

UCH - FC
Q. Ambiental
P695
C.1



UNIVERSIDAD DE CHILE
Facultad de Ciencias
Química Ambiental

ESTUDIO DE ESPECIES QUÍMICAS EN LA LAGUNA CARÉN, SANTIAGO (CHILE)

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



PAULINA ALEJANDRA PIZARRO GIADACH

**DIRECTORES SEMINARIO DE TÍTULO: DR. JAIME PIZARRO KONCZAK
DRA. M. ANGÉLICA RUBIO CAMPOS**

**Abril de 2003
Santiago-Chile**

UNIVERSIDAD DE CHILE
Facultad de Ciencias

INFORME DE APROBACIÓN
SEMINARIO DE TÍTULO

Se informa a la Escuela de Ciencias de la Facultad de Ciencias que el Seminario de Título presentado por el candidato.

Paulina Alejandra Pizarro Giadach

Ha sido aprobado por la Comisión de Evaluación del Seminario de Título como requisito para optar al Título de Químico Ambiental, en el examen de Defensa del Seminario de Título rendido el 8 de Mayo de 2003.

Directores de Seminario de Título:

Dr. Jaime Pizarro K.

Dra. M. Angélica Rubio C.

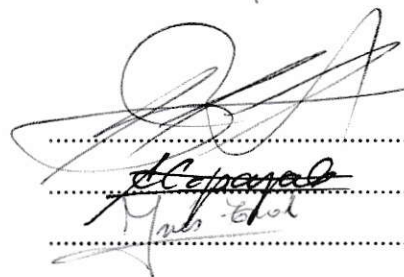


Comisión de Evaluación de Seminario de Título:

Dr. Manuel Contreras

M. Cs. Sylvia Copaja C.

Prof. M. Inés Toral P.



A mis Padres

AGRADECIMIENTOS

Debo agradecer a todas esas personas que de alguna forma me ayudaron en la realización de este Seminario de Título y a aquellas que marcaron mi vida universitaria.

- A mis directores de seminario Jaime Pizarro y María Angélica Rubio, por la paciencia y dedicación entregada durante la realización de mi trabajo.
- A mis profesores correctores Silvia Copaja, María Inés Toral y Manuel Contreras, por todos sus consejos durante este seminario y durante mi vida en la facultad.
- Al profesor Raúl Barraza, por el apoyo brindado durante todos mis años de estudio.
- A los integrantes del laboratorio de Fisicoquímica de la Universidad de Santiago, especialmente a Guillermo Villenas, gracias por hacerme sentir como una más de la universidad, por toda su ayuda, por escucharme y por el apoyo en todas mis actividades.
- A mis Padres y hermanos, no me imagino mi vida sin ustedes, son mi pilar, mi clave a tierra, son mi fuerza, gracias por todo.
- A mis compañeros Nelson, Marianela, Luciano, Memo, Rafa y Alejandra, siempre los voy a recordar, gracias por compartir tantos momentos conmigo.
- A mis grandes amigas Carmen, Silvia y Stefie, qué hubiese sido de mí si no hubieran estado conmigo, quién sabe dónde estaría ahora. Ustedes se convirtieron en parte de mi vida.

En la vida existen personas que nos marcan y que sin que nos demos cuenta nos llevan por caminos insospechados, cambian nuestra forma de pensar y de ver el mundo, en esta facultad encontré ese tipo de personas, algunas seguirán conmigo para siempre, otras se convertirán en un bello recuerdo.

Hoy comienzo un nuevo camino y al mirar hacia atrás me siento feliz.....

ÍNDICE DE MATERIAS

1.	INTRODUCCIÓN	1
1.1.	Antecedentes Generales	2
1.2.	Clasificación de los Lagos	3
1.3.	Propiedades Físicas de los Lagos	4
1.4.	Sedimento	7
1.5.	Interfaz Sedimento-Agua	8
1.6.	Métodos de Muestreo	10
1.6.1	Diálisis	10
1.6.2	Flujos Difusivos a través de la Interfaz Sedimento-Agua	11
2.	ANTECEDENTES GENERALES DE LA LAGUNA CARÉN	12
2.1.	Calidad de las Aguas	13
2.2.	Condiciones Climáticas de la Zona	15
3.	OBJETIVOS	16
3.1.	Objetivo General	16
3.2.	Objetivos Específicos	16
4.	MATERIALES Y MÉTODOS	17
4.1.	Muestreo	17
4.1.1	Columna de Agua	17
4.1.2	Interfaz Sedimento-Agua	19
4.2.	Análisis Químico	21
4.2.1	Reactivos	21
4.2.2	Materiales, Aparatos e Instrumentos	21
4.2.3	Columna de Agua	22
4.2.3.1	Determinación de Conductividad	22
4.2.3.2	Determinación de pH	22
4.2.3.3	Determinación de Carbonato/Bicarbonato	22

4.2.3.4	Determinación de Nitrato	22
4.2.3.5	Determinación de Fosfato	23
4.2.3.6	Determinación de Sulfato	23
4.2.3.7	Determinación de Hierro (II)	23
4.2.3.8	Determinación de Amonio	23
4.2.3.9	Determinación de Sulfuro	24
4.2.3.10	Determinación de Calcio, Cobre, Potasio, Sodio, Manganeso y Magnesio	24
4.2.4	Interfaz Sedimento-Agua	24
4.2.4.1	Determinación de Fosfato y Hierro (II)	25
4.2.4.2	Determinación de Sulfuro	25
4.2.4.3	Determinación de Metales Trazas	25
4.2.5	Sedimento	26
4.2.5.1	Procedimiento de Disgregación Ácida	26
4.3.	Determinación de Límites de Detección y Cuantificación	26
5.	RESULTADOS	28
5.1.	Columna de Agua	29
5.1.1	pH	29
5.1.2	Oxígeno Disuelto	29
5.1.3	Conductividad Eléctrica	30
5.1.4	Características Químicas	31
5.1.5	Nitrato	31
5.1.6	Fosfato	32
5.1.7	Amonio	32
5.1.8	Sulfuro	32
5.1.9	Hierro (II)	32
5.1.10	Manganeso	32
5.1.11	Cobre	33
5.2	Interfaz Sedimento-Agua	35
5.2.1	Fosfato	35
5.2.2	Manganeso	36
5.2.3	Sulfuro	37

5.2.4	Hierro (II)	38
5.2.5	Molibdeno	39
5.2.6	Zinc	40
5.2.7	Cobre y Cadmio	40
5.2.8	Flujos Difusivos a través de la Interfaz Sedimento-Agua	41
5.3.	Sedimento	43
6.	DISCUSIÓN	44
6.1.	Columna de Agua	44
6.1.1	Características Fisicoquímicas	44
6.1.2	Características Químicas	45
6.1.2.1	Cationes	45
6.1.2.2	Aniones	47
6.2.	Interfaz Sedimento-Agua	50
6.3.	Sedimento	53
6.4.	Factores que contribuyen a explicar la Dinámica Química de la Laguna Carén	54
7.	CONCLUSIÓN	56
8.	BIBLIOGRAFÍA	57
9.	APÉNDICE 1. Curvas de Calibración	64

LISTA DE TABLAS

Tabla 1.	Clasificación de los Lagos, según la Concentración de Nitrógeno, Fósforo y Materia Orgánica	3
Tabla 2.	Datos Morfométricos de la Laguna Carén	12
Tabla 3.	Periodos de Muestreo de la Columna de Agua	17
Tabla 4.	Periodos de Muestreo de la Interfaz Sedimento-Agua	19
Tabla 5.	Límites de Detección, Cuantificación y Métodos Analíticos de las Especies Analizadas	28
Tabla 6.	Cuantificación de Especies Químicas y Variables Fisicoquímicas de la Columna de Agua de la Laguna Carén	34
Tabla 7.	Flujos Difusivos de Especies Químicas a través de la Interfaz Sedimento-Agua de la Laguna Carén	42
Tabla 8.	Resultado del Análisis Elemental de Sedimento de la Laguna Carén	43

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.	Estratificación Térmica de los Lagos	5
Figura 2.	Procesos que dan cuenta de la Movilidad de los Metales en un Sistema Lacustre	9
Figura 3.	Fotografías de la Laguna Carén	13
Figura 4.	Topografía de la Laguna Carén	14
Figura 5.	Ubicación de Puntos de Muestreo de la Columna de Agua e Interfaz Sedimento-Agua	18
Figura 6.	Diagrama de Dializador	20
Figura 7.	Fotografía de Dializador	20
Figura 8.	Perfil de pH en función de la Profundidad en la Columna de Agua	29
Figura 9.	Perfil de Oxígeno Disuelto en función de la Profundidad en la Columna de Agua	30
Figura 10.	Perfil de Conductividad Eléctrica en función de la Profundidad en la Columna de Agua	31
Figura 11.	Distribución Vertical de la Concentración de Fosfato Disuelto en el Agua Intersticial	35
Figura 12.	Distribución Vertical de la Concentración de Manganeso Disuelto en el Agua Intersticial	36
Figura 13.	Distribución Vertical de la Concentración de Sulfuro Disuelto en el Agua Intersticial	37
Figura 14.	Distribución Vertical de la Concentración de Hierro (II) Disuelto en el Agua Intersticial	38
Figura 15.	Distribución Vertical de la Concentración de Molibdeno Disuelto en el Agua Intersticial	39
Figura 16.	Distribución Vertical de la Concentración de Zinc Disuelto en el Agua Intersticial	40

RESUMEN

Este estudio fue realizado en la laguna Carén (33° 25' S; 70° 50' W) y se orientó principalmente en la caracterización fisicoquímica de la columna de agua, la determinación de la concentración de algunas especies químicas de interés ambiental en la columna de agua y en la interfaz sedimento-agua y en la determinación de flujos difusivos verticales de algunos iones a través de la interfaz sedimento-agua.

Durante los meses de mayo a octubre del año 2002, se llevaron a cabo campañas de muestreo de la columna de agua e interfaz sedimento-agua. Solamente en una estación de muestreo de la laguna Carén. Las muestras de agua se recolectaron desde 0 a 3 metros, usando botellas Van Dorn y la caracterización fisicoquímica se llevó a cabo con una sonda multiparamétrica. El resultado señaló que el pH varía entre 7,6 a 8,7, la conductividad eléctrica entre 0,69 y 2,34 mS/cm y la concentración de oxígeno disuelto entre 5,4 y 13,6 mg/L.

Los análisis químicos realizados en esta agua utilizando métodos espectroscópicos de absorción molecular y absorción atómica UV-Visible, señalaron que los cationes mayoritarios en orden de concentración decreciente fueron: sodio > magnesio > calcio > potasio y los aniones mayoritarios en orden decreciente fueron: bicarbonato > sulfato > nitrato. Las especies químicas minoritarias fueron: manganeso, hierro, fosfato, sulfuro y amonio. Los perfiles de concentración de estas especies en función de la profundidad y según el tiempo, fueron homogéneos, no presentando grandes variaciones en sus pendientes.

Los muestreos de la interfaz sedimento-agua, se llevaron a cabo utilizando la técnica de diálisis. Se determinaron espacialmente algunos iones de interés, tales como: fosfatos, sulfuros, molibdato, manganeso, hierro, zinc, cobre y cadmio. Las

técnicas analíticas utilizadas para la determinación de éstas especies fueron espectrofotometría UV-Visible y espectrofotometría de emisión atómica acoplado inductivamente con plasma (ICP). Los perfiles verticales muestran que fosfato y manganeso, presentan un aumento de la concentración con la profundidad. Determinándose flujos difusivos verticales del orden de $26-62 \times 10^{-15} \text{ mol/cm}^2 \text{ s}$ y $49-87 \times 10^{-15} \text{ mol/cm}^2 \text{ s}$, respectivamente.

ABSTRACT

This study was made in the Carén lagoon (33° 25' S; 70° 50' W) and the main goals were the physicochemical characterization of the water column, the determination of some chemical species of environmental interest in the water column and the interface sediment-water and the determination of vertical flux diffusive of some ions through interface sediment-water.

Throughout the months of May to October 2002, several sampling of the column of water and interface sediment-water were taken. The water samples were gathered from 0 to 3 meters, using Van Dorn bottles and the physicochemical characterization was carried out with a multiparametric probe. The result pointed out that the pH varies between 7,6 and 8,7, conductivity range is between 0,69 and 2,34 mS/cm and the concentration of dissolved oxygen is between 5,4 and 13,6 mg/L.

The chemical analyses carried out in this water using molecular absorption and UV-visible atomic absorption methods, showed that the major cations, in decreasing concentration order, were: sodium > magnesium > calcium > potassium, and the anions were: bicarbonate > sulfate > nitrate. The minority chemical species were: manganese, iron, phosphate, sulfide and ammonium. The concentration profiles of these species according to the depth and time were homogeneous and did not present any important variation.

Interface sediment-water sampling, was carried out using a *in-situ* dialysis method and some ions, such as: phosphates, sulfide, molybdate, manganese, iron, zinc, copper and cadmium were analysed. UV- Visible and ICP (Spectroscopy of atomic

1.

INTRODUCCIÓN

En las últimas décadas, el interés por la protección y conservación del medio ambiente ha aumentado significativamente en el ámbito mundial. Esta tendencia ha generado una mayor necesidad por comprender la dinámica de los recursos hídricos, ya que su utilización genera una serie de impactos en el medio ambiente. Estos impactos, en muchos casos afectan al ecosistema, a la calidad de los mismos recursos y a su posterior reutilización. Se busca por lo tanto, manejar y aprovechar estos recursos en armonía con el medio ambiente.

Los recursos hídricos, como recurso natural tienen varias funciones, entre ellas, forman parte de la producción de bienes económicos y son receptores de una amplia gama de desechos. Estos recursos son utilizados con fines turísticos, recreacionales, agrícolas y en general, son un sustento básico para la vida animal y vegetal.

En Chile, la distribución de los recursos hídricos es muy heterogénea. La aridez de la zona norte contrasta con la abundancia de agua en el sur. Sin embargo, la industrialización, la actividad minera y el crecimiento de las ciudades hacen que la calidad de este recurso se degrade con rapidez. Por esto, es indispensable comprender los procesos físicos, químicos y biológicos que ocurren en nuestros sistemas acuáticos a fin de discurrir estrategias adecuadas para la recuperación y preservación de este recurso.

Para estudiar estos sistemas se debe distinguir los distintos componentes que lo conforman. Es necesario estudiarlos desde la perspectiva de variaciones tanto temporales como espaciales y reconocer el aporte a su compleja dinámica proveniente de procesos de transporte que se producen desde la atmósfera hasta los

sedimentos. Por ejemplo, poco se conoce de la dinámica de intercambio a través de la interfaz sedimento-agua, zona límite donde se produce la migración de especies particuladas y solubles desde y hacia la columna de agua que finalmente pueden determinar el destino final de las especies que participan en esta zona.

Además, es esencial conocer la relevancia y magnitud de las diferentes fuentes contaminantes y su influencia en el estado del ecosistema acuático. Este conocimiento suministrará una base adecuada para planificar futuros esfuerzos de monitoreo y control de la calidad de las aguas.

1.1. ANTECEDENTES GENERALES

Los lagos son sistemas abiertos y dinámicos, ocupan generalmente depresiones naturales, por lo que están localizados en el centro de cuencas de drenaje. Esta reserva de agua se forma por la combinación de uno o varios agentes como son: las fuerzas tectónicas, fuerzas gravitatorias, glaciares, aguas subterráneas, etc. actuado de tal forma que la depresión del terreno impide la salida total del agua de su cubeta. El agua contenida en el lago proviene de la lluvia, de aguas subterráneas o de un río, estas aguas transportan sedimentos, los cuales se acumulan en el fondo por la naturaleza cóncava del mismo. Las lagunas presentan características similares a los lagos, su diferencia fundamental es que éstas son de menores dimensiones (Wetzel, 1975).

Los lagos, presentan diferentes propiedades tales como estratificación y productividad, que dependen del tiempo de renovación de sus aguas, lo que está relacionado con las entradas y salidas de éstas, el tipo de afluentes que lo alimentan, la relación superficie / volumen y de la producción de materia orgánica debido a la actividad biológica (Wetzel 1975).

1.2. CLASIFICACIÓN DE LOS LAGOS

Históricamente, los lagos han sido clasificados según la concentración de nutrientes (fósforo y nitrógeno) (Vollenweider, 1968) y producción de materia orgánica como Oligotróficos, Eutrófico y Mesotrófico (Chapra, 1981) (Tabla 1).

Los lagos Oligotróficos, presentan carencia de nutrientes, lo que trae como consecuencia una baja cantidad de plantas microscópicas (fitoplancton) y por lo tanto, una baja tasa de productividad de materia orgánica por fotosíntesis. Generalmente, se caracterizan por ser nuevos, profundos y bien oxigenados (Hutchinson, 1973; Vallentyne, 1974). Los lagos araucanos (Ej. Ranco y Llanquihue) presentan estas características.

Los lagos Eutrófico, presentan altas concentraciones de nutrientes, lo que genera grandes cantidades de fitoplancton y elevadas tasas de productividad de materia orgánica por fotosíntesis, generando aguas poco transparentes, una considerable cantidad de sedimento y en ocasiones zonas anóxicas en las aguas profundas (Hutchinson, 1973; Vallentyne, 1974; Rodha, 1969). Ejemplos de este tipo de lago en Chile son: Lago Rapel, Laguna Aculeo y Laguna Matanza.

Los lagos Mesotrófico, presentan propiedades intermedias entre las clasificaciones anteriores (Hutchinson, 1973; Vallentyne, 1974; Rodhe, 1969). Los Embalses Corrales, Peñuela y Colbún presentan estas características.

Tabla 1. Clasificación de los lagos, según su Concentración de Nitrógeno, Fósforo y Materia Orgánica (Vollenweider, 1968).

Clasificación	Nitrógeno ($\mu\text{g/L}$)	Fósforo ($\mu\text{g/L}$)	Materia Orgánica ($\text{C/m}^2/\text{año}$)*
Oligotrófico	307-1630	3-18	<150
Eutrófico	393-6100	16-386	>250
Mesotrófico	361-1387	11-96	150-250

*Producción primaria de materia orgánica (Chapra, 1981).

1.3. PROPIEDADES FÍSICAS DE LOS LAGOS

Los lagos son sistemas químicos y la dinámica de sus aguas está estrechamente relacionada con los cambios de temperatura, debido a que la densidad del agua es función de la temperatura. A medida que la temperatura del agua cerca de la superficie disminuye, aumenta su densidad. Así, la disminución gradual de la temperatura permite un recambio de agua, el agua fría se sumerge hacia el fondo, mientras que el agua caliente que es menos densa, sube (Berner, 1987). Esto origina una estratificación térmica, que es producto de la diferencia de temperaturas entre las dos capas, lo que hace que ellas no se mezclen, sino que se comporten en forma independiente y en algunos casos desarrollen propiedades químicas y biológicas diferentes (Wetzel, 1975).

Durante el verano, aumenta la temperatura de la capa superficial (Epilimnio) produciendo una diferencia de densidades con la capa profunda (Hipolimnio) (Hutchinson, 1957). En el Epilimnio frecuentemente, existe una gran concentración de oxígeno disuelto, que es producto de la alta actividad biológica y de la interacción con la atmósfera, lo que provoca condiciones oxidantes. El Metalimnio, es una zona donde la temperatura disminuye rápidamente con la profundidad, donde se establece una termoclina o gradiente de temperatura. Bajo el Metalimnio, está la zona más profunda y fría de la columna de agua que se conoce como Hipolimnio (Fig. 1). En el Hipolimnio, la acción bacteriana sobre la materia orgánica biodegradable puede ocasionar una alta demanda de oxígeno, pudiendo generar condiciones anóxicas, que determinan cambios fisicoquímicos que facilitan la presencia de especies solubles y la difusión desde y hacia la interfaz sedimento-agua (Hutchinson, 1957; Davison, 2000).

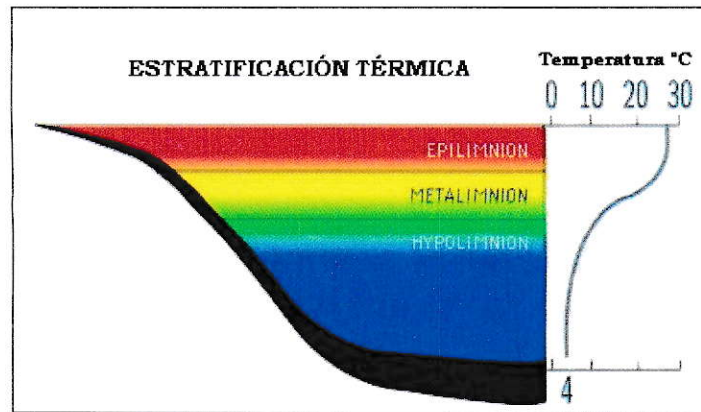


Figura 1. Estratificación Térmica de los Lagos.

En la estación invernal, el agua superficial se enfría y la temperatura tiende a homogeneizarse, en todos los niveles, permitiendo renovar el oxígeno del fondo (Hutchinson, 1957).

Es así como, los lagos también pueden ser clasificados de acuerdo a su régimen térmico. Hay lagos que no presentan mezclas entre sus diferentes capas y otros donde la mezcla es constante. En el caso de los Lagos Dimícticos, presentan mezclas dos veces al año, lo que es típico de lagos templados. En los lagos Monomícticos, la mezcla ocurre solo una vez al año. Son característicos de ambientes cálidos (clima mediterráneo) donde la temperatura media mensual del aire no desciende de los 4 °C en invierno, por lo que no presentan estratificación invernal ni congelamiento. La estratificación ocurre durante la primavera, ésta se mantiene durante el verano y parte del otoño. Otra clase de lagos Monomícticos, son los lagos Monomícticos fríos. En estos la temperatura del agua nunca excede los 4 °C y como resultado están continuamente mezclándose durante el verano, en el invierno el hielo cubre todo el lago, por tanto, la estratificación ocurre el resto del año. Los lagos Oligomícticos, son característicos de regiones templadas, en las cuales la temperatura del aire cambia poco durante el año, lo que provoca que el perfil de temperatura versus profundidad en el lago no esté presente. La mezcla en este caso depende de varios factores impredecibles y la estratificación es variable de un lugar a otro (Hutchinson, 1957).

Sin embargo, la estratificación en los lagos no se da sólo por los cambios estacionales de temperatura. Ciertos lagos que son alimentados por ríos o manantiales salinos, conocidos como lagos Meromíticos, nunca experimentan recambio debido a la presencia de agua salina muy densa en la profundidad. También, existe un tipo de lago que es tomado como caso especial por su morfología inusual; lagos poco profundos, son siempre agitados por el viento y nunca desarrollan estratificación o Hipolimnio (Hutchinson, 1957).

1.4. SEDIMENTOS

El término sedimento, es usado generalmente para describir el material suspendido y depositado en un cuerpo de agua. En sistemas acuáticos, el sedimento incluye todo el material transportado por las aguas y por el viento (Santschi y col, 1990).

La composición química de los sedimentos está determinada por un balance particular entre procesos de transporte (sedimentación, bioperturbación, difusión) y reacciones químicas asociadas a la mineralización de la materia orgánica (Fig. 2). Estas reacciones influyen no sólo en el pH y el potencial químico de los sedimentos sino también en la distribución de las especies oxidantes disponibles tales como: O_2 , NO_3^- , $Fe(OH)_3$, SO_4^{2-} y CO_2 y los productos de los procesos redox tales como: HCO_3^- , NH_4^+ y PO_4^{3-} (Jorgensen, 1983).

Los sedimentos están constituidos por compuestos orgánicos e inorgánicos, provenientes de fuentes internas o externas al río o lago. La materia orgánica está compuesta por microorganismos (fitoplancton, zooplancton y bacterias), restos de macrófitas, organismos de gran tamaño y detritus derivado de la descomposición de materia. La materia inorgánica consiste en productos de erosión de rocas causados por las corrientes de agua y viento (partículas de rocas y arcillas), compuestos tales como: $Fe(OH)_3$, SiO_2 , $CaCO_3$, que pueden ser transportados a ríos o lagos o ser formados en el sistema acuático a partir de compuestos y productos solubles (Santschi y col, 1990).

Para muchas especies químicas el sedimento constituye su depósito final. Sin embargo, las reacciones físicas, químicas, y biológicas contribuyen fuertemente a removilizar estas especies a través de la interfaz sedimento-agua, antes de ser depositadas permanentemente (Santschi y col, 1990).

1.5. INTERFAZ SEDIMENTO-AGUA

La interfaz sedimento-agua, es la zona que separa la columna de agua del sedimento, produciendo un límite entre estas dos fases (Fig.2). Esta zona es muy dinámica, en la que se producen diferentes procesos de transporte como difusión, advección, bioperturbación, irrigación, entre otros, determinados por los diferentes ambientes físicos. En la interfaz sedimento-agua, se pueden observar gradientes de pH, de potencial redox y de composición iónica, como resultado de la compleja red de procesos que permiten la oxidación de materia orgánica presente y una eventual redisolución de especies químicas y biodisponibilidad (Berner, 1980).

La interfaz sedimento-agua y el límite redox controlan el flujo de los elementos desde la columna de agua hacia los sedimentos o viceversa (Berner, 1980; Tessier y col, 1994). Cuando el límite redox coincide con la interfaz o reside en el sedimento, los componentes solubles son transportados desde el sedimento a la columna de agua. Sin embargo, cuando el límite redox ocurre en la columna de agua, bajo régimen constante, las especies solubles difunden desde la columna de agua hacia el interior del sedimento (Berner, 1980).

El estudio de esta interfaz sedimento-agua, permite conocer y comprender los procesos diagenéticos que en ella ocurren. Se entiende por procesos diagenéticos al conjunto de procesos físicos, químicos y biológicos que ocurren en la interfaz sedimento-agua en las partículas y en los componentes solubles antes de alcanzar su destino final (Berner, 1980). Es de interés conocer y comprender estos procesos, ya que a partir de ellos se puede estimar el flujo difusivo de especies químicas y con ello determinar los procesos de transferencia de masa en esta zona del sistema acuático.

Debido a que la interfaz sedimento-agua es una zona muy inestable y de pequeñas dimensiones (milímetros), es necesario aplicar y desarrollar metodologías de muestreo y análisis poco perturbantes que contribuyan a la caracterización de las especies químicas en un medio muy heterogéneo donde hay presencia de fuertes

gradientes de concentración y variables fisicoquímicas tales como: pH, conductividad eléctrica, temperatura, entre otros (Santschi y col, 1990).

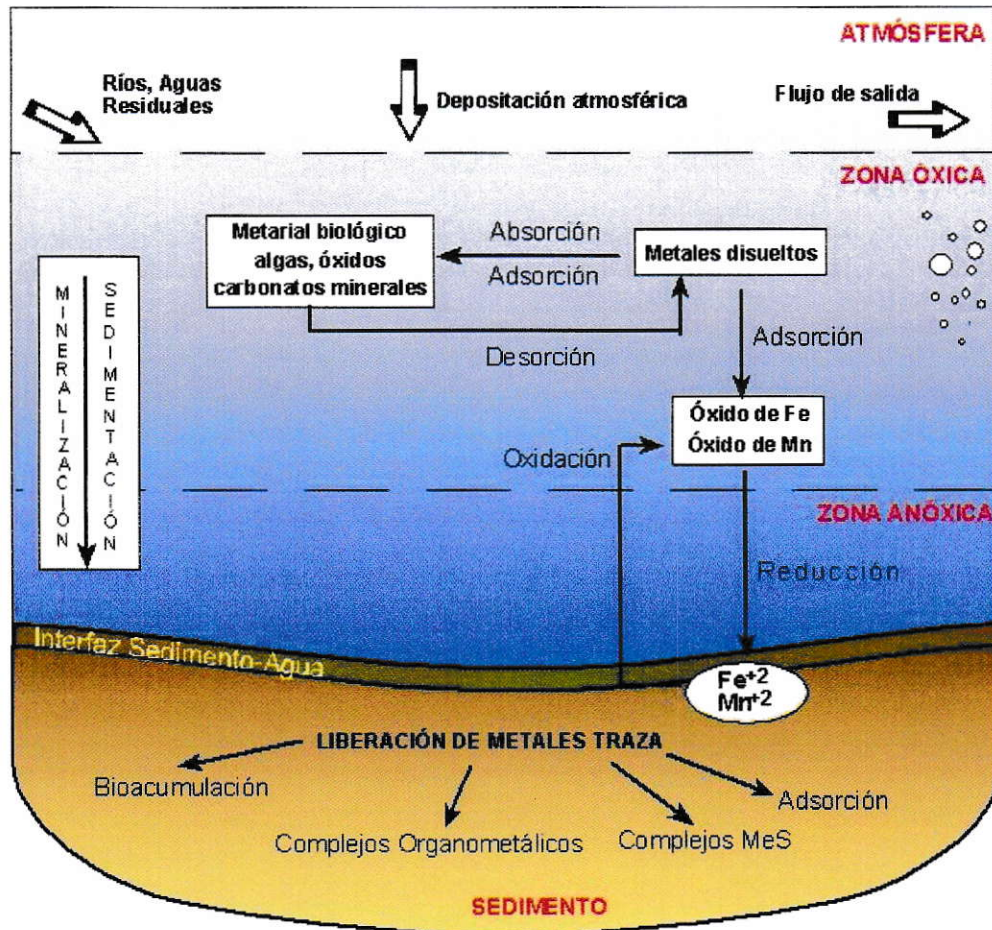


Figura 2. Procesos que dan cuenta de la Movilidad de los Metales en un Sistema Lacustre.

1.6. MÉTODOS DE MUESTREO

En general, las técnicas de muestreo pueden ser de dos tipos; técnicas de muestreo *ex situ* y técnicas de muestreo *in situ*. El muestreo *ex situ* es poco apropiado, ya que perturban la muestra física y químicamente, por su traslado al lugar de análisis y por ser expuesta a condiciones radicalmente diferentes a las originales (atmósferas oxidantes) (Davison y col, 1997). Los muestreos *in situ* presentan un mínimo de perturbación de la muestra, permitiendo resultados representativos del medio de estudio.

Algunas técnica de muestreo *in situ* de gran resolución y poco perturbantes son: Diálisis (Hesslein, 1976), DET (equilibrio de difusión en capa fina) y DGT (técnica de gradiente de difusión en capa fina). Estas técnicas se basan en el fraccionamiento por tamaño de especies químicas. En el caso de DET y DGT el fraccionamiento es llevado a cabo por difusión a través de geles (Davison, 2000). En el presente estudio se utilizó la técnica de diálisis.

1.6.1 DIÁLISIS

La técnica de Diálisis (peepers), se basa en la difusión de especies químicas solubles a través de una membrana, hasta alcanzar un equilibrio entre el medio de muestra y el agua contenida en los compartimentos del dializador.

Las ventajas de esta técnica incluyen muestreos espaciales continuos de agua intersticial y superficial y facilidad de muestreo. Dentro de las desventajas se encuentran largos tiempos de muestreos para alcanzar el equilibrio de difusión, limitada resolución vertical de 0,5 a 1,0 cm, potencial contaminación durante el muestreo de los compartimentos y la restricción de la profundidad, que debe estar al alcance del buzo (Carignan, 1984).

1.6.2 FLUJOS DIFUSIVOS A TRAVÉS DE LA INTERFAZ SEDIMENTO-AGUA

La determinación de flujos difusivos a través de la interfaz sedimento-agua es relevante debido a que ayuda a comprender el comportamiento de las especies químicas dentro del sistema natural.

La estimación de flujos a través de la interfaz sedimento-agua requiere del conocimiento de los efectos de los diversos mecanismos de transporte que incluyen, difusión molecular, bioperturbación, irrigación y advección, que pueden contribuir a los flujos difusivos (Berner, 1980).

La bioperturbación, es ocasionada por la agitación de los fluidos y sólidos del sedimento, producida por macroinvertebrados presentes, usualmente, sobre los 30 cm de los sedimentos del lago. La irrigación se refiere al transporte de solutos como resultado de la ventilación en estructuras parecidas a tubos por organismos bentónicos. La actividad de la macrofauna bentónica baja lentamente cuando los niveles de oxígeno en el fondo del agua caen bajo el 30 % de saturación (concentración de oxígeno < 0,2 mg/l) (Tyson y col, 1991).

La advección, es el fenómeno mediante el cual las sustancias disueltas son transportadas por el movimiento de fluidos. En la interfaz sedimento-agua, el valor del término advectivo ($v = 10^{-10}$ - 10^{-6} cm/s) es pequeño comparado con el coeficiente de difusión y puede ser despreciado de la ecuación (1) (Carignan 1991).

En ausencia de transporte mediado por organismos biológicos y por fuerzas físicas externas, el flujo difusivo (J_D) de los compuestos disueltos está dado por la primera ley de Fick's (Schindler y col, 1987):

$$J_D = -\phi D_s \frac{\delta C}{\delta z} \quad (1)$$

Donde C = concentración del ion disuelto (mol/cm^3),
z = profundidad (cm),
 ϕ = porosidad del sedimento,
 D_s = coeficiente de difusión (cm^2/s),
s = sedimento.

2.**ANTECEDENTES GENERALES DE LA LAGUNA CARÉN**

La laguna Carén corresponde a un cuerpo de agua superficial artificial (Fig. 3), ubicado en la región Metropolitana ($33^{\circ} 25' S$, $70^{\circ} 50' W$), 20 kilómetros al Oeste de Santiago de Chile. Esta 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 (Fig. 4). La Laguna mantiene un volumen de agua de aproximadamente 216.000 m^3 y cuenta con una superficie de 109.943 m^2 . Los datos morfométricos de la laguna Carén se resumen en la Tabla 2.

Tabla 2. Datos Morfométricos de la Laguna Carén.

Morfometría	
Longitud Máxima	1.226 m
Ancho Máximo	187 m
Profundidad Máxima	5,0 m
Superficie	109.943 m^2
Volumen	216.447 m^3
Perímetro	3.032 m

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.



Figura 3. Fotografías de la Laguna Carén.

2.1. CALIDAD DE LAS AGUAS

En cuanto a la calidad de las aguas que conforman la laguna Carén, cabe destacar que se ven afectadas principalmente, por la escorrentía proveniente del riego producido de actividades agrícolas de predios vecinos, especialmente los terrenos que colindan con el límite Norte de la laguna, desde el brazo Nor-Poniente hacia el Este (Fig. 4). Estas contienen generalmente altas concentraciones de nutrientes, debido a la aplicación de fertilizantes a los suelos agrícolas, plaguicidas, sales, producto del lavado de suelos, materiales de suelos finos como limos y arcillas, materia orgánica y eventualmente residuos mineros.

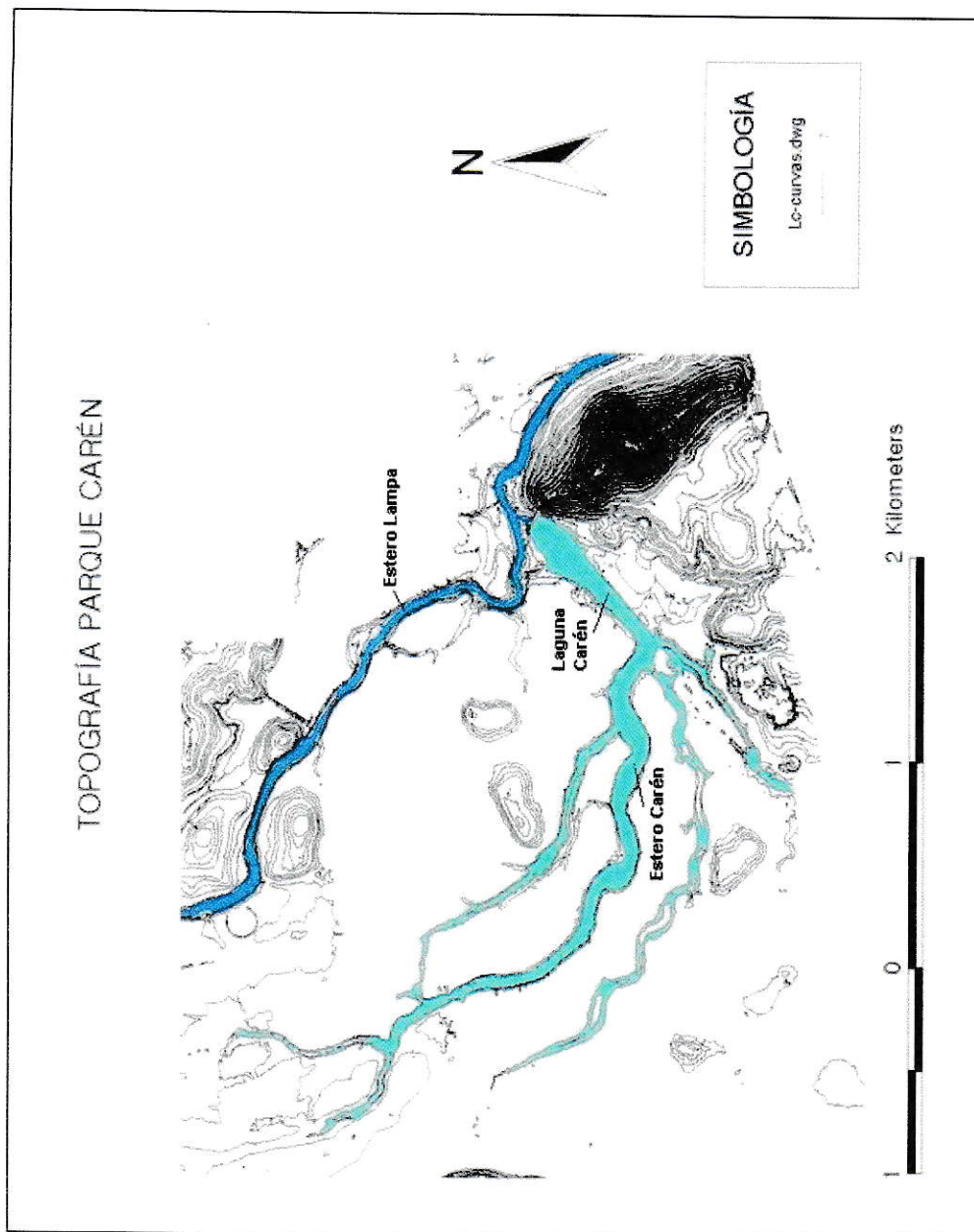


Figura 4. Topografía de la Laguna Carén.

2.2. CONDICIONES CLIMÁTICAS DE LA ZONA

Por su ubicación, inserta en el área urbana de Santiago, la zona de estudio se encuentra sometida a un régimen climático controlado por el Anticiclón del Pacífico. Este anticiclón se sitúa sobre la zona central durante el verano, originando un clima de características fundamentalmente secas y con gran radiación, la que se ve fuertemente contrastada durante el invierno, en donde el desplazamiento del anticiclón hacia el norte permite el ingreso de sistemas frontales que acarrearán nubes, lluvias y disminución ostensible de la temperatura ambiente. Complementariamente, las estaciones de primavera y otoño tienen un carácter transicional, con variaciones principalmente térmicas.

En cuanto a las precipitaciones, éstas provienen de la presencia de algunos sistemas frontales, los cuales se ven exagerados por el efecto del relieve. Éstas se registran en forma ocasional, presentan gran irregularidad y son generalmente ciclónicas, acompañadas con vientos del norte y noroeste con influencia marina. De acuerdo a las estadísticas de la estación Pudahuel de la Dirección Meteorológica de Chile, con registros desde 1968 hasta 1995, la zona presenta una temporada seca de octubre a marzo y una húmeda de abril a septiembre, resultando el mes más lluvioso julio, con una media de 73,0 mm, y el mes más seco enero, con sólo 0,3 mm de promedio mensual. A nivel anual, se obtienen valores medios de 259,5 mm, con un máximo registrado de 682,0 mm y un mínimo de 25,9 mm.

Por su parte, la distribución de temperaturas en el año en la zona es muy regular, registrándose su mayor temperatura media en enero, con un promedio de 20,2° C y su menor temperatura media en julio con 7,3° C. El promedio anual es de 13,6 °C. La temperatura máxima absoluta alcanza un valor promedio de 33,8 °C y la mínima absoluta un valor promedio de -3,2 °C, siendo los valores extremos máximos y mínimos registrados de 36,6 °C y -6,8 °C, respectivamente.

3.

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. Es por esto, que resulta relevante realizar un estudio con el fin de determinar la concentración de algunas especies químicas de interés, así como la estimación de los flujos difusivos para avanzar en los antecedentes que permitan estimar el flujo desde la interfaz sedimento-agua de ciertos metales en el sistema y además, comprender este ecosistema acuático y los eventuales impactos que éste pueda recibir.

3.1. OBJETIVO GENERAL

- Determinación de especies químicas en la laguna Carén.

3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar los parámetros fisicoquímicos de la columna de agua de la laguna Carén.
- Determinar la concentración de: hierro, manganeso, cobre, sodio, potasio, calcio y magnesio en la columna de agua e interfaz sedimento-agua de la laguna Carén.
- Determinar la concentración de iones como: nitrato, fosfato, sulfuro, sulfato y amonio en la columna de agua e interfaz sedimento-agua de la laguna Carén.
- Determinar la difusión de algunas especies químicas a través de la interfaz sedimento-agua de la laguna Carén.

4.

MATERIALES Y MÉTODOS

4.1. MUESTREO

La selección de los lugares de muestreo dependen en gran medida de las propiedades morfométricas e hidrodinámicas de una masa de agua (OECD, 1982). Considerando lo anterior, el muestreo de la columna de agua de la laguna Carén se realizó en uno de los puntos de mayor profundidad de la laguna (Fig. 5).

4.1.1 COLUMNA DE AGUA

Se efectuaron cinco campañas de muestreo de la columna de agua, entre los meses de mayo y octubre del 2002 (Tabla 3).

Tabla 3. Periodos de Muestreo de la Columna de Agua

Muestreo	Fecha
1	25 de mayo
2	28 de Junio
3	5 de Julio
4	23 de Agosto
5	4 de Octubre

Las muestras fueron colectadas en intervalos de un metro usando botellas Van Dorn de 2,5 L. Éstas fueron filtradas (membrana de filtración de nitrato de celulosa, con un diámetro de poro de 0,2 μm) y acidificadas con ácido nítrico concentrado de calidad ultra puro, hasta alcanzar un pH=2.

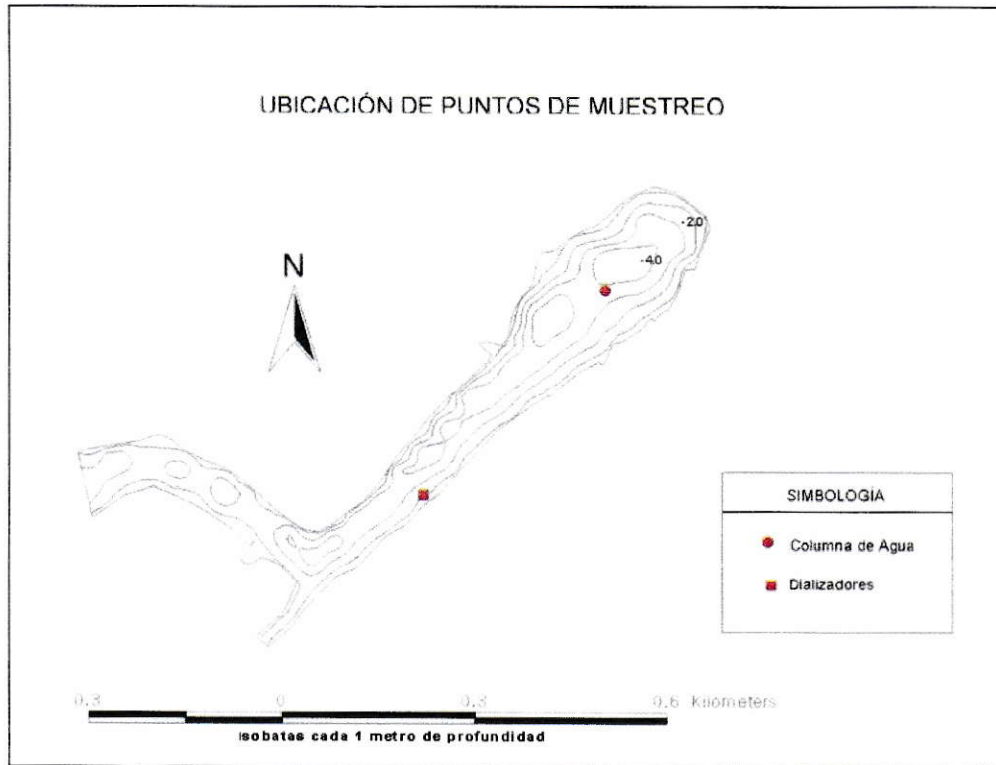


Figura 5. Ubicación de Puntos de Muestreo de la Columna de Agua e Interfaz Sedimento-Agua.

4.1.2 INTERFAZ SEDIMENTO-AGUA

Se realizaron 4 campañas de muestreo de la interfaz sedimento-agua de la laguna Carén (Tabla 4).

Tabla 4. Periodos de Muestreo de la Interfaz Sedimento-Agua

Muestreo	Periodo de Muestreo
1	28 de Junio al 12 de Julio
2	24 de Julio al 12 de Agosto
3	23 de Agosto al 6 de Septiembre
4	4 de Octubre al 18 de Octubre

Las muestras fueron colectadas utilizando un dializador (Fig.6). Este consiste en una placa de acrílico en cuyo interior presenta dos columnas verticales de cámaras horizontales (1 cm separa a cada fila). Los compartimentos son llenados con agua desmineralizada, siendo cubiertos por una membrana de filtración (Gelman HT-200, 0,2 μ m). El poro de ésta, define el tamaño de la especie que difunde al interior del dializador, determinando un fraccionamiento *in situ* de las especies solubles. A su vez la membrana es recubierta por una placa de acrílico, la cual presenta unas aberturas que se ajustan a las de cada compartimento. Enseguida son llevados a una cámara con agua desmineralizada, donde se burbujea nitrógeno por 48 horas a fin de extraer el oxígeno. El dializador se deja aproximadamente 15 días en el medio (interfaz), tiempo adecuado para alcanzar el equilibrio de difusión (Caringnan, 1984).

En el primer muestreo los dializadores fueron instalados verticalmente en el sedimento por un buzo, atados por una cuerda a una boya ubicada en la laguna. En los siguientes muestreos los dializadores fueron instalados manualmente, quedando 15 cm de dializador sobre la interfaz y 15 cm sumergidos en el sedimento.

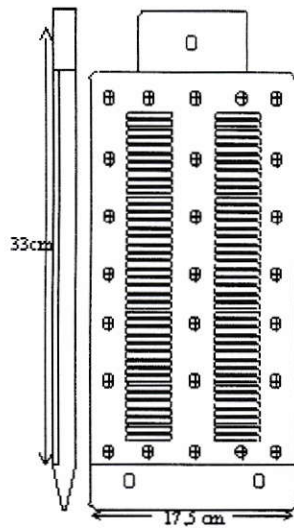


Figura 6. Diagrama de Dializador.

Luego de dos semanas de equilibrio, los dializadores fueron retirados del sedimento e inmediatamente se extrajo la muestra (Fig.7). Las muestras fueron colectadas con una micropipeta de 1 mL. Un conjunto de muestras fueron transferidas a tubos de polietileno de 1,5 mL, previamente acidificados con ácido nítrico concentrado (15 μ L) y almacenados a 6 °C hasta su análisis. Otro conjunto de muestras fue transferida a tubos ambientados con 20 μ L de solución de cloruro de zinc y gelatina para evitar la descomposición y pérdida de sulfuro.



Figura 7. Fotografía de Dializador.

4.2. ANÁLISIS QUÍMICO

En el presente subcapítulo se describen los reactivos, instrumentos y los procedimientos experimentales utilizados en el desarrollo del trabajo.

4.2.1 REACTIVOS

Todos los reactivos utilizados fueron de grado p.a y en algunos casos de grado ultra puro, evitando así la posible contaminación de las muestras. Las curvas de calibración de todos los elementos analizados fueron preparadas a partir de patrones Titrisol (Merck) y con agua destilada desmineralizada ($2 \mu\text{S}/\text{cm}^2$) obtenida por medio de un desionizador Nano Pure, Pure Water System Barnstead.

4.2.2 MATERIALES, APARATOS E INSTRUMENTOS

- Material de uso habitual en laboratorio.
- Espectrofotómetro de absorción atómica. Marca Perkin Elmer. Modelo 2380.
- Espectrofotómetro UV-Visible. Marca Shimadzu. Modelo UV-160.
- Espectrofotómetro de Emisión Atómica Acoplado Inductivamente con Plasma de Argón. Marca Perkin Elmer. Modelo Optima 2000 Dv.
- Conductivímetro. Marca Jenway. Modelo 4071.
- Microprocesador pH/ion meter. Marca WTW. Modelo PMX 2000.
- Sonda Multiparamétrica. Marca Horiba.
- Desionizador Nano Pure. Marca Pure Water System Barnstead.

4.2.3 COLUMNA DE AGUA

Con el fin de obtener un perfil vertical de algunas especies químicas en la columna de agua, se tomaron muestras a 0, 1, 2 y 3 metros de profundidad. Las cuales fueron analizadas por diferentes métodos químicos recomendados. Éstos se describen a continuación:

4.2.3.1 Determinación de Conductividad.

La determinación de la conductividad fue realizada utilizando un conductivímetro Jenway 4071, calibrado con KCl 0,1 mol/L

4.2.3.2 Determinación de pH.

La determinación de pH fue realizada utilizando un Microprocesador pH/ion meter WTW, PMX 2000, calibrado previamente.

4.2.3.3 Determinación de Carbonato/ Bicarbonato.

La determinación de carbonato/bicarbonato en muestras no acidificadas, fue realizada mediante titulación Potenciométrica, utilizando ácido clorhídrico 0,0093 eq/L y un Microprocesador pH/ion meter WTW, PMX 2000.

4.2.3.4 Determinación de Nitrato.

La determinación de nitrato en muestras no acidificadas, fue realizada mediante el método de Salicilato de Sodio, utilizando un espectrofotómetro UV-Visible, Shimadzu UV-160. La metodología de cuantificación utilizada fue la curva de calibración (Apéndice 1). El límite de detección experimental para este análisis se especifica en la Tabla 5.

4.2.3.5 Determinación de Fosfato.

La determinación de fosfato, fue realizada mediante el método del Molibdato de Amonio (EPA, n° 365.3), utilizando un espectrofotómetro UV-Visible, Shimadzu UV-160. La metodología de cuantificación utilizada fue la curva de calibración (Apéndice 1). El límite de detección experimental para este análisis se especifica en la Tabla 5.

4.2.3.6 Determinación de Sulfato.

La determinación de sulfato fue realizada mediante el método Turbidimétrico con Cloruro de Bario (EPA, n°375.4), utilizando un espectrofotómetro UV-Visible, Shimadzu UV-160. La metodología de cuantificación utilizada fue la curva de calibración (Apéndice 1). El límite de detección experimental para este análisis se especifica en la Tabla 5.

4.2.3.7 Determinación de Hierro (II).

La determinación de hierro (II) fue realizada mediante el método de la Ferrozina (Stookey, 1970), utilizando un espectrofotómetro UV-Visible, Shimadzu UV-160. La metodología de cuantificación utilizada fue la curva de calibración (Apéndice 1). El límite de detección experimental para este análisis se especifica en la Tabla 5.

4.2.3.8 Determinación de Amonio.

La determinación de amonio fue realizada mediante el método de Azul de Indofenol (Krom, 1980), utilizando un espectrofotómetro UV-Visible, Shimadzu UV-160. La metodología de cuantificación utilizada fue la curva de calibración (Apéndice 1). El límite de detección experimental para este análisis se especifica en la Tabla 5.

4.2.3.9 Determinación de Sulfuro.

La determinación de sulfuro fue realizada mediante un test fotométrico Spectroquant 14779 Hidrogenosulfuro (Merck AG), basado en la reacción de Caro-Fischer. La metodología de cuantificación utilizada fue la curva de calibración (Apéndice 1). El límite de detección experimental para este análisis se especifica en la Tabla 5.

4.2.3.10 Determinación de Calcio, Cobre, Potasio, Sodio, Manganeso y Magnesio.

La concentración de estos elementos fue determinada por espectrofotometría de absorción atómica aspirando directamente la solución (patrones y muestra) a la llama aire-acetileno. La metodología de cuantificación utilizada fue la curva de calibración (Apéndice 1). Las concentraciones obtenidas se expresan en $\mu\text{mol/L}$.

Los metales estudiados fueron medidos en un espectrofotómetro de absorción atómica marca Perkin Elmer modelo 2380, siguiendo los límites de detección (LD) (Tabla 5) y rangos lineales sugeridos y registrados en el manual de dicho equipo.

4.2.4 INTERFAZ SEDIMENTO-AGUA

La interfaz sedimento-agua fue muestreada según la técnica de diálisis, como se describió anteriormente. En cada campaña de muestreo se obtuvieron 156 muestras, las cuales fueron utilizadas para la determinación de hierro (II), fosfato, metales traza (cobre, manganeso, zinc, molibdeno, cadmio) y sulfuro. Estas especies fueron analizadas debido a la importancia que presentan en el sistema.

4.2.4.1 Determinación de Fosfato y Hierro (II).

La determinación de fosfato y hierro (II), se realizó utilizando el mismo procedimiento del análisis de las muestras de la columna de agua.

4.2.4.2 Determinación de Sulfuro.

La determinación de sulfuro en las muestras, fue realizada mediante un test fotométrico Spectroquant 14779 Hidrogenosulfuro (Merck AG), basado en la reacción de Caro-Fischer. El método debió ser adaptado para determinaciones en 1 mL de muestra. La cuantificación de las muestras se realizó utilizando la curva de calibración (Apéndice 1). El límite de detección experimental para este análisis se especifica en la Tabla 5.

4.2.4.3 Determinación de Metales Traza.

La determinación de los metales traza tales como: cobre, manganeso, zinc, molibdeno y cadmio, se realizó mediante la técnica de espectrofotometría de emisión atómica acoplado inductivamente con plasma de argón, ICP (APHA, 1995). Siguiendo los límites de detección (LD) sugeridos y registrados en el manual de dicho equipo, los cuales se muestran en la Tabla 5. La metodología de cuantificación utilizada fue la curva de calibración (Apéndice 1).

4.2.5 SEDIMENTO

4.2.5.1 Procedimiento de Disgregación Ácida.

Para el análisis de sedimento se utilizó el procedimiento de disgregación ácida a presión.

Procedimiento.

Se pesa 0,1 g de sedimento seco, se vierte en el vaso de teflón de la bomba PARR, se adiciona a éste 7,0 mL de HF y 1,0 mL de agua regia. El vaso se cierra y se introduce a la bomba, luego se calienta a 110°C durante 12 horas. La solución transparente se recibe en 5,6 g de H₃BO₃ y se diluye a 100 mL.

La concentración de los metales estudiados (aluminio, níquel, cromo, cadmio, plomo, molibdeno, cobalto y silicio) fue determinada por espectrofotometría de absorción atómica aspirando directamente la solución (patrones y muestra), siguiendo los límites de detección (LD) y rangos lineales sugeridos y registrados en el manual de dicho equipo. La metodología de cuantificación utilizada fue la curva de calibración. Todas las concentraciones obtenidas se expresan en µg (elemento)/g (sedimento seco).

4.3 Determinación del Límite de Detección y Cuantificación.

El límite de detección (LD) de cualquier método analítico esta determinado por la concentración mínima que puede ser detectada con razonable grado de certeza. Este límite depende de la relación entre la magnitud de la señal analítica y el valor de las fluctuaciones estadísticas de la señal del blanco o del analito de concentración muy diluida. Cuando nos aproximamos al límite de detección, la señal analítica se aproxima a la señal media del blanco S_{bl} . La mínima señal analítica distinguible S_m se toma por tanto como la suma de la señal media del blanco S_{bl} más un múltiplo k de la desviación estándar del mismo (Skoog & Leary, 1994). Esto es,

$$S_m = S_{bl} + k\sigma_{bl} \quad (2)$$

Donde $k = 3$.

Experimentalmente, S_m se determinó realizando 20 medidas del analito de concentración muy diluida, cada 2 minutos. A continuación los datos se trataron estadísticamente para obtener S_{bl} y σ_{bl} . Así, el límite de detección se calculo a partir de la siguiente ecuación:

$$LD = \frac{S_m - S_{bl}}{m} \quad (3)$$

Donde m es la pendiente de la curva de calibración del analito de interés, definida por la IUPAC como sensibilidad.

El límite de cuantificación (LC), está definido como la concentración más pequeña con la que pueden realizarse medidas cuantitativas (Skoog & Leary, 1994). La American Chemical Society (ACS, Comité de Envi. Improve, 1980), recomienda asignar un valor de $k = 10$ para definir este límite. Esto es,

$$LC = 10 \frac{\sigma_{bl}}{m} \quad (4)$$

El límite de detección y cuantificación de los métodos analíticos utilizados se presentan en la tabla 5.

5.

RESULTADOS

El estudio de especies químicas en la laguna Carén involucró la puesta a punto de los diferentes métodos analíticos mencionados anteriormente. En la Tabla 5 se presentan los límites de detección y cuantificación de dichos métodos.

Tabla 5. Límites de Detección, Cuantificación y Métodos Analíticos de las Especies Analizadas.

Especie Química	Límites de Detección $\mu\text{mol/L}$	Límites de Cuantificación $\mu\text{mol/L}$	Método Analítico
Sulfuro	0,18	0,61	Caro-Fisher
Fosfato	0,86	2,85	Molibdato de Amonio
Amonio	3,74	12,4	Azul de Indofenol
Sulfato	2,85	9,5	Cloruro de Bario
Nitrato	0,63	2,1	Sodio Salicilato
Hierro (II)	0,34	1,13	Ferrozina
Calcio	2,29	7,6	Absorción Atómica*
Magnesio	0,32	1,06	Absorción Atómica*
Cobre	1,21	4,03	Absorción Atómica*
	0,006	0,02	ICP**
Zinc	0,27	0,9	Absorción Atómica*
	0,01	0,03	ICP**
Manganeso	0,95	3,16	Absorción Atómica*
	0,007	0,02	ICP**
Cadmio	0,008	0,03	ICP**
Molibdeno	0,015	0,05	ICP**

*Manual de espectrofotómetro de absorción atómica. Perkin Elmer, modelo 2380.

**Manual de espectrofotómetro de emisión atómica acoplado inductivamente con plasma de argón. Perkin Elmer, modelo Optima 2000 Dv. Optical Emission Spectrometer

Los resultados obtenidos en el análisis de la columna de agua, interfaz sedimento-agua y sedimento, se detallan a continuación:

5.1. COLUMNA DE AGUA

Características Fisicoquímicas.

5.1.1 pH

El pH de la columna de agua fluctúa entre 7,6 y 8,7 (Tabla 6). Los valores de pH, presentaron una leve disminución en función de la profundidad, excepto en el mes de mayo donde aumenta, como se muestra en la Figura 8.

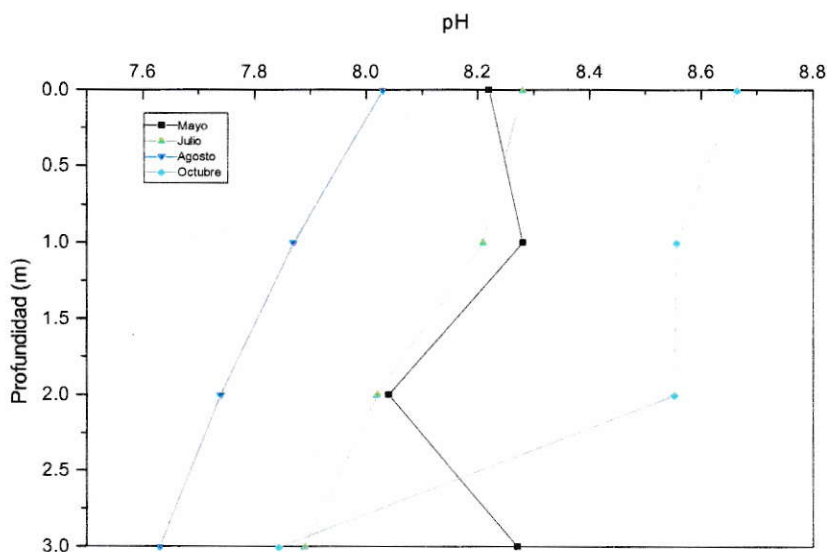


Figura 8. Perfil de pH en función de la Profundidad en la Columna de Agua.

5.1.2 Oxígeno Disuelto

El oxígeno disuelto, presenta una variación entre 5,4 y 13,6 mg/L. Presentando una tendencia a disminuir con la profundidad, como se observa en la Figura 9.

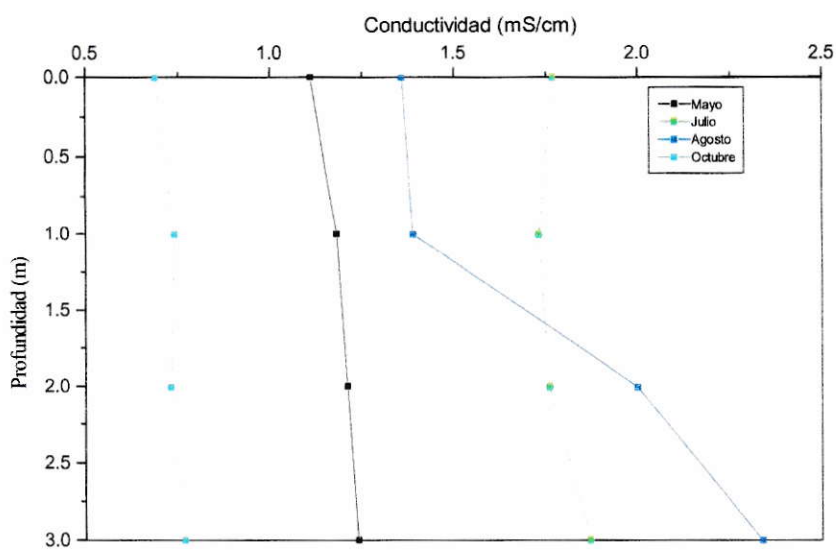


Figura 10. Perfil de Conductividad Eléctrica en función de la Profundidad en la Columna de Agua.

5.1.4 Características Químicas

Los compuestos iónicos de mayor concentración en la columna de agua de la laguna Carén fueron sodio y bicarbonato (Tabla 6). De acuerdo a la concentración expresada en miliequivalente/L de cationes, la relación obtenida es: sodio > magnesio > calcio > potasio. En el caso de los aniones: bicarbonato > sulfato > nitrato. La distribución vertical de los cationes y aniones estudiados en general fue homogénea.

5.1.5 Nitrato

La concentración de nitrato en la columna de agua, se encuentra en el rango de 3,22 y 122 $\mu\text{mol/L}$. En el mes de octubre la concentración de nitrato en prácticamente todas las profundidades se presentó bajo el límite de detección de la técnica utilizada (Tabla 6).

5.1.6 Fosfato

La concentración de fosfato en la columna de agua se encuentra en el rango de 0,092 y 11,34 $\mu\text{mol/L}$. Las mayores concentraciones de fosfato fueron registradas en el mes de agosto (Tabla 6).

5.1.7 Amonio

La concentración de amonio en la columna de agua, presenta un rango entre 3 y 27 $\mu\text{mol/L}$ (Tabla 6). La concentración aumenta con la profundidad, encontrando las mayores concentraciones cerca del sedimento.

5.1.8 Sulfuro

La concentración de sulfuro en la columna de agua fue baja, presentando un rango entre 0,2 y 2,5 $\mu\text{mol/L}$. La distribución vertical fue prácticamente homogénea. En los dos últimos muestreos la concentración de sulfuro se presentó bajo el límite de detección de la técnica utilizada (Tabla 6).

5.1.9 Hierro (II)

La concentración de hierro (II) en la columna de agua, presenta un rango entre 0,2 y 7 $\mu\text{mol/L}$. La distribución vertical fue homogénea, a excepción del mes de agosto donde la concentración aumento con la profundidad (Tabla 6).

5.1.10 Manganeso

La concentración de manganeso en la columna de agua, presenta un rango entre 6 y 236 $\mu\text{mol/L}$. En el muestreo de mayo, la concentración se presentó bajo el límite de detección de la técnica utilizada. En los siguientes muestreos la tendencia general fue el aumento de la concentración en función de la profundidad (Tabla 6).

5.1.11 Cobre

La concentración de cobre en la columna de agua fue baja. De dieciseis muestras analizadas sólo dos presentaron concentraciones sobre el límite de detección de la técnica utilizada. La concentración promedio de estas muestras fue de 1,85 $\mu\text{mol/L}$. (Tabla 6).

Tabla 6. Determinación de Especies Químicas y Variables Fisicoquímicas de la Columna de Agua de la Laguna Carén.

Especies Químicas μmol/L	25 de Mayo Profundidad (m)				28 de Junio Profundidad (m)				5 de Julio Profundidad (m)				23 de Agosto Profundidad (m)				4 de Octubre Profundidad (m)			
	0	1	2	3	0	1	2	3	0	1	2	3	0	1	2	3	0	1	2	3
NH ₄ ⁺	3	nd	27	21	nd	-	-	nd	nd	nd	10	9	17	19	nd	31,5	15	nd	20,4	nd
Fe ²⁺	1	1	0.6	nd	7	-	-	29	1	1,5	2	nd	2	3,5	5	7	1,1	2	2,4	1,7
Mg ²⁺	1008	987	999	1032	2036	-	-	2225	2279	2250	2262	2398	2545	2577	3603	3737	1446	1411	1423	1607
Ca ²⁺	3742	3466	3593	3567	2470	-	-	2695	3742	3696	3668	4017	2655	2620	3599	4401	2754	2769	2697	2784
SO ₄ ²⁻	1478	2447	2145	3530	7695	-	-	8059	1599	1957	2384	2686	2364	3374	8794	20272	2313	2313	2757	2313
PO ₄ -P	nd	0,092	nd	3,8	4	-	-	11	nd	nd	nd	6,745	11,34	11,03	nd	8,58	nd	nd	nd	nd
S ²⁻	0,45	0,3	2,5	0,4	0,45	-	-	4,5	nd	0,3	0,6	0,2	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,6	nd
Cu ²⁺	nd	nd	nd	nd	-	-	-	-	nd	nd	nd	nd	nd	nd	1,8	nd	1,9	nd	nd	nd
Mn ²⁺	nd	nd	nd	nd	13,1	-	-	14	6	6	6	7	11	12,3	62	234	3,6	3,1	3,4	20,7
K ⁺	212	235	197	212	89	-	-	169	161	143	143	176	174	156	209	191,5	143	104	123	181
Na ⁺	4872	4872	4611	4872	3262	-	-	3871	3393	3393	3349	3510	3845	3672	4841	4625	3558	3501	3501	4263
NO ₃ ⁻ - N	-	-	-	-	90	-	-	122	90	57	67	67	49	51	29	27	3,22	nd	nd	nd
HCO ₃ ⁻	2721	2508	2524	2672	4131	-	-	4344	4804	4951	5098	5393	3721	3795	4115	-	3230	3430	3435	3746
Parámetros Fisicoquímicos																				
Conductividad mS/cm	1,11	1,18	1,21	1,24	1,32	-	-	1,4	1,77	1,73	1,76	1,87	1,36	1,39	2	2,34	0,69	0,74	0,73	0,77
pH	8,22	8,28	8,04	8,27	8,22	-	-	7,79	8,28	8,21	8,02	7,89	8,03	7,87	7,74	7,63	8,66	8,56	8,55	7,8
Temperatura °C	-	-	-	-	-	-	-	14,4	-	-	-	-	11,9	11,8	10,8	-	19,2	17,9	17,8	-

nd: no detectado (< L.D).

-: determinación no realizada.

5.2. INTERFAZ SEDIMENTO-AGUA

5.2.1 Fosfato

El fosfato disuelto presenta un rango de concentración para los diferentes muestreos entre 0,5 y 59 $\mu\text{mol/L}$. La distribución vertical mostró un aumento de la concentración en la zona anóxica, bajo la interfaz sedimento-agua, como se observa en la Figura 11.

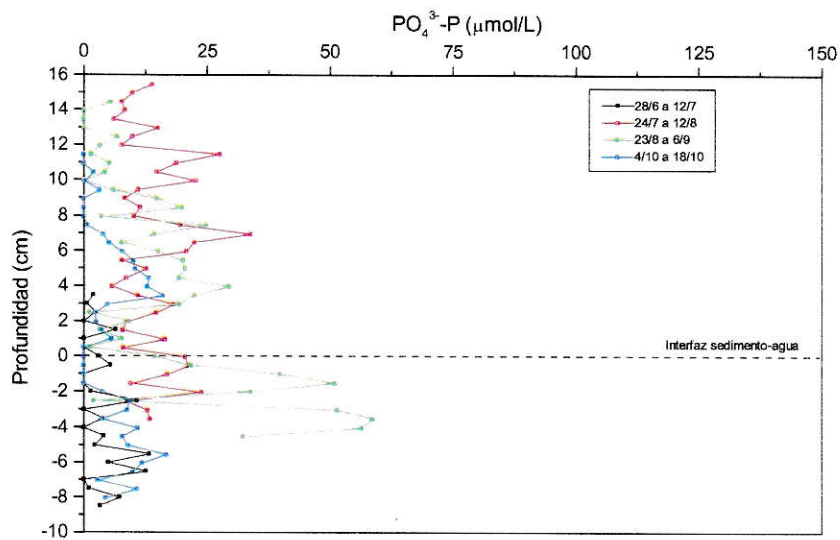


Figura 11. Distribución Vertical de la Concentración de Fosfato Disuelto en el Agua Intersticial.

5.2.2 Manganeso

El manganeso disuelto presenta un rango de concentración para los diferentes muestreos entre 0,7 y 118 $\mu\text{mol/L}$. La distribución vertical de manganeso fue prácticamente homogénea en la zona oxigenada, luego en la interfaz sedimento-agua la concentración aumento considerablemente. En la zona anóxica, la concentración de manganeso disminuyo en los muestreos de julio y septiembre, por el contrario en el muestreo de octubre la concentración tiende a aumentar en esta zona, como se muestra en la Figura 12.

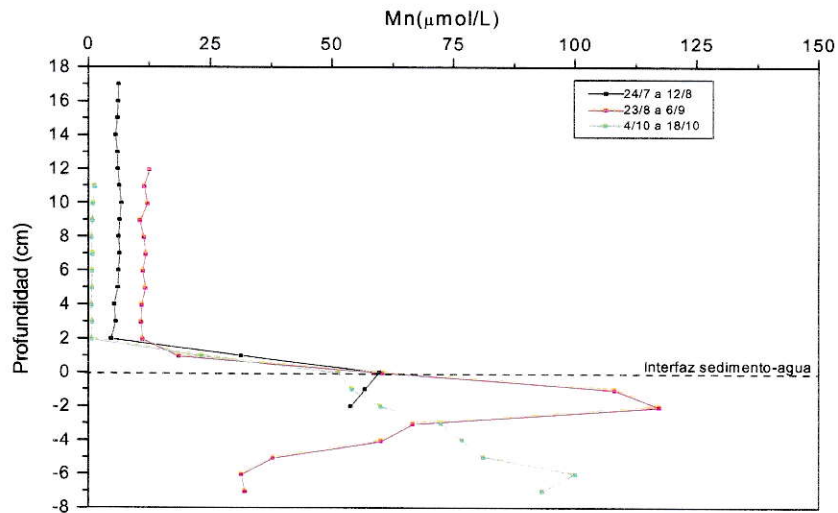


Figura 12. Distribución Vertical de la Concentración de Manganeso Disuelto en el Agua Intersticial.

5.2.3 Sulfuro

El sulfuro disuelto presenta un rango de concentración para los diferentes muestreos que varía entre 0,12 y 15,4 $\mu\text{mol/L}$. La distribución vertical fue homogénea, exceptuando el muestreo de septiembre en el cual existió un aumento en la concentración de sulfuro en la zona anóxica (Figura 13).

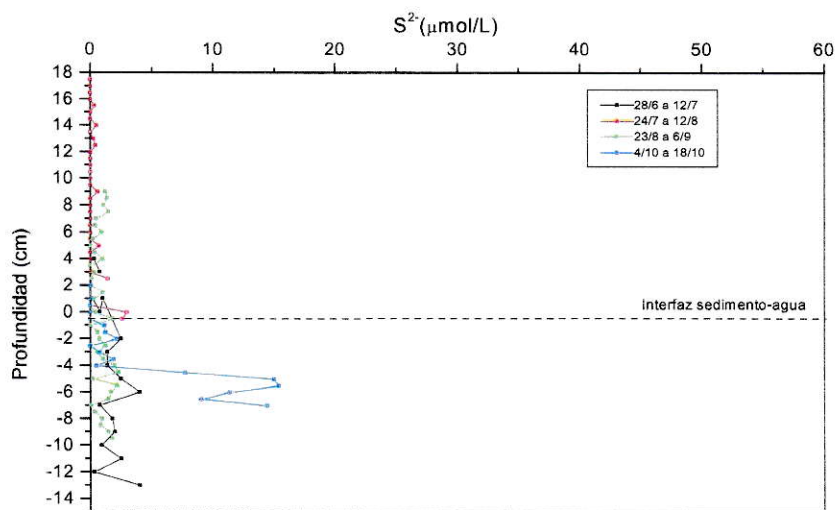


Figura 13. Distribución Vertical de la Concentración de Sulfuro Disuelto en el Agua Intersticial.

5.2.4 Hierro (II)

La presencia de hierro (II) en el agua intersticial de la laguna Carén fue detectada sólo en el muestreo de octubre, presentando concentraciones entre 0,1 y 7 $\mu\text{mol/L}$. La tendencia vertical de la concentración fue relativamente homogénea sobre la interfaz sedimento-agua. En la zona anóxica el perfil de concentración fue irregular, como se muestra en la Figura 14.

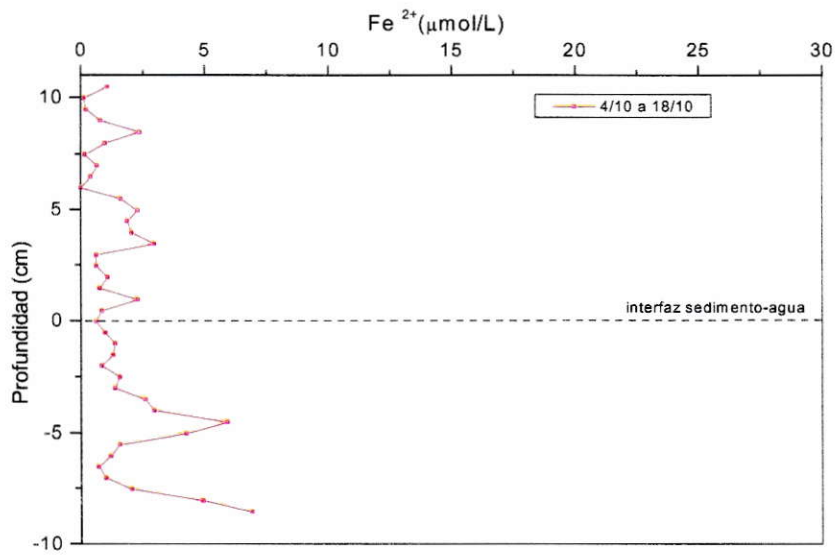


Figura 14. Distribución Vertical de la Concentración de Hierro (II) en el Agua Intersticial.

5.2.5 Molibdeno

La concentración de molibdeno presenta un rango de concentración para los diferentes muestreos entre 0,01 y 0,28 $\mu\text{mol/L}$. Como se observa en la Figura 15, la distribución vertical de molibdeno fue homogénea, salvo en las cercanías de la interfaz sedimento-agua donde disminuyó.

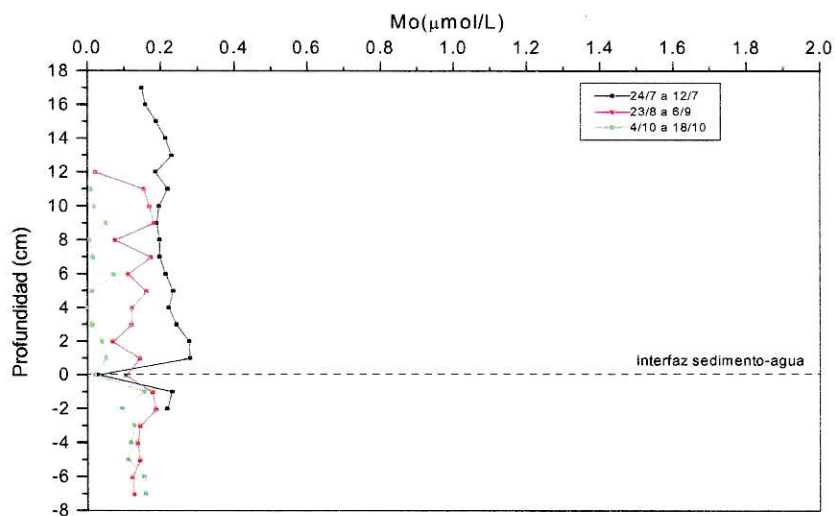


Figura 15. Distribución Vertical de la Concentración de Molibdeno Disuelto en el Agua Intersticial.

5.2.6 Zinc

La presencia de zinc en el agua intersticial de la laguna Carén fue detectada sólo en el muestreo de octubre, presentando un rango de concentración entre 0,2 y 1 $\mu\text{mol/L}$. La distribución vertical de la concentración fue homogénea como se observa en la Figura 16.

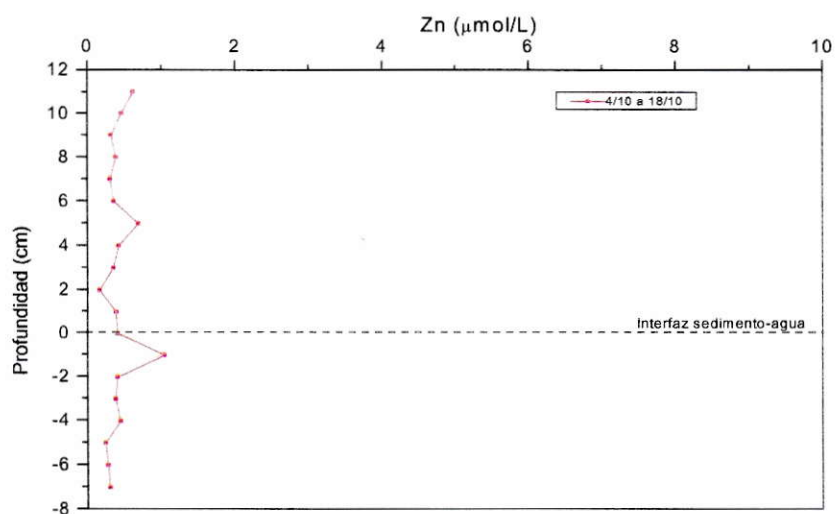


Figura 16. Distribución Vertical de la Concentración de Zinc en el Agua Intersticial.

5.2.7 Cobre y Cadmio

Las concentraciones de cobre y cadmio encontradas en las muestras analizadas, se presentaron bajo el límite de detección de la técnica utilizada.

5.2.8 FLUJOS DIFUSIVOS A TRAVÉS DE LA INTERFAZ SEDIMENTO-AGUA.

Los flujos difusivos de Fe (II), Mn (II), Zn (II), fosfato, sulfuro y molibdeno, fueron calculados utilizando la ecuación (1):

$$J_D = -\phi D_s \frac{\delta C}{\delta Z} \quad (1)$$

C = concentración del ion disuelto (mol/cm³),

Z = profundidad (cm),

D_s = coeficiente de difusión (cm²/s) corregido a 12°C,

φ = porosidad,

s = sedimento.

La porosidad del sedimento fue estimada utilizando la siguiente ecuación, (Berner, 1987):

$$\phi = \frac{V_{\text{agua}}}{V_{\text{agua}} + V_{\text{sólido}}} \quad (5)$$

V_{agua} = volumen de agua del sedimento,

V_{sólido} = volumen del sólido.

En ambos casos, el volumen fue obtenido a partir de la masa y de la densidad. La porosidad determinada en el sedimento de la laguna Carén fue de 0,4.

El gradiente de concentración ($\delta C/\delta z$), fue calculado en la porción lineal del gráfico de concentración versus profundidad. Por ejemplo, para manganeso (Fig.12), el gradiente fue calculado tomando tres puntos, desde 1 cm a -1 cm

El error asociado en este cálculo (usualmente cercano al 15%) puede ser estimado a partir del gradiente de concentración, coeficiente de difusión y de la porosidad. El error en la porosidad y en el coeficiente de difusión es cercano al 5% y a $\pm 0,5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$, respectivamente. La mayor fuente de error en el cálculo de flujos

difusivos surge debido al limitado número de puntos disponibles para la determinación del gradiente de concentración (Li & Gregory, 1974).

Los resultados del cálculo para las diferentes especies analizadas se presentan en la siguiente tabla:

Tabla 7. Flujos Difusivos de Especies Químicas a través de la Interfaz Sedimento-Agua de la Laguna Carén.

Espece	Muestreo	$\delta C/\delta Z$ 10^{-9}mol/cm^3	D_s $10^{-6}\text{cm}^2/\text{s}$	J_D $10^{-15}\text{mol/cm}^2\text{s}$	J_D $10^{-6}\text{mol/m}^2\text{d}$
Mn^{2+}	24/7	27	4,87	54	47
Mn^{2+}	23/8	45	4,87	87	75
Mn^{2+}	4/10	25	4,87	49	42
Fe^{2+}	4/10	0,76	5,12	1,56	1,35
S^{2-}	4/10	14	6,95	40	35
Zn^{2+}	4/10	0,67	5,19	1,32	1,14
$\text{PO}_4^{-}\text{-P}$	24/7	25	6,03	61	52
$\text{PO}_4^{-}\text{-P}$	23/8	25	6,03	62	53
$\text{PO}_4^{-}\text{-P}$	4/10	11	6,03	26	22
MoO_4^{2-}	24/7	0,20	9,91	0,81	0,7
MoO_4^{2-}	23/8	0,07	9,91	0,28	0,24
MoO_4^{2-}	4/10	0,13	9,91	0,36	0,31

5.3. SEDIMENTO

Los resultados del análisis elemental (Tabla 8), muestran que en el sedimento analizado las especies químicas predominantes son: hierro, aluminio, silicio y sodio. Las concentraciones de molibdeno, cadmio y cromo se encuentran bajo el límite de detección de la técnica utilizada.

Tabla 8. Resultados del Análisis Elemental de Sedimento de la Laguna Carén.

Especie Química	µg elemento/µg sedimento seco (10 ³)
Hierro	59,5
Aluminio	54,26
Silicio	54,0
Sodio	27,16
Magnesio	16,09
Potasio	15,4
Calcio	5,15
Manganeso	1,27
Cobre	0,41
Zinc	0,14
Cobalto	0,05
Molibdeno	nd
Cromo	nd
Cadmio	nd

nd: no detectado

6.

DISCUSIÓN

6.1. COLUMNA DE AGUA

6.1.1 Características Fisicoquímicas

El pH de la columna de agua de la laguna Carén se encuentra entre 6,5 y 8,7, que es un rango óptimo para la existencia de la mayoría de la vida biológica que en ella se desarrolla (Curtis, 1992).

El pH en la columna de agua, está determinado por el sistema tampón $\text{CO}_2/\text{HCO}_3^-$, también puede estar influido por la actividad fotosintética. En el agua superficial la mayor intensidad de la fotosíntesis con respecto a la respiración, tiende a provocar un aumento del pH (Fig. 8), junto con una disminución del contenido de CO_2 , mientras que en la zona más profunda y en los sedimentos se genera CO_2 por la respiración, lo cual hace disminuir el pH. Otras reacciones tales como, la degradación heterotrófica de materia orgánica, la nitrificación del amonio, la oxidación de sulfuros y la disociación del H_2CO_3 , provocan también la disminución de este parámetro (Wetzel, 1975).

La concentración de oxígeno disuelto en la columna de agua, tiende a disminuir con la profundidad (Fig. 9), el oxígeno disuelto en el agua proviene de la atmósfera y de la fotosíntesis que realizan las plantas, como esta actividad es mayor en las capas superiores bien iluminadas su concentración será mayor en este nivel. En las aguas profundas la pérdida de oxígeno es resultado de la demanda debido a la oxidación de la materia orgánica; en la interfaz sedimento-agua la descomposición bacteriana podría provocar aún una mayor demanda de oxígeno. Aunque la respiración vegetal y animal pueden consumir una significativa concentración de

oxígeno disuelto, el consumo mayor es debido a la respiración bacteriana, que descompone la materia orgánica que sedimenta (Wetzel, 1975). La concentración de oxígeno disuelto en la columna de agua también está relacionado con la solubilidad de éste, la que puede ser afectada de manera no lineal por la temperatura, a menor temperatura del agua mayor es la solubilidad del gas (Hutchinson, 1957).

La conductividad eléctrica de las aguas naturales normalmente se encuentra determinada por las concentraciones de los macroelemento (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+) y de los aniones principales (HCO_3^- , CO_3^{2-} y SO_4^{2-}). Como se observa en la Figura 10, la conductividad no presenta variaciones a excepción del mes de agosto en el cual se produce un aumento de la conductividad en la zona más profunda, lo que podría ser debido a aportes externos.

6.1.2 Características Químicas

La química de las aguas naturales depende de diversos factores: físicos, hidrodinámicos, químicos, cinéticos, bioquímicos y termodinámicos (Stumm & Morgan, 1996). Una descripción genérica de alguno de esos factores están descritos en la Figura 2.

6.1.2.1 Cationes

En la columna de agua de la laguna Carén los cationes predominantes son: sodio, magnesio y calcio. Los minoritarios son: amonio, hierro, cobre y manganeso (Tabla 6).

El sodio es requerido para la fotosíntesis, transporte de bicarbonato, regulación intracelular de pH, fijación de nitrógeno, reducción de nitrato y liberación de fosfato. Los resultados del muestreo realizado entre los meses de mayo y octubre, no mostraron una variación apreciable de sus niveles de concentración, ni temporal ni en función de la profundidad (Tabla 6). Un comportamiento similar presentaron magnesio y potasio en la columna de agua. Esto está de acuerdo con algunos estudios (Wetzel, 1975) que han señalado que sodio, potasio y magnesio son relativamente

conservativos, en la mayoría de los lagos, ya que no son requeridos en concentraciones significativas por la biota (Wetzel, 1975).

El magnesio es requerido universalmente por las plantas. Los compuestos de magnesio, muestran una alta solubilidad que explica los elevados niveles de concentración observados en los sistemas acuáticos naturales (Williams, 1994).

En la laguna Carén, el calcio también es un elemento mayoritario, sus niveles de concentración se mantienen constantes en función de la profundidad, en cambio al analizar la concentración en función del tiempo de muestreo, se observa que en el mes de mayo la concentración fue mayor. Esto podría deberse a que este elemento podría estar influyendo en la dinámica de crecimiento de la flora y fauna de la laguna. Es un nutriente muy requerido para el metabolismo de las plantas. La disminución es relativamente pequeña (aproximadamente 20%) y podría estar condicionada a procesos de precipitación de CaCO_3 desde la atmósfera o estar asociada con el polvo del suelo que arrastra CaCO_3 (Williams, 1994).

Otro catión de importancia en la columna de agua es el amonio. Como se observa en la Tabla 6, la concentración de éste aumenta con respecto a la profundidad. La tendencia señalada puede ser resultado de la desaminación (reductiva) o por hidrólisis provenientes de la degradación enzimática de proteínas (Pourriot & Meybeck, 1996). El amonio predomina en condiciones reductoras (Stumn & Morgan, 1996).

La concentración de hierro soluble en la columna de agua de la laguna Carén es baja comparada con las concentraciones de los otros cationes. Esto está de acuerdo con la solubilidad de las especies de hierro a pH 7, a las condiciones reductoras de la columna de agua de la laguna y al comportamiento redox de la dupla Fe(II)/Fe(III) en las aguas naturales. La tendencia es a la formación de oxihidróxidos de hierro (III) en forma coloidal y/o de agregados (Stumn & Morgan, 1996).

Como se observa en la Tabla 6, la concentración de manganeso aumenta en función de la profundidad. En aguas con alto contenido de oxígeno, como es el caso de laguna Carén, se encuentra como Mn (III/IV) formando oxihidróxidos en forma de coloides y partículas (Hamilton-Taylor & Davison, 1995). La mayor concentración en la zona profunda podría deberse al aporte Mn (II) proveniente de la interfaz sedimento-agua (zona eventualmente reductora), dado la relativa facilidad de reducción de la especie oxidada y la significativa solubilidad de la especie reducida en el rango de pH 4 - 8 (Hamilton-Taylor & Davison, 1995).

Las concentraciones de sulfuro y cobre soluble en la columna de agua son bajas (Tabla 6). El sulfuro es estable en condiciones anóxicas y el cobre, al pH del sistema, tendería a formar carbonatos insolubles y por lo tanto, precipitados en los sedimentos (Sigg y col, 1994).

6.1.2.2 Aniones

De los aniones analizados en la columna de agua de la laguna Carén, el bicarbonato es el que presentó mayor concentración. La distribución vertical de éste muestra un aumento progresivo de su concentración con respecto a la profundidad (Tabla 6). La menor concentración que muestran las aguas superficiales podría estar relacionado con la fotosíntesis de fitoplancton y de la flora litoral (Otsuki, 1974). Dadas las condiciones de pH de la laguna Carén, la especie de carbono inorgánico predominante posiblemente es el bicarbonato (Wetzel, 1975).

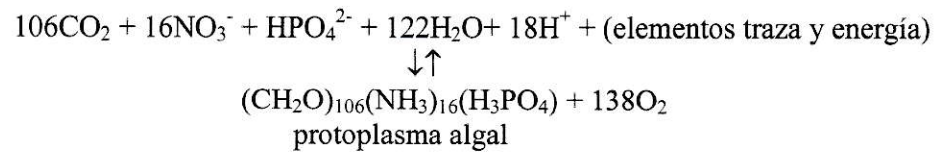
La concentración promedio de sulfato en la columna de agua fue de 290 mg/L, aproximadamente. Este valor permite estimar que las aguas de la laguna pueden ser usadas con fines recreacionales de acuerdo a una reciente normativa de calidad de aguas (Decreto 87/01, 2001). En aguas naturales un aumento en la concentración de sulfato se asocia con actividades mineras, por la presencia del mineral gypsita (CaSO_4). Otra fuente minoritaria de sulfato en las aguas superficiales es la quema de combustible. El carbón y petróleo tienen azufre que se convierte en SO_2 y SO_3 (Stumm & Morgan, 1996). El aumento de la concentración de sulfato con

la profundidad podría deberse a la resuspensión de sedimentos y/o a las condiciones redox particulares (S^{2-}/SO_4^{2-}) del sistema estudiado. Por otro lado, el sulfato puede producir la oxidación de materia orgánica, la oxidación es termodinámicamente estable bajo las condiciones normales de las aguas naturales (Stumm & Morgan, 1996).

El nitrato es la forma más común de nitrógeno inorgánico que ingresa a las aguas naturales desde drenajes de cuencas en aguas superficiales y por medio de la precipitación atmosférica (Stumm & Morgan, 1996). El nitrato es considerado un nutriente esencial para muchos organismos autótrofos. De acuerdo a los resultados obtenidos, la concentración de nitrato en la columna de agua de la laguna Carén, disminuye con la profundidad (Tabla 6), esto puede ser debido a que en las aguas profundas se produce la desnitrificación, en la cual el nitrato es transformado a nitrito (Wetzel, 1975).

El fosfato se presenta como especies $H_2PO_4^-$ y HPO_4^{2-} predominantes en el rango de pH 5 a 9 del cual también depende la solubilidad, complejación y procesos de sorción. Conociendo los valores de K_{eq} entre fosfatos y especies metálicas, es posible estimar la solubilidad del fósforo total en condiciones específicas de pH y concentración en el sistema considerado. Por ejemplo, $FePO_4$ tiene una constante de disociación, $pK_{a1} = 12,6$ a $25^\circ C$, comparando el valor de esta constante con la del ácido carbónico ($pK_{a1} = 6,3$ a $25^\circ C$). Se podría deducir que el fosfato de hierro presenta una menor disociación, por lo que posiblemente sus iones no estarían tan disponibles. El calcio forma varias especies sólidas con los fosfatos, la forma más estable es la apatita, $Ca_{10}(PO_4)_6X_2(s)$ ($X = OH^-, F^-$). En el sistema estudiado, eventualmente, el fosfato puede estar en la forma de $H_2PO_4^-$ y HPO_4^{2-} , debido a las condiciones de pH que presenta el medio de estudio. En el mes de octubre la concentración de fosfato se presenta bajo el límite de detección de la técnica utilizada, lo que se podría deber a que en este periodo, la disponibilidad de fósforo se vio reducida por la adsorción de éste sobre coloides inorgánicos, compuestos particulados de origen arcilloso, carbonatos e hidróxidos. El fósforo como nutriente,

es crucial en el proceso de fotosíntesis y en consecuencia, la disminución de fosfato también puede ser debida a éste proceso (Wetzel, 1975).



6.2. INTERFAZ SEDIMENTO-AGUA

La interfaz sedimento-agua determina una frontera entre la columna de agua y los sedimentos. Esta zona es de muy pequeñas dimensiones (Sanstchi y col, 1990) pero de gran importancia en el destino final de diversas especies químicas debido a la presencia de procesos físicos, químicos, biológicos y geoquímicos que pueden actuar en forma acoplada para definir el producto final (Berner, 1980). El flujo de especies a través de la interfaz sedimento-agua, está regulado por mecanismos asociados con procesos de adsorción (principalmente intercambio de iones), mineralización e interacciones redox dependientes de la cantidad de oxígeno y de las actividades biológicas (Wetzel, 1975).

Como se mencionó anteriormente, el fósforo en los sistemas naturales se puede encontrar asociado a formas minerales como apatita o adsorbido a arcillas e hidróxidos férricos. Como se observa en la Figura 11, la concentración de fosfato presenta una gradiente bajo la interfaz sedimento-agua; la eventual presencia de una zona anóxica con un potencial suficientemente reductor permite la reducción de la forma oxidada de hierro y de manganeso (presumiblemente presente como hidroxofosfato de hierro y manganeso) y así liberar PO_4^{3-} , Fe (II) y Mn (II) (Carignan & Lean, 1991). Sobre la interfaz, una mayor concentración de oxígeno podría provocar la oxidación del hierro (II) y la regeneración de oxihidróxidos dando lugar a un ciclo de hierro (Belzile y col, 1996). La mayor concentración de fosfato en el periodo de muestreo comprendido entre el 24/7 al 12/8 en la zona oxigenada, puede deberse a que el fosfato en ese periodo se encontraría más disponible debido probablemente a la baja intensidad fotosintética.

Por otra parte, el hierro ferroso sólo fue registrado en el muestreo de octubre. Esta ausencia sugiere que probablemente estaría en forma oxidada dada la probable inestabilidad de la zona anóxica cercana a la interfaz, como resultado del permanente movimiento del agua abundante en oxígeno. La presencia casi permanente de la zona anóxica bajo la interfaz sedimento-agua, permite la acumulación de Fe (II) el cual puede migrar, por difusión molecular, hacia la zona oxigenada. Como se observa en

la Figura 14, las concentraciones de hierro (II) en la zona oxigenada, están cercanas al límite de detección de la técnica utilizada, lo que posiblemente se debió a que una parte del hierro se encuentra en forma de hidróxido férrico particulado o coloidal o formando complejos con compuestos orgánicos, especialmente húmicos (Stumm & Morgan, 1996).

De todas las especies analizadas en la interfaz sedimento-agua, el manganeso es el que presenta significativas concentraciones en la zona anóxica y oxigenada, tal como se observa en la Figura 12. Esto puede ser atribuido a los procesos de oxidación biológica que permiten una mayor disponibilidad de electrones para procesos reductivos tales como, los que pueden sufrir los oxihidróxidos de hierro y manganeso (Davison, 1993). La significativa concentración de manganeso en la columna de agua, puede ser debida probablemente a que bajo las condiciones redox que presenta la laguna Carén, el manganeso sea removilizado desde el sedimento hacia la columna de agua.

Si comparamos los resultados obtenidos para el hierro (II) y el manganeso (II), podemos observar que las concentraciones de este último son mucho mayores en todo el perfil vertical de concentración. Posiblemente este resultado sea debido a que la cinética de oxidación de manganeso (II) es más lenta que la oxidación de hierro (II) (Stumm, 1996). Además, en las condiciones de pH de los lagos en los que existen condiciones alcalinas y oxidantes, las especies intercambiables de hierro (II) y hierro (III), pueden ser transformadas a $\text{Fe}(\text{OH})_3$ y así precipitar (Stumm & Morgan, 1996). Debido a que el valor de pH favorable para que se produzca la precipitación de manganeso (pH 8,5-10) es más alto que para Fe (II) (pH 3-5) y Fe (III) (pH 5,5-7,5), el manganeso puede ser removilizado (Tessier y col, 1979).

La concentración de sulfuro en el poro de agua se encuentra cercana al límite de detección de la técnica utilizada (Fig.13), esto puede ser debido a las condiciones oxidantes de la laguna, lo que produciría la oxidación de esta especie. Los sulfuros tienen una alta afinidad con el hierro y manganeso, produciendo compuestos tales como, FeS ($\text{pK}_{\text{sp}} = 18,4$) y MnS ($\text{pK}_{\text{sp}} = 15,2$) (Moeller, 1958). Estos sulfuros

metálicos son extremadamente insolubles si el pH es neutro o alcalino (Stumm & Morgan, 1996), como el que presenta la laguna Carén y eventualmente la interfaz sedimento-agua. El aumento de la concentración bajo la interfaz sedimento-agua, posiblemente sea debido a la mayor capacidad reductora de esta zona.

La especie de molibdeno más abundante en ambientes acuáticos es el molibdato (MoO_4^{2-}). Debido a su estabilidad termodinámica y a sus bajos valores de pKa (3,5-4), es posible que presenten una alta movilidad en las aguas naturales (Magyar, 1993). Para estas especies son propuestas tres formas de transporte desde el agua al sedimento, coprecipitación de MoS_3 o MoS_2 sobre FeS en la presencia de H_2S , coprecipitación de MoO_4^{2-} sobre MnOOH y MnO_2 bajo condiciones anóxicas y complejación por materia orgánica, eventualmente después de la reducción de molibdato a Mo (V) (Brumsack, 1983). Como se observa en la Figura 15, en condiciones oxigenadas el molibdeno disuelto presenta una distribución vertical homogénea, luego en la interfaz sedimento-agua, se produce una disminución de la concentración, lo que probablemente podría ser debido a la remoción de molibdeno como resultado de la precipitación oxidativa de Mn (II) o Fe (II) disuelto, ya que el molibdeno tiene una alta afinidad por adsorberse dentro de las fases oxihidróxidas de estos metales (Magyar, 1993).

Como se observa en la Figura 16, la concentración de zinc soluble en la interfaz sedimento-agua es muy baja, cercana al límite de detección de la técnica utilizada. El perfil vertical de esta especie es prácticamente homogéneo. La baja concentración encontrada en la laguna Carén posiblemente sea debida a que el zinc se encontraría enlazado a óxidos de hierro y manganeso o asociado a la materia orgánica (Stumm & Morgan, 1996).

A través de la interfaz sedimento-agua, existe un constante flujo de especies que van desde la columna de agua a los sedimentos y viceversa. En general, el flujo muestra un aumento en esta zona, lo que podría explicarse si consideramos que la disponibilidad de metales o especies lábiles depende de las condiciones reductoras que pudiesen existir en esta zona. De las especies analizadas en la interfaz

sedimento-agua de la laguna Carén, el manganeso (II) y el fosfato son los que presentan los mayores flujos con respecto a las otras especies analizadas (Tabla 7). Esta determinación confirma estudios realizados en otros sistemas (Carignan & Lean, 1991; Belzile y col, 1996) en el sentido que las especies hidroxofosfatadas de Mn y Fe presentan una evolución similar a través de la interfaz sedimento-agua. En este estudio el hierro (II) sólo fue detectado en octubre, debido presumiblemente a la inestabilidad de la condición anóxica bajo la interfaz como resultado del continuo movimiento de las aguas de la laguna. El flujo de manganeso (II) es significativo el mes de agosto, debido al probable desarrollo de condiciones reductoras locales que explicarían esta tendencia.

El flujo de sulfuro sólo pudo ser calculado en el mes octubre, debido a que en los muestreos anteriores la concentración de esta especie fue muy baja, prácticamente en el límite de detección del método. El desarrollo de favorables condiciones reductoras en el mes de octubre, habrían permitido un aumento de la presencia de ésta especie en la zona analizada. En esta zona el sulfuro puede actuar como mecanismo de control de la solubilidad de hierro, manganeso y otros metales (Stumm & Morgan, 1996) a partir de la formación de sulfuros metálicos poco solubles tal como se señaló anteriormente.

6.3. SEDIMENTO

Finalmente y con el propósito de conocer la disposición final de metales en sedimentos, se realizó un estudio preliminar de la composición de sedimentos superficiales por especiación selectiva a fin de determinar la distribución de ciertos metales en la matriz sólida y así disponer de más antecedentes que permitan comprender los procesos que ocurren en la fase sedimentaria de los metales estudiados. Se pudo determinar que manganeso se encuentra principalmente asociado a la fracción intercambiable (359 $\mu\text{g/g}$), resultado esperado (Ramos y col, 1994). Esta evidencia podría indicar que si la fuerza iónica se incrementa se podría favorecer la desorción del metal (Tessier y col, 1979). El hierro se encuentra mayoritariamente formando oxihidróxidos de hierro, resultado concordante con la

literatura (Tessier y col, 1979; Zhang & Zhao, 1996; Irabien & Velasco, 1999); la estructura de éste compuesto facilita la adsorción de otros metales tales como cobre y zinc (Stumm & Morgan, 1996) y también asociado a materia orgánica. La eventual presencia de ácidos fúlvico y húmicos (Cabaniss & Shuman, 1988; Bratschat y col, 1992) podría explicar la presencia de cobre en ésta fracción. El cobre representa aproximadamente 20% (40 µg/g sedimento seco) de los metales unidos a la fracción carbonatada de los sedimentos; el relativamente alto pH de laguna Carén podría explicar la importante distribución del metal en ésta fracción. Cálculos semiempíricos de distribución de cobre señalan que a pH 8 la especie mayoritaria es CuCO_3 (Stumm & Morgan, 1996). El zinc se encuentra mayoritariamente asociado (33 µg/g sedimento seco) a la fracción de oxihidróxidos de hierro y manganeso debido al efecto de transporte de zinc que hacen estos compuestos a través de la adsorción como resultado de la superficie específica que presenta estos óxidos (Stumm & Morgan, 1996).

6.4. FACTORES QUE CONTRIBUYEN A EXPLICAR LA DINÁMICA QUÍMICA DE LA LAGUNA CARÉN

La combinación de diversos factores morfométricos e hidrodinámicos podrían contribuir en la explicación del comportamiento de algunos factores químicos de éste cuerpo de agua:

- Estudios hidrodinámicos (López, 2001), señalan que el viento sería uno de los factores determinantes en la circulación de las aguas. Este factor provocaría una continua mezcla, lo que podría traer como consecuencia una ausencia de estratificación (ausencia de hipolimnio) y una concentración de oxígeno disuelto suficiente para asegurar la presencia de especies oxidadas en la columna de agua.
- La baja profundidad de la laguna (profundidad máxima 5 metros) ayudaría a la constante mezcla de la columna de agua, debido a la acción del viento. Este factor también está presente en la remobilización de material sedimentado que contribuiría a alterar la composición de la columna de agua (López, 2001).

- Los niveles de concentración de oxígeno alcanzan valores de sobresaturación probablemente debido a una intensificación de la actividad fotosintética.
- La ausencia de una marcada estratificación en el contenido de oxígeno disuelto en la columna de agua, determina que la interfaz óxica/anóxica probablemente se encuentre en una zona cercana o bajo la interfaz sedimento-agua, razón por la cual la difusión de especies solubles provenientes de un ambiente reductor sea impedida. La presencia de oxígeno bajo la interfaz sedimento-agua es un factor determinante (al pH del agua de la laguna) para oxidar las especies reducidas y así quedar “atrapadas” en dicha zona. La constante movilidad de las aguas también puede ser un factor adicional a la ausencia de un perfil de concentraciones más significativas a través de la interfaz sedimento-agua.
- Finalmente, no se descarta que la apertura aleatoria de la compuerta, podría generar efectos en la composición de la columna de agua y en el material sedimentario.

7.

CONCLUSIÓN

De los resultados obtenidos en la columna de agua se puede concluir que los compuestos iónicos de mayor concentración son bicarbonato y sodio. Los perfiles verticales entre 0 y 3 metros de todos los iones analizados durante el periodo de estudio son homogéneos.

En la interfaz sedimento-agua el manganeso (II) y el fosfato son los que presentan las mayores concentraciones en esta zona. El perfil vertical de manganeso en la zona oxigenada, es prácticamente homogéneo, en la interfaz sedimento-agua la concentración aumenta considerablemente. En la zona anóxica, la concentración disminuye en los muestreos de julio y septiembre, por el contrario en el muestreo de octubre la concentración tiende a aumentar en esta zona. El perfil vertical de fosfato presenta un aumento de la concentración en la zona anóxica.

Este estudio permitió determinar los flujos difusivos de especies tales como: manganeso (II), hierro (II), sulfuro, zinc (II), fosfato y molibdeno. Los resultados mostraron que el manganeso y el fosfato son los que presentan los mayores flujos desde la interfaz sedimento-agua a la columna de agua.

Los resultados obtenidos en el análisis de sedimento superficial de la laguna, indicaron que el hierro es la especie predominante.

Con el fin de tener una aproximación global del comportamiento de las especies químicas en la laguna Carén, sería necesario realizar muestreos en diferentes puntos y en otras épocas del año, de manera de determinar eventuales variaciones temporales en la distribución de la concentración de estos compuestos a lo largo de la laguna.

8.**BIBLIOGRAFÍA**

- APHA, AWWA and WFF. 1995. Standard Methods for examination of water and wastewater. American Public Health Association. Rev. 19: 1008.
- ASTM. 1976. Annual book of ASTM Standards, Part 31, "Water", Standard D516-68, Method B. pp 430.
- Bachofen, M. 1994. Cell structure and metabolism and its relation with the environment. Buffle, J. De Vitre, R. Lewis. L (eds), Chemical and Biological regulation of aquatic systems.
- Belzile, N., Pizarro, J., Filella, M. and Buffle, J. 1996. Variations in the diffusive fluxes of Fe, Mn and P in a eutrophic lake: contributions from lateral versus bottom sediments. Aquat. Sci.Rev. 58(4).
- Benes, P., and Steinnes, E. 1994. In situ dialysis for the determination of the state of trace elements in natural waters. Water. Rev. 20: 309-311.
- Berner, R. A. 1971. Principles of Chemical Sedimentology. McGraw-Hill, New York.
- Berner, R. A. 1980. Early Diagenesis: A Theoretical Approach. pp 241. Princeton University. Press, N. J.
- Berner, E. K. and Berner, R. A. 1987. The Global Water Cycle. Geochemistry and Environment. Yale university. Prentice-Hall. Inc.

- Bratchat, B., Cabaniss, S. and Morel, F. 1992. Oligoelectrolyte model for cation binding by humic substances. *Environ. Sci. Technol.Rev.* 26: 284-294.
- Brumsack, H.J. and Gieskes, J.M. 1983. Interstitial water trace-metal chemistry on laminated sediments from the Gulf of California. *México. Mar. Chem. Rev.* 14: 89-106.
- Buffle, J. and Altmann, R. 1987. Interpretation of metal complexation by heterogeneous complexants, in *Aquatic Surface Chemistry*, Stumm, W. (eds). Wiley-Interscience, New York.
- Cabaniss, S. E. and Suman, M. S. 1988. Copper Binding by Dissolved Organic Matter. II. Variation in Type and Source of Organic Matter. *Geochim. Cosmochim. Rev.* 52:195.
- Carignan, R. 1984. Interstitial water sampling by dialysis: Methodological notes. *Limnol. Oceanogr. Rev.* 29: 667-670.
- Carignan, R. and Lean D. R. S. 1991. Regeneration of dissolved substances in a seasonally anoxic lake: The relative importance of processes occurring in the water column in the sediments. *Limnol. Oceanogr.Rev.* 36(43): 683-707.
- Castillo, X. A. 2001. Determinación de metales traza en fracciones de sedimentos de la interfaz sedimento-agua del embalse Rapel. Memoria para optar al título de licenciado en Química, Universidad de Santiago de Chile.
- Chapra, S.C. and Dobson, H. F. H. 1981. Quantification of the lake trophic typologies of Naumann (surface quality) and the Thienemann (oxygen) with special reference to great lakes. *J. Great Lakes. Rev.*182-193.

- Curtis, T. 1992. Influence of pH, oxygen and humic substances on ability of sunlight to damage fecal coliforms in waste stabilization pond water. *Applied and environmental microbiology*. Rev. 58(34): 1335-1343.
- Davison, W. 1988. Conceptual models for transport at a redox boundary. Stumm, W., Willey-interscience (eds), *Chemical Processes in lakes*. pp. 31-53.
- Davison, W. 1993. Iron and Manganese in lakes. *Earth- Science*. Rev. 34: 119-163.
- Davison, W., Zhang, H. and Miller, S. 1997. In situ procedures for measuring chemical speciation and availability of trace metals in soils and sediments. Prost, R., *Les Colloques* (eds). *Contaminated soils*. pp. 57. *Proceedings of the Third International Conference on the Biogeochemistry of Trace Elements*.
- Davison, W., Fones, G., Haper, M., Teasdale, P. and Zhang, H. 2000. Dialysis, DET and DGT: In situ diffusional techniques for studying water, sediment and soils. Buffle, J. and Horvai, G (eds).
- Decreto 87/01. 2001. Normas de calidad para la protección de las aguas continentales superficiales. Ministerio Secretaria General de la Presidencia de la República.
- Doyle, R. W. 1968. Identification and solubility of iron sulfide in anaerobic lake sediment. *Am. J. Sci*. Rev. 266: 980-994.
- EPA. 1998. *Methods for chemical analysis of water and wasted*. EPA/600/4-79-020.
- Hamilton-Taylor, J. and Davison, W. 1995. Redox driven cycling of trace elements in lakes. Lerman, A. et al. (ed.). *Physical and Chemistry of Lakes*. Springer Verlag, Germany. pp. 217-258.

- Hang, H., Davison, W., Miller, S. and Tych, W. 1995. In situ high resolution measurements of fluxes of Ni, Cu, Fe and Mn., *Geochim. Cosmochim. Rev.* 59: 4181.
- Hesslein, R. H. 1976. An in situ sampler for close interval pore water studies. *Limnol. Oceanogr. Rev.* 21: 912-914.
- Hutchinson, G. E. 1957. A treatise on limnology. Vol. 1. pp 1015. John Wiley. New York.
- Hutchinson, G.E. 1973. Eutrophication. The scientific background of a contemporary practical problem. *Amer. Sci. Rev.* 61:269-279.
- Irabien, M. and Velasco, F. 1999. Heavy metals in Oka river sediments (Urbdaibai National Biosphere Reserve, northern Spain): Lithogenic and anthropogenic effect. *Environmental Geology. Rev.* 37(1-2): 54-58.
- Jorgensen, B. B. 1983. The microbial sulfur cycle. W. E. Krumbein (eds). *Microbial Geochemistry.* pp 91-124. Blackwell Sci. Publs, Oxford.
- Krom, M. 1980. Spectrophotometric determination of ammonia: A study of modified Bertholot reaction using salicylate and dichlor-isocyanurate. *The analyst. Rev.* 105: 1249.
- Lerman, A., Imboden, D. and Gat, J. 1995. *Physics and Chemistry of Lakes. Redox-Driven Cycling of Trace Elements in Lakes.*
- Li, Y. H. and Gregory, S. 1974. Diffusion of ions in sea water and in deep-sea sediments. *Geochim. Cosmochim. Rev.* 38: 703-714.

- López, A. 2001. Estudio de la hidrodinámica de la laguna Carén y su influencia en el comportamiento de sus principales contaminantes. Memoria para optar al título de Ingeniero Civil, Universidad de Chile.
- Magyar, B., Moor, C. and Sigg, L. 1993. Vertical distribution and transport of molybdenum in a lake with a seasonally anoxic hypolimnion. *Limnol. Oceanogr. Rev.* 38: 521-531.
- Moeller, T. 1958. *Qualitative Analysis*. Mc Graw-Hill. United States of America.
- Morales, C. 2000. Diagnóstico de la calidad de las aguas de la Laguna Carén. Memoria para optar al título de Ingeniero Civil, Universidad de Chile.
- Nace, R. L. 1967. Water Resources: A global problem with local roots. *Envirom. Sci. Technol. Rev.* 1:550-560.
- OECD (Organization for Economic Coopertion and Development). 1982. *Eutrophication of Waters. Monitoring, Assessment and Control. Final Report. Environment Directorate.* pp 332. OECD, Paris.
- Otsuki, A. and Wetzel, R. G. 1974. Calcium and total alkalinity budgets and calcium carbonate precipitation of a small hard-water lake. *Arch. Hydrobiol. Rev.* 73: 14 -30.
- Peixoto, J. P. and Kettani, M. 1973. The control of the water cycle. *Sci. Amer. Rev.* 228 (4): 46-61.
- Pourriot, R. et Meybek, M. 1995. *Limnologique Générale. Collection D'Écologie.* Masson.

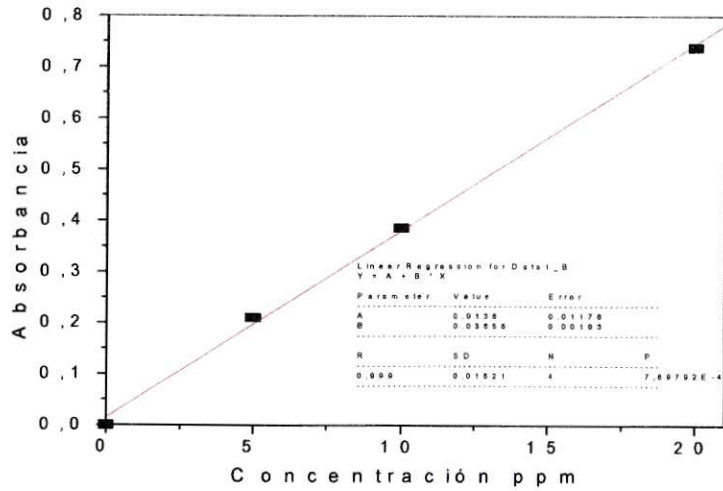
- Ramos, L., Hernandez, L and Gonzalez, M. 1994. Sequential fractionation of copper, lead, cadmium and zinc in soil from or near Doña Ana National Park. *J. Environ. Qual. Rev.* 23: 50-57.
- Rodhe, W. 1969. Crystallization of eutrophication concepts in northern Europe. In *eutrophication: Causes, Consequences and connective*. Natl. Acad. Sci/Natl. Res. Council. Publ. Nº 1700. pp 50-64.
- Santschi, P., Hohener, P., Benoit, G., Buchholtz-Ten and Brink, M. 1990. Chemical processes at the sediment-water interface. *Mar. Chem. Rev.* 30: 269-315.
- Schidler, P. W. and Stumm, W. 1987. *The Surface Chemistry of Oxides, Hydroxides and Oxides, Hydroxides and Oxide Minerals*. W. Stumm, (eds). *Aquatic Surface Chemistry*. Wiley-Interscience, New York.
- 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. pp 153-181. Netherlands.
- Skoog, D. A. and Leary, J. J. 1994. *Análisis Instrumental*. McGraw-Hill (eds.). España.
- Stumm, W. 1994. Acquisition of solutes and regulation of the composition of natural waters. Bidoglio and W. Stumm (eds.), *Chemistry of Aquatic Systems. Local and Global Perspectives*. pp 1-31. Brussels and Luxembourg, Netherlands.
- Stumm, W. and Morgan, J. 1996. *Chemical equilibrium and rates in natural waters*. John Wiley and Sons. Aquatic Chemistry. pp 429-436. Inc, New York.
- Tessier, A., Campbell, P. and Bisson, M. 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem. Rev.* 51(7): 844 - 850.

- Tessier, A., Carignan, R. and Belzile, N. 1994. Processes occurring at the sediment-water interface: Emphasis on trace elements, in chemical and biological regulation of aquatic systems. Buffle, J; De Vitre, R, Ed Lewis publishers.
- Tyson, R.V. and Pearson, T.H. 1991. Modern and Ancient Continental Shelf Anoxia. Geological Society, London, special Publication. Rev. 58.
- Valiente, E. F. 1993. Sodium-stimulation of phosphate uptake in the cyanobacterium *Anabaena* PCC 7119. *Plant Cell Physiol. Rev.* 34: 201-207.
- Vallentyne, J. R. 1974. Algal bowl: Lakes and Man., Environment Canada. Rev. 186.
- Vollenweider, R. A. 1968. Scientific fundamentals of the eutrophication of lakes and flowing waters with particular reference to nitrogen and phosphorus as factors in eutrophication. OECD report no. DAS/CSI/68.27. Paris. France
- Wetzel, R. G. 1975. Primary production. B.A. Whitton, (eds). *River Ecology*. pp 230-247. Blackwell Scientific Pubs, Oxford.
- Williams, W. D. 1994. Definition and measurement of salinity in salt lakes. *Salt Lake Res. Rev.* 3: 53-63.
- Xue, H. A., Sigg, L. 1993. Free cupric ion concentration and Cu (II) speciation in a Eutrophic lake. *Limnol. Oceanogr Rev.* 38: 1200-1213.
- Zhang, L. and Zhao, G. 1996. The species and geochemicals characteristics of heavy metals in the sediments of Kangjiaxi River in the Shuikoushan Mine Sarea, China. *Applied Geochemistry. Rev.* 11: 217-222.

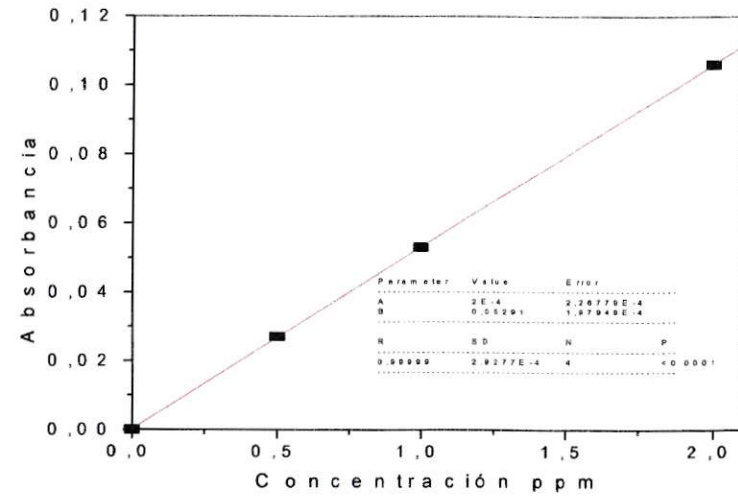
9.

APÉNDICE 1. CURVAS DE CALIBRACIÓN.

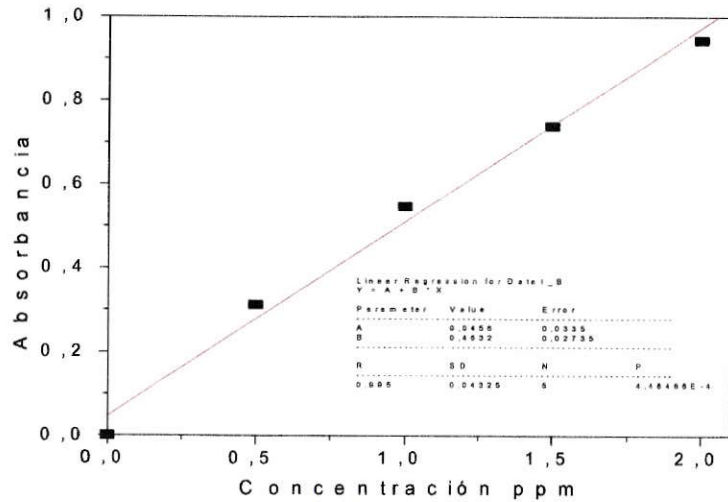
Curva de calibración de Calcio



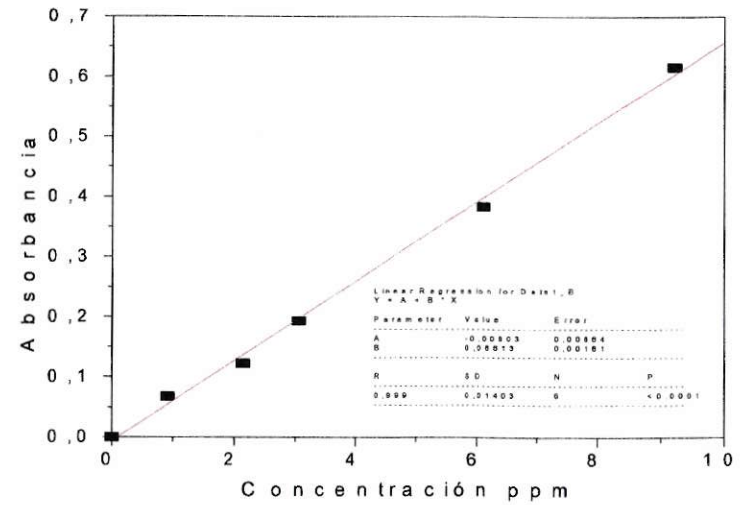
Curva de calibración de Cobre



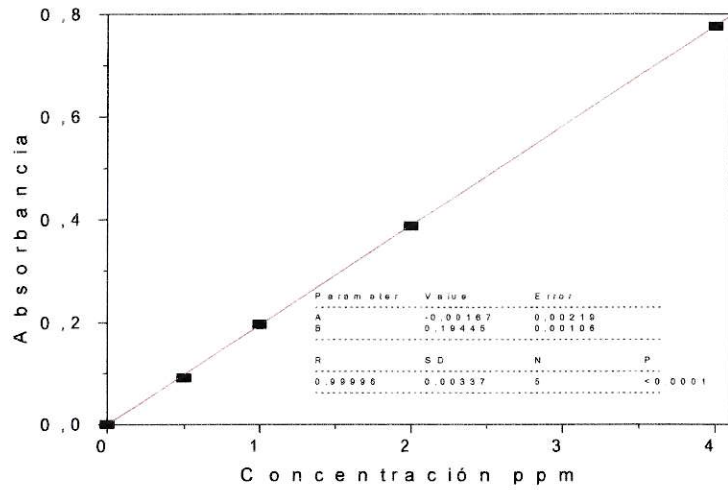
Curva de calibración de Amonio



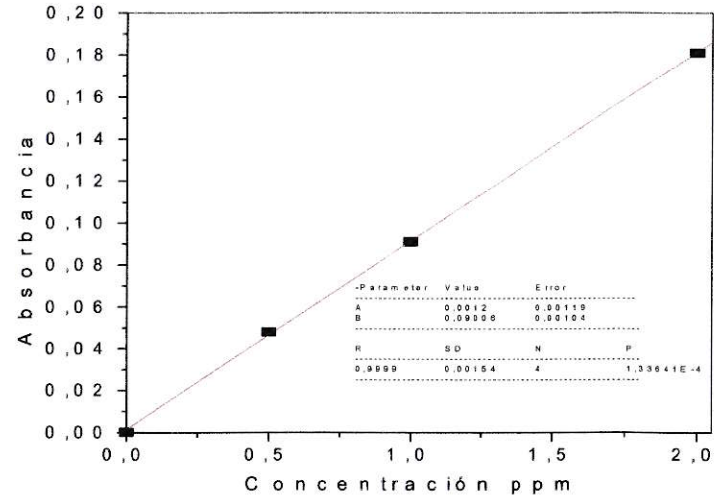
Curva de calibración de Fosfato



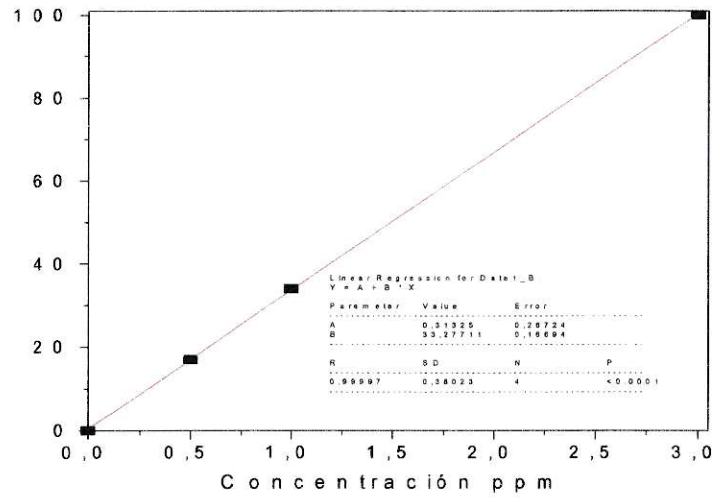
Curva de calibración de Hierro (+ 2)



Curva de calibración de Manganeso



Curva de calibración de Potasio



Curva de calibración de Nitrato

