,7	2,8

### **3.2 EQUILIBRIOS DE INTERCAMBIO CATIONICO.**

Se estudiaron los equilibrios de intercambio catiónico con el modelo semiempírico de Rothmund-Kornfeld basado en fracciones equivalentes. De estos estudios se obtuvieron: la capacidad de intercambio catiónico o CIC (Tabla 3.2.1), las isotermas de intercambio (Figura 3.2.2), las constantes termodinámicas de equilibrio (Tabla 3.2.3) que caracterizan cada una de las reacciones binarias de intercambio catiónico K-Ca, las gráficas de  $-\ln K_c$  vs fracción equivalente de K adsorbido (Figura 3.2.3) y el análisis de puntos extremos (Tabla.3.2.4), en cada una de las muestras, tanto de suelos como de sedimentos.

#### **3.2.1 CAPACIDAD DE INTERCAMBIO CATIONICO AL pH DEL SUSTRATO (CIC<sub>pH-sustrato</sub>)**

La capacidad de intercambio catiónica al pH del sustrato (CIC<sub>pH-sustrato</sub>) se define como la cantidad de las especies catiónicas adsorbidas por el sustrato a un valor de pH determinado por el medio, expresándose como  $\text{cmol kg}^{-1}$ . La CIC<sub>pH-sustrato</sub>, depende de la composición del intercambiador y de algunos factores experimentales en su determinación. Entre los componentes del sustrato que contribuyen al intercambio catiónico, los más importantes son: arcilla, materia orgánica y óxidos de Fe y Al. Los sustratos analizados provienen de materiales volcánicos (VER MAPA EN APÉNDICE C: Falcón E., y col. , 1970), presentando una mineralogía con predominio de componentes no cristalinos (Besoain y col. , 1984; Pizarro, C. y col. , 2004), lo cual les

confiere carga variable. Debido a que los sustratos presentan una carga dependiente del pH y de la concentración del electrolito, la fuerza iónica del proceso se mantuvo constante ( $0,050 \pm 0,005 \text{ mol L}^{-1}$ ), esto dado que cualquier variación en la fuerza iónica afecta la selectividad catiónica y por consiguiente la CIC (Jensen, 1973).

La alteración en el pH de equilibrio, cuya fluctuación fue de  $\pm 0,1$  unidades como máximo, también tiene una incidencia en las variaciones de la CIC. Sin embargo, dentro del rango de control que se pudo tener de estas variables, se puede considerar que sus efectos no son significativos.

Es posible comparar las CIC de las distintas muestras de sustrato dado que en general, las variaciones de los pH de equilibrio no son significativas en términos de su efecto.

De esta forma, los resultados de las CIC, omitiendo los puntos extremos, se pueden considerar constantes. En los cálculos de los valores de las CIC promedios, no se consideraron los puntos extremos, debido que éstos en algunos casos, no son representativos de la CIC del intercambiador.

La presencia de materia orgánica causa un aumento en los valores de las CIC. En la Tabla 3.2.1 se observan las  $CIC_{\text{pH-sustrato}}$  y sus respectivos pH de equilibrio. En los suelos C1 y C2 los valores de pH de equilibrio,  $CIC_{\text{pH-sustrato}}$  y contenido de CO son similares, en cambio los sedimentos E1 y E2 sólo sus pH de equilibrio son similares; los resultados indican una pequeña variación en la  $CIC_{\text{pH-sustrato}}$ , causada por el mayor contenido de CO en el sedimento E1.

Las diferencias en las CIC de los puntos extremos (Tabla 3.2.4), o sea cuando se ofrece al intercambiador sólo un catión, no tienen mayor relevancia desde el punto de

vista de la aplicación del modelo, debido a que corresponden a los estados estándar previamente definidos como 0 y 1. Sin embargo entregan información valiosa al indicar la presencia de sitios accesibles para la adsorción específica, regulada por la carga y tamaño del ión hidratado.

**Tabla 3.2.1: Análisis de pH de equilibrio (pH equi) y CIC<sub>pH-sustrato</sub>**

SUSTRATO	pH equi	CIC <sub>pH-sustrato</sub> (cmol kg <sup>-1</sup> )
C1	5,8 ± 0,1	14,7 ± 0,2
C2	5,7 ± 0,1	11,9 ± 0,6
C4	8,3 ± 0,1	38,3 ± 0,9
E1	7,2 ± 0,1	43,1 ± 2,2
E2	7,2 ± 0,1	34,9 ± 2,7

### 3.2.2. ISOTERMAS DE INTERCAMBIO CATIONICO.

Uno de los parámetros derivados del análisis es la selectividad asociada a las isotermas de intercambio.

La selectividad del intercambiador por dos cationes puede ser estudiada mediante el análisis de las curvas de selectividad, que representan la fracción equivalente de K adsorbido vs la fracción ofrecida en solución al intercambiador, a una temperatura dada.

Las isotermas de intercambio catiónico se construyeron a partir de los resultados experimentales obtenidos desde los equilibrios de intercambio catiónico indicados en el APÉNDICE A, no se consideraron los valores experimentales extremos, para estos puntos se asumieron los estados estándar de 0 y 1, de acuerdo al modelo empleado.

Para los equilibrios heterovalentes K-Ca, se graficó la fracción equivalente adsorbida de K en función de su fracción equivalente en solución. Los valores de la fracción equivalente en solución ( $X_K$ ) y adsorbida ( $N_K$ ) para K se calcularon de acuerdo a las siguientes expresiones:

$$X_K = \frac{\text{cmol}_{(+)} \text{K (ac)} \text{ L}^{-1}}{\text{cmol}_{(+)} \text{totales (ac)} \text{ L}^{-1}} \quad (3.1)$$

$$N_K = \frac{\text{cmol}_{(+)} \text{K (ad)} \text{ kg}^{-1}}{\text{cmol}_{(+)} \text{totales (ad)} \text{ kg}^{-1}} \quad (3.2)$$

Para establecer cuando un suelo presenta mayor o menor selectividad por un determinado catión respecto de otro participante del equilibrio, las isotermas de adsorción se compararon con una isoterma teórica de no preferencia (Escudey, 1979).

Para los equilibrios heterovalentes, se obtiene la expresión indicada en la ecuación (3.3) para la correspondiente isoterma de no preferencia en función del ión potasio, en esta ecuación se considera la constante de equilibrio igual a 1, expresada en términos de las fracciones equivalentes adsorbida y en solución:

$$\frac{N_K^2}{(1 - N_K)} = \frac{2\Gamma T_n X_K^2}{(1 - X_K)} \quad (3.3)$$

Donde  $T_n$  representa la normalidad total en solución, y  $\Gamma = \gamma_K^2 / \gamma_{Ca}$

En la Figura 3.2.2 se muestran las isotermas de intercambio comparadas con la isoterma de no preferencia teórica (curvas punteadas). En general se observa una marcada selectividad por K en todas las muestras de los distintos sustratos. Los suelos C1 y C2 presentan una selectividad muy similar (por esta razón, posteriormente se indica sólo el suelo C2), en cambio el suelo C4 muestra una menor selectividad por K, respecto de los demás suelos. Si bien, los sedimentos E1 y E2, presentan, en general, mayor selectividad por K, en el sedimento E1, se observa un cambio de selectividad en valores de fracción equivalente de K en solución aproximado de 0,7, presentando una preferencia por K, cuando la curva pasa por sobre la de no preferencia, cambiando su selectividad por Ca, al pasar por debajo de la de no preferencia. Sin embargo, esta curva se manifiesta muy próxima a la de no preferencia, indicando que el intercambiador tiene una leve selectividad por Ca en el segundo tramo. Como ya se mencionó anteriormente, esta leve preferencia por calcio podría explicarse por sitios específicos de calcio.

Al comparar suelos y sedimentos, se observa, en general, que los suelos tienen mayor selectividad por K, además el suelo C4 y el sedimento E2 presentan selectividades similares y, finalmente, el sedimento E1 presenta la menor selectividad por K.

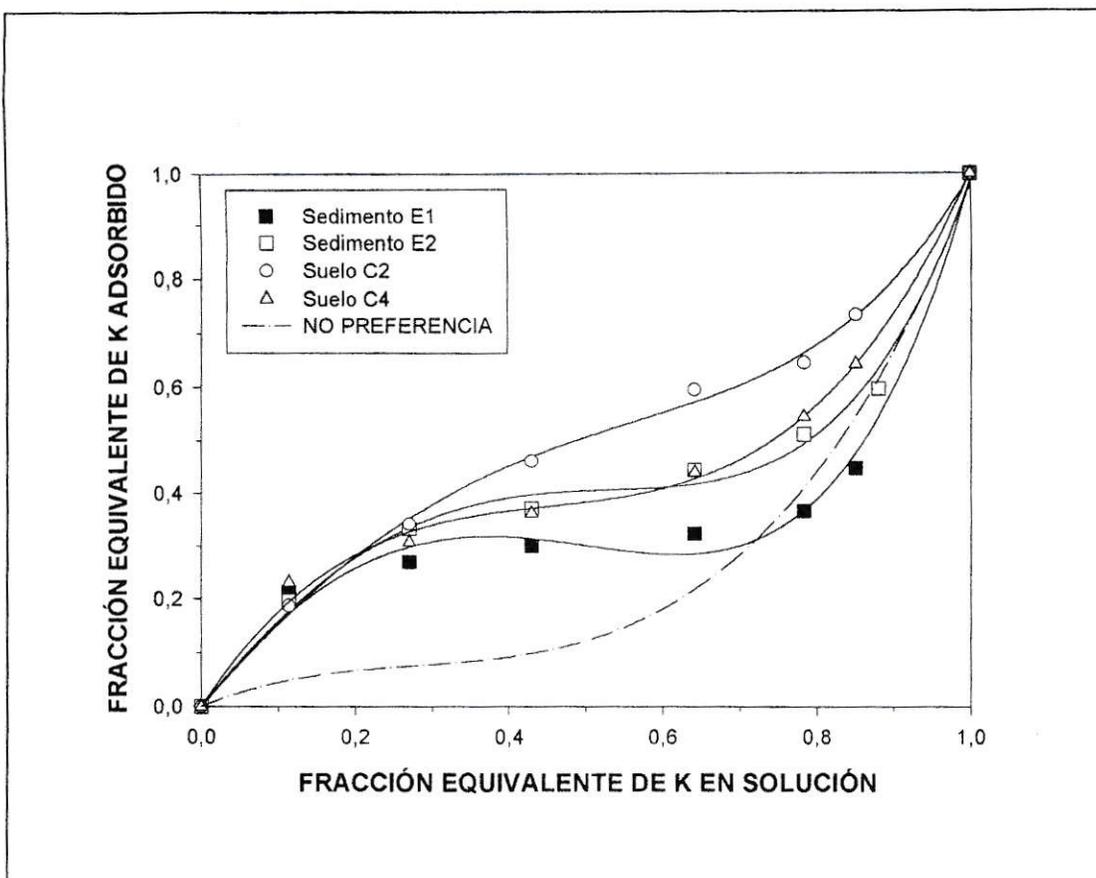


Figura 3.2.2: Isothermas de Intercambio Catiónico para suelos y sedimentos.

### **3.2.3. CONSTANTE TERMODINÁMICA DE EQUILIBRIO Y COEFICIENTE DE SELECTIVIDAD.**

La constante de equilibrio expresa el resultado final del proceso de intercambio, en cambio las isotermas de intercambio permiten analizar la selectividad a través de todo el proceso.

La constante termodinámica para los equilibrios K-Ca se determinó, mediante la aproximación de Rothmund- Kornfeld desde la ecuación (1.3), la que se obtiene a partir de los parámetros empíricos de Rothmund- Kornfeld (n y k) como ya se mencionó en el Capítulo I.

Los resultados se muestran en la Tabla 3.2.3 y señalan, en general, una preferencia por K.

La selectividad por K de cada uno de los sustratos tiene la siguiente secuencia: Suelo C1  $\approx$  Suelo C2 > Suelo C4  $\approx$  Sedimento E2 > Sedimento E1.

Observaciones señaladas por Alcota (2000), indican que existe en suelos volcánicos chilenos una relación directa entre la constante de equilibrio ( $K_{eq}$ ) y contenido de materia orgánica (C.O): a mayor contenido de materia orgánica, se observa una menor selectividad por K, tanto para suelos como para fracciones granulométricas. Esta situación se observa en las constantes de equilibrio (Tabla 3.2.3) y en el contenido de CO (Tabla 3.1.1).

Los valores de  $r^2$  (entre  $\log[N_{Ca} / N_K^2]$  y  $\log [(\gamma_{Ca} C_{Ca}) / (\gamma_K C_K)^2]$ ) mostrados en la Tabla 3.2.3 para cada equilibrio, demuestran la calidad del ajuste entre n y k (pendiente e intercepto, respectivamente)

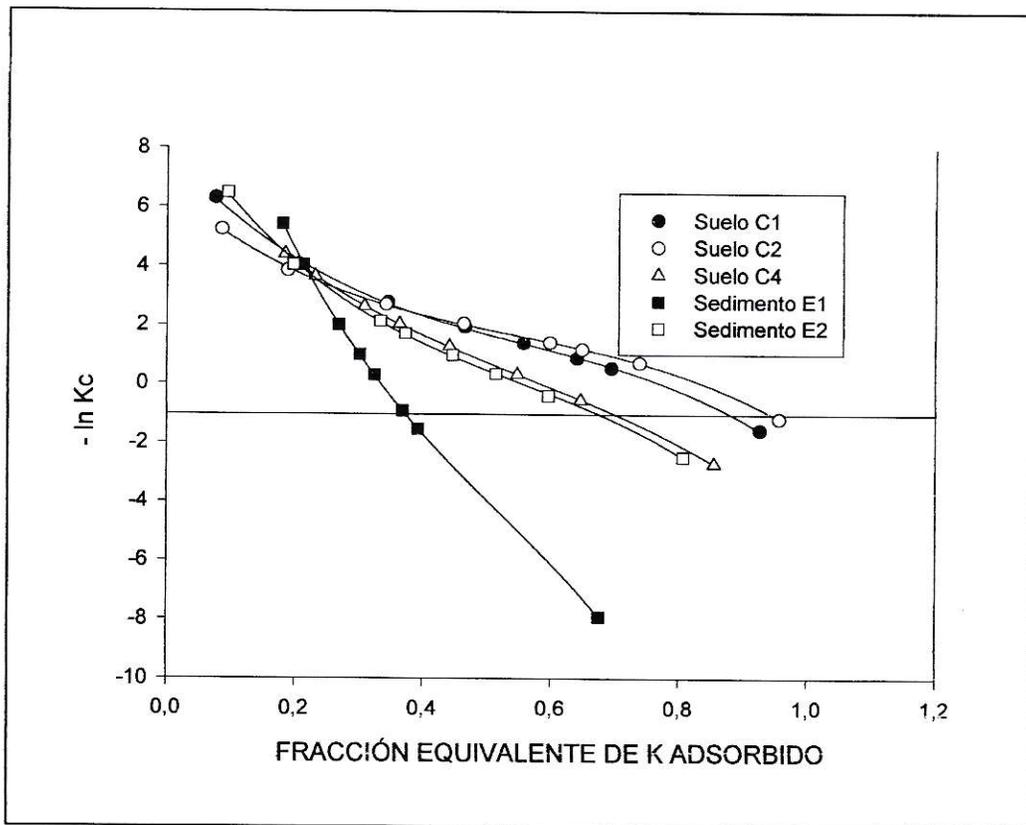
**Tabla 3.2.3: Parámetros empíricos de Rothmund - Kornfeld (n y k) y constantes de equilibrio obtenidas por la aproximación de Rothmund - Kornfeld (K<sub>eq</sub>).**

Sustrato	n	k	r <sup>2</sup>	Ln K <sub>eq</sub>
C1	0,4899	0,6123	0,9787	-3,0424
C2	0,5515	0,4871	0,9828	-3,1174
C4	0,4028	1,1311	0,9841	-2,1766
E1	0,2110	4,1909	0,9844	1,9380
E2	0,4416	0,1283	0,9968	-1,5952

Si bien, la constante termodinámica de equilibrio nos indica la selectividad resultante del intercambio, se puede analizar la selectividad a través de todo el proceso de intercambio, mediante las gráficas de  $-\ln K_c$  versus fracción equivalente de K adsorbido ( $N_K$ ). El coeficiente de selectividad ( $K_c$ ) expresa la selectividad de un intercambiador por un par de cationes a una proporción dada de éstos. Una gráfica de  $K_c$ , o más comúnmente  $-\ln K_c$ , versus catión adsorbido da una indicación cuantitativa de los cambios de selectividad durante la reacción de intercambio, permitiendo determinar la constante termodinámica de equilibrio.

El coeficiente de selectividad ( $K_c$ ) se determinó a través de la ecuación (1.2). Al analizar la gráfica de  $-\ln K_c$  vs  $N_K$  (Figura 3.2.3), para los equilibrios K-Ca en suelos y sedimentos, se observa, en general la presencia de sitios homogéneos de adsorción, aumentando la selectividad por K a bajas concentraciones de  $N_K$ . Sin embargo, el sedimento E1 presenta dos tipos de sitios con diferentes afinidades, sitios de mayor

selectividad por K para valores de fracción equivalente de K adsorbido ( $N_K$ ) entre 0,0 – 0,37 y sitios de mayor selectividad por Ca para  $N_K > 0,37$ , situación que se ve reflejada en la isoterma de intercambio de sedimento E1 (Figura 3.2.2).



**Figura 3.2.3: Gráfica de  $-\ln K_c$  vs fracción equivalente de K adsorbido**

### 3.2.4. PUNTOS EXTREMOS EN LAS ISOTERMAS DE INTERCAMBIO

Los puntos extremos de las isotermas de intercambio, o sea cuando se entrega al intercambiador sólo un catión, deberían ser 0 y 1. Por ejemplo, para  $N_K = 1$ , se esperaría  $N_{Ca} = 0$ , sin embargo, se encuentra que estos valores no son los esperados. En general, en la Tabla 3.2.4, se observa que los puntos extremos se acercan a los valores de 0 y 1, pero para el sedimento E1 cuando se espera  $N_K = 1$ , ocurre que  $N_K = 0,675$  y cuando debería ser que  $N_{Ca} = 0$ , ocurre que  $N_{Ca} = 0,325$ .

La situación anteriormente descrita se hace más evidente para el ión Ca en las muestras de sedimento E1; y, en menor grado en suelo C4 y sedimento E2, donde en los distintos equilibrios (Tabla 3.2.4), cuando no es ofrecido al sistema, o sea,  $X_{Ca} = 0$ , existe Ca en el intercambiador. Esta situación podría deberse a la presencia de sitios específicos para Ca, a los cuales no tiene acceso el K. Este fenómeno también fue descrito por Reyes (1991) y Errazu (1992), en aluminosilicatos sintéticos semejantes a materiales alofánicos naturales, atribuyendo a problemas de tamaño, electrostáticos, o ambos a la vez. A su vez, Zunino y Martín (1977), estudiaron interacciones de diferentes cationes con la materia orgánica, obteniendo incluso las constantes de retención de los cationes con las sustancias húmicas.

**Tabla 3.2.4: Cuadro resumen para puntos extremos de CIC y pH de equilibrio para equilibrios K-Ca.**

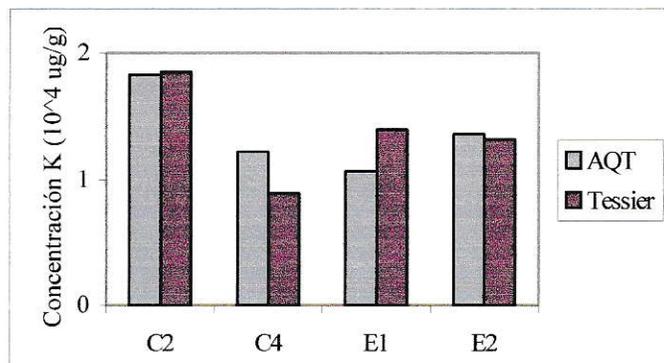
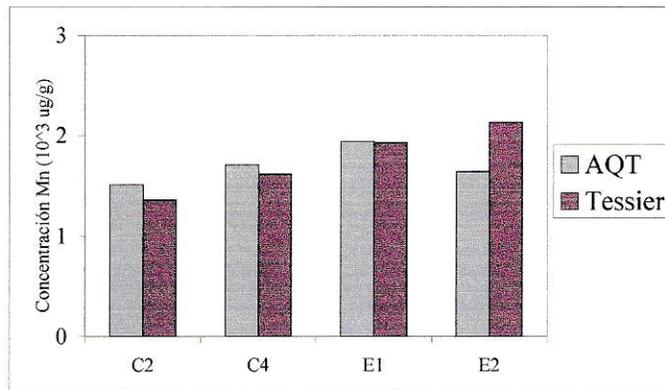
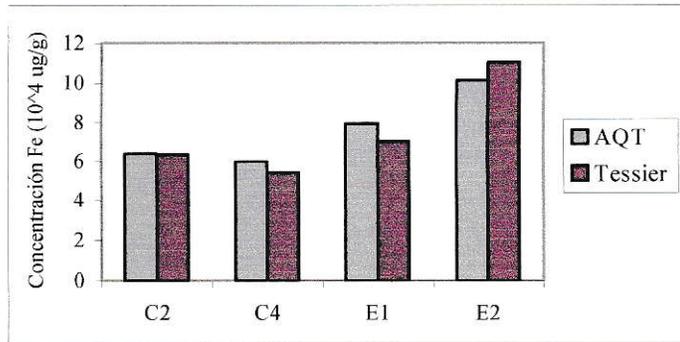
<b>Sustrato</b>	<b>ptos. extremos</b>	<b>N(ad)K</b>	<b>N(ad)Ca</b>	<b>CIC (cmol kg<sup>-1</sup>)</b>	<b>pH equi</b>
C1	N <sub>K</sub> = 1	0,926	0,074	13,86	6,36
	N <sub>Ca</sub> = 0	0,075	0,925	13,84	5,84
C2	N <sub>K</sub> = 1	0,956	0,044	7,20	5,81
	N <sub>Ca</sub> = 0	0,085	0,915	10,77	5,78
C4	N <sub>K</sub> = 1	0,855	0,145	33,88	8,65
	N <sub>Ca</sub> = 0	0,184	0,816	41,68	8,30
E1	N <sub>K</sub> = 1	0,675	0,325	25,31	7,43
	N <sub>Ca</sub> = 0	0,180	0,820	42,00	7,09
E2	N <sub>K</sub> = 1	0,807	0,193	26,51	7,64
	N <sub>Ca</sub> = 0	0,094	0,906	34,77	7,22

### **3.3. EXTRACCIÓN SECUENCIAL SELECTIVA Y DISGREGACIÓN TOTAL.**

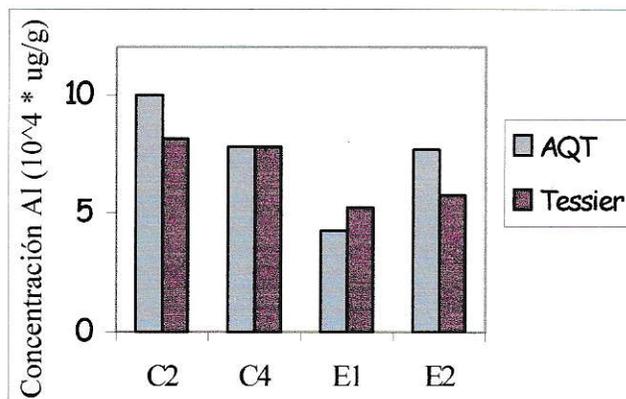
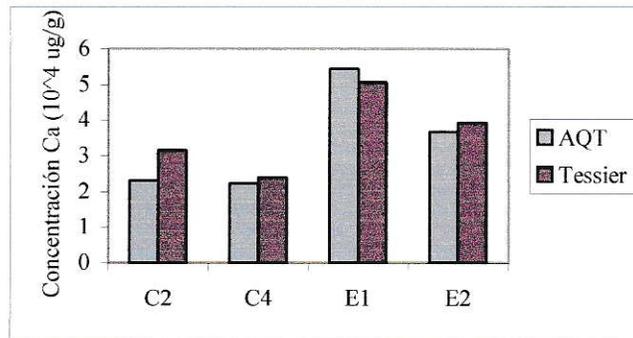
Se aplicó el método de extracción secuencial propuesto por Tessier (Tessier y col. 1979) a las muestras de suelos (C2 y C4) y sedimentos (E1 y E2). Paralelamente, las muestras fueron sometidas al método de disgregación ácida total (Bernas, 1968).

Se determinó la concentración de cobre, manganeso, silicio, cinc, aluminio, hierro, potasio y calcio. Este valor es el promedio entre la muestra y contramuestra y está expresado en ug/g de muestra seca (Apéndice B).

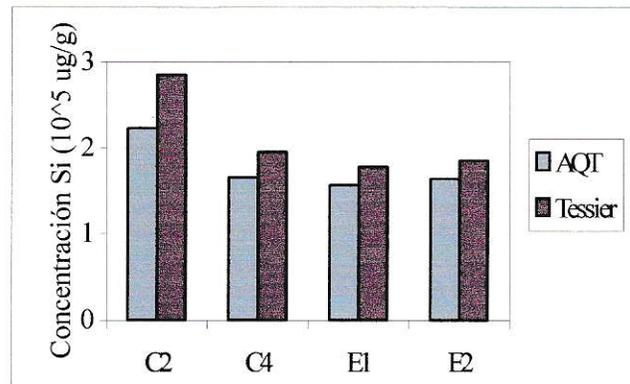
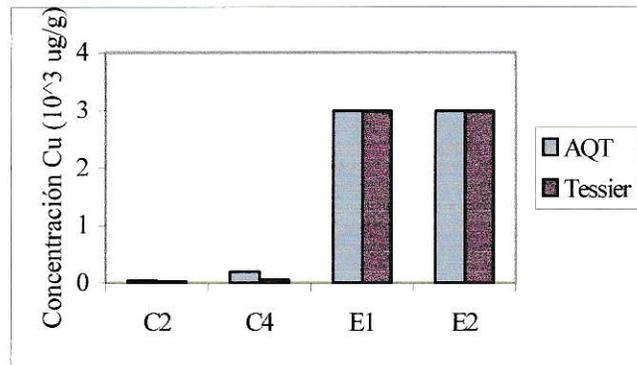
La comparación entre la concentración total del metal analizado por disgregación total y la suma de las concentraciones del método de extracción fueron similares. No se aprecia pérdida de metales (Figura 3.3.). Las concentraciones de los metales analizados son coincidentes aunque se aprecian pequeñas variaciones en ambos métodos. Las diferencias mostradas para algunas muestras están dentro del rango de error experimental (- 5 %). Los resultados acusan pequeñas diferencias que no son importantes en el cálculo final de la concentración final del metal extraído. Estos resultados confirman la validez del método propuesto por Tessier (1979) ya que las fracciones fueron totales y selectivas.



**Figura 3.3: Comparación entre la suma de las fracciones de extracción secuencial (Tessier) y disgregación ácida (AQT).**



**Figura 3.3. Comparación entre la suma de las fracciones de extracción secuencial (Tessier) y disgregación ácida (AQT).**



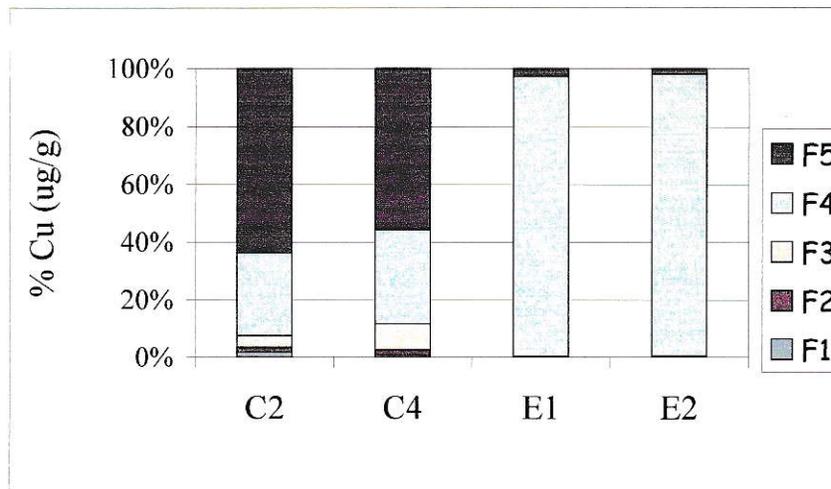
**Figura 3.3. Comparación entre la suma de las fracciones de extracción secuencial (Tessier) y disgregación ácida (AQT).**

### 3.3.1 ANÁLISIS EXTRACCIÓN SECUENCIAL SELECTIVA.

Los resultados obtenidos al aplicar el método de extracción secuencial (Apéndice B) a las muestras de sedimentos indicaron que los metales analizados presentaron perfiles de extracción diferentes. Una forma adecuada de discutir los resultados es considerar la concentración de los metales en relación a los distintos sustratos.

Las Figuras 3.3.1.a, 3.3.1.b, 3.3.1.c, 3.3.1.d, 3.3.1.e, 3.3.1.f, 3.3.1.g y 3.3.1.h, muestran los porcentajes relativos obtenidos para cobre, manganeso, silicio, aluminio, hierro, cinc, potasio y calcio respectivamente, en las distintas fracciones (F1 a F5) en cada muestra de los distintos sustratos. El análisis de estos resultados se hará por metal:

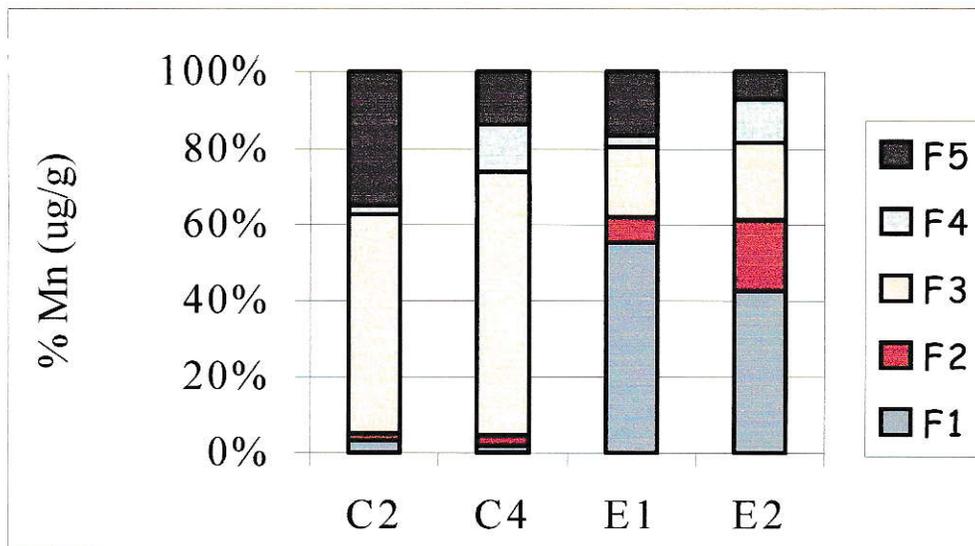
- a. El Cu se presenta en los suelos en forma residual (50 %) o sea forma parte de la mineralogía de éstos suelos; en cambio en los sedimentos se encuentra asociado a la materia orgánica (~ 90 %), debido a las propiedades complejantes de ácidos fúlvicos y húmicos (Buffle and Altman, 1987; Cabaniss and Shumann, 1968; Bartschat y col. , 1992). Los valores de la constante de estabilidad para el complejo de cobre con materia orgánica son mayores que la que presentan otros iones con la misma carga. La afinidad de ácidos fúlvicos y húmicos para varios iones metálicos corresponde a la serie de Irving-Williams:  $\text{Cu (II)} > \text{Ni (II)} > \text{Zn (II)} > \text{Co (II)} > \text{Ca (II)} > \text{Mg (II)}$  (Sigg y Xue, 1994). El cobre también estaría asociado a materia orgánica proveniente de procesos de degradación metabólica y de bioacumulación que algunos organismos vivos podrían estar haciendo de este metal (Bachofen, 1994).



**Figura 3.3.1.a: % Cu relativo a las fracciones del método de Tessier en suelos y sedimentos de la laguna Carén.**

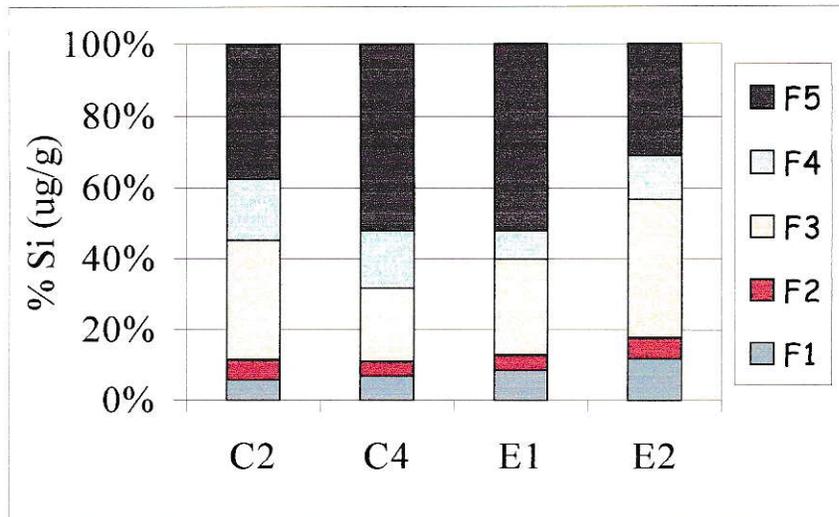
- b. El Mn en los suelos se encuentra asociado a los óxidos de Fe y Mn (60 %). Estos resultados están de acuerdo con la literatura (Tessier y col., 1979; Zhang and Zhao, 1996; Irabien y Velasco, 1999) ya que se ha señalado que los metales como hierro y manganeso se encuentran asociados a sus óxidos preferentemente ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$  y  $\text{MnO}_2$ ) sin considerar las formas cristalinas o residuales.

En los sedimentos el manganeso se presenta en forma intercambiable (50 %). Estos resultados son los esperados, ya que la alta concentración de Mn en esta fracción sugiere que probablemente se encuentre en su forma reducida. Esta afirmación se sustentaría dado que la cinética de oxidación de manganeso (II) es más lenta que la oxidación de hierro (III) (Stumm y Morgan, 1996).

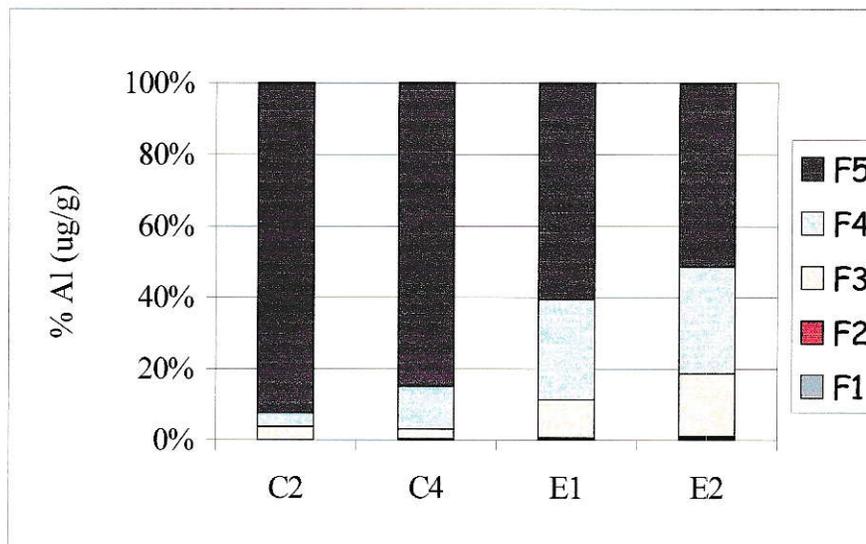


**Figura. 3.3.1.b: % Mn relativo a las fracciones del método de Tessier en suelos y sedimentos de la laguna Carén.**

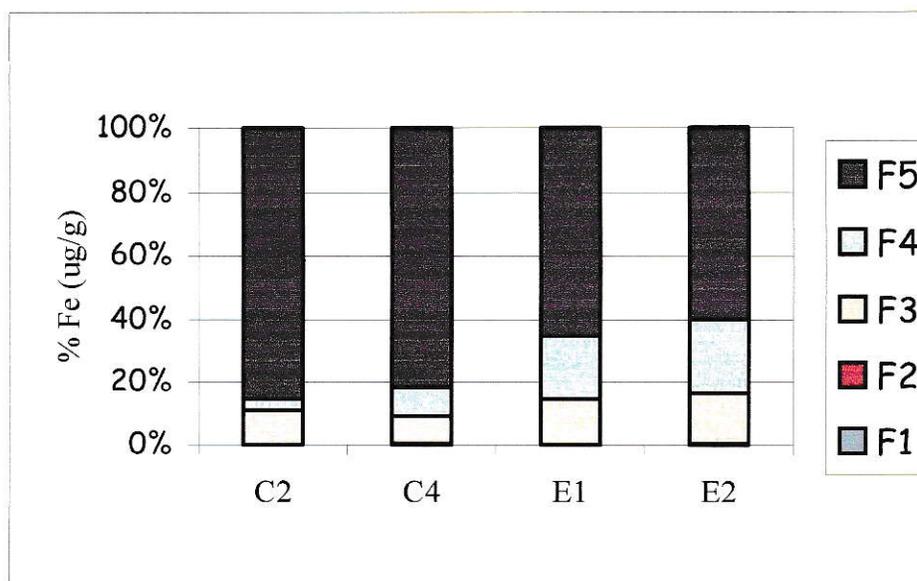
- c. El Si se presenta en todas las muestras en forma residual (~ 50 %).
- d. El Al se presenta también en forma residual; en los suelos ~ 90 % y en sedimentos ~60 %. Por otra parte, está asociado a la materia orgánica en los sedimentos (30 %).
- e. El Fe, al igual que los metales anteriores se presenta en forma residual; en los suelos ~80 %, en los sedimentos ~ 60 %.



**Figura. 3.3.1.c: % Si relativo a las fracciones del método de Tessier en suelos y sedimentos de la laguna Carén.**



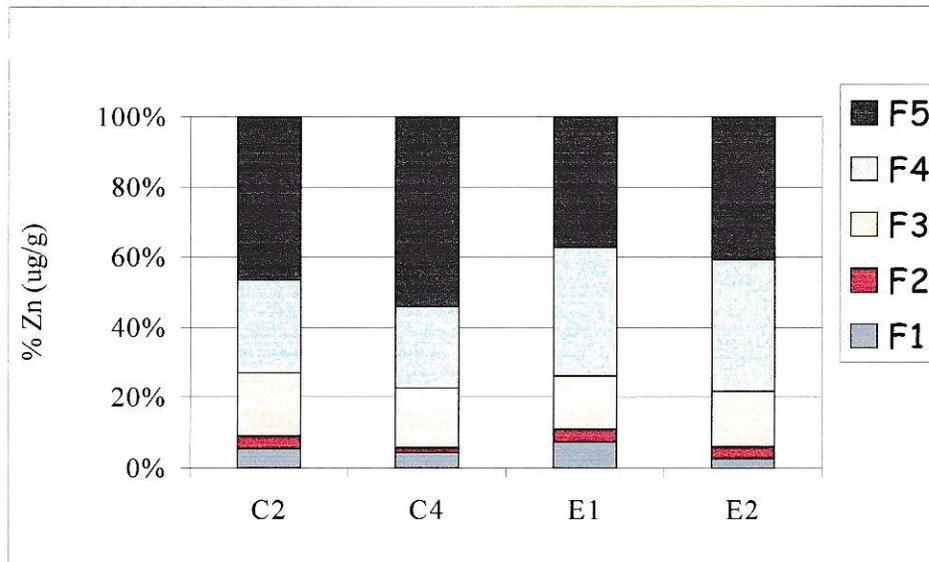
**Figura. 3.3.1.d: % Al relativo a las fracciones del método de Tessier en suelos y sedimentos de la laguna Carén.**



**Figura. 3.3.1.e: % Fe relativo a las fracciones del método de Tessier en suelos y sedimentos de la laguna Carén**

Los resultados de concentración obtenidos (APÉNDICE B) muestran una clara concentración mayoritaria de Si, Al y Fe con respecto a los demás metales, lo que implica que son constituyentes de la mineralogía de los sustratos en estudio.

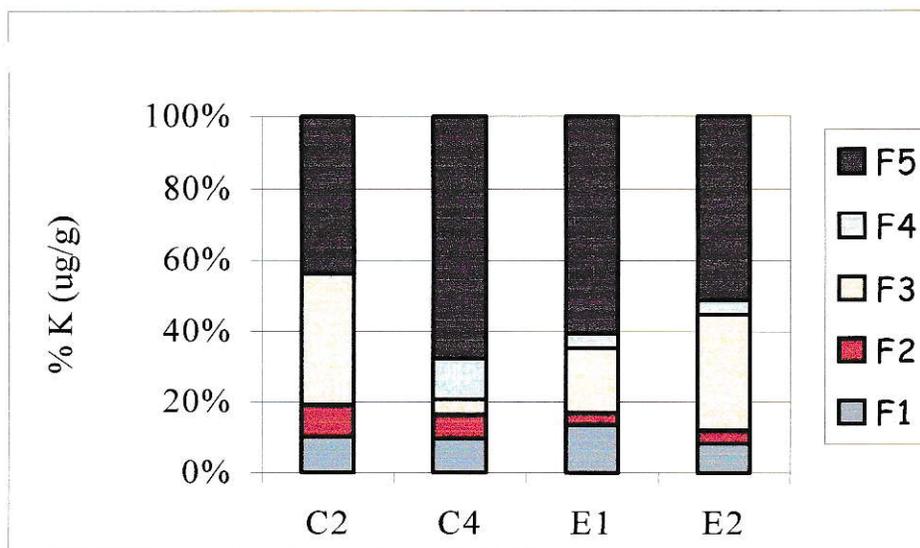
- f. El Zn presenta un comportamiento similar al Si, encontrándose en forma insoluble en todas las muestras (40 %). Además, está asociado a la materia orgánica (30 %) y a su forma intercambiable (10 %).



**Figura. 3.3.1.f: % Zn relativo a las fracciones del método de Tessier en suelos y sedimentos de la laguna Carén.**

- g. El K también se presenta en forma residual en todas las muestras con ~ 50 %. Además, se presenta en forma intercambiable con un 10 %.

Para cinc y potasio se observa un 50 % en la fracción residual en suelos y sedimentos, así estos metales forman parte de la mineralogía de estos sustratos. Además se presentan con un porcentaje cercano al 10 % en la forma intercambiable, lo que facilitaría su removilización hacia la columna de agua.



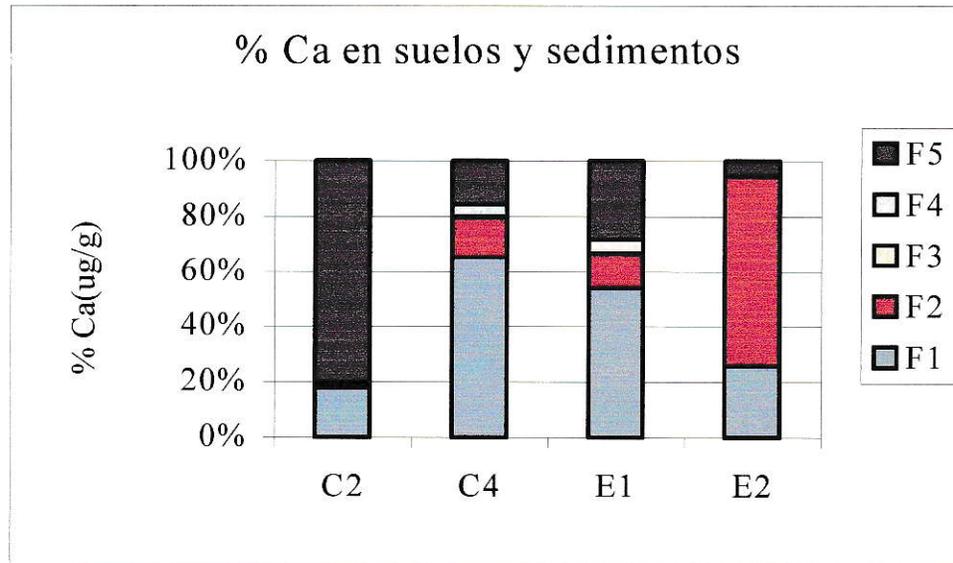
**Figura. 3.3.1.g: % K relativo a las fracciones del método de Tessier en suelos y sedimentos de la laguna Carén.**

h. La variación de concentración de Ca en ambos sustratos no muestra un patrón de tendencia definida. En el suelo C2, el calcio se presenta en forma residual (80 %) e insoluble lo cual indicaría que forma parte de la mineralogía de este suelo.

En el suelo C4 y sedimento E1, el calcio es intercambiable en un porcentaje cercano al 60 %, esto podría facilitar su removilización hacia la columna de agua. La semejanza mostrada por estas muestras podría deberse a la proximidad de los sitios muestreados. A pesar de que son sustratos distintos, el suelo mencionado se sumerge constantemente en el agua, o sea, pasa a ser un término medio entre sedimento y suelo.

En el sedimento E2 el calcio forma parte de los carbonatos (70 %), lo cual es muy común en este tipo de sustratos y que además es un sedimento de mayor

profundidad con respecto a la columna de agua, lo que facilitaría la sedimentación de este metal.



**Figura. 3.3.1.h: % Ca relativo a las fracciones del método de Tessier en suelos y sedimentos de la laguna Carén.**

## Capítulo iv: CONCLUSIONES

- ◆ De acuerdo a los resultados obtenidos en este trabajo los suelos C1 y C2 constituirían un mismo tipo de suelo.
- ◆ En ambos sustratos las isotermas K-Ca muestran en general, una marcada selectividad por K. Sin embargo, se observa un cambio de selectividad en el sedimento E1. Esto podría estar asociado al mayor contenido de materia orgánica y a la presencia de sitios específicos para Ca.
- ◆ Los valores de las constantes de equilibrio confirman la preferencia por K observada en las isotermas de intercambio. Así la selectividad por K de cada uno de los sustratos tiene la siguiente secuencia: Suelo C1  $\approx$  Suelo C2 > Suelo C4  $\approx$  Sedimento E2 > Sedimento E1.
- ◆ Al analizar las gráficas de  $-\ln K_c$  versus  $N_K$ , en general se encuentra que existen sitios homogéneos de adsorción, sin embargo el sedimento E1 presenta sitios heterogéneos de adsorción, lo cual podría deberse a sitios de adsorción específicos para calcio. Esto se confirma en el análisis de puntos extremos.
- ◆ De todos los análisis realizados en los equilibrios de intercambio catiónico (capacidad de intercambio catiónico, isotermas de intercambio, constantes termodinámicas de equilibrio, las gráficas de  $-\ln K_c$  vs fracción equivalente de K adsorbido y el estudio de puntos extremos), se puede observar que coinciden en que existe en todos los sustratos una mayor selectividad por K y para el sedimento E1 se

observa un cambio de selectividad en las isotermas de intercambio y en las gráficas de  $-\ln K_c$  vs fracción equivalente de K adsorbido.

- ◆ Para hierro, aluminio y silicio la fracción residual es significativa (alrededor de un 50 %) en todos los sustratos estudiados, formando parte de la mineralogía del medio.
- ◆ El cobre en suelos se presenta también unido a su forma residual.
- ◆ El cobre se presenta, en sedimentos, asociado a materia orgánica. Esto se explicaría debido a los altos valores de las constantes de estabilidad de su complejo con ácidos fúlvicos y húmicos.
- ◆ El cinc, manganeso, potasio y calcio son las únicas especies que se presentan en la fracción intercambiable en los sedimentos, provocando así su removilización hacia la columna de agua.
- ◆ El calcio no tiene un perfil definido de concentraciones en suelos y sedimentos.
- ◆ Como conclusión final de este trabajo se puede apreciar, en términos generales, que en los parámetros medidos existe un comportamiento similar en ambos sustratos. En el estudio de selectividad de intercambio binario K-Ca suelos y sedimentos presentan una mayor selectividad por K. Por su parte, en el estudio de asociación química los iones con porcentaje mayoritario tienen una asociación similar en los dos sistemas analizados.

## **PROYECCIONES**

Un estudio de selectividad catiónica y de asociación química en suelos y sedimentos de un lago o laguna, considerando otras especies químicas de interés ambiental podría permitir estimar potenciales efectos de metales pesados ante eventuales contaminaciones en el medio que rodea este ecosistema acuático.

**APÉNDICE A: EQUILIBRIOS DE  
INTERCAMBIO CATIONICO**

## EJEMPLO DE CÁLCULO.

Se tomará como ejemplo el equilibrio K-Ca realizado al suelo C1.

### 1. Cálculo de la CIC ( $\text{cmol kg}^{-1}$ ).

La CIC se obtiene a partir de las normalidades de las soluciones equilibrantes, masa de muestra y medidas de los cationes totales adsorbidos ( $\text{mg/L}$ ). Se realiza una corrección estimando los meq. atrapados en solución por el intercambiador.

Los meq. adsorbidos en 100 g de sustrato [ $\text{cmol (ad) kg}^{-1}$  sustrato] se calculan mediante la siguiente ecuación:

$$\text{meq. (ad) / 100 g} = [\text{meq. (medidos) - meq. (atrap.)}] / 100 \text{ g}$$

la cual se puede expresar:

$$\text{meq. (ad) / 100 g} = [\text{mg/L} / 10 * (1/\text{peq.}) - (\text{mt.sol.} - \text{mt-m}) * \text{N}] (100/\text{m})$$

donde:

mg/L :miligramos por litro del catión adsorbido.

peq. :peso equivalente.

mt :masa del tubo centrífuga seco (g).

mtsol :masa del tubo centrífuga más el sustrato con la solución atrapada (g).

m :masa de la muestra de sustrato (g).

N :normalidad de la solución equilibrante.

Los resultados obtenidos experimentalmente se indican en la siguiente tabla:

**Tabla A.1: Datos experimentales para equilibrio K-Ca en el suelo C1.**

muestra	mg/L K	mg/L Ca	N K	N Ca	m	mt	mtsol
1	166	6	0,0477	0,0000	2,9437	15,9385	19,7424
2	135	28	0,0450	0,0040	2,9472	15,7939	19,6250
3	123	33	0,0367	0,0102	2,9479	15,7590	19,6948
4	103	41	0,0297	0,0166	2,9448	15,8311	19,6113
5	85	50	0,1580	0,0210	2,9443	15,7185	19,4345
6	64	64	0,0940	0,0254	2,9470	15,6560	19,6353
7	37	76	0,0360	0,0280	2,9470	15,6387	19,3872
8	12	76	0,0000	0,0316	2,9446	15,7054	19,1822

Con los resultados se calcula la CIC de cada catión y la CIC total.

**Tabla A.2. CIC de cada catión y total para el intercambio K-Ca, Suelo C1 a 25 °C,**

**pH = 5,8 ± 0,1**

muestra	meq K (ad)/100 g	meq Ca (ad) /100 g	CIC (meq total/100 g )
1	12,831	1,024	13,855
2	10,268	4,536	14,804
3	9,328	5,235	14,563
4	8,042	6,405	14,447
5	6,857	7,883	14,740
6	5,119	9,734	14,853
7	3,062	11,843	14,905
8	0,980	12,048	13,027

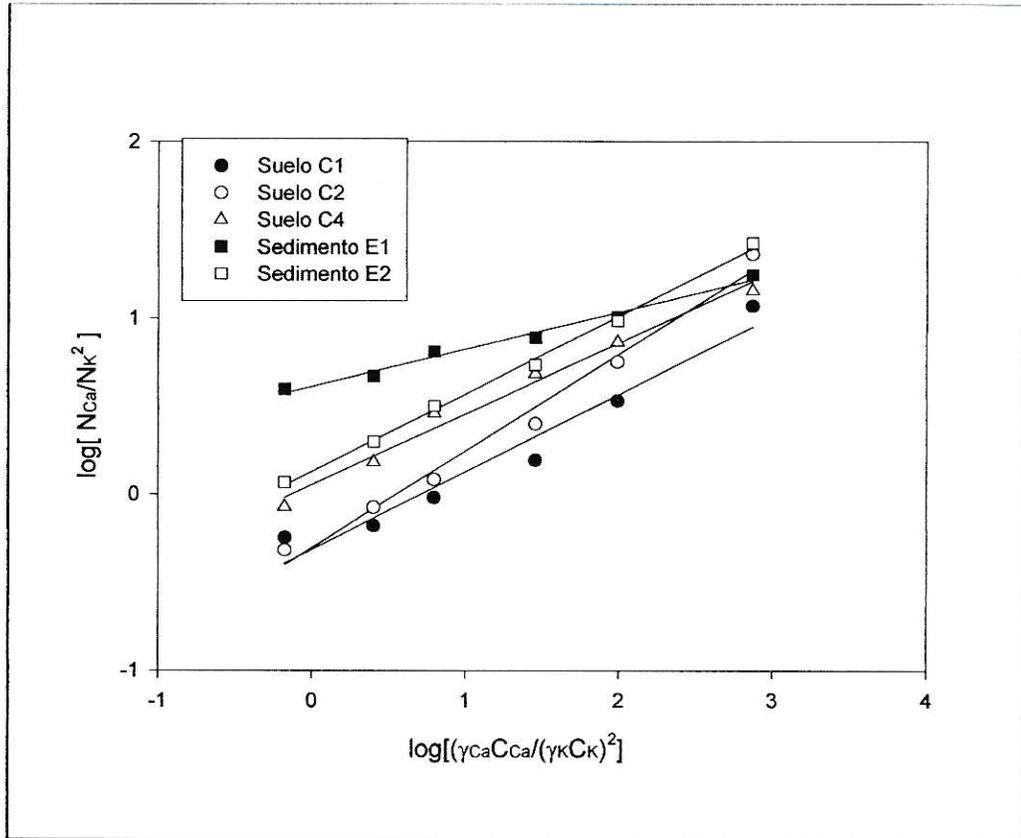
## **2. Cálculo de las fracciones equivalentes en solución y adsorbidas, y del coeficiente de selectividad.**

Se calcularon los valores de la fracción equivalente en solución (X) y adsorbida (N) en cada punto mediante las ecuaciones (3.1) y (3.2), respectivamente. Con estos valores se graficaron las isotermas de intercambio (Figura 3.2.2).

La constante termodinámica para los equilibrios K-Ca se determinó, mediante la aproximación de Rothmund- Kornfeld desde la ecuación (1.3), la que se obtiene a partir de los parámetros empíricos de Rothmund- Kornfeld (n y k).

Los valores de los parámetros empíricos de Rothmund- Kornfeld se obtienen desde una gráfica de  $\log[N_{Ca} / N_K^2]$  vs  $\log [(\gamma_{Ca} C_{Ca}) / (\gamma_K C_K)^2]$ , donde  $N_K$  y  $N_{Ca}$ , corresponden a las fracciones equivalentes de K y Ca adsorbido en el sustrato, respectivamente y donde n se obtiene desde la pendiente y  $\log k$  desde el intercepto.

Se calcula, además el coeficiente de selectividad ( $K_c$ ) mediante la ecuación (1.2).



**Figura A.1. Determinación de los parámetros termodinámicos, n y k, de Rothmund-Kornfeld**

**Tabla A.3: Datos experimentales para equilibrio K-Ca en el suelo C2.**

muestra	mg/L K	mg/L Ca	N K	N Ca	m	mt	mtsol
1	47	2	0,0477	0,0000	2,9505	15,8471	16,7738
2	119	20	0,0450	0,0040	2,9487	15,9111	19,7958
3	97	26	0,0367	0,0102	2,9415	15,5980	19,1474
4	97	33	0,0297	0,0166	2,9422	15,7750	19,3891
5	69	42	0,0158	0,0210	2,9575	15,6456	19,3968
6	50	50	0,0094	0,0254	2,9460	15,8426	19,5906
7	25	58	0,0036	0,0280	2,9473	15,8800	19,5965
8	11	65	0,0000	0,0316	2,9471	16,0074	19,9796

**Tabla A.4: Datos experimentales para equilibrio K-Ca en el suelo C4.**

muestra	mg/L K	mg/L Ca	N K	N Ca	m	mt	mtsol
1	367	29	0,0477	0,0000	2,3804	16,0346	20,5185
2	318	84	0,0450	0,0040	2,3885	15,8418	20,2525
3	255	103	0,0367	0,0102	2,3837	16,0001	20,3230
4	219	137	0,0297	0,0166	2,3771	15,9003	20,1694
5	169	151	0,0158	0,0210	2,3889	15,8647	19,8875
6	143	166	0,0940	0,0254	2,3776	16,2007	20,3246
7	104	181	0,0360	0,0280	2,3833	15,6263	19,5799
8	90	211	0,0000	0,0316	2,3780	15,8158	19,8595

**Tabla A.5: Datos experimentales para equilibrio K-Ca en el sedimento E1.**

muestra	mg/L K	mg/L Ca	N K	N Ca	m	mt	mtsol
1	299	51	0,0477	0,0000	3,1156	15,6789	23,6713
2	279	153	0,0450	0,0040	3,1119	15,7089	24,0315
3	269	178	0,0367	0,0102	3,1040	15,7955	24,5161
4	229	197	0,0297	0,0166	3,0910	15,6641	24,0207
5	198	219	0,0158	0,0210	3,1181	15,7768	24,2183
6	166	232	0,0094	0,0254	3,1219	15,7471	24,3917
7	122	249	0,0036	0,0280	3,0852	16,0575	24,6051
8	99	269	0,0000	0,0316	3,3625	15,7496	24,9172

**Tabla A.6: Datos experimentales para equilibrio K-Ca en el sedimento E2.**

muestra	mg/L K	mg/L Ca	N K	N Ca	m	mt	mtsol
1	269	28	0,0477	0,0000	2,7331	15,9147	20,8364
2	259	75	0,0450	0,0040	2,8770	15,9926	21,7653
3	219	93	0,0367	0,0102	2,5932	16,0147	21,3000
4	198	115	0,0297	0,0166	2,6631	15,6524	21,1137
5	155	131	0,0158	0,0210	2,5653	16,0392	21,2486
6	133	140	0,0094	0,0254	2,8708	16,5284	22,2762
7	70	153	0,0036	0,0280	2,2684	16,4545	21,0891
8	34	184	0,0000	0,0316	2,6475	15,7602	21,1366

**APÉNDICE B: EXTRACCIÓN SECUENCIAL  
SELECTIVA Y DISGREGACIÓN TOTAL**

### **EJEMPLO DE CÁLCULO.**

Los datos de concentración (mg/L) obtenidos en la disgregación total y en la extracción secuencial selectiva se trataron de la misma forma para conseguir un resultado expresado en  $\mu\text{g/g}$ .

La ecuación para transformar los ppm en  $\mu\text{g/g}$  es la siguiente:

$$\mu\text{g/g} = (M + A - B) / g$$

donde:

M:  $\mu\text{g/mL}$  de muestra multiplicado por volumen final de solución extraída.

A:  $\mu\text{g/mL}$  de agua de lavado multiplicado por 6 mL de agua de lavado.

B:  $\mu\text{g/mL}$  de blanco multiplicado por volumen final de solución extraída.

g: g de sustrato seco.

**Tabla B.1: Concentración de cobre obtenida mediante el procedimiento de extracción secuencial (sumatoria) y disgregación total (AQT).**

<b>Cu (µg/g)</b>	<b>C2</b>	<b>C4</b>	<b>Cu (µg/g)</b>	<b>E1</b>	<b>E2</b>
<b>Suelos</b>	<b>µg/g</b>	<b>µg/g</b>	<b>Sedimentos</b>	<b>µg/g</b>	<b>µg/g</b>
F1	0,47	0,48	F1	1	3
F2	0,49	1,15	F2	3	5
F3	1,16	6	F3	9	4
F4	8,1	21	F4	3.201	2.448
F5	18	36	F5	90	48
Sumatoria	28	64	Sumatoria	3.304	2.508
AQT	37	188	AQT	1.948	3.467

**Tabla B.2: Concentración de manganeso obtenida mediante el procedimiento de extracción secuencial (sumatoria) y disgregación total (AQT).**

<b>Mn (µg/g)</b>	<b>C2</b>	<b>C4</b>	<b>Mn (µg/g)</b>	<b>E1</b>	<b>E2</b>
<b>Suelos</b>	<b>µg/g</b>	<b>µg/g</b>	<b>Sedimentos</b>	<b>µg/g</b>	<b>µg/g</b>
F1	42	30	F1	1068	905
F2	28	43	F2	131	402
F3	785	1.128	F3	360	432
F4	30	201	F4	54	240
F5	477	222	F5	321	151
Sumatoria	1.362	1.624	Sumatoria	1.934	2.129
AQT	1.509	1.713	AQT	1.941	1.637

**Tabla B.3: Concentración de silicio obtenida mediante el procedimiento de extracción secuencial (sumatoria) y disgregación total (AQT).**

Si ( $\mu\text{g/g}$ )	C2	C4	Si ( $\mu\text{g/g}$ )	E1	E2
Suelos	$\mu\text{g/g}$	$\mu\text{g/g}$	Sedimentos	$\mu\text{g/g}$	$\mu\text{g/g}$
F1	16.190	13.065	F1	14.819	17.379
F2	16.659	8.374	F2	8.022	8.948
F3	95.950	40.356	F3	47.820	57.780
F4	49.710	31.840	F4	14.348	17.862
F5	106.350	100.890	F5	91.960	82.800
Sumatoria	284.858	194.526	Sumatoria	176.968	184.769
AQT	222.183	165.477	AQT	155.967	163.012

**Tabla B.4: Concentración de cinc obtenida mediante el procedimiento de extracción secuencial (sumatoria) y disgregación total (AQT).**

Zn ( $\mu\text{g/g}$ )	C2	C4	Zn ( $\mu\text{g/g}$ )	E1	E2
Suelos	$\mu\text{g/g}$	$\mu\text{g/g}$	Sedimentos	$\mu\text{g/g}$	$\mu\text{g/g}$
F1	5	5	F1	13	4
F2	3	2	F2	6	4
F3	16	18	F3	26	21
F4	25	25	F4	62	49
F5	43	58	F5	64	53
Sumatoria	93	107	Sumatoria	171	131
AQT	-	-	AQT	-	-

**Tabla B.5: Concentración de aluminio obtenida mediante el procedimiento de extracción secuencial (sumatoria) y disgregación total (AQT).**

Al ( $\mu\text{g/g}$ )	C2	C4	Al ( $\mu\text{g/g}$ )	E1	E2
Suelos	$\mu\text{g/g}$	$\mu\text{g/g}$	Sedimentos	$\mu\text{g/g}$	$\mu\text{g/g}$
F1	0	189	F1	0	239
F2	0	0	F2	320	373
F3	3.044	2.197	F3	5.518	10.132
F4	3.054	9.350	F4	14.748	17.218
F5	75.443	66.482	F5	31.829	29.640
Sumatoria	81.541	78.218	Sumatoria	52.415	57.602
AQT	100.700	78.250	AQT	42.466	76.788

**Tabla B.6: Concentración de hierro obtenida mediante el procedimiento de extracción secuencial (sumatoria) y disgregación total (AQT).**

Fe ( $\mu\text{g/g}$ )	C2	C4	Fe ( $\mu\text{g/g}$ )	E1	E2
Suelos	$\mu\text{g/g}$	$\mu\text{g/g}$	Sedimentos	$\mu\text{g/g}$	$\mu\text{g/g}$
F1	28	189	F1	0	427
F2	36	85	F2	148	132
F3	6.972	4.854	F3	10.182	17.574
F4	2.277	3.008	F4	14.039	25.842
F5	53.732	45.418	F5	45.559	65.732
Sumatoria	63.044	53.554	Sumatoria	69.928	109.707
AQT	63.662	59.336	AQT	78.921	100.754

**Tabla B.7: Concentración de potasio obtenida mediante el procedimiento de extracción secuencial (sumatoria) y disgregación total (AQT).**

<b>K (µg/g)</b>	<b>C2</b>	<b>C4</b>	<b>K (µg/g)</b>	<b>E1</b>	<b>E2</b>
<b>Suelos</b>	<b>µg/g</b>	<b>µg/g</b>	<b>Sedimentos</b>	<b>µg/g</b>	<b>µg/g</b>
F1	1.902	864	F1	1.869	1.091
F2	1.636	611	F2	500	495
F3	6.921	379	F3	2.561	4.368
F4	0	1.020	F4	581	527
F5	8.079	6.074	F5	8.498	6.768
Sumatoria	18.538	8.948	Sumatoria	14.009	13.249
AQT	18.295	12.210	AQT	10.718	13.555

**Tabla B.8: Concentración de calcio obtenida mediante el procedimiento de extracción secuencial (sumatoria) y disgregación total (AQT).**

<b>Ca (µg/g)</b>	<b>C2</b>	<b>C4</b>	<b>Ca (µg/g)</b>	<b>E1</b>	<b>E2</b>
<b>Suelos</b>	<b>µg/g</b>	<b>µg/g</b>	<b>Sedimentos</b>	<b>µg/g</b>	<b>µg/g</b>
F1	5.628	15.581	F1	27.360	10.148
F2	520	3.480	F2	6.380	26.996
F3	2	62	F3	2.532	77
F4	162	966	F4	0	0
F5	25.154	3.831	F5	14.384	2.051
Sumatoria	31.466	23.919	Sumatoria	50.656	39.270
AQT	22.956	22.307	AQT	54.408	36.670

**APÉNDICE C: CARTA GEOMORFOLÓGICA  
DE LA CUENCA DE SANTIAGO.**

71° 00'

70° 50'

70° 40'

70° 30'





## REFERENCIAS

- ◆ Agemian, H. and Chau, A. (1976). A semiautomated method for the determination of inorganic and total phosphate in sediment. *Analyst*. London, 101, 761-767.
  
- ◆ Alcota, K. (2000). Caracterización y selectividad K-Ca en fracción arcilla y fracción limo de suelos derivados de materiales volcánicos. Tesis de pregrado, Licenciado en Química. Universidad de Santiago de Chile.
  
- ◆ Argensinger W., Davidson A., and Bonner O., (1950). Thermodynamics and ion exchange phenomena. *Trans. Kansas Ac. Sci.* 53, 404-410.
  
- ◆ Bernas, B. (1968). A new method for decomposition and comprehensive analysis of silicates by atomic absorption spectrometry. *Anal. Chem.* 40, 1682-1686.
  
- ◆ Bachofen (1994). Cell structure and metabolism and its relation with the environment, in *Chemical and Biological regulation of aquatic systems*. Buffle, J.; De Vitre, R., Ed. Lewis publishers.
  
- ◆ Baffi, F.; Ravera, M.; Ianni, M.; Soggia, F. and Magi, E. (1995). Scanning electron microscopy with energy- dispersive electron probe X-ray analysis investigation of

sequential extraction scheme for copper, chromium, iron and aluminium especiation in marine suspended particulate matter. *Analytica chimica Acta.*, 306: 149-159.

- ◆ Bartchat, B.; Cabaniss, S. and Morel, F. (1992). Oligoelectrolyte model for cation binding by humic substances. *Environ. Sci. Technol.*, 26: 284-294.
- ◆ Besoain, E.; González, S. y Sáez, C. (1985). "Mineralogía de las arcillas de algunos suelos de la zona central de Chile con exclusión de los suelos de cenizas volcánicas". *Soc. chilena de la ciencia del suelo. Boletín N° 4*: 31-65.
- ◆ Besoain, E. (1985). Mineralogía de los suelos volcánicos del centro-sur de Chile. En: J. Tosso (Ed.) *Suelos Volcánicos de Chile*, INIA, Santiago, Chile, pp. 107- 302.
- ◆ Bond W. J. (1995) On the Rothmund- Kornfeld description of cation exchange. *Soil Sci. Soc. Am.* 59. 436-443.
- ◆ Bond W. J., and Phillips I. R. (1990) Cation exchange isotherms obtained with batch and miscible-displacement techniques. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 54, 722- 28.
- ◆ Buffle, J. and Altmann, R. (1987). Interpretation of metal complexation by heterogeneous complexants, in *Aquatic Surface Chemistry*, Stumm, W. Ed. Wiley-Interscience, New York.

- ◆ Brannon, J.; Engler, R.; Rose, J.; Hunt, P. and Smith, I. (1977). Dredged Material Research Program, Technical Report D-76-7, Office, Chief of engineers, U. S. Army, Washington, D.C. 20314.
- ◆ Buffle J., and Stumm W., (1994). Chemical and biological regulation of aquatic systems. Ed. Wiley-interscience, New York.
- ◆ Cabaniss, S. and Shuman, M. (1988). Copper binding by dissolved organic matter. I. Suwanee River Fulvic acid equilibria. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 52:195.
- ◆ Castillo X. (2001). Determinación de metales traza en fracción de sedimentos de la interfaz sedimento-agua del embalse Rapel. Tesis de Licenciatura en Química. Facultad de Química y Biología. Universidad de Santiago de Chile.
- ◆ Carrizo R.R., (1997). Metodología para el monitoreo de agua y sedimentos en cursos superficiales y de suelos afectados por procesos contaminantes de origen industrial. Programa de desarrollo Institucional Ambiental. Sub Programa B, Componente C. Control de Contaminación Industrial. Ing. Ricardo R. Carrizo, Informe Final junio de 1997. Argentina.
- ◆ Corrales, I.; Rosell, J.; Sánchez, L.; Vera, J. A. y Vilas, L.. (1977) *Estratigrafía*. Ed Rueda Madrid.

- ◆ Connell, D.W. and Miller, G. J. (1984). Chemistry and ecotoxicology of pollution. Ed. John Wiley & Sons Inc., New York.
  
- ◆ Errazu, X. (1992). Equilibrio de intercambio catiónico binario y ternario en aluminosilicatos sintéticos. Tesis de licenciatura en química, Univ. Santiago de Chile.
  
- ◆ Escudey M., (1979). Efectos de los recubrimientos sobre las propiedades fisicoquímicas de superficies de coloides inorgánicos naturales. Ph. D. Thesis, Univ. Chile, Santiago.
  
- ◆ Escudey M., Díaz P., Tapia P., Pizarro C., and Galindo G. (1995). Equilibrios de intercambio catiónico binarios (K, Na, Ca) en aluminosilicatos sintéticos. Bol. Soc. Chil. Quim. 40, 309-318.
  
- ◆ Escudey M., Díaz P., Förster J. E., Pizarro C., and Galindo G. (2001). Gaines-Thomas and Rothmund-Kornfeld descriptions of potassium-calcium exchange on variable surface charge soils. Commun. Soil Sci. Plant Anal. (en prensa), 32 (19 & 20), 3087-3097
  
- ◆ Escudey M. and Galindo G. (1988). Potassium-Calcium exchange on inorganic clay fractions of Chilean Andepts. Geoderma. 41, 275-285.

- ◆ Evangelou V., (1998). "Environmental Soil and Water Chemistry". Principles and Applications. Ed. John Wiley & Sons Inc., New York.
  
- ◆ Falcón E., Castillo O. y Valenzuela M., (1970). "Hidrogeología de la cuenca de Santiago" Instituto de investigaciones geológicas. Corporación de fomento de la producción. Publicación especial N°3
  
- ◆ Gaines G., and Thomas H., (1953). Adsorption studies on clay minerals V. Montmorillonite-cesium-strontium at several temperatures. J. Chem. Phys. 23, 2322-2326.
  
- ◆ Gapon Y.N., (1933). On the theory of exchange adsorption in soils. J. Gen. Chem. USSR (Engl. Transl. of Zh. Obshch. Khim.). 3, 144-160.
  
- ◆ García, M. y Masa, J. (1998). Origen y propiedades de los sedimentos. Serie del Instituto de Ingeniería UNAM, México, 110 pp.
  
- ◆ Gélinas, Y.; Barnes, R.; Florian, D. and Schmith, J. (1998). Acid leaching of metals from environmental particles: Expresindg

- ◆ González M. y Henríquez J.(2002). Distribución Espacial de la concentración de metales en sedimentos superficiales de la laguna Carén. Tesis de Licenciatura en Química. Facultad de Química y Biología. Universidad de Santiago de Chile.
- ◆ Gupta, S. and Chen, K. (1975). Partitioning of trace metals in selective chemical fractions of nearshore sediments *Environ. Lett.*, 10: 129-158.
- ◆ Hakanson, L. and Jansson, M. (1983). *Principles of Lake Sedimentology*. Springer - Verlag, Germany, 314 pp.
- ◆ INECON Ltda. Chile, MECSA España y ME & P Reino Unido, (1997). Estudio de factibilidad construcción polo de desarrollo científico tecnológico en el valle de Lo Aguirre.
- ◆ Irabien, M. and Velasco, F. (1999) Heavy metals in Oka river sediments (Urbdaibai National Biosphere Reserve, northern Spain): Lithogenic and antropogenic effect. *Environmental Geology.*, 37 (1-2): 54-58.
- ◆ Jensen, H.E. (1973). Potassium-calcium exchange equilibria on a montmorillonite and kaolinite clay I. A test on the Argensinger Thermodynamic Approach, *Agrochimica*. 17, 181-190.

- ◆ Kennish, M.J., 1992. Ecology of Estuaries. Anthropogenic Effects. CRC Press, Inc., Boca Raton, FL.
  
- ◆ Morales, C. (2000). Diagnóstico de calidad de las aguas de laguna Carén. Tesis Ingeniería Civil, Facultad de Ingeniería, Universidad de Chile.
  
- ◆ Pizarro, C. (2000). Mineralogía de los óxidos de Hierro y Equilibrios de intercambio catiónico en suelos volcánicos chilenos. Tesis doctoral, Universidad de Santiago de Chile. 115 pp.
  
- ◆ Pizarro, C.; Rubio, M.; Castillo, X.; Avendaño, K.; Pizarro, J. y Escudey, M. (2004). Estudio de selectividad K-Ca en sedimentos de la laguna Carén y del lago Rapel. 25° Jornadas Chilenas de Química. Enero del 2004.
  
- ◆ R.J. Hunter. "Zeta Potencial in Colloid Science: Principles and Applications". Academic Press. London. 59 (1981).
  
- ◆ Räsänen, M.; Hämäläinen, L. and Westerberg, L. (1992). Selective Extraction and Determination of Metals in Organic Stream Sediments. Analyst., 117.

- ◆ Ramos, L., Hernández L.M. and González M.J. (1994). Sequential fractionation of copper, lead, cadmium and zinc in soil from or near Doñana National Park. *J. Environ. Qual.* 23, 50-57.
- ◆ Rauret, G.; Rubio, R. López, J. and Casaas. (1989) Specific procedure for metal solid speciation in heavily polluted river sediments. *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 35: 89-100.
- ◆ Reyes N., (1991). Equilibrio de intercambio catiónico en aluminosilicatos sintéticos. Tesis de licenciatura en química, Univ. de Santiago de Chile.
- ◆ Rosales- Hoz, L.; Carranza, A. and López, M. (2000). Heavy metals in sediments of a large, turbid tropical lake affected by anthropogenic discharges. *Environmental Geology.*, 39 (3-4): 378-383.
- ◆ Sadzawka, M.A. (1990). Métodos de análisis de suelos. Instituto de Investigaciones Agropecuarias (INIA), Serie La Platina N° 16, Santiago, Chile.
- ◆ Salomons, W. and Groot, A. (1977). Publication N° 84. Delft Hydraulics Laboratory, Delft, The Netherlands.

- ◆ Santschi, P.; Höhener, P.; Benoit, G; Buchholtz-ten and Brink, M. (1990). Chemical processes at the sediment- water interface. *Mar. Chem.*, 30:269-315.
- ◆ Sigg, L. and Xue, H. (1994). Metal speciation: Concepts, analysis and effects, in *Chemistry of aquatic systems: Local and global perspectives*. ECSC, EEC, EAEC. Brussels and Luxembourg. Printed in the Netherlands, 153-181.
- ◆ Stover, R.; Sommers, L. and Silveira, D. (1976). Evaluation of metal in wastewater sludge. *J. Water Pollut. Control Fed.*, 48: 2165-2175.
- ◆ Stumm, W. and Morgan, J.J. (1996). *Aquatic Chemistry , Chemical equilibria and rates in natural waters*. John Wiley & Sons Inc., New York.
- ◆ Tessier A., Campbell P. G. C., and Bisson M. (1979). Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals. *Analytical Chemistry*. Vol 5, N° 7. 843-851.
- ◆ Thomas, R.; Ure, A.; Davidson, C.; Littlejon, D.; Rauret, G.; Rubio, R. and López, J. (1994). Three- stage sequential extraction procedure for the determination of metals in river sediments. *Anal. Chim. Acta*, 286: 423-429.

- ◆ Turner D. (1995). Problems in trace metal speciation modeling systems. Ed. Tessier, A. and Turner, D. IUPAC. Lewis Publishers. Chelsea. MI., 150.
  
- ◆ Vanselow A. P., (1932). Equilibria of de base-exchange reactions of bentonites, permutites, soil colloids, and zeolites. *Soil Sci.*, 33, 95-113.
  
- ◆ Wada, K. (1977). Allophane and imogolite. Dixon J.B. y Weed, S:B: (Ed.) *Minerals in soil environment*, Soil Sci. Soc. of Am. Madison, Wis., USA, 603-638.
  
- ◆ Zhang, L. and Zhao, G. (1996). The species and geochemicals characteristics of heavy metals in the sediments of Kangjixi River in the Shuikoushan Mine Sarea, China. *Applied Geochemistry*, 11: 217-222.
  
- ◆ Zunino, H. and Martin, J. P. (1977). Metal-binding organic macromolecules in soil. 1. hypothesis interpreting the role of soil organic matter on the translocation of metal ions from rocks to biological systems. *Soil. Sci.* 123, 65-76.