

JCH-FC
2. Ambiental
G643
C.1



UNIVERSIDAD DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIAS

**"ESTUDIO DEL EFECTO DE LOS EMBALSES SOBRE LA
DISTRIBUCIÓN DE METALES PESADOS EN SEDIMENTOS"**

Seminario de Título entregado a la Universidad de Chile en cumplimiento
parcial de los requisitos para optar al Título de:

Químico Ambiental

Geissy Loreto González Ávila

Director de Seminario de Título: M Cs. Sylvia V. Copaja Castillo

Diciembre 2011
Santiago – Chile



**FACULTAD DE CIENCIAS
UNIVERSIDAD DE CHILE**

**“ESTUDIO DEL EFECTO DE LOS EMBALSES SOBRE LA DISTRIBUCIÓN
DE METALES PESADOS EN SEDIMENTOS”**

Seminario de Título entregado a la Universidad de Chile en cumplimiento parcial
de los requisitos para optar al Título de:

Químico Ambiental

Geissy Loreto González Ávila

Director de Seminario de Título: M Cs. Sylvia V. Copaja Castillo

Diciembre 2011
Santiago – Chile



INFORME DE APROBACIÓN SEMINARIO DE TÍTULO

Se informa a la Escuela de Pregrado de la Facultad de Ciencias, de la Universidad de Chile que el Seminario de Título, presentado por el o (la) candidato (a):

GEISSY LORETO GONZALEZ AVILA

“Estudio del efecto de los embalses sobre la distribución de metales pesados en sedimentos”

Ha sido aprobado por la Comisión de Evaluación, en cumplimiento parcial de los requisitos para optar al Título de Químico Ambiental

COMISIÓN DE EVALUACIÓN

Director y patrocinante de Seminario de Título:
M Cs. Sylvia V. Copaja Castillo

Corrector:
Dr. Antonio Galdámez

Corrector:
Dr. David Véliz



Sylvia V. Copaja Castillo
Antonio Galdámez
David Véliz

Santiago de Chile, Diciembre 2011



Mi nombre es Geissy Loreto González Ávila, Nací el 19 de Octubre del año 1986, en la ciudad de Santiago, Chile. Mi familia la compone mi padre Patricio González Barrios, mi madre Jeannette Ávila Moreno, mis hermanos gemelos Marcelo y Claudio González Ávila y mi hijo Matías Soto González.

Mi enseñanza básica y media la realicé en el Liceo católico José Miguel Infante donde tras 12 años egresé el año 2004. Ingresé a la Universidad de Chile el año 2006 a estudiar Química Ambiental con el fin de cambiarme de carrera, ya que me fue muy difícil definir que estudiar, sin embargo, a lo largo de los semestres en la carrera descubrí que realmente me gustaba el conocimiento del medio ambiente desde un punto de vista químico y que estudiarlo era necesario para este país. Fue así que conocí a Carlitos, mi amigo desde el primer día de clases con el cual compartimos a lo largo de cada semestre. En el primer año tuve a mi hijo Matías, motivo por el cual dudé en seguir estudiando, sin embargo gracias a la ayuda de mi familia logré salir adelante con los estudios y terminar mi carrera, donde mi hijo fue fundamental en el desarrollo de esta etapa y ha sido hasta ahora la razón y la fuerza para estudiar y luchar cada día por un futuro mejor para ambos.

Dedicado a mis padres por su esfuerzo y amor incondicional, a mis hermanos por ser un apoyo constante y a mi hijo por ser la razón de mi vida...

AGRADECIMIENTOS

En primera instancia, quiero agradecer a los profesores Héctor Bravo y Sylvia Copaja por acogerme en su laboratorio, en especial a la Profesora por darme la oportunidad de desarrollar mi seminario de título con ella, por su dedicación y apoyo en toda esta etapa.

Agradecer al Proyecto Fondecyt 1100341 por el financiamiento del trabajo, en especial a David Véliz por la confianza y buena disposición en todo momento.

Agradecer a todas las personas que pertenecen al Laboratorio de Química Orgánica y Ambiental, por la gran ayuda y alegría que me brindaron cada día en cada detalle, especialmente a Vesna Nuñez por su gran disposición. También a Richard Toro que me entregó sus conocimientos y apoyo cuando fue necesario.

Agradecer a mi amigo de carrera, Carlitos, por apoyarme en todo momento y entregarme su amistad incondicional, darme fuerza y alegría en los momentos difíciles que he vivido en esta etapa.

Agradecer a Ricardo por su amor, amistad, paciencia y alegría que me entrega a diario, por ser parte de esta difícil e importante etapa de mi vida y por luchar conmigo por un futuro mejor.

Agradecer a mi familia, a mi padre por su incansable trabajo diario por darme lo mejor cada día, a mi madre por su entrega y amor incondicional, que mi única forma de

devolverles todo lo que han hecho por mí es dedicarles con amor este gran logro que también es suyo. A mis hermanos que me han entregado su apoyo en todo momento.

A mi hijo, que sin darse cuenta desde que él llegó a mi vida, ha sido mi razón de vivir, de luchar y de ser mejor cada día.

A todos ustedes les agradezco de todo corazón porque han sido parte de mi vida y de uno de mis grandes logros.

Y por último agradecer a Dios.

INDICE DE CONTENIDOS

DEDICATORIA	ii
AGRADECIMIENTOS	iii
INDICE DE CONTENIDOS.....	v
INDICE DE FIGURAS	ix
RESUMEN	xii
ABSTRACT.....	xiv
I INTRODUCCIÓN	1
1.1 Antecedentes Generales	1
1.2 Sedimentos	3
1.3 Metales Pesados y Elementos Trazas Metálicos (ETM's)	5
1.4 Espectrofotometría de Absorción Atómica	11
1.4.1 Fundamento	11
1.4.2 Interferencias	14
1.5 Descripción de la zona.....	14
1.5.1 IV Región de Coquimbo	15
1.5.2 VI Región de Libertador Bernardo O'Higgins.....	22
1.6 Normativa para sedimentos	26
1.7 Importancia del Estudio	27
HIPÓTESIS	28
OBJETIVOS.....	28
Objetivo General	28
Objetivos Específicos.....	28
II MATERIALES Y MÉTODOS.....	29

2.1 Selección puntos de muestreo.....	29
1.1 Embalse Recoleta.....	30
2.1.2 Embalse Cogotí.....	32
1.3 Embalse Rapel.....	34
1.4 Embalse La Paloma.....	36
2.1.5 Embalse Corrales.....	38
2.2 Toma de Muestras.....	40
2.3 Tratamiento de muestra.....	41
2.4 Caracterización Físico-Química.....	42
2.5 Análisis de Metales Pesados y ETM´s.....	43
2.5.1 Lavado de Material.....	43
2.5.2 Digestión de Sedimentos.....	43
2.6 Espectrofotometría de Absorción Atómica (AAS).....	46
2.6.1 Condiciones de medición.....	48
2.6.2 Preparación de Estándares.....	49
2.7 Análisis Estadístico.....	52
III RESULTADOS Y DISCUSION.....	53
3.1 Caracterización Físico-Química de Sedimentos.....	53
3.1.1 pH.....	53
3.1.2 Conductividad Eléctrica (CE).....	55
3.1.3 Potencial Redox (Eh).....	56
3.1.4 Carbono Orgánico (CO) y Carbono Orgánico Total (COT).....	57
3.1.5 Fósforo Disponible.....	59
3.2 Análisis de Metales Pesados y ETM´s en Sedimentos.....	61
3.2.3 Metales Minoritarios.....	78
3.3 Análisis Estadístico.....	84
3.3.1 Análisis de Varianza anidado (ANOVA).....	84
3.3.2 Análisis de Correlación de Pearson.....	96
3.4 Comparación de las concentraciones de los metales pesados con respecto a valores de referencia.....	97
IV. CONCLUSIONES.....	101

IV. CONCLUSIONES.....	101
V REFERENCIAS	103
VI ANEXOS.....	108
Anexo A.....	109
Anexo B.....	114
Anexo C.....	119
Anexo D.....	124
Anexo E.....	127

INDICE DE TABLAS

Tabla 1: Elementos químicos para el óptimo funcionamiento de los organismos vivos (Galán E. y col, 2008).	6
Tabla 2: Condiciones experimentales de la llama como atomizador.	13
Tabla 3: Niveles de referencia de calidad de Sedimentos ($\mu\text{g g}^{-1}$) en Canadá (NWQMS, 2000).	26
Tabla 4: Características de los puntos de muestreo en Embalse Recoleta.	31
Tabla 5: Características de los puntos de muestreo en Embalse Cogotí.....	33
Tabla 6: Características de los puntos de muestreo en Embalse Rapel.....	35
Tabla 7: Características de los puntos de muestreo en Embalse La Paloma.	37
Tabla 8: Características de los puntos de muestreo en Embalse Corrales.....	39
Tabla 9: Metodología y equipamiento utilizado para la caracterización físico-química de los sedimentos.	42
Tabla 10: Condiciones de digestión de Sedimentos en Microondas.....	44
Tabla 11: Condiciones de medición de los elementos en EAA de llama.	48
Tabla 12: Resumen de Parámetros de validación de la metodología EAA llama.....	62
Tabla 13: Contenido de metales minoritarios (Cd, Cr, Ni, Pb y Mo) en la fracción total (T) y lábil (L) en cada Embalse.....	79
Tabla 14: Correlaciones positivas de Pearson para los metales mayoritarios utilizando un $r > 0,75$	96

INDICE DE FIGURAS

Figura 1: Perfil químico en una columna de Agua.	3
Figura 2: Ciclo Biogeoquímico de los metales pesados (Rosas H., 2001).....	7
Figura 3: Diagrama de toxicidad en relación a la respuesta de un individuo frente a la dosis de un elemento.....	8
Figura 4: Diagrama de la tendencia del incremento de la solubilidad en función del pH y del Eh(en ausencia de materia orgánica disuelta o sólida. (a) los principales minerales controlan la solubilidad de los metales pesados y (b) tendencia del incremento en la solubilidad (Föstner U., 1987).....	10
Figura 5: Diagrama del equipo de Absorción Atómica de llama (Rubinson K. y col, 2001).	12
Figura 6: Diagrama de la atomización de una muestra (Rubinson K. y col, 2001).	13
Figura 7: Mapa de la Cuarta Región de Coquimbo. (a) Embalse Recoleta; (b) Embalse La Paloma; (c) Embalse Cogotí; (d) Embalse Corrales. (Biblioteca Nacional del Congreso de Chile, 2007).	15
Figura 8: Red de embalses “Sistema Paloma. (Inf. POCH Elqui-Limarí, 2010).....	17
Figura 9: Embalse Recoleta	18
Figura 10: Embalse Cogotí.....	19
Figura 11: Embalse La Paloma.	20
Figura 12: Embalse Corrales	22
Figura 13: Mapa de la Sexta Región de Libertador Bernardo O’Higgins. (e) Embalse Rapel. (Biblioteca Nacional del Congreso de Chile, 2007).	23
Figura 14: Embalse Rapel.	25
Figura 15: Mapa de los puntos de muestreo de Embalse Recoleta.	30

Figura 16: Mapa puntos de muestreo Embalse Cogotí.	32
Figura 17: Mapa de los puntos de muestreo Embalse Rapel.	34
Figura 18: Mapa de los puntos de muestreo de Embalse La Paloma.	36
Figura 19: Mapa de los puntos de muestreo de Embalse Corrales.	38
Figura 20: Diagrama de toma de muestra.	40
Figura 21: Pre-tratamiento de muestras de sedimentos.	41
Figura 22: Diagrama de digestión de sedimentos para fracción total.	45
Figura 23: Diagrama de digestión de sedimentos para fracción lábil.	46
Figura 24: Diagrama de flujo de la metodología de medición en Espectrofotometría de Absorción Atómica (Sadzawka A. y col, 2005).	47
Figura 25: Distribución de pH en los sitios antes y después de cada Embalse.	54
Figura 26: Distribución de la Conductividad eléctrica en los sitios antes y después de cada Embalse.	55
Figura 27 Distribución del Potencial Redox en los sitios antes y después de cada Embalse.	56
Figura 28: Distribución porcentual del Carbono Orgánico Total (claro) y el contenido de Carbono Orgánico (oscuro) en los sitios antes y después de cada Embalse.	58
Figura 29: Distribución en masa de Fósforo disponible en los sitios antes y después de cada Embalse.	60
Figura 30 Distribución de la concentración de hierro (μgg^{-1}) contenida en la fracción total y lábil en los cinco Embalses.	64
Figura 31: Distribución de la concentración de cobre (μgg^{-1}) contenida en la fracción total y lábil en los Embalses. (Gráfico verde con escala distinta)	67
Figura 32: Distribución de la concentración de manganeso (μgg^{-1}) contenida en la fracción total y lábil en los Embalses. (Gráfico verde con escala distinta)	70

Figura 33: Distribución de la concentración de aluminio ($\mu\text{g g}^{-1}$) contenida en la fracción total y lábil en los Embalses.	73
Figura 34: Distribución de la concentración de zinc ($\mu\text{g g}^{-1}$) contenida en la fracción total y lábil en los Embalses. (Gráfico verde con escala distinta)	76
Figura 35: Diagrama de una gráfica de caja.	85
Figura 36: Gráfica de caja para la fracción total (a) y la fracción lábil (b) de los elementos mayoritarios (Fe, Cu, Mn, Al y Zn) del Embalse Recoleta.	86
Figura 37: Gráfica de caja para la fracción total (a) y la fracción lábil (b) de los elementos mayoritarios(Fe, Cu, Mn, Al y Zn) del Embalse Cogotí.	88
Figura 38: Gráfica de caja para la fracción total (a) y la fracción lábil (b) de los elementos mayoritarios (Fe, Cu, Mn, Al y Zn) del Embalse Rapel.	90
Figura 39: Gráfica de caja para cobre (a) y aluminio (b) fracción total y lábil.	91
Figura 40: Gráfica de caja para la fracción total (a) y la fracción lábil (b) de los elementos mayoritarios (Fe, Cu, Mn, Al y Zn) del Embalse La Paloma.	93
Figura 41: Gráfica de caja para la fracción total (a) y la fracción lábil (b) de los elementos mayoritarios (Fe, Cu, Mn, Al y Zn) del Embalse Corrales.	95

RESUMEN

En este trabajo se estudió el efecto generado por la presencia de embalses en el curso de agua de un río respecto a la distribución de elementos trazas metálicas. Se analizaron cinco embalses ubicados entre la IV región de Coquimbo y la VI del Libertador Bernardo O'Higgins. Para ello se tomaron muestras en duplicado en tres puntos sobre cada embalse y tres puntos bajo el embalse, donde a su vez cada muestra corresponde a un compósito de tres réplicas a las cuales se le determinaron parámetros fisicoquímicos *in situ* como pH, conductividad eléctrica (CE) y potencial redox (Eh). Una vez secos los sedimentos se realizó el pre tratamiento de la muestra que consistió en separar la fracción fina ($< 63\mu\text{m}$) de la gruesa ($< 2\text{mm}$) mediante tamizado. La fracción gruesa se utilizó para determinar la cantidad de materia orgánica, carbono orgánico total y el fósforo disponible y la fracción fina pasa al tratamiento de digestión ácida asistida por microondas de alta resolución con ácido nítrico 65% para la determinación de los metales totales y la digestión de agitación en ácido acético 0,11M para determinar la fracción lábil. La medición se realizó en solución mediante Espectrofotometría de Absorción Atómica de llama en un equipo Shimadzu Modelo AA-6800.

La caracterización fisicoquímica de los sedimentos indica que en general los embalses tienen un pH levemente alcalino (7-8); la conductividad eléctrica es variable fluctuando entre 111 y $552 \mu\text{Scm}^{-1}$, destacan los sitios ubicados en la zona baja del embalse Recoleta y La Paloma ya que presentan valores cercanos a los $2000 \mu\text{Scm}^{-1}$, lo cual podría provenir de las descargas directas domiciliarias de las ciudades aledañas y del uso de fertilizantes de forma difusa por lixiviación ya que en este sector existe un gran desarrollo de agricultura; el potencial es oxidante fluctuando entre 14 y 72,5 mV,

destaca el Embalse Rapel ya que presenta potenciales mas oxidantes con respecto a los otros embalses; el fósforo disponible fluctúa entre 3,4 y 16,6 $\mu\text{g g}^{-1}$, destaca la zona baja del Embalse Recoleta y La Paloma ya que los valores son mucho mayores (40,9 – 51,9), esto se puede explicar por las mismas razones que la conductividad, las descargas directas domiciliarias del sector aledaño y de las descargas difusas por lixiviación de fertilizantes fosfatados utilizados en la agricultura. Finalmente el contenido de carbono orgánico es menor que el de carbono orgánico total donde los valores fluctúan entre 2-19,9 % para el total y hasta 8,5 % como máximo para el orgánico.

Los resultados del análisis de los metales (fracción lábil y total) por EAA llama indican que de los diez elementos analizados, cinco de ellos son los encontrados en mayor cantidad (Fe, Cu, Mn, Al y Zn) identificándose como los mayoritarios, y los otros cinco son los minoritarios los cuales en su mayoría se encuentran bajo el límite de detección del equipo (Cd, Cr, Ni, Pb y Mo). En general la fracción lábil contiene menor cantidad de estos elementos que la fracción total, lo cual es esperable ya que sólo contiene a los metales solubles, intercambiables y los unidos a carbonatos. Los metales contenidos en esta fracción son los que tienen mayor importancia debido a su disponibilidad y fácil transporte hacia la columna de agua. Según la distribución de los elementos en los sitios estudiados, se observa que los embalses ejercen un efecto en el transporte de los metales por la columna de agua generando la acumulación de estos en la represa, ya que en la zona baja la concentración de los elementos mayoritarios es significativamente distinta a la zona alta, como es el caso de Fe y Al en Embalse Recoleta, Cu y Mn en Embalse Cogotí, Mn en Embalse Rapel, Cu y Al en Embalse La Paloma y Fe en Embalse Corrales.

ABSTRACT

In this work we studied the effect generated by the presence of dams in a water course of a river in the distribution of trace metals. We analyzed five dams located between the IV Region of Coquimbo and VI of Libertador Bernardo O'Higgins. This was sampled in duplicate at three points above and three points below the dams, each sample corresponds to a composite of three replicas which were also determined in situ physical and chemical parameters such as pH, electrical conductivity and potential redox. After that we dry the sediment and made a pre-treatment consisting in separate the fine fraction (<63 μm) of the coarse (<2 mm) by sieving. The coarse fraction was used to determine the amount of organic matter, total organic carbon and available phosphorus, and the fine fraction passes the processing of high resolution microwave-assisted acid digestion with 65% nitric acid for determination of total metals and digestion of agitation in 0.11 M acetic acid to determine labile metals. The measurement was performed by atomic absorption spectrophotometry on a Shimadzu Model AA-6800 through flame technique.

The physicochemical characterization of sediments indicates that in general the dams have a slightly alkaline pH (7-8), the electrical conductivity is variable ranging between 111 and 552 μScm^{-1} , the conductivity found in the below part of La Paloma And Recoleta are important and have values close to 2000 μScm^{-1} , which could come from the direct domestic discharge of the surrounding cities and the use of fertilizer leaching and diffusely in this sector because the development of agriculture in this area are very important.. The potential oxidizing fluctuating between 14 and 72.5 mV, Rapel dam has more oxidizing potential respect to the other dams, the available phosphorus ranges between 3.4 and 16.6 μgg^{-1} , the below area of the dam Recoleta and La Paloma

and the values are much higher (40.9 to 51.9), this can be explained by the same reasons that the conductivity, direct domestic discharges and diffuse discharges of phosphate fertilizers leaching used in agriculture. Finally the organic carbon content less than the total organic carbon where values range from 2 to 19.9% overall and a maximum of 8.46% for organic,

Of the ten elements analyzed by Flame AAS technique, five of them are found in greater numbers (Fe, Cu, Mn, Al and Zn) identified as majority, and the other five are the minority who are mostly under the equipment detection limit corresponding to (Cd, Cr, Ni, Pb, and Mo). Generally, the labile fraction contains less of these elements than the total fraction, which is expected due to contains the soluble metal, interchangeable and bound to carbonates. The metals contained in this fraction are at the greatest importance because of its availability and easy transportation by water column. According to the distribution of elements on the sites studied, it appears that the dams have an effect on the transport of metals in the water column causing the accumulation of these, because the concentration of the elements are significantly different from the above and below, as is the case of Fe and Al in Recoleta, Cu and Mn in Cogotí, Mn in Rapel, Cu and Al in La Paloma and Fe in Corrales.

I INTRODUCCIÓN

1.1 Antecedentes Generales

Los Embalses corresponden a estructuras de tipo natural o antrópico las cuales tiene como finalidad almacenar agua mediante una obstrucción total o parcial del cauce natural. La obstrucción puede ocurrir por causas naturales, y por obras construidas por el hombre, como las represas, las cuales tienen variadas utilidades como riego, abastecimiento de agua potable, generación de energía, actividades recreativas, entre otras. Sin embargo, a pesar de sus utilidades, también pueden alterar significativamente los ecosistemas, impidiendo un desarrollo sustentable, ya que el nivel del agua presenta una mayor variación en comparación a los lagos naturales, el agua es más turbia y con una mayor tasa sedimentación, las comunidades biológicas reducen su composición y diversidad, la biomasa es menor y tiene una tasa de renovación más elevada (Bustamante C., 2008).

Los impactos generados en el entorno se pueden producir aguas arriba o aguas abajo con respecto al embalse. Antes del embalse (aguas arriba) se puede generar modificaciones en los niveles freáticos de los sectores adyacentes pudiendo traer consecuencias en la vegetación. En el sector aguas abajo del embalse, los impactos son variados, como por ejemplo; el aumento de la capacidad de erosionar el lecho del río, variación de la flora, disminución del caudal generando eventos de sequía, entre otros.

Existen efectos ambientales directos de la construcción de una represa como

por ejemplo, problemas con: el polvo, la erosión, el movimiento de tierras, y éstos alteran la calidad de los suelos, la vegetación, fauna, actividades como la pesca, el clima y las poblaciones aledañas. A su vez también pueden causar una mayor acumulación de limos y cambiar la calidad del agua del reservorio. Los impactos mayores provienen del embalse mismo, también de la inundación de la tierra para formar el reservorio y de la alteración del caudal del agua en su calidad de efluente.

Es importante considerar que al obstruir el paso de un río se producirían cambios en la hidrología y limnología del sistema fluvial generando drásticos cambios en el flujo, la calidad, cantidad y uso del agua, la sedimentación de la cuenca del río, y a la cadena trófica en general.

Un problema de contaminación que se puede generar en la construcción de éstas estructuras, se presenta cuando un componente no deseado se encuentra en el agua en concentraciones elevadas, ya sea antes o después de la represa, generándose un efecto de filtro de los contaminantes y/o acumulación . Entre los componentes químicos potencialmente tóxicos se encuentran los metales pesados, naturalmente estos se encuentran en cantidades trazas debido a procesos de meteorización y de ciclo biológicos siendo algunos de ellos fundamentales para los seres vivos. Sin embargo, debido a la intervención antrópica su concentración puede aumentar en el ambiente, generando efectos nocivos. La importancia que tiene el estudio de los metales pesados en aguas y sedimentos es por su elevada toxicidad, alta persistencia y rápida acumulación en los seres vivos. Además, éstos no se eliminan de los ecosistemas acuáticos por procesos naturales ya que no son biodegradables, debido a esto su utilización como indicador de la calidad ecológica tiene una gran importancia (Rosas H., 2001).

1.2 Sedimentos

Los sedimentos corresponden al material sólido que se acumula en la superficie y que puede ser transportado por corrientes de agua depositándose en el fondo de éstas por acción de la gravedad. Su presencia deriva de diversas acciones naturales y/o antrópicas por lo que su composición dependerá de los materiales que lo originan. Su acumulación puede ser benéfica para el tratamiento de aguas, pero perjudicial para los embalses reduciendo el volumen útil de éstos y la capacidad de un canal de riego o drenaje. Además tienen un importante rol en el mantenimiento de la calidad de las aguas ya que tienen la capacidad de adsorber componentes disueltos, inmovilizando metales pesados, plaguicidas, herbicidas, etc. La movilidad de los metales pesados dependerá de los procesos físicos, químicos y biológicos lo cual estará influenciado por el intercambio de masa del interfaz sedimento-agua como se muestra en la siguiente figura (Carrizo R.R., 1997).

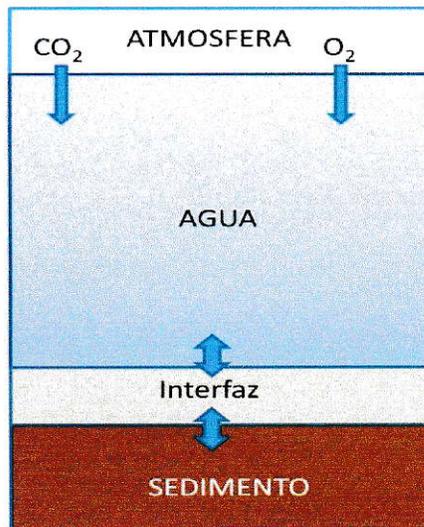


Figura 1: Perfil químico en una columna de Agua.

El estudio de los sedimentos nos permite hacer un análisis del grado de contaminación del lugar tomando en consideración la factibilidad de que sustancias químicas pasen a la columna de agua alterando las condiciones naturales del sistema. (Araya C., 2006; Alloway B.J. y col, 1995). Sin embargo, las características propias del sedimento también son importantes en la solubilidad de los metales, como la textura, pH, potencial redox, presencia de óxidos de Fe, Al y Mn, la cantidad de materia orgánica y la composición mineralógica. En general, los metales trazas se encuentran asociados a la fracción más fina del sedimento (<63 μm) debido a su gran área superficial de contacto (Robina L. y col, 2002; Tuy H., 2000), esto se explica por la adsorción, co-precipitación, y complejación de metales en las capas superficiales de la partícula relacionándose con los metales contenidos en suspensión facilitando su transporte hacia la columna de agua (Huettel M. y col, 2001).

Las razones que avalan el análisis de esta fracción son las siguientes:

- Los metales trazas de origen antropogénico, se encuentran asociados principalmente a estas partículas.
- Existe una gran relación entre los contenidos de elementos determinados en esta fracción y los que se encuentran en suspensión.
- Permite la comparación con otros estudios similares realizados en esta fracción.

Según éstos criterios diversos autores indican que para poder comparar las concentraciones de los metales pesados, es necesario aplicar métodos de corrección química que minimicen los efectos asociados a la granulometría de los sedimentos (Rosas H., 2001).

El análisis de sedimentos como indicadores de la calidad ecológica es de importancia ya que éstos actúan como portadores y posibles fuentes de contaminación a la columna de agua transfiriendo sustancias tóxicas y/o nutrientes de forma indirecta (Hondzo M., 1998; Steinberger N. y col, 1999). Por otra parte, intervienen en la cadena trófica por bioacumulación lo cual depende de la hidrodinámica del embalse y de las condiciones fisicoquímicas del medio (Sanz E. y col, 1998). Es por esto que el análisis de distintos elementos contenidos en los sedimentos evidencia el grado de contaminación generado a lo largo del tiempo, siendo un buen indicador del origen de los contaminantes en el medio y de los impactos que éstos pueden producir al entorno en situaciones futuras bajo determinadas condiciones (Acosta V. y col, 2002).

1.3 Metales Pesados y Elementos Trazas Metálicos (ETM's)

La contaminación en los sistemas naturales se genera por la presencia de sustancias o elementos que en condiciones naturales no se encuentran, o bien por el aumento de la concentración o disminución de uno de éstos debido a la acción humana. Existen elementos que no son considerados como altamente tóxicos para los organismos en cantidades trazas, sin embargo si su concentración presenta pequeñas variaciones, se convertirá en un elemento nocivo para el organismo, como es el caso del Hierro, Aluminio, Manganeso, entre otros (Rosas H., 2001).

Uno de los componentes químicos potencialmente tóxico son los *metales pesados*, correspondientes a aquellos metales de alta densidad ($< 4.5 \text{ g/cm}^3$), entre los que destacan el Antimonio, Arsénico, Cadmio, Cobalto, Cobre, Cromo, Mercurio, Níquel, Plomo, Selenio, y Zinc (Carrasco A., 2009; Galán E. y col, 2008).

Debido a que la definición de metales pesados excluye algunos elementos que son altamente contaminantes como el manganeso, es mejor utilizar el término “elementos trazas metálicos”, ya que la mayoría de los contaminantes inorgánicos son metálicos pero también los que no son pueden generar contaminación si su concentración aumenta como el hierro y aluminio.

Los elementos trazas se encuentran en bajas concentraciones en la corteza terrestre (μgg^{-1}), muchos de ellos son esenciales para el crecimiento y desarrollo de plantas, animales y seres humanos, aunque también pueden ser tóxicos si se superan los umbrales. En la siguiente tabla se detalla la utilidad de algunos los elementos así como también los que no presentan ninguna utilidad.

Tabla 1: Elementos químicos para el óptimo funcionamiento de los organismos vivos (Galán E. y col, 2008).

Oligoelementos que son micronutrientes esenciales (unos pocos mg o μg por día)	As, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni Mo, Se, Zn.
Otros micronutrientes esenciales	F, I, Si
Macro nutrientes (100 mg o más por día)	Ca, Cl, Mg, P, K, Na , S
Sin función biológica	Al, Cd, Hg, Pb, Sb y Bi.

El origen de los metales pesados y elementos trazas metálicos en los sistemas hidrológicos puede ser de tipo natural o litogénico, proveniente de la erosión de los minerales y su posterior traslado por las aguas debido a las lluvias (Rosas H., 2001) y/o de tipo antrópico, donde éste último corresponde a la fuente de mayor relevancia y que aporta las mayores concentraciones al medio debido a los procesos industriales, agrícolas, mineros y actividades domésticas (Stumm W. y col, 1995). Considerando esto y debido al aumento de asentamientos urbanos en las riberas de los ríos y las actividades que se generan, resulta importante el estudio de la calidad de las cuencas.

La transferencia de los metales pesados en el ambiente depende de los procesos que interfieren en los componentes atmósfera, hidrosfera, biósfera, litósfera y pedósfera como se muestra en la figura 2.

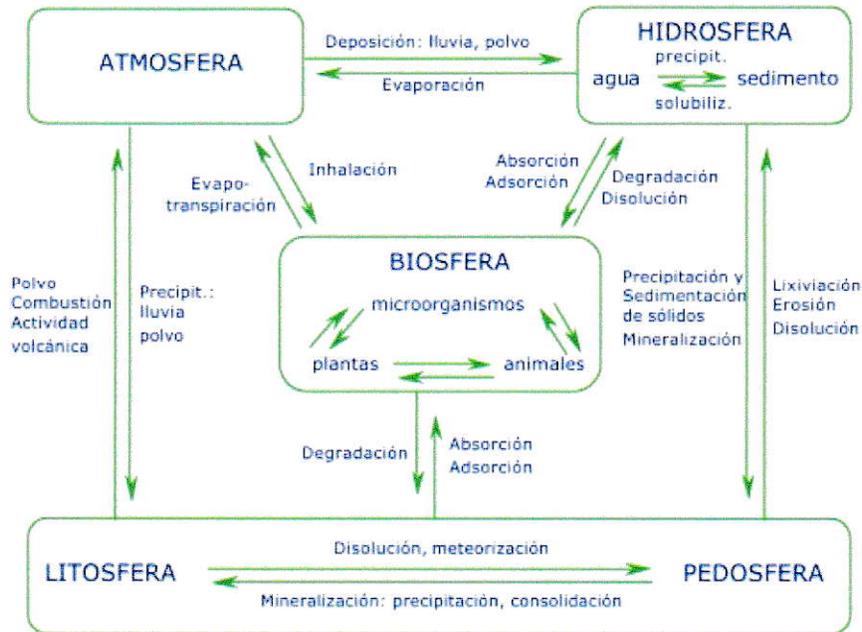


Figura 2: Ciclo Biogeoquímico de los metales pesados (Rosas H., 2001).

Metales en Sedimentos

Los metales en el sedimento se pueden encontrar en distintas fracciones, como iones intercambiables, ligados a carbonatos, asociado a óxidos de hierro y manganeso, ligado a la materia orgánica y la fase residual o litogénica. La fracción del metal más móvil es la adsorbida como ion intercambiable y ligada a carbonato (fracción lábil) lo que representa un riesgo en la contaminación debido a la liberación de metales a las aguas bajo condiciones naturales (Rosas H., 2001).

Para los organismos vivos los efectos tóxicos de los metales pesados no se observan a corto plazo, pero si a lo largo del tiempo, ya que son difíciles de eliminar del medio siendo bioacumulado por los organismos expuestos, como los bentónicos, peces, etc. (Abida y col, 2009). La toxicidad de un elemento se relaciona directamente con la respuesta de cada individuo como se muestra en la siguiente figura.

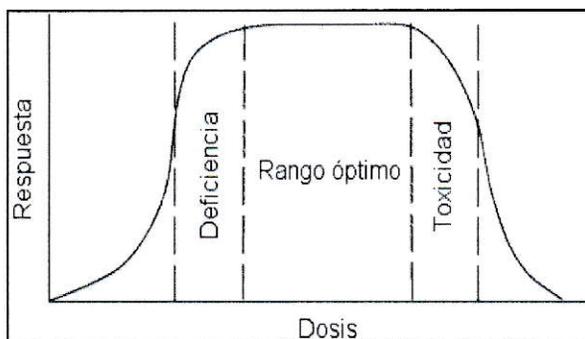


Figura 3: Diagrama de toxicidad en relación a la respuesta de un individuo frente a la dosis de un elemento.

La toxicidad de estos metales pesados es proporcional a la facilidad de ser absorbidos por los seres vivos. Un metal disuelto en forma iónica puede absorberse más fácilmente que estando en forma elemental, y si esta se halla reducida finamente aumentan las posibilidades de su oxidación y retención por los diversos órganos.

El grado de toxicidad y disponibilidad de los metales pesados en el ambiente dependen de variados procesos físicos (advección, difusión molecular y turbulencia), químicos (procesos oxido reducción, formación de complejos, volatilización, precipitación/disolución, adsorción/desorción) y biológicos (bioacumulación). Algunos de los factores físico-químicos ambientales que afectan la acumulación y disponibilidad de los metales pesados son los siguientes:

pH: Controla los procesos químicos y biológicos en un sistema natural al determinar el grado de acidez, la mayoría de los metales tiende a estar más disponibles en medio ácido, generándose además una degradación de la materia orgánica y consecuente solubilización de los metales afectando a la especiación química y movilidad de los metales, a excepción del As, Mo, Cr y Se que son más móviles a pH alcalino (Abida y col, 1999; Galán E. y col, 2008; Rao G. y col, 1974).

Conductividad eléctrica (CE): Se relaciona con las variaciones de la mineralización del agua. La conductividad es directamente proporcional a la concentración de sales disueltas. El contenido de iones en el medio se relaciona directamente con la conductividad ya que a elevadas concentraciones genera la liberación de los metales hacia el agua. Las sales que contribuyen a la conductividad son Na^+ , Mg^{+2} , Ca^{+2} , K^+ , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{-2} , PO_4^{-3} (Inf. DGA Limarí, 2004). En el caso del Na^+ y Ca^{+2} pueden reemplazar a metales pesados en lugares de intercambio catiónicos y el Cl^- y SO_4^{-2} pueden formar compuestos más estables con metales como el Pb, Zn, Cu, Cd y Hg, conformando sales y contribuyendo a un pH alcalino (Galán E. y col, 2008).

Materia orgánica (MO): Las sustancias húmicas inducen la formación de complejos interactuando con la arcilla, iones metálicos, óxidos e hidróxidos, conformando coloides con los metales reteniéndolos de forma temporal, estando susceptibles a su solubilidad, disponibilidad y dispersión. (Rosas H., 2001). La adsorción puede ser tan fuerte que puede estabilizar a los metales como el caso del Cu, o bien formar quelatos como el Pb y Zn, esto puede conducir a la persistencia de la toxicidad (Galán E. y col, 2008).

Potencial Redox (Eh): Mide la tendencia de los metales a estar oxidados o reducidos. Altos valores de potenciales se generarán condiciones oxidantes, y si los valores son pequeños, se generarán ambientes reductores. En el caso de los iones reducidos la solubilidad es mayor, en el caso de los metales ligados a hidróxidos, estos se movilizan a bajos potenciales encontrándose más disponibles. De esta manera el potencial puede influir en los procesos de adsorción del metal (Förstner U., 1990). Los diagramas de Eh-Ph se utilizan para mostrar la estabilidad de los compuestos metálicos y permiten predecir el comportamiento de los metales pesados frente a un cambio de condiciones ambientales como se muestra en la siguiente figura (Galán E. y col, 2008).

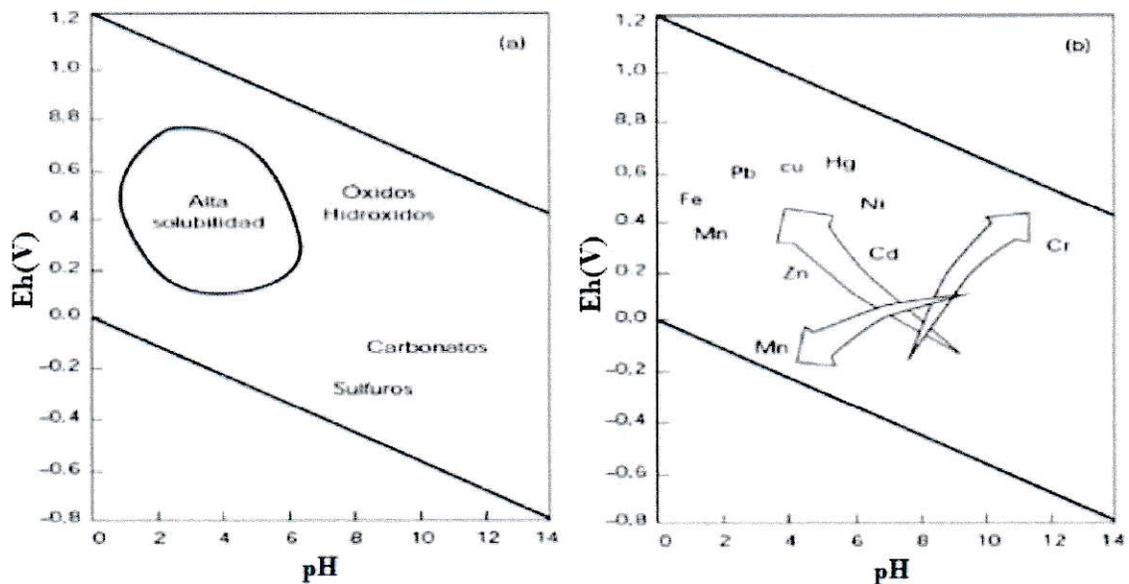


Figura 4: Diagrama de la tendencia del incremento de la solubilidad en función del pH y del Eh(en ausencia de materia orgánica disuelta o sólida). (a) los principales minerales controlan la solubilidad de los metales pesados y (b) tendencia del incremento en la solubilidad (Förstner U., 1987)

1.4 Espectrofotometría de Absorción Atómica

1.4.1 Fundamento

La utilización de la Espectroscopia Atómica corresponde a un método instrumental que se basa en la absorción, emisión y fluorescencia de radiación electromagnética por partículas atómicas.

La Espectroscopia de absorción atómica se basa en la medición de las especies atómicas las cuales al ser atomizadas son medidas por su absorción de acuerdo a una longitud de onda característica. La técnica de atomización mas utilizada corresponde a la de llama. La cual consiste en nebulizar la muestra y luego la disemina en aerosol dentro de una llama de aire-acetileno o aire-óxido nitroso, el tipo de llama dependerá de la temperatura de atomización requerida.

Esta técnica permite la determinación de la mayoría de los elementos químicos siendo aplicados en variados análisis como de agua, suelo, medicina, industria farmacéutica, petroquímica, etc.

Las partes principales de un equipo de absorción atómica se muestran en la figura 5. Se compone principalmente de una lámpara de cátodo hueco que es característica de cada elemento químico, un quemador en donde se atomiza la muestra, nebulizador de la muestra, monocromador el cual permite la selección de la longitud de onda, tubo foto multiplicador donde se genera la transducción y amplificación de la señal y por último el lector de la señal.

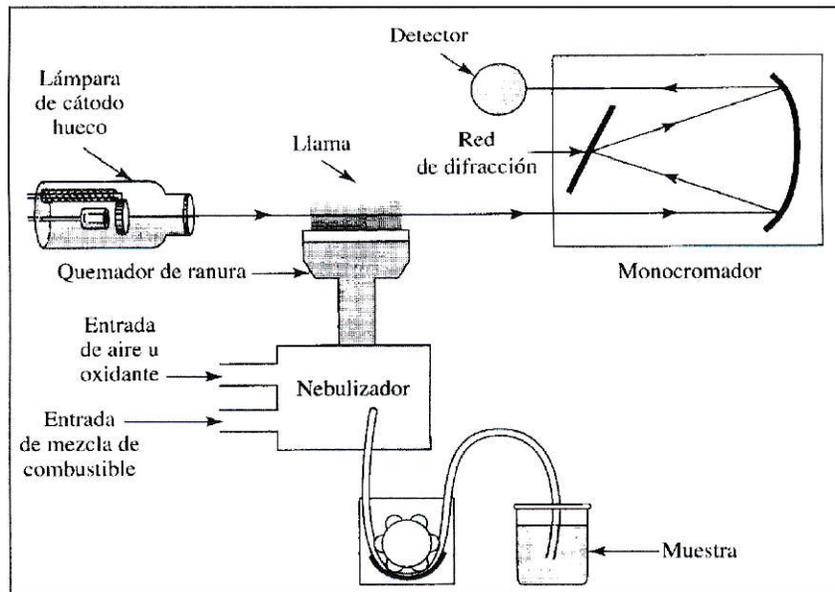


Figura 5: Diagrama del equipo de Absorción Atómica de llama (Rubinson K. y col, 2001).

La Espectroscopia de Absorción Atómico con llama, la muestra es aspirada directamente para ser atomizada. El rayo de la luz proveniente de la lámpara de cátodo hueco, se dirige a través de la llama hacia el monocromador y al detector el cual mide la cantidad de luz absorbida. La absorción depende de la presencia de los átomos libres en la llama y como cada metal posee una longitud de onda característica a la cual absorben, la luz absorbida por la llama se relaciona directamente con la concentración del metal contenido en la muestra. (Sadzawka y col, 2004).

La atomización de la disolución de la muestra se lleva acabo utilizando una llama la cual mediante un flujo de gas oxidante mezclado con gas combustible nebuliza la muestra para ser atomizada. El solvente es evaporado para generar un aerosol molecular sólido finamente dividido como se muestra en la siguiente figura.

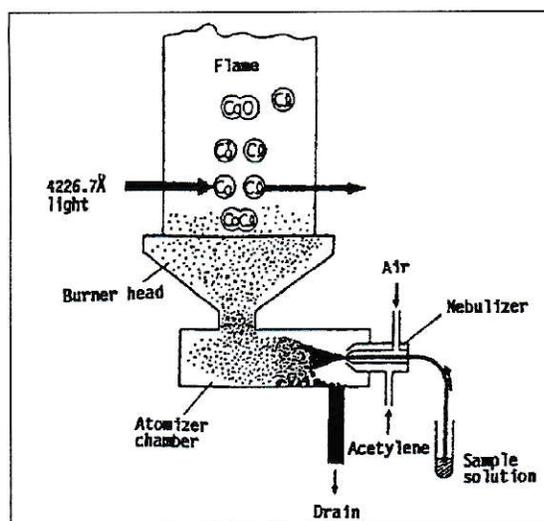


Figura 6: Diagrama de la atomización de una muestra (Rubinson K. y col, 2001).

Existen distintos tipos de llama en donde varía el combustible y oxidante utilizado como se muestra en la tabla 2, los caudales de cada uno otorgaran las condiciones experimentales óptimas para la atomización.

Tabla 2: Condiciones experimentales de la llama como atomizador.

COMBUSTIBLE	OXIDANTE	TEMPERATURA	VELOCIDAD DE COMBUSTION
Gas LP	Aire	1700-1900	39-43
Gas LP	Oxígeno	2700-2800	370-390
Hidrógeno	Aire	2000-2100	300-440
Hidrógeno	Oxígeno	2550-2700	900-1400
Acetileno	Aire	2100-2400	158-266
Acetileno	Oxígeno	3050-3150	1100-2480
Acetileno	Óxido Nitroso	2600-3000	285

La generación del aerosol por el gas oxidante se mezcla con el combustible y se queman posteriormente en el mechero el cual posee una ranura 1 o 2 mm de ancho y de 5 o 10mm de longitud. El mechero genera una llama estable y larga aumentando la sensibilidad y reproducibilidad.

1.4.2 Interferencias

Las interferencias se generan cuando la absorción o emisión de una especie interferente se solapa o bien, sale muy cercana a la señal propia del analito. En la atomización, las interferencias se ven reflejadas en la absorción del analito. Sin embargo. Debido a la particularidad de las lámparas de cátodo hueco al tener una estrecha línea de emisión, estas interferencias no son de gran importancia.

En el caso de la atomización de la muestra utilizando la llama, las interferencias pueden ser variadas, de tipo químicas, de ionización, espectral, viscosidad, inestabilidad de los metales, etc. Sin embargo las ventajas de esta técnica es su simpleza, rapidez y eficiencia en el análisis de un gran número de muestras, pero su análisis debe realizarse en solución, por lo que las muestras de sedimentos deben ser digeridas previamente.

Los límites de detección, sensibilidad, y los rangos óptimos de los metales varían con las matrices y con los modelos de los espectrofotómetros de absorción atómica (Sadzawka y col, 2004).

1.5 Descripción de la zona

El área de estudio comprende a dos regiones de nuestro país, lugar donde se concentran la mayoría de los embalses de Chile.

1.5.1 IV Región de Coquimbo

Esta región se encuentra ubicada en las coordenadas 29°54'28"S y 71°15'15"O y se subdivide en tres provincias: Elqui (capital Coquimbo), Choapa (capital Illapel) y Limarí (capital Ovalle). Esta región contiene la zona más estrecha del territorio chileno y es denominada la zona de los valles transversales. Tiene un clima semidesértico o de estepa con vegetación arbustiva predominando el espino. Las precipitaciones son escasas gran parte del año.

Los Embalses estudiados se encuentran en la Cuenca del Limarí y del Choapa, como se muestra en la siguiente figura.

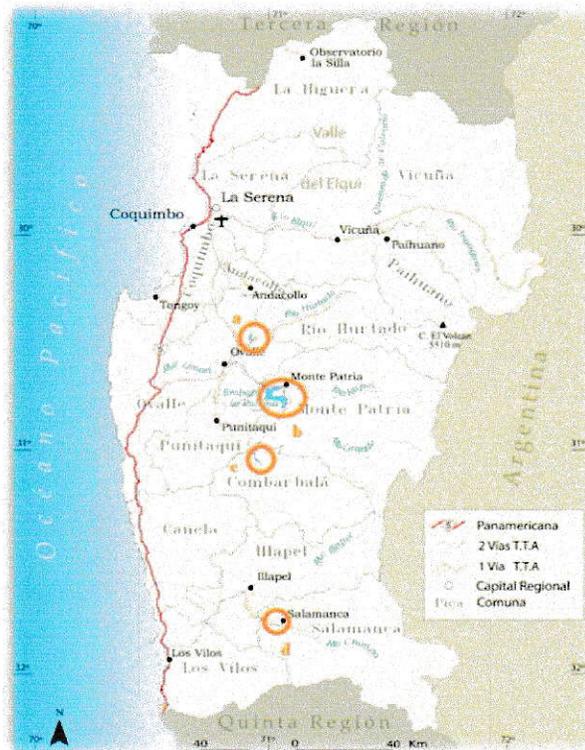


Figura 7: Mapa de la Cuarta Región de Coquimbo. (a) Embalse Recoleta; (b) Embalse La Paloma; (c) Embalse Cogotí; (d) Embalse Corrales. (Biblioteca Nacional del Congreso de Chile, 2007).

La **Cuenca del Limarí** abarca un área de aproximadamente 11.700 Km², la cual es dividida en 6 subcuencas asociadas a los cauces principales de: Río Grande Alto, Río Grande Medio, Río Grande Bajo, Río Huatulame, Río Hurtado y Río Limarí (Informe DGA Limarí, 2004). Sus ríos son de régimen nivo-pluvial, en sus afluentes de cabecera se aprecia un régimen nival y la influencia pluvial es importante en la parte baja de la cuenca. De régimen nival son la mayoría de sus afluentes y subafluentes de importancia, como los ríos Hurtado, Los Molles, Grande, Mostazal, Tascadero, Cogotí, Combarbalá y Pama. Los suelos son predominantemente pardocalcálicos de pH neutro o ligeramente alcalino. En esta cuenca se concentra el 48% de la superficie agrícola regional y un 70% de las exportaciones regionales. La población urbana se concentra mayoritariamente en la ciudad de Ovalle, ubicada en la ribera norte del río Limarí, próxima a la confluencia de los ríos Grande y Hurtado. El uso del suelo de tipo agrícola en la cuenca comprende el equivalente al 7% de la superficie total. Los terrenos agrícolas se presentan principalmente en el valle del Río Limarí en el sector de la ciudad de Ovalle y aguas abajo de esta localidad hasta el estero Punitaqui, donde alcanzan las mayores superficies. El uso de suelo en ganadería es de tipo extensivo y abarca zonas de pasturas naturales en las zonas medias de las cuencas durante el invierno. Limarí es una provincia principalmente agrícola.

La cuenca cuenta con cinco comunas y una población total de 156.158 personas, de las cuales 96.239 corresponden a población urbana (62%) y 59.919 (38%) corresponden a población rural. Abarca las comunas de Río Hurtado, Monte Patria, Punitaqui, Combarbalá y Ovalle, la última también ciudad principal y capital provincial del Limarí.

Las aguas de la cuenca del Río Limarí presenta tanto usos *in situ* como recreación, pesca deportiva, acuicultura, hidroelectricidad (Central Los Molles) y sustento flora y fauna; como extractivos correspondientes a riego (Sistema Paloma), agua potable, actividad industrial (producción de pisco) y actividad minera (Sociedad Minera Montes Grandes y Compañía Minera Punitaqui). Cabe destacar que el uso del agua para riego en esta región es de suma importancia ya que existen tres embalses como se muestra en la figura 6 correspondientes a Recoleta, La Paloma y Cogotí, en donde el conjunto de estos tres embalses conforman el "Sistema Paloma", que permite beneficiar una superficie de riego de 51.325 ha. El volumen de agua almacenado es de aproximadamente 1.000 millones de m³ y permiten una regulación estacional e interanual del recurso, manteniendo una seguridad de suministro del 85%. El sistema interconectado (figura 8) tiene una seguridad en riego por cuatro años, beneficiando principalmente a la actividad agrícola. Este es el sistema de riego más grande de Chile y el segundo en importancia en América del Sur.

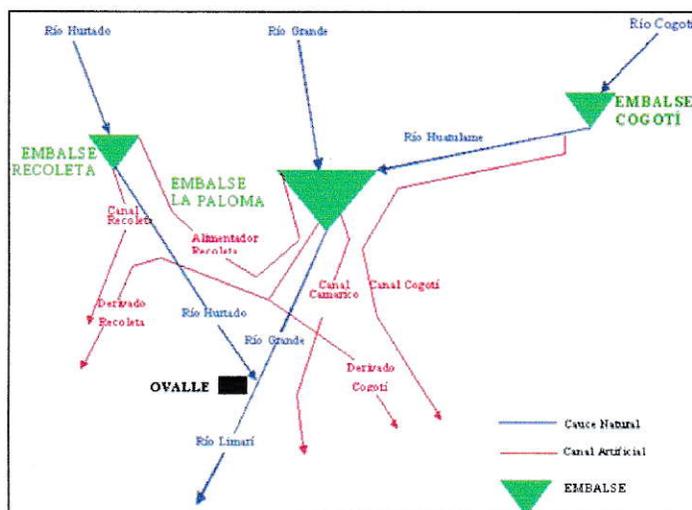


Figura 8: Red de embalses "Sistema Paloma. (Inf. POCH Elqui-Limarí, 2010).

Embalse Recoleta

El Embalse Recoleta pertenece a la IV Región de Coquimbo (figura 9). Se encuentra a 352 metros sobre el nivel del mar, fue construido en 1934, correspondiendo al más antiguo de la región. Tiene una capacidad de 97 millones de metros cúbicos cubriendo una superficie de 555 hectáreas. Se ubica en las confluencias del río Higuera y Hurtado, 18 kilómetros al noroeste de la ciudad de Ovalle. Se usa para el riego de cultivos cercanos.



Figura 9: Embalse Recoleta

Embalse Cogotí

El Embalse Cogotí pertenece a la IV Región de Coquimbo (figura 10), comuna de Combarbalá. Fue construido en 1939 y tiene una capacidad de 150 millones de metros cúbicos cubriendo una superficie de 850 hectáreas. Se ubica en las confluencias de los ríos Pama y Cogotí, a 19 kilómetros al norte de Combarbalá, su efluente es el Río Huatulame. Se usa para riego de cultivos en el Valle Limarí. La cortina tiene 82.7 metros de altura con una longitud de coronamiento de 160 metros.

Este Embalse pertenece al Sistema Paloma la cual conjuntamente con el Embalse Recoleta y La Paloma tiene por objetivo regular el caudal para el riego de los cultivo del la zona. Por si sólo abastece a 4580 hectáreas.



Figura 10: Embalse Cogotí.

Embalse La Paloma

El Embalse La Paloma se ubica en la IV Región de Coquimbo, Valle Limarí (figura 11). Se ubica en los paralelos a 27 kilómetros al sureste de la ciudad de Ovalle, en la comuna de Monte Patria, provincia del Limarí. Fue construido en 1966 y tiene una capacidad de 750 millones de metros cúbicos abarcando una superficie de 3000 hectáreas. Tiene una cortina de 80 metros de altura. Su uso es para riego y corresponde al de mayor importancia en el Sistema de riego Paloma, constituyendo a la red de riego mas grande de Chile, junto con el Embalse Cogotí y Recoleta. Se ubica en las confluencias de los ríos Grande y Huatulame.



Figura 11: Embalse La Paloma.

La **Cuenca del Choapa** abarca una superficie de 8124 km². Los cauces principales corresponden al Río Choapa, Río Illapel, Río Chalinga, Río Cuncumén, Estero Camisas y el Estero Auco, los cuales corresponden al régimen nival. En esta cuenca se presentan los climas templado frío de Altura, de Estepa Cálido con precipitaciones Invernales y de tipo Estepárico Costero o Nuboso.

La cuenca hidrográfica del río Choapa se extiende desde la latitud 31°07' hasta la latitud 32°14' sur abarcando la provincia de Choapa y las comunas de Illapel, Salamanca y Canela, siendo equivalente al 18% de la superficie total de la IV Región de Coquimbo. En la cuenca existen 10 localidades pobladas, de las cuales dos son ciudades (Illapel y Salamanca) y el resto, corresponden a sitios rurales. La actividad económica en la cuenca, se basa principalmente en la actividad minera dada por la minera cuprífera y en segundo lugar la actividad agrícola.

La actividad agrícola de la cuenca se caracteriza principalmente por cultivos de frutales y viñas (sector alto del cauce principal de la cuenca). El uso de suelo con fines agrícolas abarca la superficie más extensa correspondiendo a

31.152 Ha, equivalentes al 4% de la superficie total, los cuales se concentran principalmente en el valle del río Illapel y río Choapa.

La actividad minera se desarrolla principalmente en las cercanías de la ciudad de Illapel, zona cordillerana cercana al estero Auco, donde Minera Los Pelambres realiza procesos de chancado y lixiviación del mineral de cobre.

La cuenca posee una población urbana total de 49.118 habitantes y los principales centros urbanos de la provincia son las ciudades de Illapel con una población de 21.826 habitantes y Salamanca con 12.689 habitantes. Considerando la población urbana total aproximada de la cuenca, esta alcanza los 36.259 habitantes (74%).

Las aguas de la cuenca del Río Choapa presentan usos *in situ* como recreación, pesca deportiva y acuicultura; de tipo extractivos correspondientes a riego, agua potable, actividad industrial y minera (Minera Los Pelambres); y para la biodiversidad.

En la cuenca del río Choapa se encuentra el Embalse Corrales (letra d en la figura 6), el cual tiene como objetivo incrementar la seguridad de riego desde un 50% a un 85% de terrenos agrícolas insertos en la cuenca. Este embalse constituye la primera gran obra de regulación de agua de riego para la cuenca del río Choapa y es producto de la búsqueda de soluciones para la mejor utilización de los recursos hídricos de la cuenca (Inf. DGA Choapa, 2004).

Embalse Corrales

El Embalse Corrales se encuentra ubicado en la IV Región de Coquimbo, Provincia de Choapa, comuna de Salamanca (figura 12). Los paralelos son 31°30` y 32° de latitud sur y 70°40` y 71°30` de longitud oeste. Fue construido el 2001 y tiene

una capacidad de 50 millones de metros cúbicos abarcando una superficie de 270 hectáreas. Sus confluencias son el cause del estero Camisas y el estero El Durazno. Su uso es de riego cubriendo 10872 hectáreas de riego de la cuenca del río Choapa.



Figura 12: Embalse Corrales

1.5.2 VI Región de Libertador Bernardo O'Higgins.

Esta región se encuentra ubicada en las coordenadas $33^{\circ}53'$ y $35^{\circ}01'$ de latitud sur (figura 12), se subdivide en tres provincias: Cachapoal (capital Rancagua), Cardenal Caro (capital Pichilemu) y Colchagua (capital San Fernando). Esta región es exportadora de productos mineros y sus derivados (cobre y molibdeno) y tiene suelos muy fértiles permitiendo el desarrollo de la agricultura y agroindustria. Tiene un clima templado, concentrándose las precipitaciones en meses de invierno.

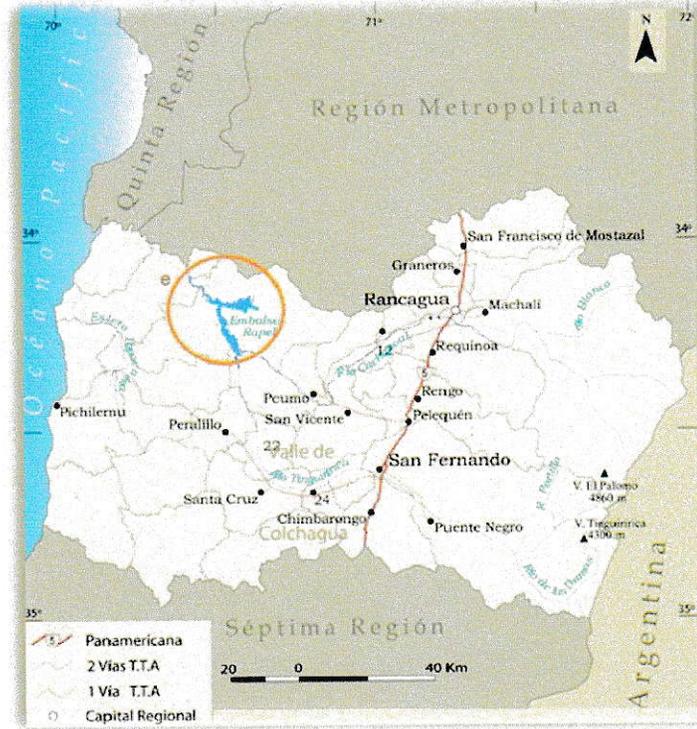


Figura 13: Mapa de la Sexta Región de Libertador Bernardo O'Higgins. (e) Embalse Rapel. (Biblioteca Nacional del Congreso de Chile, 2007).

Uno de los Embalses estudiados pertenece a la Cuenca de Cachapoal la que se describe a continuación.

La **Cuenca de Cachapoal** abarca una superficie de 13695 km². Los cauces principales corresponden al río Rapel, Cachapoal, Tinguiririca, estero Alhué, río Claro de Rengo(Cachapoal), río Claro (Tinguirica), estero Zamorano, estero La Cadena, estero Carén, estero Coya, estero Chimbarongo y río Pangal. En esta cuenca se el clima predominante corresponde al de tipo templado mediterráneo, existiendo grandes variaciones entra la costa con la zona alta de la cuenca. Esta diferencia condiciona a su vez el uso del suelo referente a la agricultura y crianza de ganado.

La cuenca hidrográfica del río Cachapoal abarca a las provincias de Cachapoal, Colchagua, y parte de las Comunas de Cardenal Caro y Melipilla, siendo equivalente al 89 % de la VI Región del Libertador Bernardo O'Higgins.

Las principales actividades económicas que se desarrollan en la cuenca son la silvoagropecuaria y la minería. La actividad agrícola de la cuenca se caracteriza principalmente por cultivos de legumbres, cereales, maíz, trigo, frutas y en especial la uva de exportación. El uso de suelo con fines agrícolas abarca la superficie más extensa correspondiendo a 301097 hectáreas, equivalentes al 22% de la superficie total, los cuales se concentran principalmente en la provincia de Cachapoal y Colchagua. La actividad minera se desarrolla principalmente en la parte cordillerana de la cuenca, donde Minera El Teniente explota el cobre y el molibdeno.

La cuenca posee una población urbana total de 509894 habitantes correspondientes al 65% del total de la región y los principales centros urbanos de la provincia son Rancagua con 214344 habitantes y San Fernando con una población de 63732 habitantes. Ambas localidades corresponde al 36 % total de la población de la cuenca.

Las aguas de la cuenca del Río Cachapoal presenta tanto usos *in situ* como la acuicultura, recreación y pesca deportiva; extractivos correspondientes a riego, agua potable, generación de energía eléctrica (5 centrales hidroeléctricas: Pangal, Sauzalito, Coya, Sauzal y Rapel), actividad industrial (agroindustria y alimentos) y actividad minera (CODELCO); y uso no extractivos como la biodiversidad. (Inf. DGA Rapel, 2004; Inf. DGA Cachapoal, 2004).

Embalse Rapel

El Embalse Rapel pertenece a la VI Región de Libertador General Bernardo O'Higgins, provincia de Cachapoal, al oeste de la ciudad de Rancagua a 110 m.s.n.m.(figura 14). Fue construido en 1968 con el fin de alimentar a la Central Hidroeléctrica Rapel de capacidad de 350000 kW. Sus afluentes corresponden al río Cachapoal y Tinguiririca y su efluente corresponde al Río Rapel.



Figura 14: Embalse Rapel.

1.6 Normativa para sedimentos

En Chile, no existen normas para estudiar la calidad de los sedimentos, y son muy pocos países que cuentan con ella, por lo que para este análisis se toma como referencia los niveles establecidos por el Ministerio de Ambiente de Ontario, Canadá, los cuales establecen puntos de referencia de acuerdo al efecto biológico que generan los contaminantes en los sistemas acuáticos, estos niveles se relacionan con los umbrales de toxicidad de los cuales los organismos bentónicos y la biota en general se ven afectada hasta llegar a los umbrales nocivos, los cuales generan efectos graves y letales. Los niveles de concentración para el contenido de metales en el sedimento se muestran en la siguiente tabla.

Tabla 3: Niveles de referencia de calidad de Sedimentos ($\mu\text{g g}^{-1}$) en Canadá (NWQMS, 2000).

METAL	Efecto Leve	Efecto Grave
Arsénico	6	33
Cromo	26	110
Hierro	2	4
Manganeso	460	1100
Níquel	16	75
Cadmio	0,6	10
Cobre	16	110
Plomo	31	250
Mercurio	0,2	2
Zinc	120	820

1.7 Importancia del Estudio

Debido a la gran importancia que tiene la construcción de embalses a nivel mundial, la velocidad de construcción ha ido aumentando los últimos años, es relevante estudiar científicamente los impactos ambientales que se generan a lo largo del tiempo luego de años de funcionamiento de un embalse.

En síntesis, los Embalses pueden modificar la distribución de metales en un río ya que condiciona el flujo normal del cauce, los sedimentos podrán actuar como portadores y posibles fuentes de contaminación ya que los metales pesados contenidos pueden pasar a la columna de agua si las condiciones ambientales así lo permiten, y los metales pesados no se eliminan de los ecosistemas acuáticos por procesos naturales ya que no son biodegradables.

En el caso de nuestro país y debido a sus características geográficas, la creación de represas se hace cada vez más predominante, la elevada pendiente que existe entre las cordilleras genera que el agua circule rápidamente y desemboque en el mar, no siendo aprovechada para riegos, electricidad, generación de agua potable, etc. Según esto, es importante estudiar los efectos directos que genera la construcción de estas estructuras en el medio ambiente, específicamente el efecto sobre la distribución de los contaminantes a lo largo de un río.

HIPÓTESIS

La distribución de metales pesados en los sedimentos en afluentes y efluentes de un embalse dependerá tanto de su uso, ubicación geográfica, de su antigüedad y de sus características físicas y químicas.

OBJETIVOS

Objetivo General

- Determinar el contenido de metales pesados y elementos trazas metálicos (Cu, Fe, Al, Mn, Mo, Pb, Cr, Cd, Ni y Zn) en muestras de sedimentos en tres sitios aguas arriba y tres sitios aguas abajo de los cinco embalses seleccionados de acuerdo a la antigüedad de construcción.

Objetivos Específicos

- Seleccionar los Embalses y puntos de muestreo.
- Medir parámetros (pH, CE y Eh) en sedimentos *in situ* en la zona antes y después de los cinco embalses seleccionados.
- Caracterizar químicamente los sedimentos (CO fácilmente oxidable, CO total, P disponible).
- Validar el método de EAA de llama para determinar metales.
- Evaluar mediante análisis estadístico el efecto de la antigüedad, ubicación geográfica y uso de los embalses en la distribución de metales pesados en los sedimentos.

II MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 Selección puntos de muestreo

Se seleccionaron cinco embalses situados en dos regiones del país. Cuatro de los cinco embalses pertenecen a la IV Región de Coquimbo; Los Embalses Recoleta, Cogotí, La Paloma y Corrales. El quinto embalse corresponde a Rapel, perteneciente a la VI Región del Libertador Bernardo O'Higgins. La elección de estos embalses se basó en el año de construcción de cada uno de ellos con el fin de relacionar el grado de antigüedad de éstos con las características físicas y químicas de los sedimentos, la ubicación geográfica y el uso de cada uno de ellos.

Los puntos de muestreo de cada embalse fueron seleccionados de acuerdo a diversos factores como: accesibilidad, representatividad y profundidad.

Los puntos seleccionados para el muestreo fueron registrados con GPS para la identificación precisa de cada sitio y se muestran a continuación con las observaciones del lugar.

1.1 Embalse Recoleta

Las muestras fueron tomadas en el período de invierno, temporada correspondiente a la de alto caudal, mes de Septiembre, 2010.

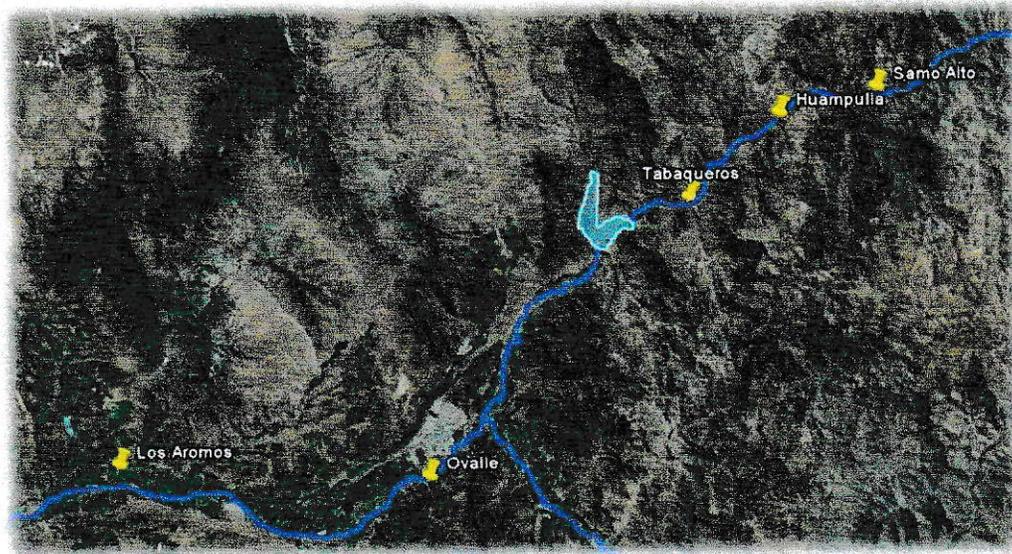


Figura 15: Mapa de los puntos de muestreo de Embalse Recoleta.

En la figura se muestra el mapa con los sitios desde la parte alta del embalse, hasta la parte baja. El flujo del agua proveniente del noreste se desplaza en dirección suroeste de la cuenca. La toma de muestra en la parte baja no pudo realizarse más cerca de la cortina por dificultades de accesibilidad. Las observaciones de cada sitio se muestran en la siguiente tabla.

Tabla 4: Características de los puntos de muestreo en Embalse Recoleta.

Sitio	Nombre	Ubicación	Latitud	Longitud	Características
1	Samo Alto	Río Hurtado	30°24.85	70°55.62	Poca pendiente y abundante vegetación. Desarrollo de minería de cobre y plata .
2	Huampulla	Río Hurtado	30°25.37	70°58.45	Poca pendiente y abundante vegetación Desarrollo de Agricultura
3	Tabaqueros	Río Hurtado	30°28.26	71°02.12	Bajo caudal Canal de regadío para cultivo de paltas
4	Ovalle	Río Hurtado	30°37.38	71°12.95	Ciudad de Ovalle Botadero de la ciudad. Extracción de áridos Mal Olor Cercano a minera Panulcillo
5	Los Aromos	Río Hurtado	30°37.73	71°24.11	Variados Cultivos y crianza de ganado

2.1.2 Embalse Cogotí

Las muestras fueron tomadas en el período de invierno, temporada de alto caudal, mes de Octubre, 2010.

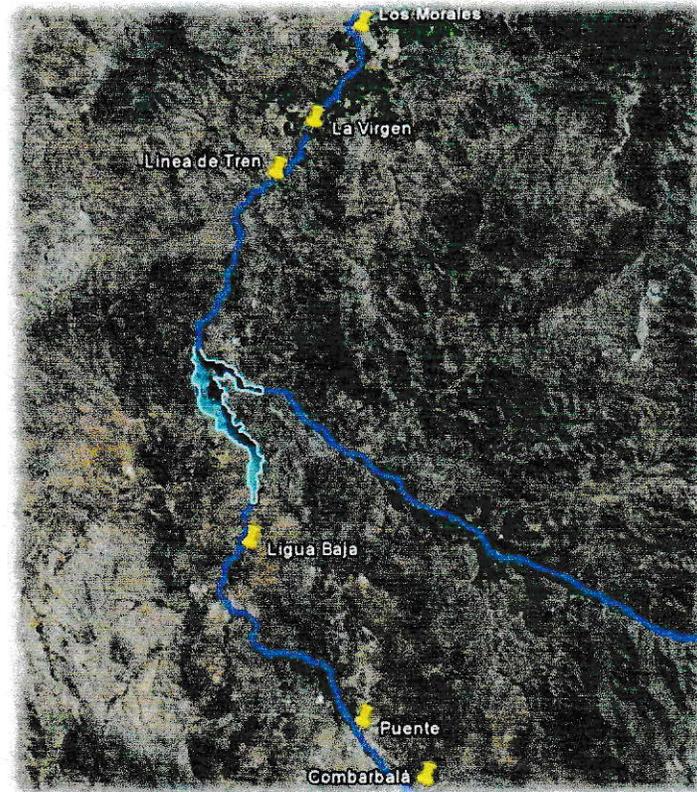


Figura 16: Mapa puntos de muestreo Embalse Cogotí.

En la figura se muestra el mapa con los sitios aguas arriba y abajo del embalse. Ambos causes se ubican en forma relativamente vertical, desplazándose desde el sureste hacia el noroeste del tramo. Debido a esto la dinámica del río se encuentra influenciada por la baja pendiente del lugar. Las observaciones de los sitios se muestran en la siguiente tabla.

Tabla 5: Características de los puntos de muestreo en Embalse Cogotí.

Sitio	Nombre	Ubicación	Latitud	Longitud	Características
1	Combarbalá	Río Combarbalá	31°10.41	70°59.90	Cercano a Minería de cobre y plata
2	Puente	Río Combarbalá	31°10.42	70°59.90	Cultivos aledaños pequeños.
3	Ligua Baja	Río Combarbalá	31°01.57	71°02.94	Crianza de ganado
4	Línea del Tren	Río Huatulame	30°56.38	71°03.03	Poblaciones aledañas
5	La Virgen	Río Huatulame	30°55.71	71°02.52	Presencia de fangos
6	Los Morales	Río Huatulame	30°56.38	71°01. 82	Tránsito de vehículos, Cultivos aledaños

1.3 Embalse Rapel

Las muestras fueron tomadas en período de invierno, temporada de alto caudal, mes de Agosto, 2010.

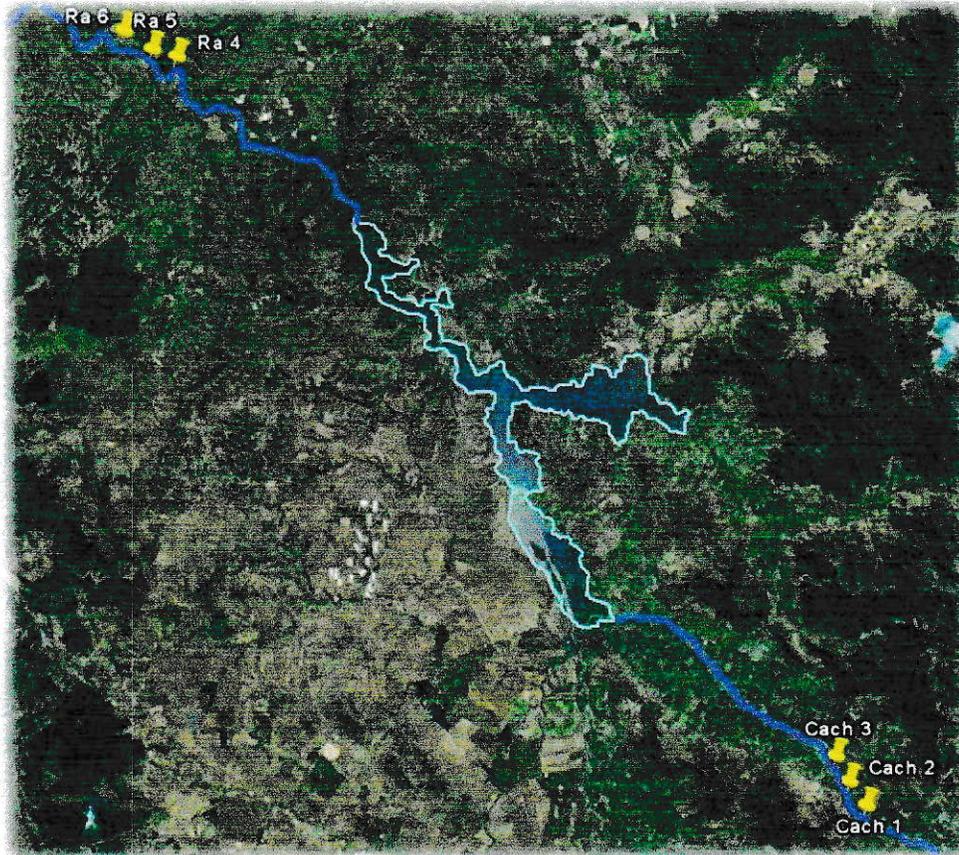


Figura 17: Mapa de los puntos de muestreo Embalse Rapel.

En la figura se muestran los sitios antes y después del embalse, los cuales entre éstas zonas los sitios de toma de muestra se encuentran muy cercanos entre sí y a la vez muy distantes del embalse mismo, esto se debe a la dificultad de accesibilidad a la rivera del río. El flujo se desplaza desde el sureste hacia el noroeste del tramo. Las observaciones de los sitios se muestran en la siguiente tabla.

Tabla 6: Características de los puntos de muestreo en Embalse Rapel.

Sitio	Nombre	Ubicación	Latitud	Longitud	Características
1	Cachapoal 1	Río Cachapoal	34°22.847	71°14.428	Extracción de áridos Desarrollo de Minería de cobre El Teniente
2	Cachapoal 2	Río Cachapoal	34°22.484	71°14.705	Poblados cercanos
3	Cachapoal 3	Río Cachapoal	34°22.250	71°14.810	Presencia de tubos de descarga
4	Rapel 1	Río Rapel	33°56.742	71°43.913	Variación de caudal
5	Rapel 2	Río Rapel	33°56.742	71°44.123	Lugar de Camping
6	Rapel 3	Río Rapel	33°56.416	71°44.402	Lugar de camping

1.4 Embalse La Paloma

Las muestras fueron tomadas en el período de invierno, temporada de alto caudal, mes de Septiembre, 2010.



Figura 18: Mapa de los puntos de muestreo de Embalse La Paloma.

Como se observa en la figura, el tramo de toma de muestra es pequeño en comparación con el tamaño del embalse mismo. La dirección del flujo va desde el este hacia el oeste del tramo. Los sitios se encuentran separados a una distancia similar uno de otro. Cabe destacar que este embalse se alimenta además de las aguas procedentes del embalse Cogotí, influyendo en las características de los sitios aguas abajo. Las observaciones de los sitios se muestran en la tabla 6.

Tabla 7: Características de los puntos de muestreo en Embalse La Paloma.

Sitio	Nombre	Ubicación	Latitud	Longitud	Características
1	Las Juntas	Río Grande	30°42.95	70°52.90	Presencia de animales
2	Escuela	Río Grande	30°42.23	70°55.34	Mal Olor Abundante vegetación.
3	Camping	Río Grande	30°41.98	70°57.35	Zona de Camping
4	Paloma	Río Huatulame	30°41.54	71°02.52	Zona de Camping y de animales
5	Sifón Paloma	Río Huatulame	30°41.38	71°02.84	Zona de Camping y de animales

2.1.5 Embalse Corrales

Las muestras fueron tomadas en el período de invierno, temporada de alto caudal, mes de Octubre, 2010.

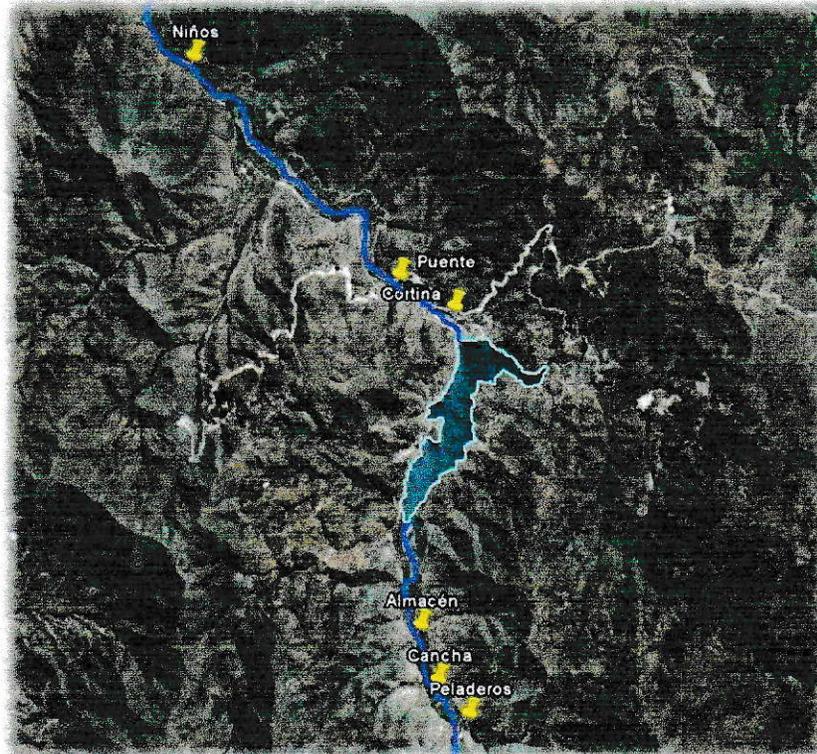


Figura 19: Mapa de los puntos de muestreo de Embalse Corrales

Como se observa en la figura, el tramo de toma de muestras se encuentra de manera vertical desplazándose el flujo desde el sur hacia el norte, influyendo en la dinámica del transporte de sedimentos. Las observaciones de los sitios se muestran en la siguiente tabla.

Tabla 8: Características de los puntos de muestreo en Embalse Corrales

Sitio	Nombre	Ubicación	Latitud	Longitud	Características
1	Peladeros	Estero Durazno	31°58.60	70°54.81	Zona cercana a relaves de mina El Pelambre
2	Cancha	Estero Durazno	31°58.25	70°55.21	Presencia de animales y basura
3	Almacén	Estero Durazno	31°57.65	70°55.38	Poblados cercanos
4	Cortina	Estero Camisas	31°54.28	70°55.25	Poblados cercanos
5	Puente	Estero Camisas	31°54.18	70°55.25	Poblados cercanos
6	Niños	Estero Camisas	31°51.80	70°58.19	Poblados Cercanos

2.2 Toma de Muestras

La toma de muestra de los sedimentos se realizó considerando el protocolo para sedimentos (Simpson A. y col, 2005) donde establece que la toma se debe realizar con palas plásticas, en la zona superficial del sedimento, en la estrata no superior a los 10 cm de profundidad y en un rango no mayor a 1 Km de distancia en el sitio de muestreo. Se seleccionaron tres puntos antes (1,2 y 3) y tres puntos después (4,5 y 6) de cada embalse donde se tomaron muestras por triplicado en los dos sitios de cada punto señalados en la figura 20. En cada uno de los puntos se recolectó tres muestras para la realización de compósitos y así obtener una muestra representativa del lugar. Las muestras se almacenaron en recipientes de polietileno los cuales han seguido un protocolo de lavado en el laboratorio para no alterar las características propias de los sedimentos.

Una vez obtenidas las muestras en terreno, se le realizaron la medición de los parámetros *in situ* como pH, conductividad eléctrica (CE) y potencial redox (Eh). Posteriormente son trasladadas en neveras a bajas temperaturas hacia el laboratorio para evitar las alteraciones durante su traslado. Una vez en el laboratorio son almacenados a baja temperatura (<4°C) para su posterior tratamiento.

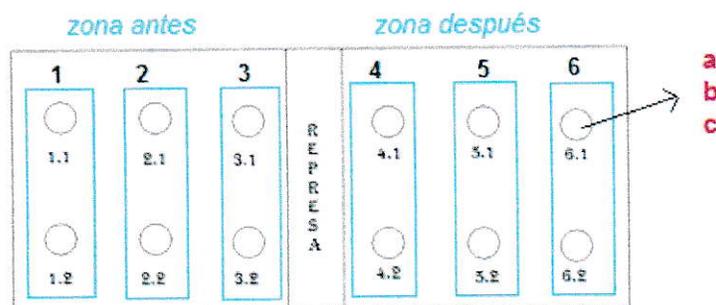


Figura 20: Diagrama de toma de muestra

2.3 Tratamiento de muestra

En el laboratorio los sedimentos fueron filtrados para separar el agua de poro o intersticial de cada muestra, las cuales fueron analizadas separadamente. Los sedimentos fueron vertidos en bandejas de polietileno a secar a temperatura ambiente como se muestra en la figura 21. Una vez secos se hicieron los compósitos correspondientes y se procedió a tamizar. El tamiz utilizado es de luz de malla Stándar Sieve de 63 micrones, logrando a su vez la homogeneización de la muestra.

La fracción gruesa corresponde a la de tamaño de partícula menor a 2 mm en donde se determinará las características químicas del sedimento, y la fracción fina tiene un tamaño menor a $63\mu\text{m}$, en la cual se determinarán los metales pesados y ETM's. Ambas fracciones fueron almacenadas en recipientes de polietileno.

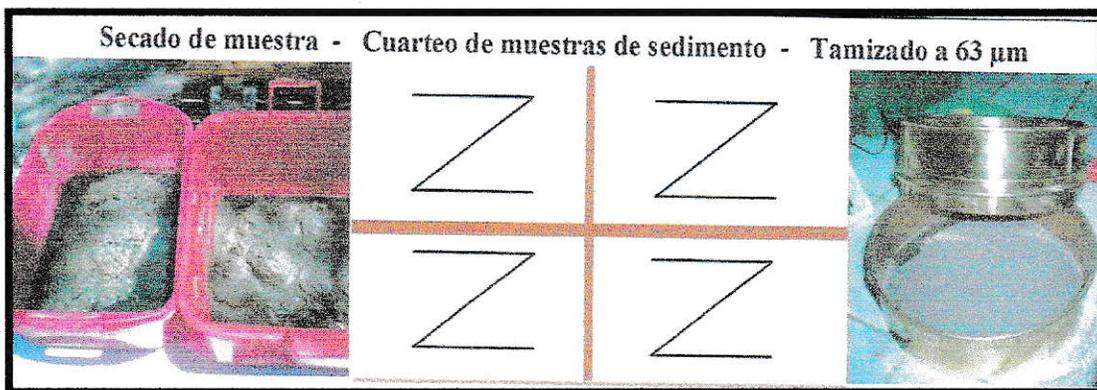


Figura 21: Pre-tratamiento de muestras de sedimentos

2.4 Caracterización Físico-Química

Para la caracterización de sedimentos se consideró ciertos parámetros los cuales son relevantes en la disponibilidad de elementos contaminantes contenido en los sedimentos. Los parámetros considerados son: pH, conductividad eléctrica, potencial redox, carbono orgánico y fósforo disponible.

A cada una de las muestras de sedimentos de los cinco embalses en estudio se le determinaron los siguientes parámetros con la metodología correspondiente mostrado en la siguiente tabla (Sadzawka A. y col, 2004).

Tabla 9: Metodología y equipamiento utilizado para la caracterización físico-química de los sedimentos.

Parámetro	Metodología	Equipos
pH	Potenciometría	Kit multiparamétrico portátil HANNA, modelo Multi340i
Conductividad Eléctrica		
Potencial Redox		
Carbono Orgánico	Procedimiento de Walkley y Black: Digestión con Dicromato ácido, titulación con Sulfato ferroso.	Potenciométrico HANNA, modelo HI 111.
Carbono Orgánico Total	Calcinación a 600°C	Mufla Barnstead International FB 1300
Factor de Humedad	Pérdida de masa a 105 ^o ±1°C	Estufa Electro Termostatic, modelo DHG-9147A.
Fósforo disponible	Método Olsen: Extracción con Bicarbonato de Sodio 0,5M a pH 8,5. Coloración con reactivo fosfomolibdato de amonio	Agitador Rotatorio 125 rpm. ; Espectrofotómetro Shimadzu, modelo UV visible 1700.

2.5 Análisis de Metales Pesados y ETM's

2.5.1 Lavado de Material

Para el análisis de los metales pesados y ETM's es necesario tomar ciertas precauciones con el material que se utiliza para así evitar contaminación de la muestra. Para ello, se le realiza una rutina de lavado del material de vidrio que se ocupa.

Protocolo de Lavado de Materiales

1. *Lavado con Detergente Extran.(Merck)*
2. *Enjuague con agua potable*
3. *Enjuague con agua Destilada*
4. *24 horas en ácido Nítrico al 10% Suprapur® (Merck).*
5. *Enjuague con agua destilada (6 veces)*
6. *Enjuague con agua desionizada Milli-Q (6 veces)*
7. *Secado a temperatura ambiente.*

2.5.2 Digestión de Sedimentos

Una de las formas de optimización de la forma química es realizando digestión de la muestra, mejorando de ésta forma la homogeneidad, reduciendo los sólidos contenidos a partículas de pequeño tamaño y así facilitar su análisis.

Para la determinación de metales trazas en los sedimentos se requiere de hacer una digestión de la muestra con el objetivo de colocar la muestra en solución y ser fácilmente analizados por Absorción Atómica.

a) Digestión en microondas de alta resolución: En el caso del análisis de metales totales en sedimentos se realiza una digestión ácida en Microondas de alta resolución basado en el método EPA 3051, esta digestión permite un mayor control sobre la temperatura de la muestra y la velocidad de calentamiento que el de las placas calentadoras. De esta forma facilita la digestión en recipientes cerrados asegurando que los análisis trazas sean exactos y precisos. La pérdida del analito está muy limitada siendo más fácil eliminar interferencias (Rubinson .y col, 2001).

La digestión se lleva a cabo utilizando ácido nítrico (HNO₃) 65% Suprapur[®] Merck, proporcionando una extracción de los metales adsorbidos y precipitados. Se usa el sistema de microondas para las digestiones considerando que ésta metodología tiene las ventajas de tiempo, seguridad, receptibilidad y eficiencia en el número de muestras digeridas, aminorando las pérdidas volátiles (Rosas H., 2001; Abida y col, 1999).

La digestión del sedimento se lleva a cabo en vasos recubiertos de teflón PFA de 55 mL de capacidad, los cuales resisten hasta 500 ± 25 psi debido a que cada tubo se encuentra investido por una manga protectora de kevlar, la cual lo hace resistente a las altas presiones. Las temperaturas máximas que pueden alcanzar son 260°C. Cada tubo contiene 250 mg de muestra con 10 mL del HNO₃. Una vez sellados los tubos y dispuestos en el plato giratorio se inicia el proceso de digestión de acuerdo a las condiciones descritas en la tabla siguiente.

Tabla 10: Condiciones de digestión de Sedimentos en Microondas.

<i>Etapas</i>	<i>Max Potencia (W)</i>	<i>Potencia %</i>	<i>Rampa (min)</i>	<i>Temperatura (°C)</i>	<i>Enfriamiento (min)</i>
1	800	100	11:00	175	15:00

Una vez las muestras digeridas, éstas son diluidas 10 veces con agua Milli.-Q y son almacenadas en frascos de polietileno hasta su posterior análisis. La figura siguiente resume la secuencia de digestión de muestras de sedimentos fracción total para su posterior análisis por AAS llama (Equipo AA-6800, Shimadzu).

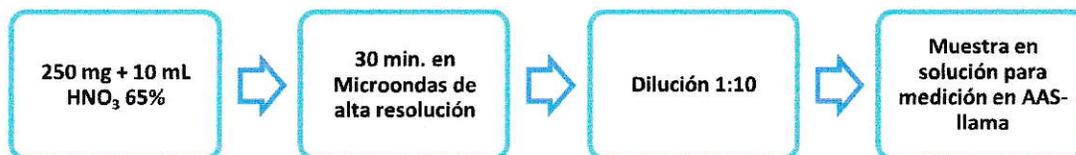


Figura 22: Diagrama de digestión de sedimentos para fracción total.

b) Digestión por agitación: La digestión de los sedimentos para la determinación de los metales lábiles se basa en la primera etapa de la extracción secuencial de metales propuesta por Tessier (Tessier y col 1979).

La determinación de metales lábiles en sedimentos se requiere de una digestión utilizando un ácido débil, con el fin de extraer los metales fácilmente solubles, intercambiables y ligado a carbonatos, y que son los con mayor transferencia hacia la columna de agua.

La digestión de los sedimentos se realiza en frascos de polietileno de 250 mL. Cada frasco contiene 500 mg de muestra con 40 mL de ácido acético (CH_3COOH) 0,11M, Merck p.a. Posteriormente son agitados en un agitador orbital (Equipo DSR, 2800 A) durante 16 horas para luego ser centrifugados a 4000 r.p.m. por un período de 15 minutos (Equipo U-320, Equilab). El sobrenadante es filtrado con una membrana de PVDF 0,45 μm de poro, 13 mm de diámetro, Millex-HV y posteriormente es almacenada en frascos de polietileno para su posterior análisis.

La figura siguiente indica la secuencia de digestión de muestras de sedimentos para la obtención de los metales lábiles en solución.



Figura 23: Diagrama de digestión de sedimentos para fracción lábil.

2.6 Espectrofotometría de Absorción Atómica (AAS)

La determinación de los metales pesados en sedimentos fueron medidos por Espectrofotometría de Absorción atómica con atomización de llama siguiendo el diagrama de flujo señalado en la siguiente figura.

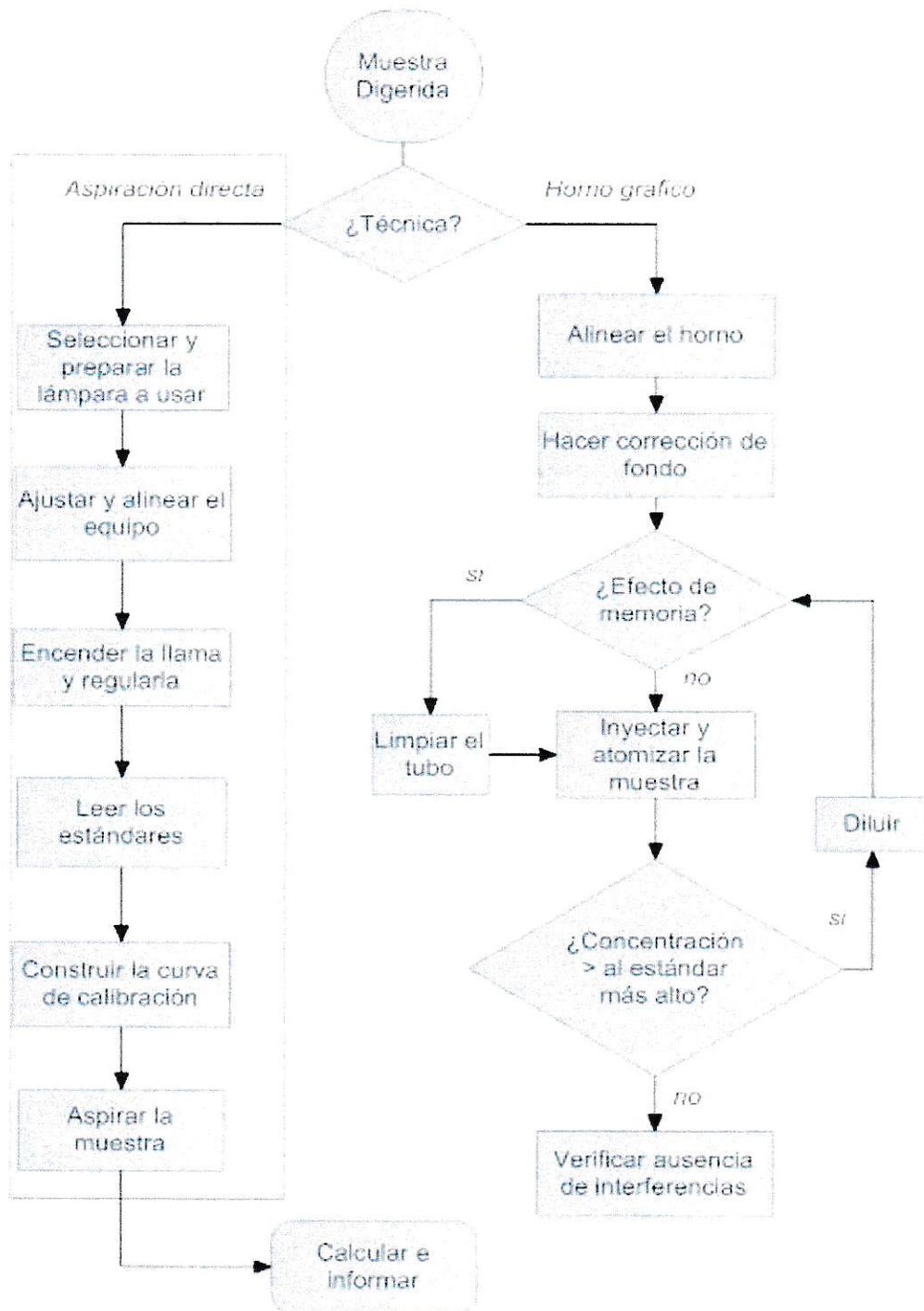


Figura 24: Diagrama de flujo de la metodología de medición en Espectrofotometría de Absorción Atómica (Sadzawka A. y col, 2005).

La metodología descrita para la utilización del equipo describe rangos de concentración de cada uno de los metales, en base a esto se elaboraron las curvas de calibración respectivas.

La llama utilizada corresponde a la mezcla de flujo acetileno: aire. En el caso de la medición de aluminio y molibdeno la llama utilizada corresponde a la mezcla de flujo de óxido nitroso: acetileno.

2.6.1 Condiciones de medición

Las condiciones de medición de cada metal dependen de las características propias de cada elemento por lo que se utiliza una lámpara de cátodo hueco para cada metal de tipo BGC-SR. Las condiciones de medición de cada metal se encuentran descritas en la siguiente tabla 9 donde se establece según el manual de equipo.

Tabla 11: Condiciones de medición de los elementos en EAA de llama.

Elemento	Longitud de onda (nm)	Tipo de Llama	Flujo del gas (L/min.)
Fe	248,3	Aire-C ₂ H ₂	2,0
Cu	324,7	Aire-C ₂ H ₂	1,8
Mn	279,5	Aire-C ₂ H ₂	2,0
Al	309,3	N ₂ O- C ₂ H ₂	7,5
Cd	228,8	Aire-C ₂ H ₂	1,8
Cr	357,9	Aire-C ₂ H ₂	2,8
Ni	232,0	Aire-C ₂ H ₂	1,6
Pb	217,0	Aire-C ₂ H ₂	2,0
Mo	313,3	N ₂ O- C ₂ H ₂	8,9
Zn	213,8	Aire-C ₂ H ₂	2,0

2.6.2 Preparación de Estándares

Para la determinación de cada metal se requiere de la elaboración de estándares los cuales serán utilizados para construir las curvas de calibración respectivas. Las concentraciones de cada uno de ellos dependerán de los rangos especificados por el equipo y del tipo de muestra a medir. Se utiliza un estándar stock para cada uno de los metales de concentración 1000 mg L^{-1} titrisol Merck calidad Nist, en donde se hacen las diluciones respectivas según la curva de calibración.

Los estándares deben ser preparados en HNO_3 (2%) *Suprapur® Merck*, con el objetivo de evitar la adsorción de metales en las paredes del recipiente en el cual se prepara.

2.6.3 Validación del método

La validación del método nos indica si el procedimiento realizado para medir el analito de interés permite obtener la medición requerida. Para validar los métodos utilizados se deben considerar ciertos parámetros con las ecuaciones clásicas de la Química Analítica (Rubinson K. y col, 2001), los cuales a su vez otorgarán la validez de los resultados obtenidos. Los parámetros desarrollados son los siguientes:

a) Límite de Detección (LD): La mínima concentración de un analito que el proceso analítico puede detectar de forma fiable. El LD fue calculado utilizando la siguiente fórmula:

$$LD = \frac{(3\sigma_{bl} + S_{bl})}{g}$$

Donde: σ_{bl} es la desviación estándar de las medidas del blanco para fracción total (digerida en ácido fuerte) y para la fracción lábil (digerida en ácido débil).

g es la sensibilidad o pendiente de la curva de calibración.

S_{bl} es la señal promedio del blanco para fracción total (digerida en ácido fuerte) y para la fracción lábil (digerida en ácido débil).

b) Límite de Cuantificación (LC): La mínima concentración de un analito que el proceso analítico puede determinar con una incertidumbre aceptable. El LC fue calculado utilizando la siguiente fórmula:

$$LC = \frac{(10 * \sigma_{bl} + S_{bl})}{g}$$

Donde: σ_{bl} es la desviación estándar de las medidas del blanco para fracción total (digerida en ácido fuerte) y para la fracción lábil (digerida en ácido débil).

g es la sensibilidad o pendiente de la curva de calibración.

S_{bl} es la señal promedio del blanco para fracción total (digerida en ácido fuerte) y para la fracción lábil (digerida en ácido débil).

c) Intervalo de trabajo y Sensibilidad: El intervalo de trabajo corresponde al rango donde las concentraciones de los estándares proporcionan un nivel de incertidumbre aceptable. Dentro de este intervalo se puede dar la linealidad con la concentración del analito.

La ecuación de la recta es la siguiente:

$$S_t = gC_x + S_b$$

Donde: S_t es la señal total del analito obtenida del instrumento.

g es la pendiente de la curva correspondiendo al grado de sensibilidad de respuesta del equipo, mientras mayor es la pendiente, más sensible es el método.

C_x es la concentración del analito.

S_b es parte de la señal total correspondiendo a la línea base.

d) Exactitud: Concordancia de los valores medidos con el valor real de la muestra. El valor real corresponde a un material de referencia el cual consiste en una muestra artificial que posee características certificadas. Para este caso se utiliza un sedimento de referencia (Nist 1645, 1982), el cual fue sometido al mismo tratamiento que el de las muestras. Posteriormente es medido por AAS llama para cada metal con la curva de calibración respectiva. El porcentaje de recuperación fue calculado con la siguiente ecuación:

$$\%R = \frac{C_x * 100}{C_{Ref.}}$$

Donde C_x es la concentración del analito para un determinado elemento

$C_{Ref.}$ es la concentración del elemento en el sedimento de referencia.

$\%R$ es el porcentaje de recuperación del elemento en relación al sedimento de referencia.

2.7 Análisis Estadístico

Una vez obtenidas las mediciones de las muestras por EAA llama, los datos son tratados para determinar la concentración de cada metal. Posteriormente se aplica el análisis estadístico ANOVA anidada utilizando el programa Minitab 16, el cual consiste en un análisis de varianza anidado considerando la distribución de los puntos de muestreo, la relación de las muestras entre los sitios y a su vez los sitios dentro de las zonas antes y después del embalse.

Utilizando las concentraciones se determinó la correlación de Pearson en ambas fracciones para los 10 metales utilizando el programa estadístico Microsoft Excel, con el fin de estudiar las posibles relaciones directas o indirectas entre metales y entre las fracciones.

III RESULTADOS Y DISCUSION

3.1 Caracterización Físico-Química de Sedimentos

Es necesario determinar parámetros físicos y químicos en los sedimentos, para establecer las condiciones en que se encuentra el río y los posibles escenarios que se dan en la distribución de distintos contaminantes a lo largo de la columna de agua.

Los parámetros determinados en los sedimentos son: pH, conductividad eléctrica, potencial redox, materia orgánica, carbono total y fósforo disponible, todos ellos reflejan las condiciones físicas, químicas y biológicas que se dan en el ambiente físico y biológico, y su relación con la disponibilidad de elementos tóxicos para el ecosistema.

Cada uno de los sitios representa un promedio de dos muestras, en donde, cada muestra proveniente de un compósito de tres repeticiones, otorgando homogeneidad a los sitios. Algunos sitios no pudieron ser analizados ya que no fue posible la obtención de la muestra, como es el caso de los sitios después del Embalse La Paloma (Sifón Paloma) y Recoleta (Los Aromos). (Tablas correspondientes a estas medidas en anexo B).

3.1.1 pH

La medida fue realizada *in situ* con el fin de obtener un perfil real de cada tramo. La distribución de pH en los sitios ubicados antes y después de cada embalse se muestra en la siguiente figura.

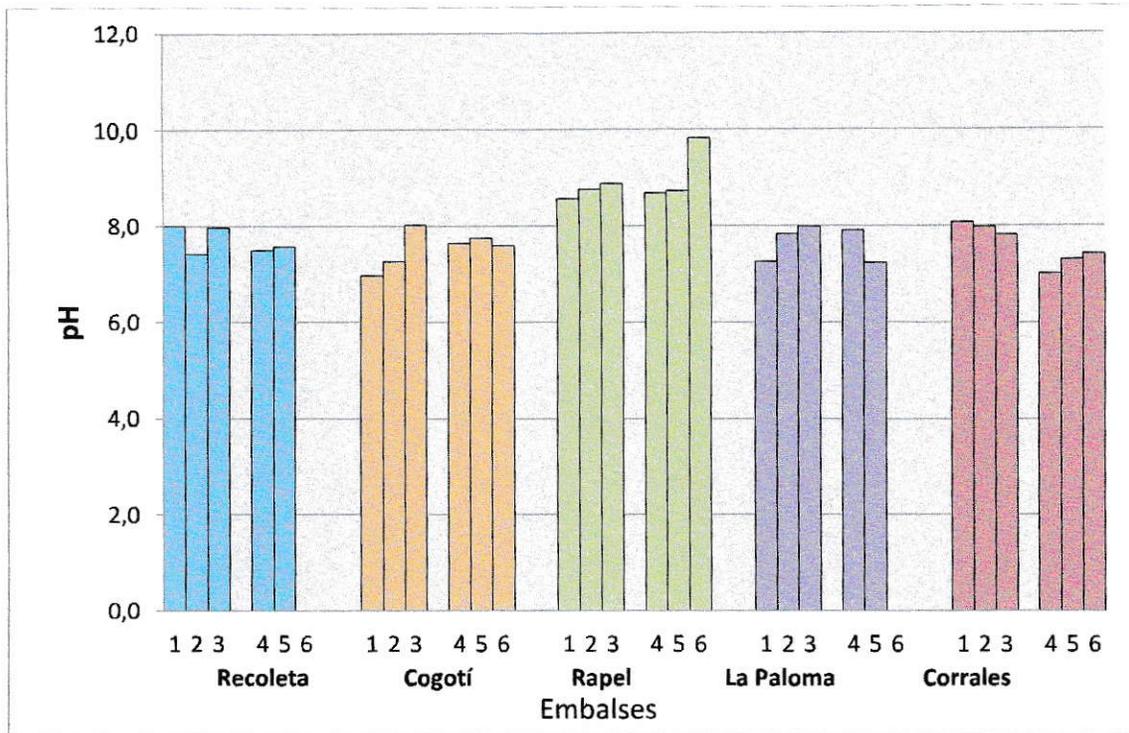


Figura 25: Distribución de pH en los sitios antes y después de cada Embalse.

En general, el pH fluctúa entre 7 y 8 siendo levemente alcalino en la mayoría de los sitios. Los valores se encuentran dentro del rango histórico de pH determinados para sedimentos en otras cuencas [4,3 – 8,5] (Inf. DGA Limarí; Inf. DGA Choapa; Inf. DGA Cachapoal, 2004). Destaca el Embalse Rapel, donde el ambiente en general es alcalino alcanzando valores de pH cercanos a 10, esto posiblemente a dos factores:

1) Presencia de HCO_3^- en agua, producto de la reacción de H_2O Y CO_2 atmosférico ya que a este pH es donde se tiene la mayor fracción molar de esta sal, la cual tiene las siguientes ecuaciones:



2) La hidrólisis de minerales primarios y secundarios propios de la zona.

El sitio 6 de este embalse presenta el valor más alto de pH, probablemente influenciado por el aporte antrópico puntual.

3.1.2 Conductividad Eléctrica (CE)

La medida fue realizada *in situ* con el fin de obtener un perfil real de cada tramo. La distribución de éste parámetro se muestra en la siguiente figura.

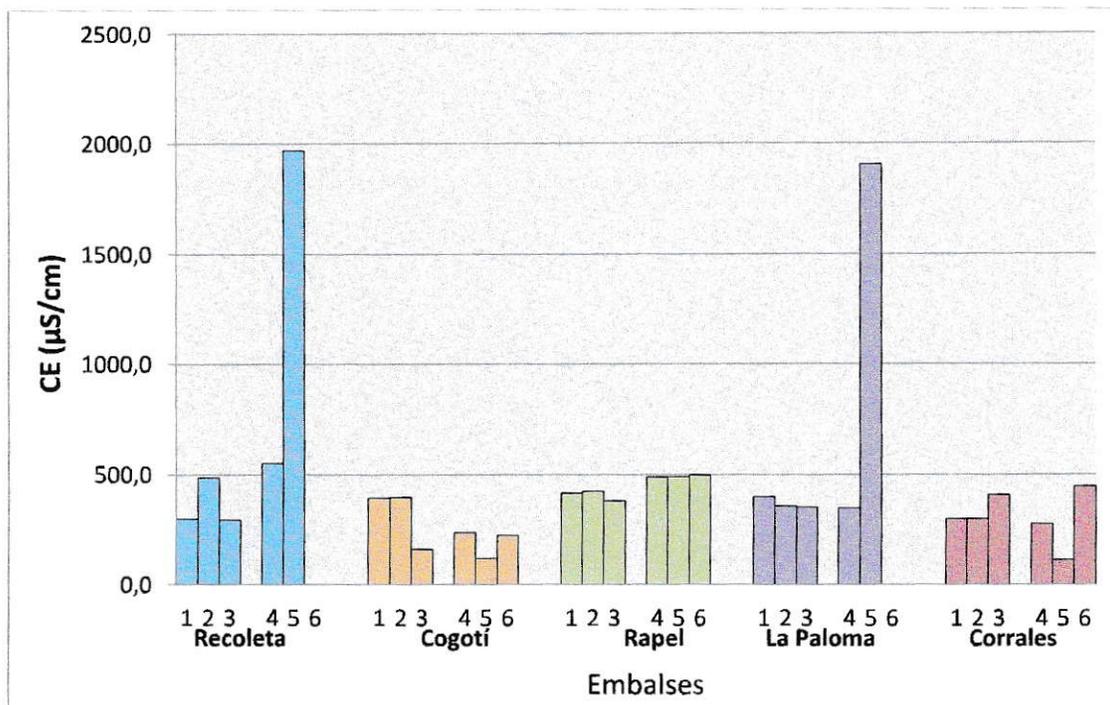


Figura 26: Distribución de la Conductividad eléctrica en los sitios antes y después de cada Embalse.

En general, la conductividad eléctrica no es mayor a los 500 $\mu\text{S}/\text{cm}$, pero existen grandes variaciones entre los sitios debido las características propias. Con respecto a los valores medidos en otras cuencas [0,14 - 260 $\mu\text{S}/\text{cm}$] (Inf. DGA Limarí; Inf. DGA Choapa; Inf. DGA Cachapoal, 2004), la conductividad de éstos sedimentos es mucho mayor en los cinco embalses.

Destaca el sitio 5 del Embalse La Paloma y del Embalse Recoleta, los cuales se ven influenciados por los poblados y ciudades aledañas como Monte Patria y Ovalle, las cuales aportan grandes cantidades de sales derivadas de sus desechos. Así como también la gran cantidad de cultivos en esta zona que aporta sales mediante escorrentía. En el caso de la ciudad de Ovalle incide en el sitio 5 del Embalse Recoleta, donde a su vez se ve influenciado por los sitios aguas abajo del Embalse La Paloma ya que el río grande desemboca en el río limarí.

3.1.3 Potencial Redox (Eh)

La medida se realizó *in situ* y la distribución de potencial en los sitios de cada embalse se muestra en la siguiente figura.

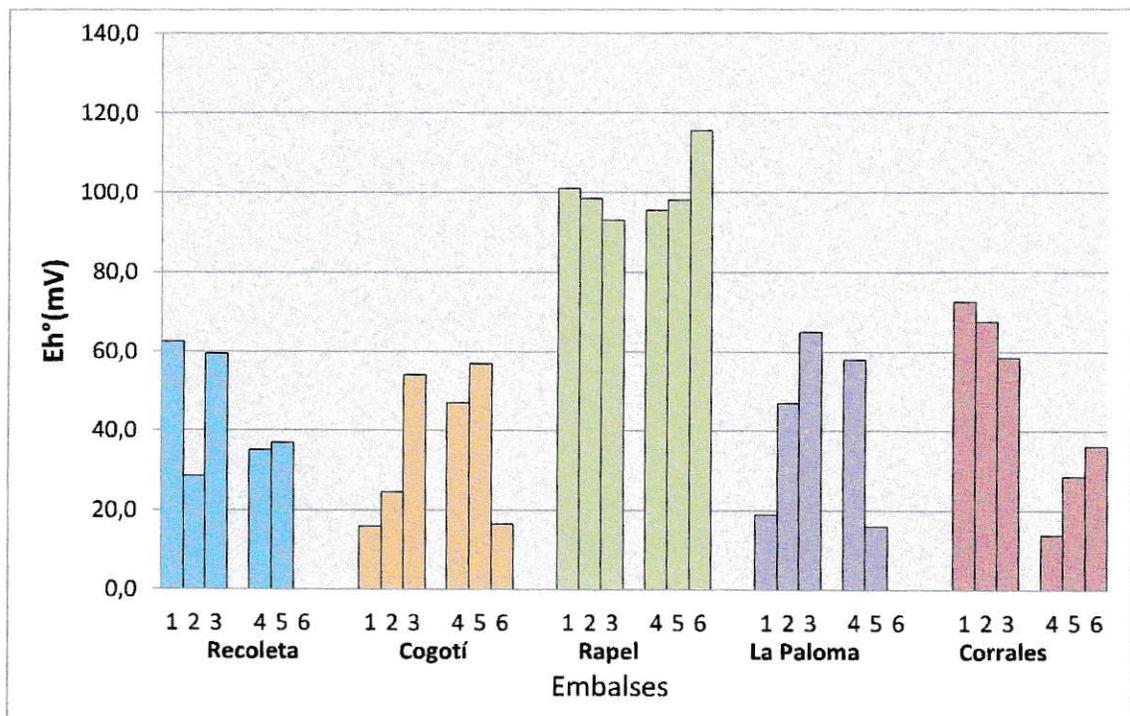


Figura 27 Distribución del Potencial Redox en los sitios antes y después de cada Embalse.

En general, en todos los Embalses existe un ambiente de carácter oxidante, existiendo grandes variaciones entre los sitios. Destaca el Embalse Rapel, con potenciales mayores y menos variables en relación a los demás embalses esto debido a una mayor oxigenación del cauce y mayor tasa de remoción de sedimentos hacia la columna de agua.

En relación a los valores medidos en otras cuencas [-251 – 209,3 mV] (Inf. DGA Limarí; Inf. DGA Choapa; Inf. DGA Cachapoal, 2004), los potenciales determinados en los sedimentos indican que las zonas de estudio se encuentra en un ambiente de tipo óxico.

3.1.4 Carbono Orgánico (CO) y Carbono Orgánico Total (COT)

El contenido de carbono orgánico en los sedimentos nos permite dilucidar la actividad productiva que se realiza en un determinado sitio, influyendo en la disponibilidad de contaminantes como los metales. El carbono orgánico fácilmente oxidable corresponde al disponible y el carbono orgánico total además del disponible contiene el biológicamente resistente ya que se liga a las fracciones minerales más finas (Schumacher B., 2002). La distribución de carbono orgánico fácilmente oxidable y carbono orgánico total para cada sitio se muestra en la siguiente figura.

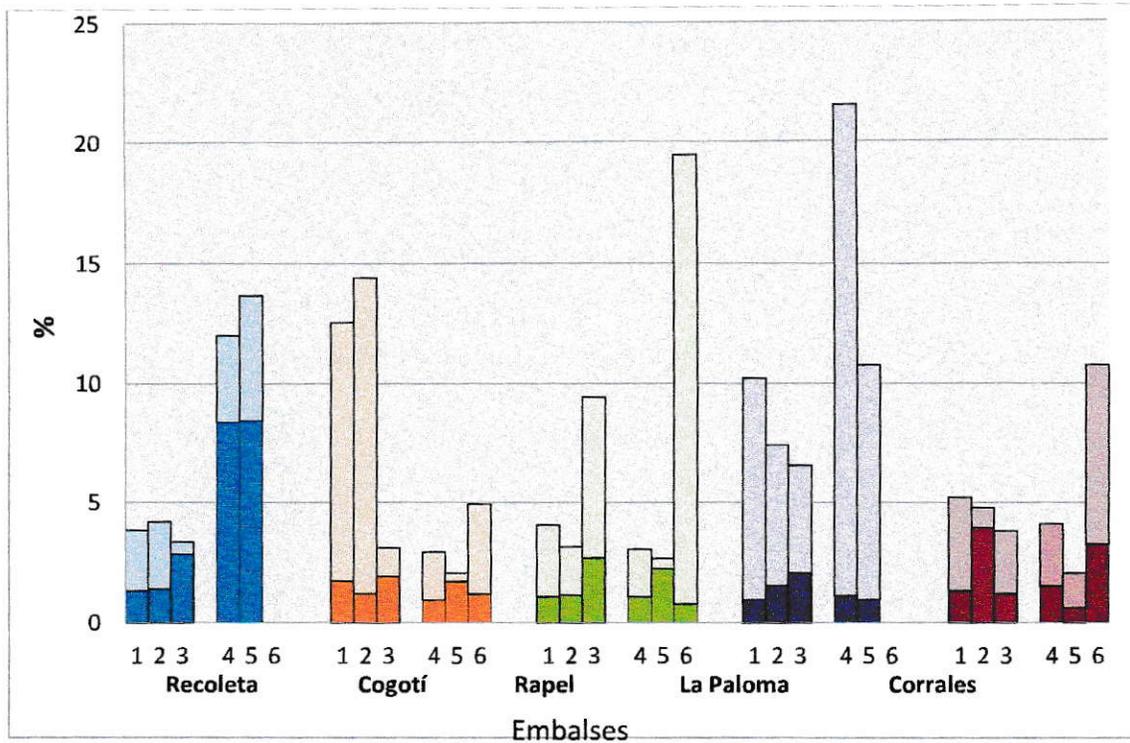


Figura 28: Distribución porcentual del Carbono Orgánico Total (claro) y el contenido de Carbono Orgánico (oscuro) en los sitios antes y después de cada Embalse.

En la figura se observan grandes variaciones entre los sitios de los cinco embalses. En general, el contenido de carbono total es mayor que el carbono orgánico ya que se considera en ésta última sólo el carbono orgánico fácilmente oxidable, mientras que el carbono total considera además el carbono que se oxida en condiciones extremas de temperatura.

El aporte de materia orgánica en los sedimentos depende de factores como la producción biológica, aporte fluvial, desechos Industriales y actividades agrícolas que se desarrollen en la cuenca influyendo a su vez en el contenido de carbono total en cada sitio.

Los sitios donde se muestran los mayores porcentajes se ven probablemente influenciados por actividades antrópicas como tratamiento de aguas servidas, desechos de poblados aledaños, desechos industriales, etc. En general dependerá de las actividades que se realicen en torno a cada sitio.

En el caso del Embalse Recoleta el alto contenido de materia orgánica en los sitios 4 y 5 se puede atribuir a los desechos urbanos de la industria pisquera los cuales otorgan grandes cantidades de desecho orgánicos debido a los residuos provenientes del tratamiento de la uva.

3.1.5 Fósforo Disponible

El contenido de fósforo disponible o asimilable en sedimentos permite estimar el grado de disponibilidad de este elemento hacia la columna de agua. Al corresponder a un nutriente, un exceso puede generar la eutrofización del sistema, además de contribuir a la formación de compuestos poco solubles de algunos metales pesados. La distribución de este elemento en los sitios de cada tramo se muestra en la siguiente figura.

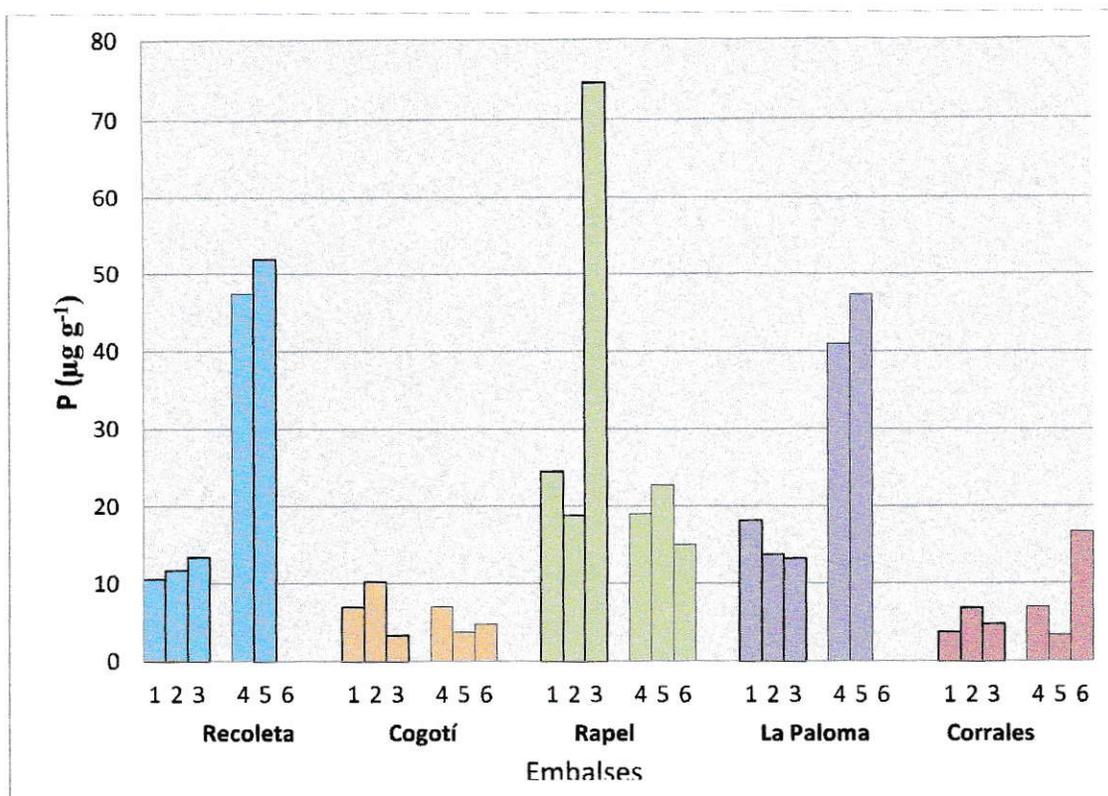


Figura 29: Distribución en masa de Fósforo disponible en los sitios antes y después de cada Embalse.

El contenido de fósforo disponible alcanza altos valores en algunos sitios. El Embalse que contiene la mayor concentración de fósforo es el Rapel destacando el sitio 3 ubicado antes del Embalse, esto se podría atribuir a la descarga de aguas grises con alto contenido de detergentes procedentes de los poblados cercanos.

En cuanto al Embalse La Paloma el aumento de la concentración se ve claramente en los sitios aguas abajo del embalse, los cuales se relacionan con la actividad industrial que se desarrolla en las cercanías, además del desarrollo de la agricultura que usa fertilizantes fosfatados para enriquecer los suelos.

En el Embalse Recoleta, al igual que en la conductividad eléctrica, destaca el sitio 4 y 5, en donde los altos valores se podrían relacionar con la ciudad de Ovalle, la

cual se encuentra densamente poblada aportando grandes cantidades de fosforo a los ríos, además el desarrollo de la agricultura en esta zona, al igual que en el sector bajo del Embalse La Paloma también aportaría fósforo procedente de fertilizantes.

Los embalses con menores valores son Cogotí y Corrales, destacando en este último el sitio 6 el cual se encuentra cercano a viñas y por lixiviación de fertilizantes utilizados en estos suelos, se genera un mayor aporte de este nutriente a los ríos y posteriormente a los sedimentos.

En general los valores determinados se encuentran dentro del rango de los valores de otras cuencas estudiadas [$2,1 - 53,9 \mu\text{g g}^{-1}$] (Inf. DGA Limarí; Inf. DGA Choapa; Inf. DGA Cachapoal, 2004), hay excepción de algunos sitios lo que se explica por un aporte antrópico de carácter puntual.

3.2 Análisis de Metales Pesados y ETM's en Sedimentos

3.2.1 Validación del método

La validación del método analítico de Espectroscopia de Absorción atómica de llama se realiza de acuerdo a los parámetros descritos anteriormente con las formulas clásicas de química analítica. El resumen de los parámetros se muestra en la tabla 13.

Tabla 12: Resumen de Parámetros de validación de la metodología EAA llama.

Elemento	Fracción total		Fracción lábil		Sensib.	r ²	% Recup.
	LD	LC	LD	LC			
Fe	0,261	0,499	0,105	0,158	0,0416	0,9984	*
Cu	0,042	0,067	0,052	0,103	0,0827	0,9970	72,38
Mn	0,037	0,080	0,026	0,035	0,0991	0,9990	89,42
Zn	0,049	0,085	0,125	0,249	0,3573	0,9991	71,97
Al	1,824	4,272	1,803	3,894	0,0034	0,9983	*
Cd	0,014	0,02	0,015	0,028	0,2349	0,9995	66,66
Cr	0,196	0,356	0,105	0,185	0,0228	0,9968	*
Ni	0,083	0,217	0,126	0,173	0,0546	0,9988	100
Pb	0,182	0,263	0,107	0,233	0,0219	0,9960	101,68
Mo	0,423	0,804	0,317	0,646	0,0089	0,9961	ni

Nota: Los LD y LC se encuentran en mgL⁻¹

*Elementos medidos por otras metodologías en el material de referencia

ni: no informado por el certificado de referencia de la Nist

a) Límite de Detección y Cuantificación

Los metales que presentan los menores límites son Cu, Mn, Cd, Ni y Zn tanto para la fracción total como para la fracción lábil y el metal que alcanzó los más altos valores en ambas fracciones es el Al. Los límites descritos corresponden a mg L⁻¹ ya que se encuentran en solución cuando son medidos.

b) Intervalo lineal de trabajo y sensibilidad

Para cada uno de los metales se construyó la curva de calibración, las cuales tienen un coeficiente de correlación mayor a 0,99 otorgando certeza de la linealidad del intervalo de trabajo. Los metales que presentan una mayor sensibilidad son Cd y Zn y los que presentan una menor sensibilidad son Al, Mo y relativamente el Pb.

c) Exactitud

La utilización de la muestra certificada y su posterior análisis mediante absorción atómica permitió obtener el % de recuperación para cada metal. Los metales que presentaron la mejor recuperación es Ni y Pb, con valores muy cercanos a 100%, luego en orden decreciente sigue el Mn, Cu, Zn y Cd presentando porcentajes entre 66 y 90 %. El molibdeno no se encuentra informado en el certificado del sedimento por lo que no pudo ser analizado presentándose como no informado (ni).

3.2.2 Metales pesados y ETM`s

En general, se detectaron cinco de los 10 elementos medidos en donde claramente la fracción lábil es menor que la total, a excepción del Embalse La Paloma que se da el efecto inverso en manganeso en los sitios después del embalse, indicando que el sedimento no es la única fuente de este elemento. La presencia de cada elemento en los sitios de muestreo se presenta en detalle a continuación separando los metales mayoritarios correspondientes a Fe, Cu, Mn, Al y Zn, de los minoritarios correspondientes a Cd, Cr, Ni, Pb y Mo.

Para una mejor comprensión del análisis del contenido de metales pesados fracción total y lábil, los embalses serán separados en tres sistemas: Sistema Paloma con los embalses Recoleta, Cogotí y Paloma; Sistema Corrales y Sistema Rapel.

3.2.2 Metales Mayoritarios

Los elementos trazas metálicos mayoritarios corresponden a los cinco elementos que fueron detectados en su mayoría en todos los sitios para ambas fracciones. La distribución de cada uno de ellos se detalla a continuación.

Hierro

La concentración de hierro en los sitios y en la zona antes y después de las represas presenta un rango en fracción total de 6102-4393 ($\mu\text{g g}^{-1}$) y en la fracción lábil de <LD-794 ($\mu\text{g g}^{-1}$). La distribución se muestra a continuación.

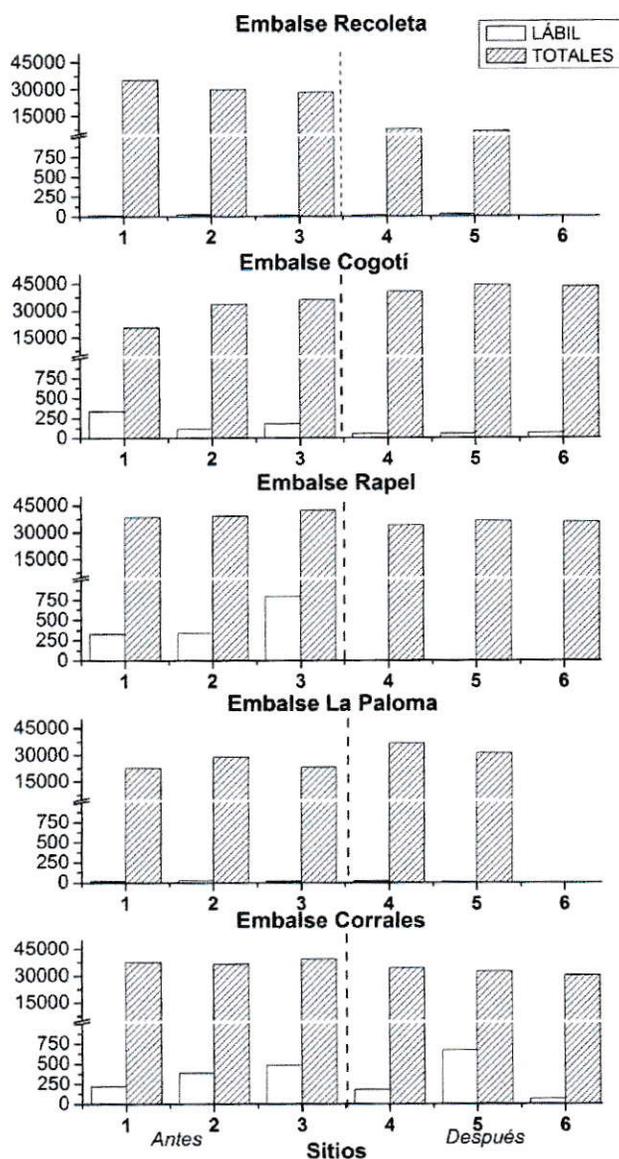


Figura 30 Distribución de la concentración de hierro ($\mu\text{g g}^{-1}$) contenida en la fracción total y lábil en los cinco Embalses.

Según el análisis, en los cinco embalses se encontró Fe en altas concentraciones en la fracción total del sedimento ($> 20000 \mu\text{g g}^{-1}$), esto se explica debido a su carácter principalmente litogénico. Con respecto a la fracción lábil la concentración es mucho menor en todos los embalses siendo hasta un 2,7% de la fracción total debido a su baja solubilidad al pH de extracción.

Sistema Paloma

En los tres embalses pertenecientes a este sistema, el contenido de hierro en los sitios altos es relativamente similar. En el caso del Embalse Cogotí, el contenido de hierro en la fracción total es mayor en la zona después del embalse (antes $29933 \mu\text{g g}^{-1}$; después $42567 \mu\text{g g}^{-1}$), En la fracción lábil la situación es inversa, concentrándose este metal en la zona alta del embalse (antes $210 \mu\text{g g}^{-1}$; después $57 \mu\text{g g}^{-1}$). El porcentaje de la fracción lábil con respecto al total va desde 0,1 hasta 2,6%. Similar situación se observa en el Embalse La Paloma pero con porcentajes de la fracción lábil de 0 hasta 0,1% con respecto a la fracción total.

En el caso del Embalse Recoleta, la cantidad de hierro en la fracción total del sedimento es mayor en la zona antes del embalse, disminuyendo su concentración en la zona baja (antes $30942 \mu\text{g g}^{-1}$; después $6784 \mu\text{g g}^{-1}$), sin embargo en la fracción lábil no se observa un efecto en la distribución del metal. En este embalse la fracción lábil llega a un máximo de 0,4% de la fracción total.

Sistema Corrales

Existe una variación en la fracción total del sedimento, donde la concentración disminuye levemente en la zona ubicada después del embalse (antes $37694 \mu\text{g g}^{-1}$; después $32334 \mu\text{g g}^{-1}$). En la fracción lábil no se observan diferencias entre las zonas,

pero presenta un mayor contenido en relación a los otros cuatro embalses donde el porcentaje con respecto a la fracción total varía entre un 0,1 y un 1,7 %.

Sistema Rapel

En ambas fracciones la concentración disminuye en la zona después del Embalse [Total (antes $39941 \mu\text{g g}^{-1}$; después $35245 \mu\text{g g}^{-1}$), Lábil (antes $486 \mu\text{g g}^{-1}$; después $<\text{LD}$)], tanto que en la fracción lábil los valores se encuentran bajo el Límite de detección hasta un máximo de un 2% de la fracción. Esta diferencia en la distribución del metal indicaría un efecto acumulativo ejercido por el Embalse aguas arriba de éste.

Cobre

La concentración de cobre en los sitios y en la zona antes y después de las represas presenta un rango en fracción total de 30-1259 ($\mu\text{g g}^{-1}$) y en la fracción lábil de <LD-772 ($\mu\text{g g}^{-1}$). La distribución se muestra a continuación.

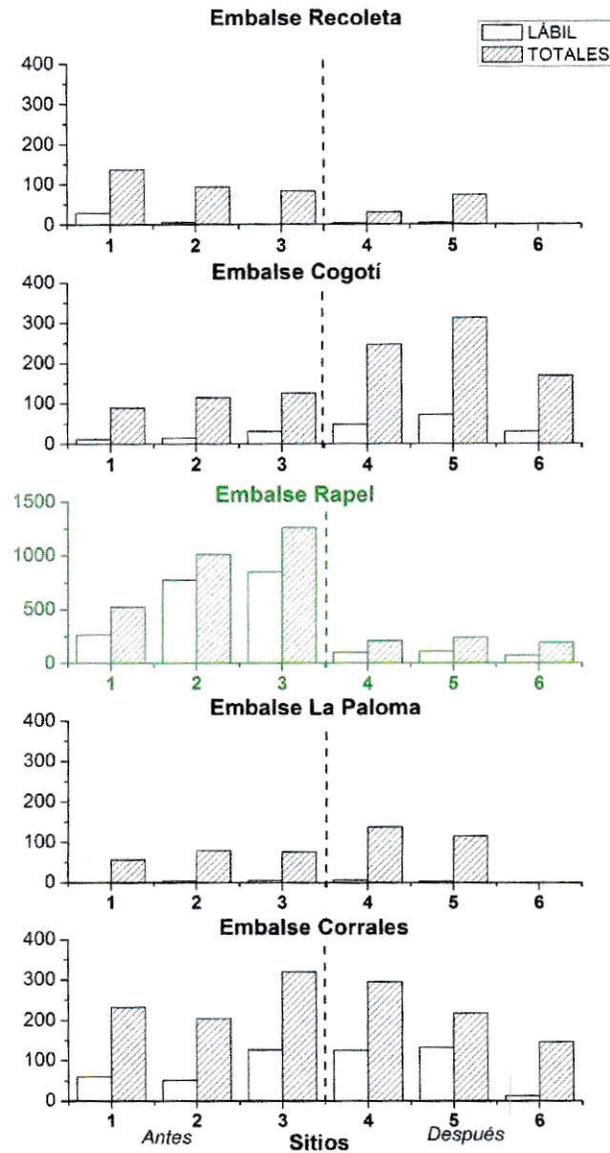


Figura 31: Distribución de la concentración de cobre ($\mu\text{g g}^{-1}$) contenida en la fracción total y lábil en los Embalses. (Gráfico verde con escala distinta)

Según el análisis, en los cinco embalses se encontró cobre en la fracción total del sedimento ($\sim 400 \mu\text{g g}^{-1}$), sin embargo en el Sistema Rapel, la concentración es mucho mayor ($1500 \mu\text{g g}^{-1}$) graficándose de forma separada. Con respecto a la fracción lábil la concentración es menor en todos los embalses correspondiendo hasta un 80% de la fracción total.

Sistema Paloma

Para el Embalse Recoleta se observa que en la fracción total hay una disminución gradual en la concentración del metal (antes $104,5 \mu\text{g g}^{-1}$; después $52 \mu\text{g g}^{-1}$). Con respecto a la fracción lábil, la concentración es pequeña en relación a la fracción total correspondiendo desde un 1 hasta un 26% de la fracción total, destaca el sitio 1 el cual tiene una mayor concentración (antes $17,1 \mu\text{g g}^{-1}$; después $3,7 \mu\text{g g}^{-1}$).

En el Embalse Cogotí se observa un aumento en la fracción total siendo mayor la concentración en la zona después del embalse (antes $110,2 \mu\text{g g}^{-1}$; después $243,6 \mu\text{g g}^{-1}$), similar relación se da para la fracción lábil (antes $19,1 \mu\text{g g}^{-1}$; después $50,7 \mu\text{g g}^{-1}$), la cual corresponde desde un 9,2 hasta un 33,1 % de la fracción total.

En Embalse La Paloma se observa un aumento de la concentración en la fracción total a lo largo del río, siendo mayor en la zona después del Embalse (antes $71,1 \mu\text{g g}^{-1}$; después $125,8 \mu\text{g g}^{-1}$). En la fracción lábil no se observa este efecto en la distribución (antes $4,5 \mu\text{g g}^{-1}$; después $4,8 \mu\text{g g}^{-1}$), y corresponde desde un 0 hasta un 6,4 % de la fracción total.

Sistema Corrales

En general en ambas fracciones, no se observan grandes diferencias en la distribución del metal entre las zonas, [total (antes $252,1 \mu\text{g g}^{-1}$; después $219,7 \mu\text{g g}^{-1}$),

Lábil (antes $79,8 \mu\text{gg}^{-1}$; después $90,3 \mu\text{gg}^{-1}$]). Sin embargo la fracción lábil es la de mayor valor en comparación a los otros embalses de la región correspondiendo desde un 6,4 hasta un 65,5% de la fracción total.

Sistema Rapel

En ambas fracciones la concentración disminuye, por lo que la concentración en la zona baja es menor [total (antes $930,5 \mu\text{gg}^{-1}$; después $214,8 \mu\text{gg}^{-1}$), Lábil (antes $628,7 \mu\text{gg}^{-1}$; después $90,0 \mu\text{gg}^{-1}$)], esta diferencia se puede atribuir al embalse, el cual genera un efecto acumulativo del metal. En este sistema la fracción lábil corresponde desde un 35,4 hasta un 79,7% de la fracción total.

Manganeso

La concentración de manganeso en los sitios y en la zona antes y después de las represas presenta un rango en fracción total de 745-14001($\mu\text{g g}^{-1}$) y en la fracción lábil de 289-9496 ($\mu\text{g g}^{-1}$). La distribución se muestra a continuación.

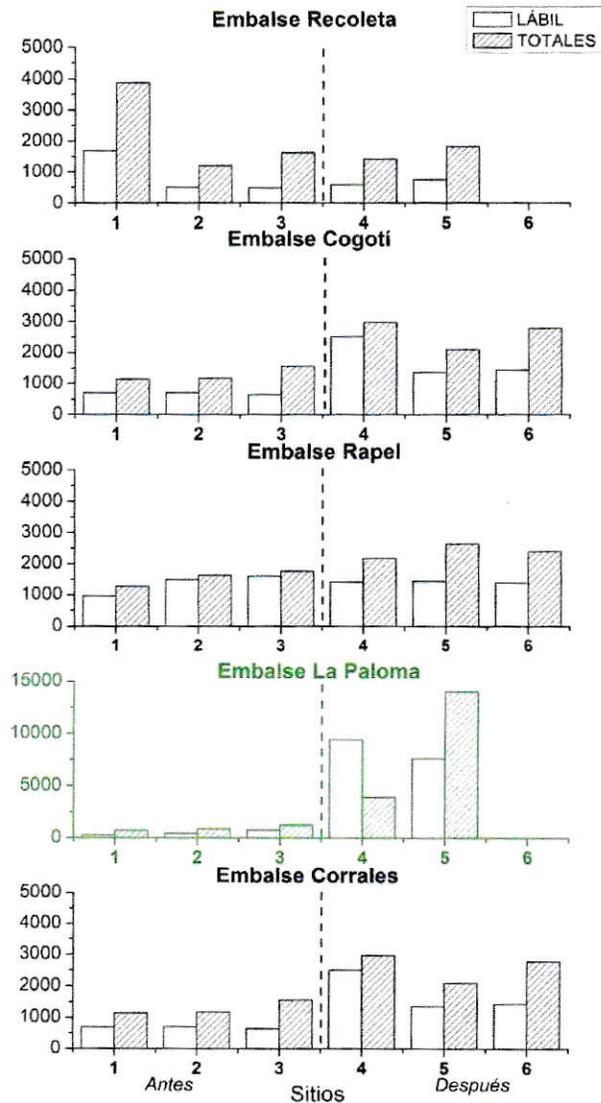


Figura 32: Distribución de la concentración de manganeso ($\mu\text{g g}^{-1}$) contenida en la fracción total y lábil en los Embalses. (Gráfico verde con escala distinta)

En general, las concentraciones de manganeso son altas para la fracción total alcanzando valores hasta 15000 (μgg^{-1}) para el Embalse La Paloma a diferencia de los cuatro embalses restantes los cuales alcanzan valores hasta 4000 (μgg^{-1}). En cuanto a la fracción lábil, ésta corresponde desde un 20 hasta un 110% de la fracción total, esto se explica debido al grado de solubilidad de este metal. En las condiciones de medición, este elemento posiblemente se encuentra como Mn(II) en un amplio rango de pH.

Sistema Paloma

En el Embalse Cogotí, la concentración de Mn aumenta para ambas fracciones en la zona baja de la cortina, [total (antes 1296,3 μgg^{-1} ; después 2615,9 μgg^{-1}), lábil (antes 687,4 μgg^{-1} ; después 1766,2 μgg^{-1})], indicando que el embalse ejercería un efecto en la distribución de este metal. La fracción lábil corresponde desde un 23,9 hasta un 95,4% de la fracción total.

En el caso del Embalse Recoleta, la distribución en la fracción total y lábil es semejante en todos los sitios no existiendo grandes diferencias entre las zonas. Destaca el sitio 1, donde el alto contenido de este metal en ambas fracciones influyen en la variabilidad entre los sitios y por ende entre las zonas [total (antes 2233,4 μgg^{-1} ; después 1617,2 μgg^{-1}), lábil (antes 893,0 μgg^{-1} ; después 677,5 μgg^{-1})]. La fracción lábil corresponde desde un 35,4 hasta un 55,6%. Se podría atribuir al alto contenido de manganeso en este sitio a una descarga antrópica.

Para el Embalse La Paloma, la concentración del metal aumenta en la zona después del embalse para ambas fracciones [total (antes 965,1 μgg^{-1} ; después 8968,5 μgg^{-1}), lábil (antes 505,5 μgg^{-1} ; después 8508,3 μgg^{-1})]. En el caso del sitio 4 existe una

mayor concentración en la fracción lábil con respecto a la total siendo desde un 44,3 hasta un 253,8% de ésta, atribuyendo este aporte a una descarga directa antrópica.

Sistema Corrales

La concentración del metal aumenta en la zona después del embalse para ambas fracciones [total (antes 1289 $\mu\text{g g}^{-1}$; después 1870), lábil (antes 725 $\mu\text{g g}^{-1}$: después 1306 $\mu\text{g g}^{-1}$)]. La fracción lábil corresponde desde un 28,2 hasta un 99,3% de la fracción total.

Sistema Rapel

En este embalse, la concentración en la fracción total aumenta progresivamente a lo largo de los sitios de muestreo siendo mayor la concentración en la zona baja del embalse (antes 1558,7 $\mu\text{g g}^{-1}$; después 2409,3 $\mu\text{g g}^{-1}$), sin embargo para la fracción lábil, no se observan este, siendo similares las concentraciones entre las zonas (antes 1357,2 $\mu\text{g g}^{-1}$; después 1425,4 $\mu\text{g g}^{-1}$). La fracción lábil corresponde desde un 48,8 hasta un 108,3% de la fracción total.

Aluminio

La concentración de aluminio en los sitios y en la zona antes y después de las represas presenta un rango en fracción total de 6017-39548 ($\mu\text{g g}^{-1}$) y en la fracción lábil de $<$ LD- 230 ($\mu\text{g g}^{-1}$). La distribución se muestra a continuación.

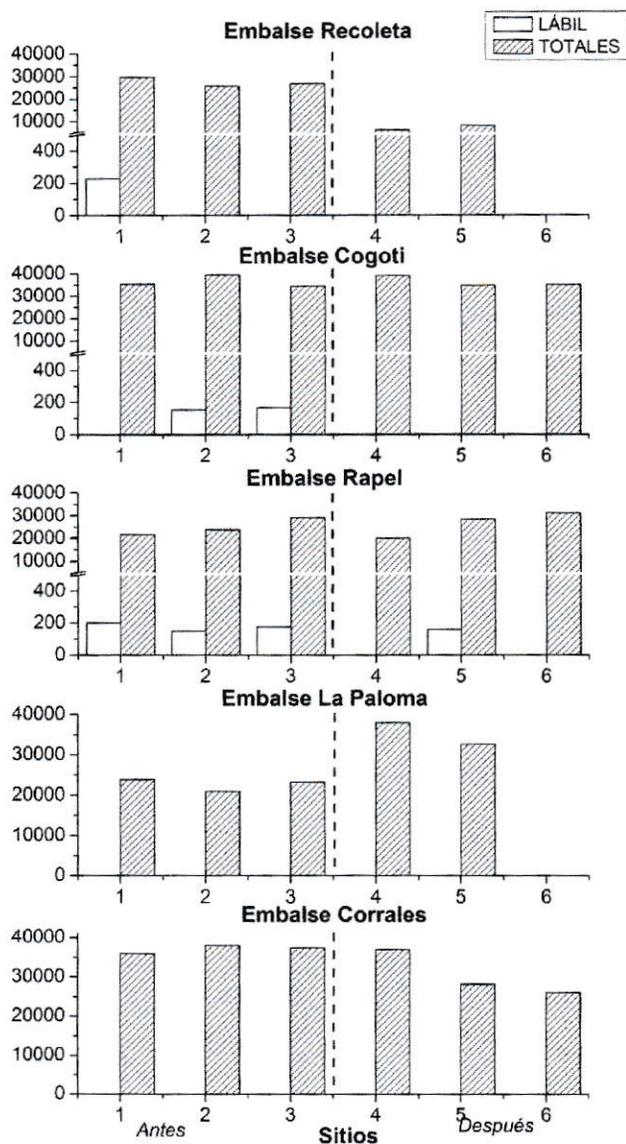


Figura 33: Distribución de la concentración de aluminio ($\mu\text{g g}^{-1}$) contenida en la fracción total y lábil en los Embalses.

El contenido de Aluminio es elevado en todos los embalses alcanzando valores 40000 (μgg^{-1}) en la fracción total. Sin embargo para la fracción lábil en muchos embalses se encuentra bajo el límite de detección del equipo indicando la baja solubilidad de este metal en las condiciones medidas.

Sistema Paloma

En el Embalse Cogotí no se observan diferencias en la fracción total pero si para la lábil disminuyendo la concentración en la zona baja del embalse de tal forma que se encuentra bajo el límite de detección (antes 122,3 μgg^{-1} ; después < LD). La fracción lábil corresponde desde un 0,1 hasta un 0,4 % de la fracción total.

El Embalse La Paloma presenta diferencias entre las zonas existiendo una mayor concentración de la fracción total en la zona baja (antes 22682,4 μgg^{-1} ; después 35333,3 μgg^{-1}), sin embargo en la fracción lábil no se observa ese efecto debido a que se encuentran bajo el límite de detección.

El Embalse Recoleta presenta una disminución del elemento total en la zona baja del embalse (antes 27468,4 μgg^{-1} ; después 7096,6 μgg^{-1}), sin embargo en la fracción lábil sólo se observa en el sitio 1, el cual corresponde a un 1,1% de la fracción total.

Sistema Corrales

No se observan diferencias en la distribución, por lo que las concentraciones de ambas zonas son semejantes para la fracción total (antes 37168,8 μgg^{-1} ; después 30357,6 μgg^{-1}) y para la fracción lábil se encuentran bajo el límite de detección.

Sistema Rapel

No se observa una diferencia entre las zonas ya que existe un aumento progresivo de la concentración en ambas zonas como se muestra en la figura 29, sin embargo en la fracción lábil la concentración de aluminio disminuye en la zona baja del embalse (antes $174,1 \mu\text{g g}^{-1}$; después $121,2 \mu\text{g g}^{-1}$) y correspondiendo desde un 0 hasta un 0,9% de la fracción total.

Zinc

La concentración de zinc en los sitios y en la zona antes y después de las represas presenta un rango en fracción total de 50-500 (μg^{-1}) y en la fracción lábil de <LD - 84 (μg^{-1}). La distribución se muestra a continuación.

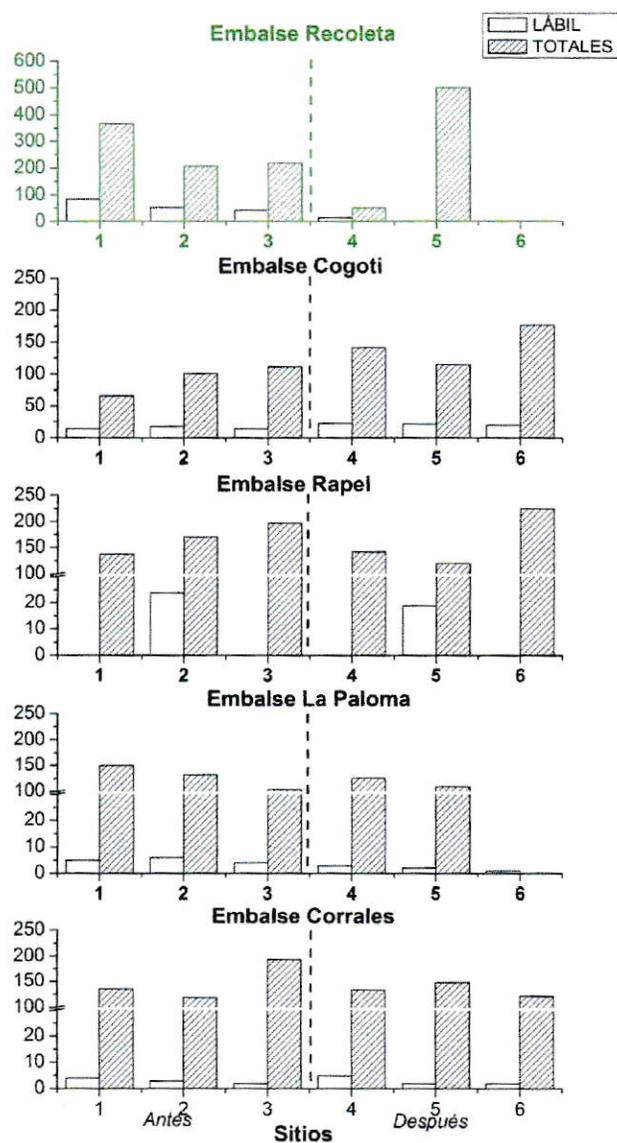


Figura 34: Distribución de la concentración de zinc (μg^{-1}) contenida en la fracción total y lábil en los Embalses. (Gráfico verde con escala distinta)

El contenido de Zinc es variable en todos los Embalses, alcanza valores de 500 $\mu\text{g g}^{-1}$ en la fracción total y de 80 $\mu\text{g g}^{-1}$ en la fracción lábil, la cual corresponde hasta el 27% del contenido total en el sedimento.

Sistema Paloma

En los tres Embalses pertenecientes a este sistema, el contenido de zinc es variable en todos los sitios sin grandes diferencias entre las zonas.

En el caso del Embalse Cogotí existe un aumento gradual en la fracción total presentando un aumento en la concentración en la zona baja del embalse (antes 15,2 $\mu\text{g g}^{-1}$; después 21,6 $\mu\text{g g}^{-1}$) correspondiendo desde un 10,5 hasta un 21% de la fracción total.

El Embalse Recoleta no muestra diferencias claras en la fracción total ya que la concentración es variable en la zona baja, destaca el sitio 5 con un alto contenido del metal. El contenido de la fracción lábil corresponde desde un 1,3 hasta un 27,6 % de la fracción total la cual disminuye en la zona después del embalse (antes 59,6 $\mu\text{g g}^{-1}$; después 9,1 $\mu\text{g g}^{-1}$), encontrando sólo en el sitio 5.

El Embalse La Paloma, tampoco se observan diferencias significativas entre las zonas para la fracción total, sin embargo para la fracción lábil la concentración disminuye en la zona baja del embalse (antes 20,6 $\mu\text{g g}^{-1}$; después 15,1 $\mu\text{g g}^{-1}$). Esta fracción corresponde desde un 9,5 hasta un 20,9% de la fracción total.

Sistema Corrales

Las concentraciones de zinc a lo largo del río son muy variables entre los sitios y entre las zonas por lo que no se observa un efecto claro del embalse en su

distribución, lo que el contenido se atribuye a la composición mineralógica del sector. La fracción lábil corresponde desde un 1,5 hasta un 23,2% de la fracción total.

Sistema Rapel

Las concentraciones son variadas entre los sitios por lo que no se observan efectos del embalse sobre la distribución del metal. Destacan los sitio 2 y 5 ya que son los que muestran la presencia del metal en la fracción lábil, probablemente estos sitios se ven influenciados por descargas antrópicas que aportan zinc soluble al sistema. En este embalse la fracción lábil corresponde desde un 0,7 hasta un 16,6% de la fracción total.

3.2.3 Metales Minoritarios

Para los cinco metales minoritarios Cd, Cr, Ni, Pb y Mo sólo se detectó Cd y Mo en algunos sitios de todos los embalses, el resto de los elementos se encuentran bajo el límite de detección del equipo como se muestra en la siguiente tabla.

Tabla 13: Contenido de metales minoritarios (Cd, Cr, Ni, Pb y Mo) en la fracción total (T) y lábil (L) en cada Embalse.

Embalse	Sitio	Cd		Cr		Ni		Pb		Mo	
		T	L	T	L	T	L	T	L	T	L
Recoleta	1	2,82	1,47	<LD							
	2	<LD									
	3	4,38	<LD								
	4	<LD									
	5	<LD									
Cogotí	1	<LD									
	2	<LD									
	3	<LD									
	4	6,56	<LD								
	5	5,53	<LD								
	6	<LD									
Rapel	1	<LD	76,88	<LD							
	2	<LD									
	3	<LD									
	4	<LD	80,88	<LD							
	5	<LD									
	6	<LD									
La Paloma	1	<LD									
	2	<LD	1,25	<LD							
	3	<LD									
	4	<LD									
	5	<LD									
Corrales	1	4,85	<LD								
	2	<LD									
	3	<LD									
	4	<LD									
	5	<LD									
	6	<LD									
LD		0,01	0,01	0,19	0,10	0,08	0,12	0,18	0,10	0,42	0,31

Cadmio

Sistema Paloma

En este sistema se encontró cadmio en algunos sitios, las concentraciones fluctúan entre 2,81-6,55 $\mu\text{g g}^{-1}$ para la fracción total, donde el Embalse Cogotí presenta los valores más altos en comparación con los otros dos del Sistema, se detectó sólo en la zona baja del embalse (antes <LD; después 6 $\mu\text{g g}^{-1}$), específicamente en la fracción total de los sitios 4 y 5 con concentraciones de 6,55 $\mu\text{g g}^{-1}$ y 5,52 $\mu\text{g g}^{-1}$, respectivamente. Caso contrario se da en el Embalse Recoleta, el cual muestra valores de concentración sólo en la zona alta del embalse para la fracción total (antes 3,2 $\mu\text{g g}^{-1}$; después < LD) correspondiendo a los sitios 1 y 3, además presenta en la fracción lábil concentración de 1,47 $\mu\text{g g}^{-1}$ en el sitio 1 el cual debe estar siendo influenciado por una descarga antrópica que aporta cantidades de cadmio considerables para encontrarse soluble. En el caso de Embalse La Paloma sólo se detectó este metal sólo en la fracción lábil del sedimento correspondiendo a una concentración promedio de 1,24 $\mu\text{g g}^{-1}$ en el sitio 2 zona alta del embalse. El no encontrarse en la fracción total del sedimento indicaría un aporte externo reciente del elemento en este sitio.

Sistema Corrales

Solo se detectó cadmio en la fracción total correspondiendo al sitio 1 con una concentración de 4,9 $\mu\text{g g}^{-1}$, su presencia podría originarse de un aporte antrópico.

Molibdeno

En general este elemento se encuentra bajo el límite de detección en la mayoría de los embalses, sólo fue detectado en algunos sitios del Embalse Rapel, específicamente en la fracción total de la muestra en donde la concentración se encuentra en un rango de 76,8 y 80,8 $\mu\text{g g}^{-1}$, su presencia proviene posiblemente de la minería de cobre desarrollada aguas arriba del embalse, el cual en su proceso de extracción de cobre elimina molibdeno como molibdato.

Discusión General

Considerando las condiciones en las que fueron tomadas las muestras de sedimentos, es decir, pH, CE, Eh como parámetros *in situ* nos permite estimar la forma en la que se encontrarán los metales analizados en forma natural. Para ello se utilizan los diagramas de pH y Eh donde en condiciones de pH 7-10 y Eh 18-120 mV, las especies se encontrarían como: $\text{Fe}(\text{OH})_3$, Cu_2O , Mn^{+2} o Mn_3O_4 , Zn^{+2} o $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, MoO_4^{-2} , $\text{Cd}(\text{OH})_2$, $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$, Pb^{+2} o $\text{PbO} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{OH})_2$. La mayoría de estos elementos se encontrarían como precipitado en el sedimento, sin embargo si las condiciones ambientales favorecen su solubilidad, la movilidad y aumenta liberando las especies solubles y por lo tanto aumentando la peligrosidad ellas (toxicidad).

Los metales se pueden encontrar asociado al sedimento en cinco fracciones geoquímicas como: fracción soluble a ácidos débiles donde se encuentran los metales adsorbidos a carbonatos, ligados a sulfatos solubles y/o en posición de intercambio de filosilicatos; fracción reducible donde los metales se encuentran ligados a óxidos e hidróxidos de hierro; fracción oxidable donde los metales se encuentran ligados a sulfuros y materia orgánica y; fracción residual donde los metales se

encuentran alojados en la estructura cristalina de los silicatos. Considerando la capacidad del sedimento de aportar metales pesados a la columna de agua, se analizó sólo la fracción soluble, además de la total, por lo que las concentraciones informada de los elementos corresponden a los iones que en las condiciones de extracción se encuentran solubles como: Fe^{+2} , Cu^{+2} , Mn^{+2} , Zn^{+2} , Al^{+3} , Mo^{+3} , Cd^{+2} , Cr^{+3} , Pb^{+2} y Ni^{+2} .

Embalse Recoleta: El mayor contenido de CO, COT, CE, y P disponible en la zona baja estaría generando una disminución del potencial redox debido a una mayor demanda de oxígeno para la degradación, generando que algunos metales se encuentren más solubles, también pueden estar menos disponible por efectos de complejación y/o quelación con la materia orgánica como es el caso del Fe y Al en la fracción total. Además dependerá del aporte del efluente del embalse La Paloma ya que desemboca en esta zona.

Embalse La Paloma: El mayor contenido de COT, CE y P disponible en la zona baja se debe principalmente al sitio 5 donde, al igual que Recoleta el potencial disminuye levemente. Los elementos Fe, Al, Mn y Cu se encuentran en mayor cantidad en esta zona posiblemente a solubilización de algunas especies precipitadas o complejadas.

Embalse Cogotí: Presenta un mayor contenido de COT en la zona antes del embalse, al igual que P disponible, lo cual influiría en la retención de los elementos por procesos de complejacion y/o quelación. Además se observa que existe un aumento de los elementos Mn, Cu, Fe y Zn en la zona baja lo cual sería consecuente con la disminución de los parámetros antes señalados.

Embalse Rapel: En general se presenta un nivel de potencial alto influyendo en el aumento del pH en ambas zonas posiblemente por un mayor contenido de carbonatos. No se observan incidencias de los parámetros fisicoquímicos en la distribución de los elementos, sin embargo el sitio 6 presenta el mayor valor de pH, Eh y COT. Destaca el molibdeno en algunos sitios así como cobre en altas concentraciones antes del embalse y una drástica disminución después, por lo que este elemento se estaría acumulando en grandes cantidades. En este caso cabe destacar la influencia minera antes del embalse coincidiendo con el contenido de Cu y Mo.

Embalse Corrales: En la zona antes del embalse presenta mayores valores pH y Eh en comparación con la zona después la cual posee un mayor contenido de COT y P disponible lo cual podría influir en la movilidad de los elementos. Sin embargo sólo en el Mn se observa una diferencia entre ambas zonas lo cual se estaría acumulando en el embalse.

Si bien es cierto se pudieron relacionar parámetros fisicoquímico de los sedimentos con el contenido de metales sería importante realizar la determinación en cada fracción geogénica en la que el metal se encuentra asociada al sedimento para determinar cómo se encuentran éstas especies y su factibilidad de pasar a la columna de agua.

3.3 Análisis Estadístico

3.3.1 Análisis de Varianza anidado (ANOVA)

Mediante el análisis estadístico de las concentraciones de metales pesados, es posible considerar el sitio (1, 2, 3, 4, 5 y 6) y la zona (antes y después) lo que permite determinar posibles diferencias significativas entre estas dos variables. De esta forma se puede obtener un panorama de la distribución de los elementos medidos de forma anidada, considerando un $p < 0,05$ con 95% de confianza para la existencia de diferencias significativas. Esto se puede observar con mayor claridad en las gráficas de cajas y bigotes realizadas para cada embalse con los cinco elementos mayoritarios donde se evalúa y compara la distribución de las concentraciones de los elementos (Figura 35). Los puntos señalados de color azul en cada caja corresponden a la media de los valores, mientras que en la caja se muestran los valores máximos y mínimos representados por los bigotes, el primer cuartil (Q1) donde el 25% de los valores es igual o menor a la concentración señalado por parte inferior de la caja, la mediana donde se concentran el 50% de los datos señalado con la línea que cruza la caja, el tercer cuartil (Q3) donde el 75% de los valores es igual o menor a la concentración señalada por la parte superior de la caja, los valores atípicos son señalados con asteriscos.

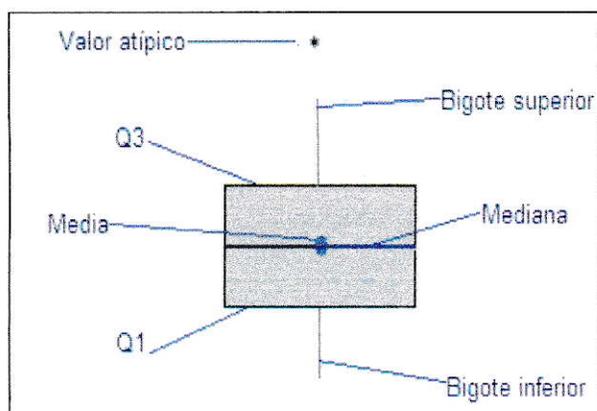


Figura 35: Diagrama de una gráfica de caja.

El análisis de varianza y de distribución de las concentraciones para cada embalse se muestra a continuación.

Embalse Recoleta

Según el análisis de varianza existen diferencias significativas en la fracción total de los elementos mayoritarios entre las zonas arriba y abajo del embalse para el Fe y Al, además presenta diferencias significativas entre los sitios de cada zona para el Fe y el Mn, como se muestra en la figura 36, a). En la fracción lábil sólo se encontraron diferencias significativas entre los sitios para los elementos Cu, Mn y Al (sección b).

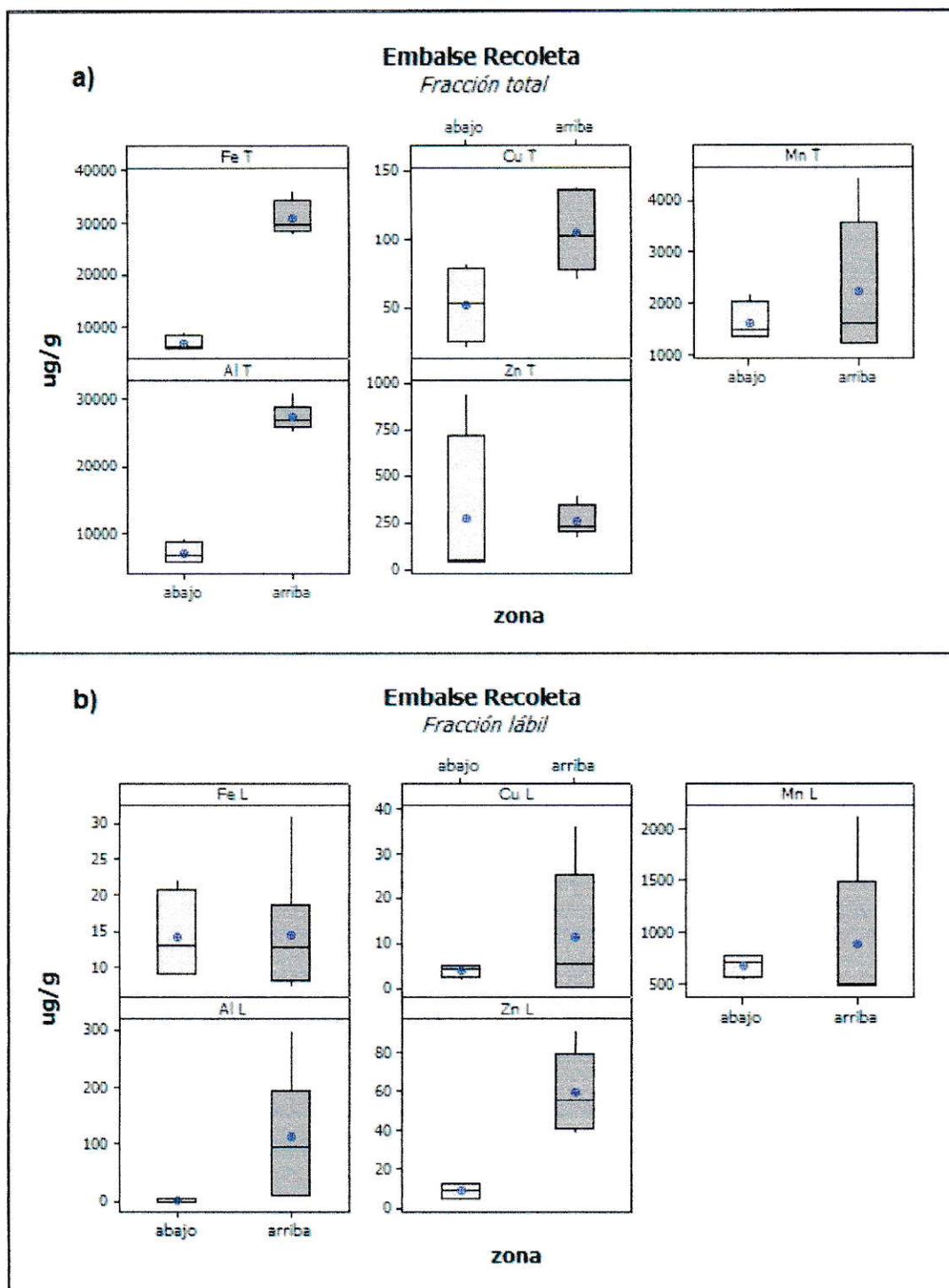


Figura 36: Gráfica de caja para la fracción total (a) y la fracción lábil (b) de los elementos mayoritarios (Fe, Cu, Mn, Al y Zn) del Embalse Recoleta.

La gráfica muestra dos cajas por elemento, una por cada zona y el rango de concentración en el que se encuentran los valores para cada elemento. Claramente se observa que existe una disminución de la concentración de los elementos en la zona baja, por lo que el embalse estaría acumulando gran cantidad de Fe y Al, que son los que muestran la diferencia más significativa ($p= 0,003$; $p= 0,001$, respectivamente) para Cu se observa una pequeña disminución entre las zonas considerando la mediana de cada caja la cual coincide con el promedio respectivo, sin embargo en Mn y Zn la diferencia no es clara ya que los valores de mediana y media no son similares existiendo una gran variación en los datos.

Embalse Cogotí

Según el análisis de varianza existen diferencias significativas en la fracción total de los elementos mayoritarios entre las zonas arriba y abajo del embalse para Cu y Mn ($p= 0,036$; $p= 0,012$, respectivamente), como se muestra en la figura 37 a), además presenta diferencias significativas entre los sitios de cada zona en Fe, Cu y Zn. Para la fracción lábil se encontraron diferencias significativas en las zonas en Mn, Al y Zn (, y entre los sitios sólo en Cu como se observa en b).

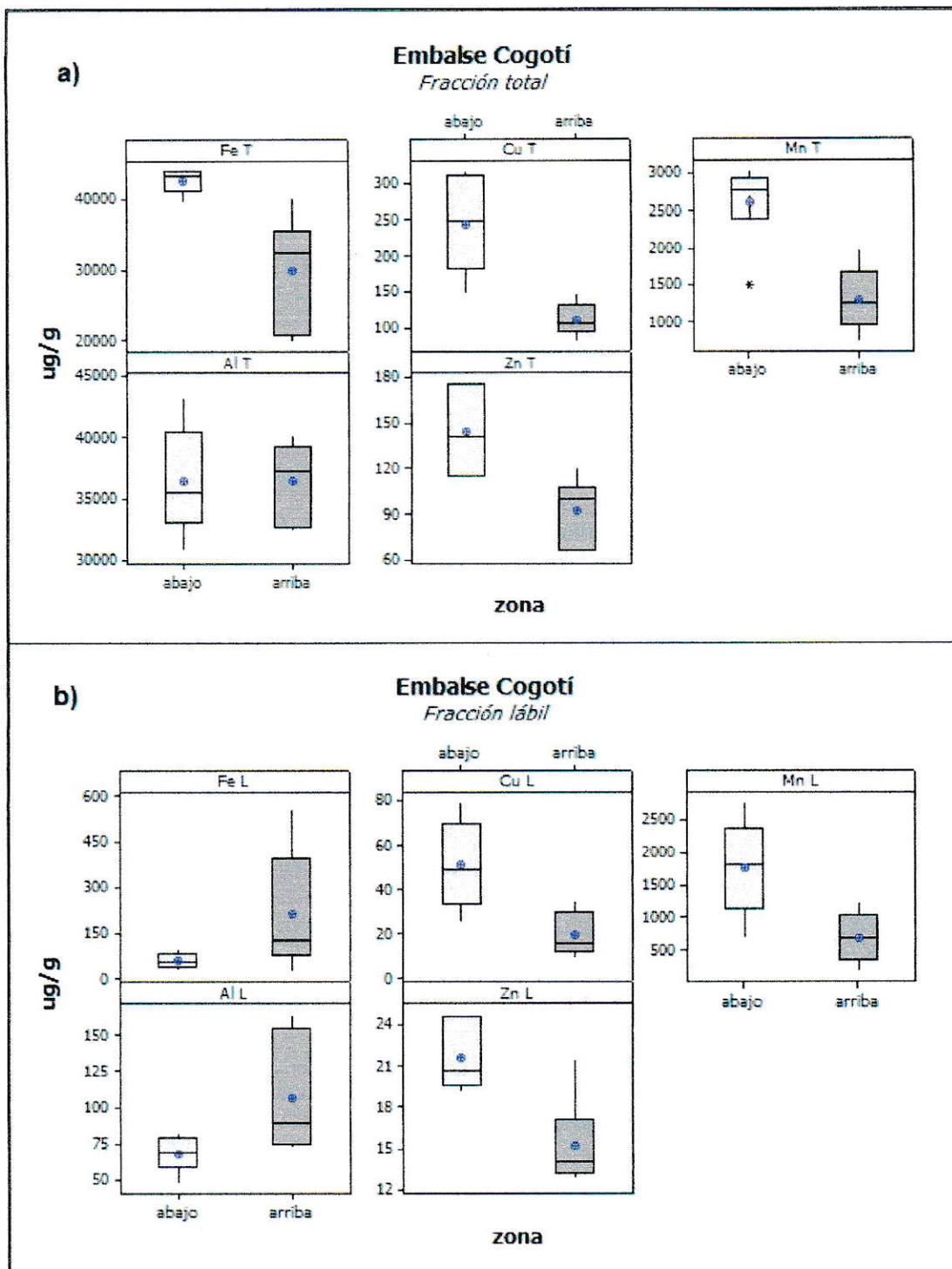


Figura 37: Gráfica de caja para la fracción total (a) y la fracción lábil (b) de los elementos mayoritarios(Fe, Cu, Mn, Al y Zn) del Embalse Cogotí.

La gráfica de caja muestra un aumento de los elementos Cu, Mn y Zn en ambas fracciones en la zona baja del embalse. Destaca el Fe, el cual la distribución no es similar en ambas fracciones, en la total sigue la tendencia de los demás elementos, pero en la lábil, la situación es inversa. El Al no muestra una diferencia notable en ambas fracciones, pero siguen la misma distribución, siendo levemente mayor en la zona arriba del embalse.

Embalse Rapel

Según el análisis de varianza existen diferencias significativas en la fracción total de los elementos mayoritarios entre las zonas arriba y abajo del embalse para Fe, Cu y Mn ($p=0,029$; $p=0,03$; $p=0,012$, respectivamente) como se muestra en la figura 38 a), en el caso de los dos primeros la concentración promedio es mayor antes del embalse, siendo la represa un filtro de estos dos elementos no así para el manganeso que se encuentra en mayor cantidad en la zona baja. Además se presentaron diferencias significativas entre los sitios de cada zona en Cu y Al.

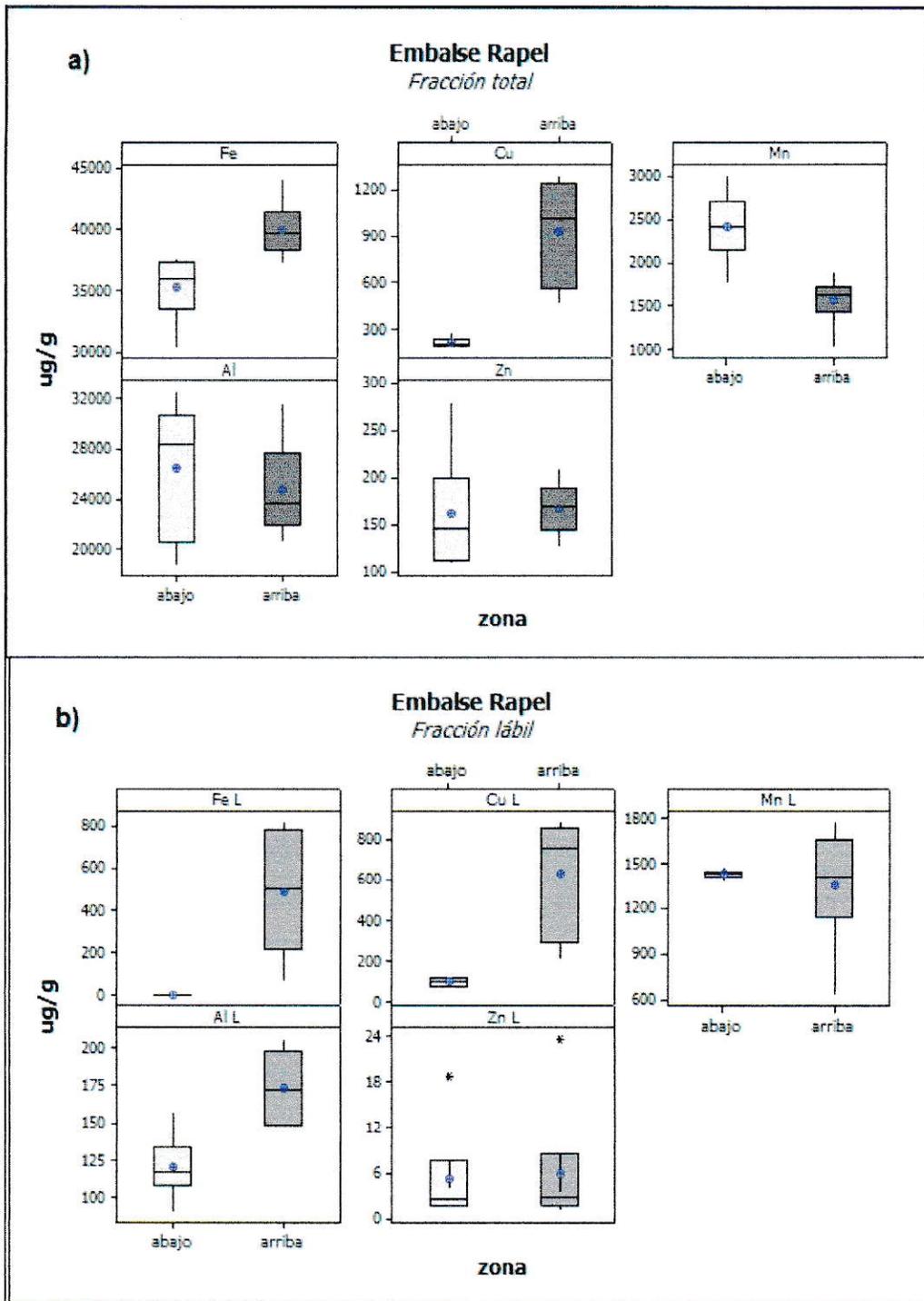


Figura 38: Gráfica de caja para la fracción total (a) y la fracción lábil (b) de los elementos mayoritarios (Fe, Cu, Mn, Al y Zn) del Embalse Rapel.

En el caso del cobre, la diferencia en los sitios se debe a la gran variabilidad de los datos como se muestra en la figura 39 a), ya que aumenta progresivamente su concentración en ambas fracciones desde el sitio 1 al 3, debido a su solubilidad se traslada de un sitio a otro encontrando una mayor cantidad en el sitio 3, distribución que no se observa en la zona baja, presentando una notable disminución de la concentración; para el aluminio también se muestra un aumento progresivo del elemento de un sitio a otro (b), pero en este caso la distribución es semejante en ambas zonas sólo en la fracción total, mostrando gran variabilidad entre un sitio y otro.

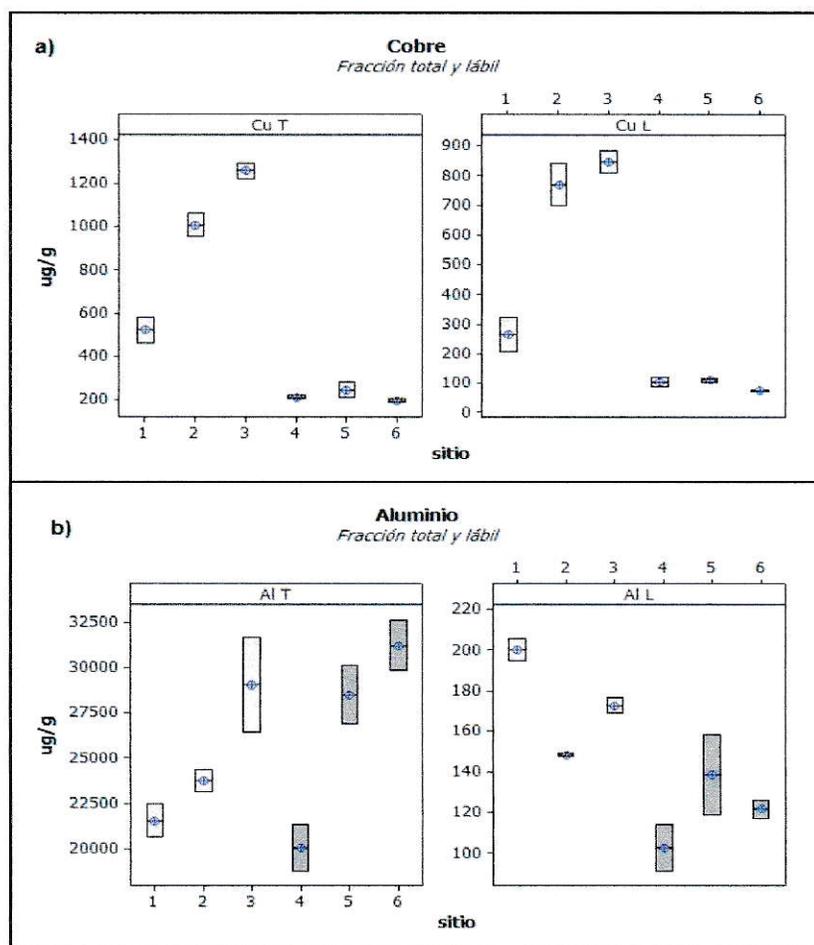


Figura 39: Gráfica de caja para cobre (a) y aluminio (b) fracción total y lábil.

Para la fracción lábil se encontraron diferencias significativas en las zonas en Fe, Cu y Al ($p= 0,034$; $p= 0,044$; $p= 0,007$, respectivamente), Figura 39 b), lo cual se relaciona con lo determinado en la fracción total a excepción del Mn el cual presenta un rango muy amplio en la zona arriba no así para la zona abajo del embalse. Y por último también se encontraron diferencias estadísticamente significativas entre los sitios de Al y Cu, este último se relaciona directamente con la fracción total.

Embalse La Paloma

Este embalse presenta diferencias significativas en la fracción total en Cu y Al ($p= 0,023$; $p= 0,011$, respectivamente) con la misma tendencia en la distribución con concentraciones mayores en la zona abajo del embalse. Destaca el Fe y Mn, el cual no presentan diferencias significativas entre las zonas, sin embargo, como se muestra en la figura 40 a), también presentan la misma relación con concentraciones mayores abajo del embalse a pesar de la diferencia significativa de los sitios en manganeso; el Zn debido a la variabilidad de los sitios de cada zona no presenta diferencias.

En la fracción lábil la diferencia se observa significativamente en Mn y Zn ($p= 0,001$; $p= 0,000$, respectivamente) a diferencia de la fracción total, sin embargo se observa en b) que el Cu y el Al también presenta diferencia entre las zonas pero no significativas debido a la variabilidad de los sitios dentro de las zonas. Destaca el Fe que en este caso, la distribución del elemento es inversa a la de la fracción total.

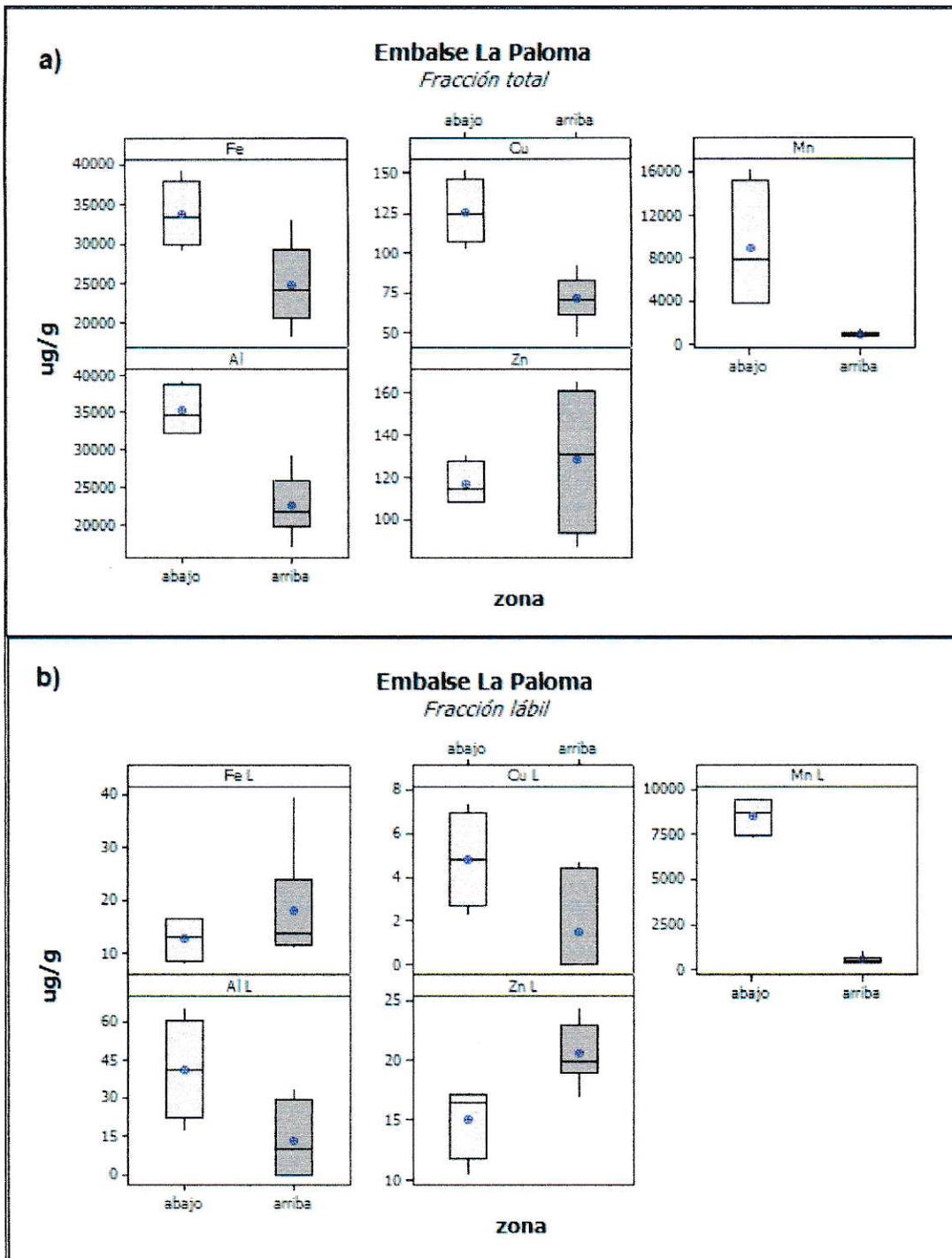


Figura 40: Gráfica de caja para la fracción total (a) y la fracción lábil (b) de los elementos mayoritarios (Fe, Cu, Mn, Al y Zn) del Embalse La Paloma.

Embalse Corrales

Según el análisis de varianza, se encontraron diferencias estadísticamente significativas en la fracción tota del sedimento sólo para el Fe ($p= 0,021$), donde la zona que presenta mayor concentración es la de arriba del embalse como se muestra en la figura 41 a), por lo que en este caso el embalse estaría acumulando este elemento. A pesar de no mostrar diferencias significativas también se observa esta tendencia en la distribución en el Cu y Al, no así en Mn y Zn, donde este último presenta valores atípicos en ambas zonas.

En el caso de la fracción lábil no se encontró diferencias significativas entre las zonas de los cinco elementos presentando un rango de concentración similar arriba y abajo del embalse como se observa en b).

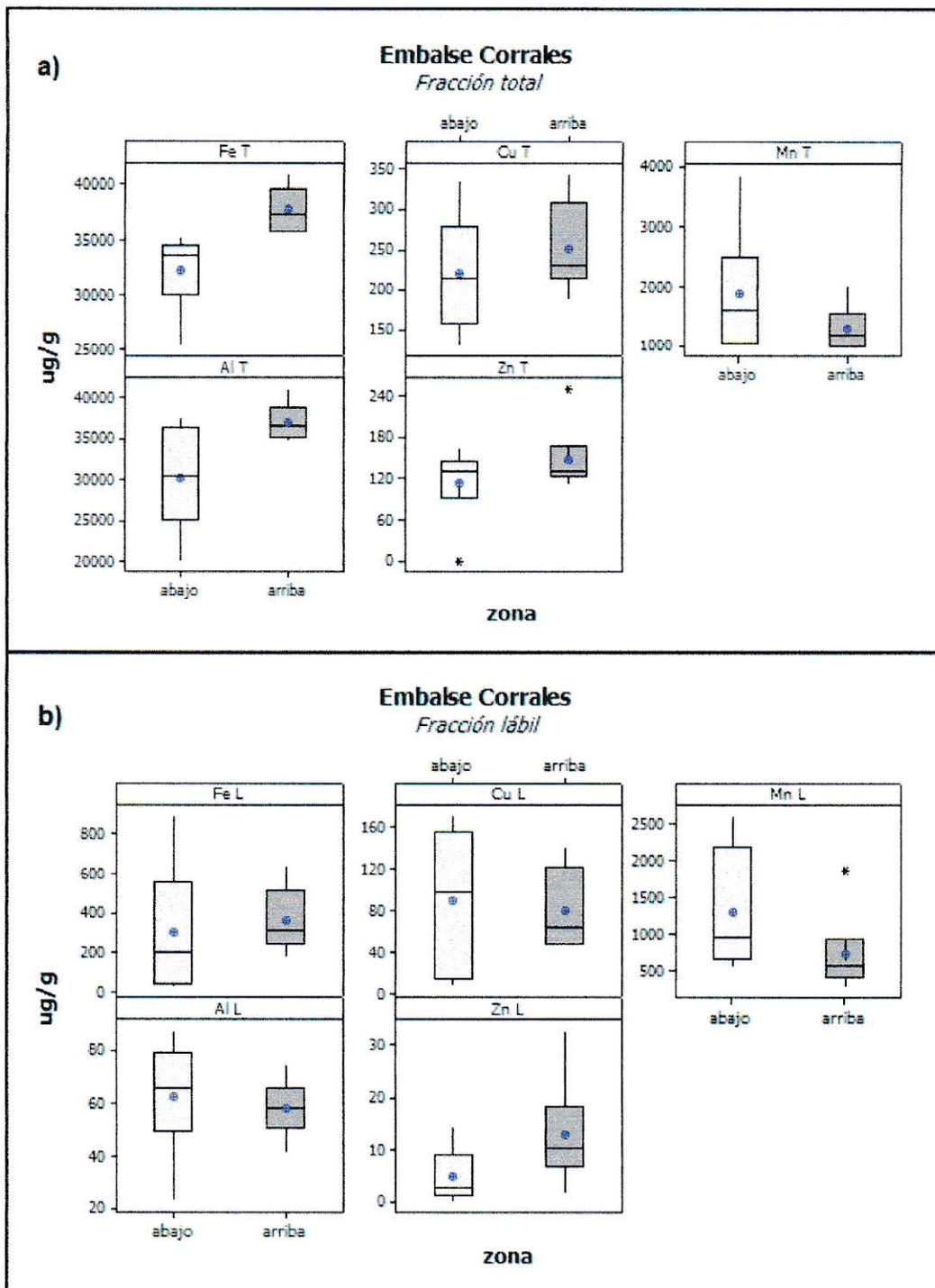


Figura 41: Gráfica de caja para la fracción total (a) y la fracción lábil (b) de los elementos mayoritarios (Fe, Cu, Mn, Al y Zn) del Embalse Corrales.

3.3.2 Análisis de Correlación de Pearson

Las matrices de correlación para los 10 elementos medidos en la fracción total y lábil se encuentran en el anexo E, donde se muestra una matriz por cada embalse estudiado. El resumen se muestra en la siguiente tabla.

Tabla 14: Correlaciones positivas de Pearson para los metales mayoritarios utilizando un $r > 0,75$.

Embalse	Fracción Total	r	Fracción Lábil	r	Fracción Total (T)-Lábil (L)	r
Recoleta					Fe (T)-Zn(L)	0,92
			Cu-Mn	0,95	Cu(T)-Al(L)	0,82
	Fe-Cu	0,8	Cu-Al	0,79	Cu(T)-Zn(L)	0,92
	Fe-Al	0,99	Cu-Zn	0,77	Mn(T)-Cu(L)	0,95
	Cu-Al	0,79	Mn-Al	0,85	Mn(T-L)	0,96
			Al-Zn	0,9	Mn(T)-Al(L)	0,82
					Al(T)-Zn(L)	0,89
Cogotí	Fe-Cu	0,76			Cu(T-L)	0,93
	Fe-Zn	0,86	-	-	Mn(T-L)	0,89
	Mn-Zn	0,8				
Rapel	Fe-Cu	0,8	-	-	Cu(T-L)	0,99
La Paloma					Fe(T)-Al(L)	0,8
	Fe-Cu	0,84	-	-	Cu(T)-Mn(L)	0,88
	Fe-Al	0,76			Cu(T)-Al(L)	0,8
					Al(T)-Mn(L)	0,9
Corrales					Cu(T-L)	0,82
	Fe-Al	0,8	-	-	Mn(T-L)	0,92

En la tabla se observa una buena correlación entre los elementos Fe, Cu, Al, Mn y Zn, los cuales a su vez son los encontrados en mayor cantidad ya que son principalmente de carácter litogénico. Destaca en el Embalse Recoleta una mayor

cantidad de correlaciones entre los elementos en ambas fracciones a diferencia del Embalse Corrales y Rapel.

3.4 Comparación de las concentraciones de los metales pesados con respecto a valores de referencia.

Con el fin de determinar si de los diez elementos analizados en muestras de sedimentos generan un riesgo ambiental hacia el sistema acuático, se compararon las concentraciones de los metales solubles con los niveles de referencia establecidos en Canadá. La aplicación del nivel de referencia se relaciona con el efecto toxicológico que generan los metales contenidos en la fracción lábil del sedimento debido a que se encuentran disponibles para los organismos bentónicos y trasportables hacia la columna de agua. Además de esta forma se consideran los metales aportados de forma directa o indirecta de origen antrópico. En general en los cinco embalses los elementos que presentan niveles importantes de toxicidad son el Manganeseo y el cobre como elementos mayoritarios, y el Cadmio como elemento minoritario.

Tabla 16: Aplicación de los valores de referencia de calidad de sedimentos en el contenido de metales lábiles.

Embalse	Sitio	Cu	Mn	Cd
RECOLETA	1	28,9	1695,2	1,47
	2	8,9	499,3	< LD
	3	< LD	484,3	< LD
	4	4,1	594,0	< LD
	5	5,0	761,0	< LD
COGOTI	1	11,5	700,4	< LD
	2	14,8	709,5	< LD
	3	31,0	652,3	< LD
	4	49,0	2504,3	< LD
	5	72,4	1362,4	< LD
	6	30,6	1431,8	< LD
RAPEL	1	264,5	970,0	< LD
	2	772,0	1494,1	< LD
	3	849,8	1607,5	< LD
	4	103,9	1432,1	< LD
	5	111,1	1443,7	< LD
	6	73,0	1400,6	< LD
LA PALOMA	1	< LD	289,0	< LD
	2	4,3	454,5	1,25
	3	4,7	773,0	< LD
	4	6,5	9426,0	< LD
	5	3,2	7590,5	< LD
CORRALES	1	60,0	1228,4	< LD
	2	52,2	489,6	< LD
	3	127,2	456,5	< LD
	4	125,2	1831,0	< LD
	5	133,1	715,5	< LD
	6	12,7	1370,7	< LD

*Celda verde: Concentraciones > nivel de efecto leve.

*Celda naranja: Concentraciones > nivel de efecto grave.

Embalse Recoleta

En el sitio 1 el contenido de Manganeseo sobrepasa el nivel de efecto grave establecido en la norma por lo que existe una contaminación en esa zona proveniente de un aporte antrópico. Los demás sitios se encuentran con una contaminación leve, lo cual se podría originar por el arrastre del elemento contenido en el sitio 1 por efecto del flujo del río. Destaca además cobre, el cual se encuentra sólo en este sitio estando por sobre el primer nivel al igual que el cadmio.

Embalse Cogotí

En general se muestran altas concentraciones de Manganeseo donde aguas arriba del embalse se sobrepasa el primer nivel, los sitios ubicados después del embalse , son los que presentan los valores más altos y que sobrepasan el segundo nivel, por lo que estaría ocasionando efectos graves en los organismos de esta zona. En cuanto a cobre, las concentraciones sobrepasan sólo el primer nivel desde el sitio 3 hasta el 6, lo cual estaría afectando el sistema acuático de la zona baja. El Cadmio sobrepasa el primer nivel en el sitio 4, por lo que su presencia indicaría un efecto antrópico en este sitio.

Embalse Rapel

Se observan niveles tóxicos de manganeso y cobre para la mayoría de los sitios, sobrepasando los niveles de efecto grave. Además sólo se detectó molibdeno en este embalse en dos sitios, lo cual se podría asociar a las actividades mineras desarrolladas en la zona alta del embalse.

Embalse La Paloma

Presenta niveles tóxicos sólo para el manganeso en la zona baja del embalse, donde los valores de concentración sobrepasan hasta diez veces el nivel de referencia, esto genera que en esta zona los organismos se encuentren afectados fuertemente por este elemento, no así en la zona alta. Además se encontró cadmio en el sitio dos ubicado antes del embalse, el cual sobrepasa el primer nivel generando efectos leves en los organismos.

Embalse Corrales

Este embalse presenta muchos sitios con niveles tóxicos de manganeso y cobre sobrepasando el segundo nivel de toxicidad y generando efectos graves en la zona alta y baja. Los otros sitios presentan concentraciones sobre el primer nivel, por lo que el sistema acuático en general estaría siendo afectado por estos dos elementos.

Si bien es cierto se pudo realizar una comparación de los resultados con los niveles de referencia de calidad de sedimentos estipulados en otros países, estos valores fijados no son representativo de nuestro país debido al clima, desarrollo industrial, ubicación geográfica, composición mineralógica, etc, por lo que es necesario la creación de una norma propia que considere estos factores.

IV. CONCLUSIONES

- El método de EAA utilizado para la determinación de los elementos trazas metálicos en las muestras de sedimento, fue optimizado y validado de acuerdo a los parámetros de la Química Analítica, asegurando la obtención de medidas de concentración precisas y exactas para los 10 elementos determinados, siendo importante el uso de material de referencia para estimar la calidad del método y exactitud del resultado.
- El criterio de la selección de embalses y los puntos de muestreo permitió obtener información real del sistema, tanto antes de la represa (zona alta), como después de la represa (zona baja). De esta forma se realizó el estudio del efecto del embalse en el río considerando a su vez las características propias de cada sitio.
- La caracterización química de los sedimento permitió establecer un perfil de las condiciones ambientales del sitio donde fue muestreado. Según esto, la medición de parámetros *in situ* como el pH, conductividad eléctrica y el potencial redox además de la materia orgánica y fósforo disponible nos dan una estimación del posible aporte antrópico que se generan en las zonas aledañas al río, así como la especiación de los metales en estudio.
- Según la hipótesis planteada se establece una relación entre la antigüedad del embalse y la concentración de metales pesados ya que el Embalse Recoleta que es el más antiguo (1934), posee una mayor cantidad de correlaciones entre los elementos, a diferencia del Embalse Corrales que es el más nuevo (2001). Considerando la ubicación geográfica, el Embalse Rapel se encuentra en una

zona con mayores precipitaciones y consecuentemente un mayor caudal generando condiciones más óxicas que los otros embalses. De esta forma sus características físicas y químicas podrían influir en la distribución de los metales.

- El estudio estadístico se realizó para todos los datos de concentración obtenidos donde se identificaron diferencias significativas en la distribución de metales mayoritarios, donde destacan dos zonas con un mayor contenido de metales Cu, Fe y Mn en la cuenca del Limarí, las cuales corresponden al efluente del Embalse La Paloma (río grande) y al efluente del Embalse Cogotí (río Huatulame), el cual desemboca en el Embalse La Paloma.
- Considerando los niveles de referencia establecidos por Canadá para la calidad de sedimentos, los cinco embalses sobrepasan en al menos un sitio el segundo nivel de toxicidad para manganeso, por lo que se estaría generando un efecto grave en el sistema acuático. Similar es el caso del cobre, específicamente en el embalse rapel, esto probablemente por la gran influencia minera. En general es este embalse el que presenta los índices mayores de estos dos elementos, posiblemente debido a la ubicación geográfica, uso del embalse, incidencia antrópica, entre otros, factores que hacen este Sistema aún más diferentes de los ubicados en la cuarta región.

V REFERENCIAS

ABIDA B., HARIKRISHNA S., IRFANULLA K., 1999. "Analysis of Heavy metals in Water, Sediments and Fish samples of Madivala Lakes of Bangalore, Kamataka". Vol.1, No.2, pp 245-249.

ACOSTA V., LODEIROS C., SENIOR W., MARTÍNES G., 2002. "Niveles de metales pesados en sedimentos Superficiales en tres zonas litorales de Venezuela", Asociación Interciencia, Caracas. Vol. 27. N°12.

ALLOWAY B.J., 1995. Cap 2:"Soil process and behavior of the heavy metal". En Alloway B.J. (ed). "Heavy metals in soils", Blackie Academic and professional, London, 2da. Edición. pp 11-37.

ARAYA C., 2006. "Determinación de Metales pesados en los sedimentos de los ríos Elqui y Cachapoal. Seminario de título para optar al grado de Químico Ambiental, Facultad de Ciencias, Universidad de Chile.

ATOMIC ABSORPTION SPECTROPHOTOMETRY COOKBOOK. "Basic conditions of analysis of atomic absorption spectrophotometry", Section 1, Manual Shimadzu.

BUSTAMANTE C., 2008. "Efectos ambientales generados por la construcción y operación de un embalse", Trabajo de grado modalidad monografía para optar al título de Ingeniero Civil, Facultad de Ingeniería, Universidad de Sucre, Colombia.

CARRASCO A., 2009. "Metales pesados en suelos". pp 66-98.

CARRIZO R,R, 1977. "Metodología para el monitoreo de agua y sedimento en cursos superficiales y suelos afectados por procesos contaminantes de origen industrial", Argentina. Ministerio de desarrollo social y medio ambiente, Argentina.

CCME (CANADIAN COUNCIL OF MINISTERS OF THE ENVIRONMENT) 1999. "Canadian Sediment Quality Guidelines for the protection of aquatic life", updated 2001.

ENVIRONMENT CANADÁ, 1992. United Nations Environment Programme, World health organization, United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization, World Meteorological Organization-GEMS/WATER Operational Guide, Ontario 1992.

EPA, Método 3051, "Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils"

FÖRSTNER U., AHLF W., CALMANO W., KERSTEN M., 1990. "Sediment criteria development". In: Heling D, Rothe P, Förstner U, and Stoffers P (Eds), Sediment and environmental Geochemistry. Berlín: Springer-Verlag, pp 311-338.

FÖRSTNER U., 1993. "Metal speciation. General concept and application. En: Proceeding of the Workshop on the sequential extraction of trace metals in soli and sediment". Int J. Environ Anal Chem. 51, 5-23.

FÖSTNER U., 1987: Changes in metal mobilities in aquatic and terrestrial cycles. In "Metal Speciation, Separation, and Recovery", J.W.

FUENTES M.V, 2010. "Distribución de metales pesados en los sedimentos superficiales del Saco del Golfo de Cariaco, Sucre, Venezuela". Rev. Biología. Tropical, Vol. 58: 129-140.

GALÁN E., ROMERO A., 2008. "Contaminación de suelos por metales pesados", Departamento de Cristalografía, Mineralogía y Química Agrícola, Facultad de Química, Universidad de Sevilla. Macla 10. pp 48-60.

GONZÁLEZ M. V., 2002. "Distribución espacial de la concentración de metales en sedimentos superficiales de la laguna Carén", Departamento de Ingeniería Geográfica, Universidad de Santiago de Chile,

HONDZO M. 1998. "Dissolved oxygen transfer at the sediment-water interface in a turbulent flow", Water Resources Res. Vol.34 (12), pp 3525-3534.

HUETTEL M., AND WEBSTER I.T., 2001. "The benthic boundary layer transport processes and biogeochemistry", Oxford University Press. Vol 144. Cap 2,4,5 y 7.

INFORME DGA CHOAPA, 2004. "Diagnóstico y clasificación de los cursos y cuerpos de aguas según objetivos de calidad: Cuenca del Río Choapa", Ministerio de Obras Públicas, Dirección General de Aguas, Gobierno de Chile.

INFORME DGA LIMARÍ, 2004. "Diagnóstico y clasificación de los cursos y cuerpos de aguas según objetivos de calidad: Cuenca del Río Limarí", Ministerio de Obras Públicas, Dirección General de Aguas, Gobierno de Chile.

INFORME DGA RAPEL, 2004. "Diagnóstico y clasificación de los cursos y cuerpos de aguas según objetivos de calidad: Cuenca del Río Rapel", Ministerio de Obras Públicas, Dirección General de Aguas, Gobierno de Chile.

INFORME DGA CACHAPOAL, 2010. "Análisis de la composición físico química de los sedimentos fluviales y su relación con la disponibilidad de metales en agua: Cuenca del Cachapoal", Ministerio de Obras públicas, Departamento de Conservación y protección de recursos hídricos, Dirección General de Aguas, Gobierno de Chile.

INFORME POCH, 2010. "Análisis de factores críticos para los planes de vigilancia ambiental de las futuras normas secundarias de calidad de aguas de las cuencas de los ríos Elqui y Limarí", Gobierno de Chile, 2010.

NATIONAL BUREAU OF STANDARDS (NIST) 1982. "Certificate of analysis". Standard Reference Material 1645, River Sediment.

- NATIONAL WATER QUALITY MANAGEMENT STRATEGY (NWQMS) 2000**, "Australian and new zealand guidelines for fresh and marine water quality". Vol.2. Aquatic Ecosystems — Rationale and Background Information, Cap 8.
- RAO GADDE R., LAITENEN H., 1974**. "Studies of heavy metals adsorption by hydrous iron and manganese oxides", Analytical Chemistry. Vol. 46. pp 2022-2026.
- ROBINA L., FORMOSO M., PIRES C., 2002**. "Metais pesados nos sedimentos de corrente, como indicadores de risco ambiental-vale do rio dos sinos, RS. Revista do Instituto Geológico, São Paulo, Vol. 23 (2), pp 35-38.
- ROSAS H., 2001**. "Estudio de la contaminación por metales pesados en la cuenca del Llobregat", Tesis Doctoral, Universidad Politécnica de Catalunya, España.
- RUBINSON K., RUBINSON J., 2001**. "Análisis Instrumental", Cap: 2, 4 y 9. Ed. Prentice Hall.
- SADZAWKA A., CARRASCO M.A., GREZ R., MORA M.D.L, 2004**. "Metodología de análisis recomendados para suelos chilenos", Sociedad chilena de la ciencia del suelo, Comisión de normalización y acreditación.
- SADZAWKA A., CARRASCO M.A., GREZ R., MORA M.D.L, 2005**. "Metodología recomendadas para el análisis de compost", Ministerio de Agricultura, Gobierno de Chile, INIA.
- SANZ E.M., COBO R., GÓMEZ J.L., AVENDAÑO C., 1998**. "Composición de los sedimentos acumulados en embalses españoles", Rev. Ingeniería del Agua. Vol. 5. N°4. pp 21-28.
- SHUMACHER B.A., 2002**. "Methods for the determination of total organic (TOC) in soils and sediments", United States Environmental Protection Agency., Environmental Sciences Division National.

SIMPSON A., GRAEME E., BATLEY, CHASLTON A., SHARYAN J. 2005, Handbook for sediment quality assessment.

STEINBERGER N., AND HONDZO M., 1999. "A semi-analytical model for dissolved oxygen mass transfer coefficient at the sediment-water interface", Journal Hydraulic Engineering. Vol. 125(2): 192-200.

STUMM W., MORGAN J., 1995. "Aquatic Chemistry: chemical equilibria and rates in natural waters", Cap. 7. Precipitation and Dissolution. 3ra. Edición. pp 389-420.

TESSIER A., CAMPBELL P.G.C., BISSON M., 1979. Sequential extraction procedure for speciation of particulate trace metal. Analytical chemistry 51: 844-851.

TUY H. T.T., TOBSCHALL H.I., AN PU., 2000. "Trace element distribution in aquatic sediment of Danang Halan area Vietnam", Environ Geology. Vol 39 (7). pp 733-740.

VI ANEXOS

Anexo A

“Características generales de los Elementos Químicos”

Elemento	Características	Función biológica y Toxicidad	Origen
Al	<p>Más abundante de la corteza terrestre en forma de arcillas.</p> <p>Color blanco</p> <p>Buen conductor del calor y electricidad</p> <p>Es totalmente reciclable</p>	<p>Se usa como antiácido neutralizando la acidez estomacal.</p> <p>Exposición a altos niveles genera daños a la salud</p>	<p><i>Natural:</i> Descomposición de rocas de mineral Bauxita (Al_2O_3).</p> <p><i>Antrópico:</i> Utensilios de cocina Electrodomésticos, aplicaciones en arquitectura tanto estructurales como ornamentales. Refinerías, fundiciones, canteras, minas, imprentas, etc.</p>
Cd	<p>Color blanco azulado, dúctil y maleable</p> <p>Se obtiene de la minería y metalurgia como subproducto y en menor cantidad del reciclado de la chatarra de hierro y acero.</p> <p>Asociado al Cinc y se emplea principalmente en pilas y fertilizantes.</p>	<p>Se transporta a los pulmones mediante el humo de tabaco generando cáncer pulmonar.</p> <p>Genera enfermedad degenerativa ósea y problema a los riñones.</p> <p>Efectos en la reproducción de los animales.</p>	<p><i>Natural:</i> Descomposición de rocas de minerales de cinc y cobre, incendios forestales, volcanes.</p> <p><i>Antrópico:</i> Minería y fundición, manufacturas metálica, industria del plástico, industria microelectrónica, manufactura de baterías, depósito de residuos y escombreras metálicas, fertilizantes fosfatados, lodos de depuradoras.</p>

Cr	<p>Son duros y se utilizan en la metalurgia como protector de superficies de hierro y acero</p>	<p>Se requiere en pequeñas cantidades en la dieta para la regulación de los niveles de glucosa, una deficiencia puede generar diabetes. En polvo se absorbe a través de los pulmones llegando a ser carcinogénico.</p>	<p><i>Natural:</i> Descomposición de mineral Cromita de Hierro (FeCr_2O_4), óxido de cromo (III). <i>Antrópico:</i> Manufactura metálica, industria del plástico, tratamiento de la madera, refinerías, industria pirometalúrgica, partículas residuales de minerales.</p>
Cu	<p>Maleable y rojizo Poco abundante en la naturaleza. Utilizado para la metalurgia, electricidad, telecomunicaciones, redes de transporte de agua, etc, siendo el metal más explotado en nuestro país. Puede ser reciclado</p>	<p>Esencial para la vida humana ya que constituye a proteínas transportadoras de oxígeno, permite el mantenimiento del sistema inmunitario, huesos, etc. Importante para el proceso de fotosíntesis de las plantas. Muy venenosos en exceso sobre todo para peces, y en humanos genera defecto genético (mal de Wilson). Puede causar la muerte.</p>	<p><i>Natural:</i> Descomposición de mineral Calcopirita (CuFeS_2), sulfuro de cobre (CuS_2), cobre libre (Cu°) y drenaje de minas. <i>Antrópico:</i> Minería y fundición, manufactura metálica, industria microeléctrica, tratamiento de madera, depósitos de desechos y escombreras metálicas, industria pirometalúrgica, estiércol de cerdos, plaguicidas y residuos.</p>

Fe	<p>Segundo metal más abundante de la corteza terrestre.</p> <p>Maleable de color gris y dúctil pero en aleaciones genera dureza y resistencia con aplicación en la siderurgia.</p>	<p>Indispensable para ciclos bioquímicos ya que constituye a macro moléculas como las hemoglobina, ferritina y ferredoxina.</p> <p>En exceso es tóxico acumulándose en el hígado.</p>	<p><i>Natural:</i> Descomposición de mineral Hematita (Fe_2O_3) y Magnetita (Fe_3O_4)</p> <p><i>Antrópico:</i> Fundición en alto horno para siderurgia, componente del acero para vehículos, tuberías, elementos estructurales, etc.</p>
Mn	<p>Metal duro, frágil y fácilmente oxidable.</p> <p>Similar al hierro. Se usa como aditivos en ciertos aceros y en fertilizantes</p>	<p>Corresponde a un oligoelemento.</p> <p>Constituyente importante de algunas enzimas, siendo importante en la generación de urea. Agente redox.</p> <p>Importante en la fotosíntesis de las plantas.</p> <p>En exceso es tóxico afectando al sistema nervioso y respiratorio</p>	<p><i>Natural:</i> Descomposición de mineral Pirolusita (MnO_2).</p> <p><i>Antrópico:</i> Reactivos químicos como $KMnO_4$ utilizado como blanqueador y oxidante, su óxido es utilizado como desecante en pinturas y como decolorante en la fabricación del vidrio y en pilas secas.</p>

Mo	Alta dureza y poco abundante en la corteza terrestre. Se utiliza como pigmentos y catalizadores en la petroquímica	Constituyente de enzimas nitrogenadas siendo esencial para los organismos. En alta dosis afecta a pulmones, riñones e hígado pudiendo generar cáncer. Retrasa el crecimiento y fomenta la infertilidad.	<i>Natural:</i> Descomposición de mineral Molibdenita (MoS ₂). <i>Antrópico:</i> subproducto de la minería del cobre, catalizador de la industria petrolera, como disulfuro se utiliza como lubricante y en electrónica.
Ni	Blando plateado Empleado para la fabricación de acero inoxidable, baterías recargables, catalisis, etc.	Presente en algunos ciclos enzimáticos en forma de complejos tipo porfirinas y es constituyente en alto porcentaje en árboles tropicales. Vapores y polvos pueden ser cancerígenos	<i>Natural:</i> Descomposición de minerales ferro magnesianos, sulfuros ferrosos, Oxido de Níquel (NiO ₂), Hidróxido de Níquel (Ni(OH) ₃). <i>Antrópico:</i> Industria del hierro y el acero, minería y fundición, manufactura metálica, industria microelectrónica, manufactura de baterías.
Pb	Sólido blando, negro grisáceo, flexible y denso. Se utiliza para aleaciones con otros metales para elementos de construcción, en la	No tiene función esencial en el ser humano. Muy tóxico. Interfiere en procesos bioquímicos siendo el más peligroso el ion Pb ⁺² . En bajas concentraciones	<i>Natural:</i> Descomposición mineral Galena (PbS). <i>Antrópico:</i> Minería y fundición, industria del hierro y acero, refinerías, industria de la pintura, gases de escape de automóviles, fontanería de

	industria química.	genera anemia y jaqueca y en altas concentraciones produce insuficiencia renal, convulsiones, daño cerebral y hasta la muerte. En las aguas afecta al fitoplancton, fuente importante de la producción de oxígeno y de alimento.	plomo, manufactura de baterías, lodos de depuradora, plaguicidas, depósitos de residuos minerales y escombreras.
Zn	Metal blanco azulado Se usa como conservador de la madera, en galvanizados para evitar la corrosión y como pigmento blanco en esmaltes y vidrados.	Indispensable para los ciclos bioquímicos siendo utilizada por más de 200 enzimas. Favorece el buen funcionamiento del sistema inmunitario y síntesis de ADN. Se encuentra en diversos alimentos y su deficiencia genera retardos en el crecimiento. En altas dosis genera disminución en la función inmunológica causado por deficiencia de cobre y alteración del hierro	<i>Natural:</i> Descomposición de mineral Blenda (ZnS), Willemita (ZnSiO ₄), Calamina (ZnCO ₃), drenaje de minas. <i>Antrópico:</i> Minería y fundición, manufactura metálica, industrias textil y microelectrónica, depósitos de residuos y escombreras metálicas, industria pirometalúrgica, lodos de depuradora, plaguicidas, residuos.

Anexo B
"Características Físico-químicas"

a) Embalse Recoleta

Sitio		P(mg/kg)		CO (%)		COT (%)		pH		CE (µS/cm)		Eh (mV)	
1	1.1	10,51	10,55	0,00	1,34	4,67	3,85	7,83	8,00	453,00	298,50	55,00	62,50
	1.2	10,60		2,68		3,03		8,16		144,00		70,00	
2	2.1	13,31	11,73	2,80	1,40	4,48	4,19	7,47	7,42	499,00	486,00	31,00	28,50
	2.2	10,15		0,00		3,90		7,37		473,00		26,00	
3	3.1	16,71	13,39	4,12	2,85	4,77	3,36	7,77	7,96	425,00	291,50	49,00	59,50
	3.2	10,06		1,58		1,95		8,15		158,00		70,00	
antes		11,89	11,89	1,86	0,86	3,80	3,80	7,79	7,79	358,67	358,67	50,17	50,17
ds		2,65	1,42	1,65	6,48	1,11	0,42	0,33	0,32	162,73	110,33	18,78	18,82
4	4.1	46,94	47,39	8,55	8,38	15,51	12,01	7,66	7,58	1959	1970,50	40	37,00
	4.2	47,83		8,22		8,50		7,49		1982		34	
5	5.1	45,05	51,92	13,39	8,46	12,98	13,68	7,50	7,50	548	552,00	35	35,00
	5.2	58,79		3,53		14,38		7,49		556		35	
después		49,66	49,66	8,42	8,42	12,84	12,84	7,54	7,54	1261,25	1261,25	36,00	36,00
ds		6,20	3,20	4,03	0,05	3,07	1,18	0,08	0,06	819,03	1003,03	2,71	1,41

b) Embalse Cogotí

Sitio		P(mg/kg)		CO (%)		COT (%)		pH		CE (µS/cm)		Eh (mV)	
1	1.1	5,460	6,95	1,93	1,74	16,360	12,55	6,98	6,99	433	394,00	21	16,00
	1.2	8,440		1,55		8,730		6,99		355		11	
2	2.1	8,640	10,20	1,22	1,21	14,350	14,43	7,45	7,27	377	397,00	32	24,50
	2.2	11,760		1,2		14,500		7,09		417		17	
3	3.1	4,29	3,35	1,55	1,93	3,800	3,11	7,79	8,02	225	158,50	39	54,00
	3.2	2,42		2,3		2,410		8,24		92		69	
antes		6,83	6,83	1,63	1,63	10,03	10,03	7,42	7,42	316,50	316,50	31,50	31,50
ds		3,41	3,42	0,43	0,37	5,95	6,07	0,51	0,53	132,35	136,84	20,99	19,94
4	4.1	8,69	7,00	1,16	0,96	4,000	2,95	7,72	7,64	257	236,50	51	47,00
	4.2	5,31		0,75		1,900		7,55		216		43	
5	5.1	2,90	3,70	1,54	1,73	1,740	2,08	7,73	7,76	135	118,00	59	57,00
	5.2	4,50		1,92		2,410		7,78		101		55	
6	6.1	5,42	4,79	0,78	1,20	4,940	4,94	8,31	7,60	168	221,00	30	16,50
	6.2	4,160		1,61		4,930		6,88		274		3	
después		5,16	5,16	1,29	1,29	3,32	3,32	7,66	7,66	191,83	191,83	40,17	40,17
ds		1,95	1,68	0,48	0,40	1,48	1,47	0,46	0,08	68,75	64,41	20,90	21,10

b) Embalse Rapel

Sitio		P(mg/kg)		CO (%)		COT (%)		pH		CE (µS/cm)		Eh (mV)	
1	1.1	27,152	24,50	0,420	1,09	4,020	4,07	9,04	8,56	525	415,00	102	101,00
	1.2	21,857		1,750		4,120		8,08		305		100	
2	2.1	18,716	18,82	0,380	1,16	3,680	3,17	8,75	8,75	525	423,00	97	98,50
	2.2	18,916		1,940		2,660		8,75		321		100	
3	3.1	71,116	74,61	3,110	2,71	10,010	9,44	9,26	8,88	524	377,00	98	93,00
	3.2	78,097		2,300		8,870		8,5		230		88	
antes		39,31	39,31	1,65	1,65	5,56	5,56	8,73	8,73	405,00	405,00	97,50	97,50
ds		27,60	30,70	1,07	0,91	3,07	3,39	0,41	0,16	134,64	24,58	4,97	4,09
4	4.1	22,156	18,99	0,000	0,00	1,740	1,97	8,6	8,68	487	488,50	89	95,50
	4.2	15,822		0,000		2,190		8,76		490		102	
5	5.1	14,419	22,72	1,050	2,26	1,960	2,68	8,67	8,73	489	490,00	98	98,00
	5.2	31,029		3,470		3,390		8,78		491		98	
6	6.1	15,322	15,05	1,160	0,78	1,750	19,43	10,4	9,82	498	497,50	111	115,50
	6.2	14,784		0,390		37,110		9,23		497		120	
después		18,92	18,92	1,01	1,01	8,02	8,02	9,07	9,07	492,00	492,00	103,00	103,00
ds		6,59	3,84	1,30	1,15	14,26	9,88	0,69	0,64	4,47	4,82	10,95	10,90

c) Embalse La Paloma

Sitio		P(mg/kg)		CO (%)		COT (%)		pH		CE (µS/cm)		Eh (mV)	
1	1.1	18,098	18,12	0,76	0,96	6,200	10,22	7,26	7,26	400	400,00	19	19,00
	1.2	18,137		1,16		14,230		7,26		400		19	
2	2.1	17,360	13,75	1,14	1,54	11,740	7,44	7,84	7,84	355	355,00	47	47,00
	2.2	10,137		1,94		3,130		7,84		355		47	
3	3.1	11,133	13,19	1,89	2,09	9,740	6,58	7,98	7,98	349	349,00	65	65,00
	3.2	15,241		2,28		3,420		7,98		349		65	
antes		15,02	15,02	1,53	1,53	8,08	8,08	7,69	7,69	368,00	368,00	43,67	43,67
ds		3,57	2,70	0,59	0,56	4,55	1,90	0,34	0,38	24,93	27,87	20,73	23,18
4	4.1	34,020	40,96	1,52	1,14	18,100	21,55	7,9	7,90	345	345,00	58	58,00
	4.2	47,900		0,75		25,000		7,9		345		58	
5	5.1	45,365	47,35	1,16	0,97	10,420	10,76	7,24	7,24	1905	1905,00	16	16,00
	5.2	49,334		0,77		11,100		7,24		1905		16	
después		44,15	44,15	1,05	1,05	16,16	16,16	7,57	7,57	1125,00	1125,00	37,00	37,00
ds		6,95	4,52	0,37	0,12	6,84	7,63	0,38	0,47	900,67	1103,09	24,25	29,70

d) Embalse Corrales

Sitio		P(mg/kg)		CO (%)		COT (%)		pH		CE (µS/cm)		Eh (mV)	
1	1.1	3,09	3,71	1,490	1,33	5,780	5,23	8,1	8,08	296	296,00	74	72,50
	1.2	4,32		1,160		4,670		8,05		296		71	
2	2.1	7,57	6,76	1,450	3,97	5,210	5,31	7,95	7,97	297	297,00	67	67,50
	2.2	5,95		6,490		5,400		7,99		297		68	
3	3.1	5,53	4,78	1,260	1,19	4,430	3,81	7,82	7,82	405	405,50	58	58,50
	3.2	4,03		1,120		3,190		7,82		406		59	
antes		5,08	5,08	2,16	2,16	4,78	4,78	7,96	7,96	332,83	332,83	66,17	66,17
ds		1,60	1,55	2,13	1,57	0,92	0,84	0,12	0,13	56,29	62,93	6,43	7,09
4	4.1	7,30	6,95	1,870	1,52	3,110	4,11	6,92	7,04	264	274,00	7	14,00
	4.2	6,60		1,170		5,100		7,16		284		21	
5	5.1	3,06	3,41	0,360	0,63	1,530	2,05	7,22	7,33	88	111,00	22	28,50
	5.2	3,76		0,890		2,570		7,43		134		35	
6	6.1	5,14	16,66	0,630	3,27	3,020	10,77	7,67	7,43	398	443,00	47	36,00
	6.2	28,19		5,910		18,520		7,19		488		25	
después		9,01	9,01	1,81	1,81	5,64	5,64	7,27	7,27	276,00	276,00	26,17	26,17
ds		9,54	6,86	2,08	1,35	6,42	4,56	0,26	0,20	152,02	166,01	13,60	11,18

Anexo C

"Determinación de Metales Pesados y ETM's (μgg^{-1})"

a) Embalse Recoleta

Sitio	Fe				Cu				Mn				Zn				Al				
	Total		Lábil		Total		Lábil		Total		Lábil		Total		Lábil		Total		Lábil		
1	1.1	36269	35111	14	14	138	137	36	29	4457	3864	2123	1695	404	367	92	84	28252	29751	300	230
	1.2	33953		13		136		21		3272		1268		329		76		31250		160	
2	2.1	29194	29617	13	22	117	93	< LD	9	1214	1210	493	499	243	208	67	53	26253	25711	< LD	< LD
	2.2	30040		31		70		9		1206		505		172		38		25169		< LD	
3	3.1	27673	28099	7	8	87	83	< LD	< LD	1349	1626	471	484	214	218	44	43	27807	26943	< LD	< LD
	3.2	28525		9		79		< LD		1904		498		484		222		42		26079	
antes		30942	30942	14	14	105	105	22	19	2233	2233	893	893	264	264	60	60	27468	27468	230	230
ds		3401	3689	9	7	30	29	14	14	1342	1428	678	695	86	89	22	21	2178	2071	99	0
4	4.1	6454	6102	17	19	40	30	4	4	1331	1416	526	594	48	50	< LD	< LD	6380	6017	< LD	< LD
	4.2	5749		22		20		4		1501		662		52		< LD		5654			
5	5.1	8949	7468	9	9	82	74	< LD	5	1451	1818	749	761	951	500	12	13	9274	8176	< LD	< LD
	5.2	5988		9		66		5		2185		773		48		13		7078		< LD	
después		6785	6785	14	14	52	52	4	5	1617	1617	677	677	275	275	13	13	7097	7097	< LD	< LD
ds		1472	966	6	7	27	31	1	1	385	284	112	118	451	318	1	0	1564	1527	0	0

b) Embalse Cogotí

Sitio	Fe				Cu				Mn				Zn				Al				
	Total		Lábil		Total		Lábil		Total		Lábil		Total		Lábil		Total		Lábil		
1	1.1	20982	20371	555	336	97	89	9	12	728	1148	174	700	66	66	15	14	32728	35357	< LD	< LD
	1.2	19760		117		81		14		1567		1227		66		14		37986		< LD	
2	2.1	33979	33483	137	116	126	115	17	15	1008	1181	466	709	104	101	22	17	40176	39584	152	152
	2.2	32988		95		105		13		1354		953		99		13		38992		< LD	
3	3.1	31759	35945	339	180	104	126	35	31	1135	1560	414	652	101	111	16	14	36576	34500	165	165
	3.2	40131		21		148		27		1986		890		121		13		32424		< LD	
antes		29933	29933	211	211	110	110	19	19	1296	1296	687	687	93	93	15	15	36480	36480	158	158
ds		7958	8372	199	113	23	19	10	10	444	229	397	31	22	24	3	2	3249	2722	9	9
4	4.1	41556	40558	56	55	271	247	45	49	3050	2976	2240	2504	149	142	21	23	43316	39245	< LD	< LD
	4.2	39560		54		224		53		2902		2768		135		25		35174		< LD	
5	5.1	44018	43931	40	57	318	314	79	72	2705	2092	2042	1362	114	115	25	22	33852	34922	< LD	< LD
	5.2	43844		74		309		66		1480		683		116		19		35991		< LD	
6	6.1	43926	43213	24	60	192	169	36	31	2767	2780	1281	1432	176	176	20	20	39473	35144	< LD	< LD
	6.2	42500		96		147		25		2792		1582		176		20		30814		< LD	
después		42567	42567	57	57	243	243	51	51	2616	2616	1766	1766	144	144	22	22	36437	36437	< LD	< LD
ds		1769	1777	25	3	68	72	20	21	570	464	741	640	28	31	2	2	4396	2435	0	0

c) Embalse Rapel

Sitio	Fe				Cu				Mn				Zn				Al				
	Total		Lábil		Total		Lábil		Total		Lábil		Total		Lábil		Total		Lábil		
1	1.1	39565	38368	63	327	584	524	324	265	1551	1285	1313	970	150	138	< LD	< LD	22458	21538	206	201
	1.2	37171		591		464		846		205		1019		627		1608		127		< LD	
2	2.1	39708	39124	267	338	1061	1008	846	772	1603	1629	1608	1494	159	170	< LD	24	23177	23783	149	148
	2.2	38540		410		956		698		1654		1381		182		24390		148			
3	3.1	40580	42332	768	794	1224	1259	888	850	1639	1763	1776	1608	183	197	< LD	< LD	26468	29081	169	173
	3.2	44085		819		1295		812		1886		1440		211		31695		177			
antes		39942	39942	487	487	930	930	629	629	1559	1559	1357	1357	169	169	24	24	24801	24801	174	174
ds		2341	2105	295	266	339	374	291	318	289	247	395	340	30	29	0	0	3901	3873	24	26
4	4.1	30343	33925	< LD	< LD	218	209	119	104	1759	2179	1429	1432	110	142	< LD	< LD	18781	20046	< LD	< LD
	4.2	37507	< LD	< LD	201	89		2599		1435		174		< LD		21311		< LD			
5	5.1	35565	36423	< LD	< LD	206	243	104	111	2267	2643	1414	1444	113	120	19	19	26890	28515	< LD	158
	5.2	37280	< LD	< LD	279	118		3020		1473		127		< LD		30141		158			
6	6.1	34484	35390	< LD	< LD	183	192	75	73	2310	2406	1370	1401	168	224	< LD	< LD	29876	31262	< LD	< LD
	6.2	36295	< LD	< LD	201	71		2501		1431		281		< LD		32649		< LD			
después		35246	35246	< LD	< LD	215	215	96	96	2409	2409	1425	1425	162	162	19	19	26608	26608	158	158
ds		2649	1255	0	0	34	26	21	20	417	232	33	22	64	55	0	0	5460	5846	0	0

d) Embalse La Paloma

Sitio		Fe				Cu				Mn				Zn				Al			
		Total		Lábil		Total		Lábil		Total		Lábil		Total		Lábil		Total		Lábil	
1	1.1	23827	22567	19	15	47	57	< LD	< LD	782	745	317	289	141	150	20	20	24920	23832	< LD	< LD
	1.2	21308		12		67		< LD		708		261		159		20		22743		< LD	
2	2.1	24449	28778	16	28	66	80	< LD	4	923	898	438	455	167	132	25	22	21104	20934	< LD	< LD
	2.2	33106		40		93		4		874		471		96		20		20763		< LD	
3	3.1	18201	23064	11	11	79	76	< LD	5	937	1252	490	773	87	104	17	20	17062	23281	< LD	< LD
	3.2	27927		12		74		5		1567		1056		121		23		29500		< LD	
antes		24803	24803	18	18	71	71	5	5	965	965	506	506	129	129	21	21	22682	22682	< LD	< LD
ds		5207	3451	11	9	15	12	0	0	307	260	285	246	33	23	3	1	4225	1539	0	0
4	4.1	39405	36605	16	16	152	137	7	6	4184	3936	9493	9426	131	126	17	17	36407	38012	< LD	< LD
	4.2	33805		17		122		6		3687		9359		121		17		39617		< LD	
5	5.1	29054	30927	11	9	102	114	4	3	11732	14001	7978	7591	109	109	16	13	32127	32655	< LD	< LD
	5.2	32799		8		127		2		16271		7203		110		10		33182		< LD	
después		33766	33766	13	13	126	126	5	5	8969	8969	8508	8508	118	118	15	15	35333	35333	< LD	< LD
ds		4279	4015	4	5	21	16	2	2	6103	7117	1107	1298	10	12	3	3	3387	3788	0	0

e) Embalse Corrales

Sitio	Fe				Cu				Mn				Zn				Al				
	Total		Lábil		Total		Lábil		Total		Lábil		Total		Lábil		Total		Lábil		
1	1.1	39193	37431	174	220	225	231	49	60	2024	1632	1857	1228	141	136	33	23	35401	35981	< LD	< LD
	1.2	35670		267		238		71		1240		600		131		14		36562		< LD	
2	2.1	36805	36315	296	382	224	205	59	52	1119	1053	450	490	112	120	10	11	34890	38076	< LD	< LD
	2.2	35824		468		186		46		987		529		127		11		41263		< LD	
3	3.1	40972	39337	320	483	295	320	114	127	1371	1182	633	456	135	193	< LD	< LD	36717	37449	< LD	< LD
	3.2	37702		646		344		140		993		280		252		< LD		38180		< LD	
antes		37694	37694	362	362	252	252	80	80	1289	1289	725	725	150	150	17	17	37169	37169	< LD	< LD
ds		2068	1528	169	133	58	60	39	41	389	304	569	436	51	39	11	9	2310	1075	0	0
4	4.1	34368	34323	308	174	336	295	150	125	1952	2906	1047	1831	142	135	14	8	37788	36947	< LD	< LD
	4.2	34278		40		254		100		3860		2615		129		2		36105		< LD	
5	5.1	31486	32318	441	668	261	217	171	133	1272	1149	889	715	165	149	< LD	< LD	26941	28101	< LD	< LD
	5.2	33150		896		173		95		1027		542		134		< LD		29261		< LD	
6	6.1	25347	30361	24	62	128	147	8	13	1054	1554	702	1371		123		< LD	20087	26025	< LD	< LD
	6.2	35375		100		166		17		2054		2039		123		< LD		31962		< LD	
después		32334	32334	301	301	220	220	90	90	1870	1870	1306	1306	138	136	8	8	30358	30358	< LD	< LD
ds		3671	1981	334	323	77	74	67	67	1071	920	829	561	16	13	9	0	6468	5800	0	0

Anexo D
"Validación del método"

a) Límite de Detección y de Cuantificación:

<i>Elemento</i>	TOTAL		LÁBIL		TOTAL		LÁBIL	
	<i>LD</i>	<i>LC</i>	<i>LD</i>	<i>LC</i>	<i>LD</i>	<i>LC</i>	<i>LD</i>	<i>LC</i>
Cu	0,042	0,067	0,052	0,103	0,034	0,067	0,037	0,067
Fe	0,261	0,499	0,105	0,158	0,87	1,851	0,249	0,485
Mn	0,037	0,08	0,026	0,035	0,035	0,059	0,043	0,085
Zn	0,049	0,085	0,334	0,518	0,913	1,723	0,125	0,249
Al	1,824	4,272	0,5	0,5	2,332	4,84	1,803	3,894
Cd	0,014	0,02	-	-	0,02	0,034	0,015	0,028
Cr	0,196	0,356	-	-	0,107	0,232	0,105	0,185
Ni	0,083	0,217	-	-	0,073	0,126	0,077	0,173
Pb	0,182	0,263	-	-	0,14	0,309	0,107	0,233
Mo	0,423	0,804	0,638	1,866	0,376	0,744	0,317	0,646

b) Intervalo lineal y Rango de Trabajo: El rango de concentraciones de los estándares fueron determinadas considerando las recomendaciones estipuladas por el fabricante y el tipo de muestra. (Manual AAS, Shimadzu).

Elemento	Concentración de estándares (mg L ⁻¹)	Curva de Calibración	R ²
Fe	0,2-0,5-1-2-3	Y=0,0375X+0,0074	0,9996
	0-0,1-0,2-0,4-0,6-1	Y=0,0457X+0,0077	0,9972
Cu	0,2-0,5-1-2-3	Y=0,081X+0,0006	0,9998
	0-0,2-0,5-1-1,5-2-3	Y=0,0844X+0,0114	0,9942
Mn	0-1-2-3-4-5	Y=0,0762X+0,0022	0,9996
	0-1-2-3-4-5	Y=0,122X+0,0132	0,9984
Zn	0,05-0,1-0,2-0,3-0,4	Y=0,3664X+0,0055	0,9986
	0-0,05-0,2-0,4-0,6-1	Y=0,3481X+0,0031	0,9996
Al	0-0,2-0,4-0,5-1-2	Y=0,0052X+0,0019	0,999
	0-3-5-10-15	Y=0,0016X+0,0025	0,9976
Cd	0,05-0,1-0,2-0,3-0,4-0,6	Y=0,2405X+0,0032	0,9996
	0-0,05-0,1-0,2-0,3-0,4-0,6	Y=0,2293X+0,0049	0,9994
Cr	0,2-0,5-1-2-3	Y=0,0144X+0,0012	0,9977
	0-0,05-0,1-0,3-0,4-0,6	Y=0,0312X+0,0003	0,9959
Ni	0,2-0,5-1-2-3	Y=0,0544X+0,0033	0,9999
	0-0,05-0,1-0,2-0,3-0,4-0,6	Y=0,0547X+0,0030	0,9976
Pb	1-2-4-6-8-10	Y=0,0099X+0,0018	0,9996
	0-0,05-0,1-0,2-0,4-0,6	Y=0,0338X+0,0021	0,9924
Mo	0-0,2-0,4-0,5-1-3	Y=0,0081X+0,0016	0,9992
	0-0,2-0,5-2-3	Y=0,0097X+0,0019	0,9929

R²=Coeficiente de correlación.

*Los elementos fueron determinados en dos etapas, por lo que fue necesario aplicar dos curvas distintas.

c) Exactitud: Se midió con el porcentaje de recuperación del elemento en relación al informado en el certificado del análisis del sedimento de referencia (Standard Reference material 1645, River sediment, Nist).

Tabla: Comparación de concentraciones ($\mu\text{g g}^{-1}$) medidas en AAS con los de sedimento de referencia.

Elemento	Medición AAS	Sedimento Referencia	%Recuperación
Fe	6184 \pm 152	11300 \pm 40	54,72
Cu*	78,9 \pm 42	109 \pm 19	72,38
Mn*	702 \pm 11	785 \pm 97	89,42
Al	7094 \pm 292	22600 \pm 400	31,38
Cd	6,8 \pm 0,31	10,2 \pm 1,5	66,66
Cr*	13516 \pm 508	2960 \pm 280	45,66
Ni*	45 \pm 1,86	45,8 \pm 2,9	100,00
Pb*	726 \pm 48	714 \pm 28	101,68
Mo	15 \pm 39,8	No informado	-
Zn	1238 \pm 10	1720 \pm 170	71,97

*La determinación de los elementos se realizaron con distintas metodologías.

Anexo E
“Análisis Estadístico”

Análisis de Varianza anidado (ANOVA):

En el estudio de diferencias significativas se utilizó el parámetro $p < 0,05$ para considerar diferencias significativas entre dos variables correspondientes a las zonas y los sitios dentro de las zonas, de esta forma se asumen un 95% de confianza a los datos obtenidos. En la siguiente tabla se resumen los datos de p obtenidos para los 10 elementos.

	Nivel	Embalse Recoleta				Embalse Cogotí				Embalse Rapel				Embalse La Paloma				Embalse Corrales			
		Total		Lábil		Total		Lábil		Total		Lábil		Total		Lábil		Total		Lábil	
		F	p	F	p	F	p	F	p	F	p	F	p	F	p	F	p	F	p	F	p
Fe	zona	74,62	0,003	0,001	0,973	6,538	0,063	5,496	0,079	11,02	0,029	10,02	0,034	7,244	0,077	0,594	0,497	13,77	0,021	0,09	0,779
	sitio	11,67	0,041	2,857	0,143	11,182	0,006	0,51	0,732	0,94	0,502	2,82	0,124	1,203	0,464	1,853	0,255	0,59	0,683	3,40	0,089
Cu	zona	3,80	0,092	0,442	0,553	9,593	0,036	5,43	0,08	10,93	0,03	8,40	0,044	18,74	0,023	4,434	0,125	0,35	0,588	0,05	0,829
	sitio	5,92	0,092	10,81	0,012	9,773	0,008	14,664	0,003	46,24	0,000	28,53	0,000	1,438	0,464	1,232	0,390	5,46	0,034	7,84	0,015
Mn	zona	0,32	0,606	0,17	0,707	19,509	0,012	8,499	0,043	18,92	0,012	0,12	0,746	4,547	0,139	127,18	0,001	1,08	0,358	2,01	0,23
	sitio	12,14	0,009	8,689	0,019	1,047	0,456	1,301	0,368	0,83	0,551	2,17	0,19	15,94	0,006	12,74	0,008	2,06	0,205	1,00	0,476
Al	zona	134,95	0,001	1,767	0,275	0,000	0,954	13,052	0,023	0,20	0,678	8,43	0,044	30,24	0,011	5,587	0,099	4,00	0,116	0,19	0,688
	sitio	3,945	0,086	8,121	0,022	0,833	0,551	0,267	0,889	10,38	0,007	5,07	0,039	0,748	0,568	1,379	0,35	2,16	0,191	1,22	0,393
Cd	zona	0,725	0,457	8,054	0,065	3,795	0,123	2,242	0,209	7,72	0,05	2,86	0,166	0,0037	0,9553	1,273	0,341	0,53	0,507	5,71	0,075
	sitio	1,483	0,325	2,162	0,21	12,952	0,004	2,61	0,141	1,07	0,447	0,87	0,532	1,417	0,341	3,097	0,127	0,87	0,532	1,99	0,216
Cr	zona	141,99	0,001	2,391	0,22	0,332	0,595	25,712	0,007	0,08	0,796	6,93	0,058	0,141	0,732	9,177	0,056	1,11	0,352	0,64	0,469
	sitio	0,094	0,96	1,318	0,366	0,15	0,956	0,949	0,497	3,32	0,092	0,63	0,658	1,214	0,395	1,937	0,241	3,25	0,096	1,00	0,474
Ni	zona	43,953	0,006	1,226	0,348	4,137	0,112	7,15	0,056	3,63	0,129	4,99	0,09	0,322	0,610	8,929	0,058	0,02	0,89	0,54	0,504
	sitio	0,258	0,852	0,466	0,718	4,855	0,043	1,682	0,271	4,94	0,042	0,41	0,799	10,216	0,014	2,345	0,189	4,34	0,055	7,82	0,015
Pb	zona	5,970	0,092	100,9	0,002	1,000	0,374	1,421	0,299	3,35	0,141	CERO	CERO	0,6	0,0495	1,671	0,286	0,01	0,947	1,04	0,366
	sitio	0,664	0,607	0,048	0,984	1,000	0,475	0,617	0,667	0,90	0,521	CERO	CERO	1,111	0,426	0,696	0,593	6,78	0,021	0,62	0,662
Zn	zona	0,0035	0,956	0,858	0,422	5,308	0,083	20,269	0,011	0,03	0,862	0,03	0,883	0,368	0,586	329,77	0,000	0,95	0,386	2,06	0,225
	sitio	0,943	0,486	3,438	0,108	28,866	0,000	0,596	0,679	2,45	0,157	0,94	0,501	1,207	0,397	0,093	0,960	1,47	0,319	1,84	0,24
Mo	zona	0,0016	0,996	0,843	0,426	5,212	0,085	3,334	0,142	1,88	0,243	1,17	0,34	11,519	0,042	288,02	0,000	20,86	0,010	3,78	0,124
	sitio	0,816	0,537	3,173	0,122	0,754	0,59	2,54	0,148	11,72	0,005	10,73	0,007	3,772	0,093	0,101	0,955	1,31	0,364	0,56	0,700

Análisis de Correlación de Pearson:

En este análisis se obtiene un índice denominado coeficiente de correlación r , el cual mide la relación lineal entre dos variables, en este caso entre elementos y entre fracciones de un mismo elemento.

El criterio de evaluación es el siguiente:

- $r = 1$ Correlación positiva perfecta y dependencia total entre las variables considerándose una relación directa.
- $0 < r < 1$ Correlación positiva
- $r = 0$ No existe correlación, por lo que las variables son independientes
- $-1 < r < 0$ Correlación negativa
- $r = -1$ Correlación negativa perfecta y dependencia total entre las variables considerándose una relación inversa.

Según otros trabajos realizados en la misma área se consideran un $r > 0,75$ para considerar una buena correlación de Pearson entre las variables

Coefficiente de Correlación de los elementos en Embalse Recoleta

	Fe-T	Fe-S	Cu-T	Cu-S	Mn-T	Mn-S	Al-T	Al-S	Cd-T	Cd-S	Cr-T	Cr-S	Ni-T	Ni-S	Pb-T	Pb-S	Mo-T	Pb-S	Zn-T	Zn-S	
Fe-T	1,00																				
Fe-S	0,02	1,00																			
Cu-T	0,80	-0,33	1,00																		
Cu-S	0,69	-0,03	0,67	1,00																	
Mn-T	0,46	-0,17	0,65	0,95	1,00																
Mn-S	0,40	-0,07	0,62	0,95	0,96	1,00															
Al-T	0,99	-0,07	0,79	0,63	0,38	0,30	1,00														
Al-S	0,75	0,10	0,82	0,89	0,82	0,85	0,66	1,00													
Cd-T	-0,37	-0,42	-0,39	-0,44	-0,16	-0,30	-0,34	-0,56	1,00												
Cd-S	0,86	-0,18	0,91	0,75	0,64	0,62	0,82	0,83	-0,30	1,00											
Cr-T	-0,79	0,28	-0,66	-0,26	-0,12	0,00	-0,85	-0,39	0,18	-0,55	1,00										
Cr-S	-0,53	0,17	-0,64	-0,23	-0,21	-0,14	-0,53	-0,37	0,10	-0,72	0,36	1,00									
Ni-T	0,81	-0,12	0,65	0,62	0,46	0,28	0,81	0,54	0,05	0,71	-0,75	-0,59	1,00								
Ni-S	0,24	0,30	0,07	-0,31	-0,33	-0,34	0,27	-0,02	-0,13	-0,10	-0,43	0,06	0,15	1,00							
Pb-T	0,71	0,18	0,66	0,71	0,45	0,53	0,68	0,75	-0,78	0,67	-0,34	-0,28	0,23	0,08	1,00						
Pb-S	-0,51	-0,05	-0,58	-0,33	-0,23	-0,38	-0,45	-0,58	0,41	-0,61	0,24	0,32	-0,07	-0,28	-0,68	1,00					
Mo-T	0,02	-0,36	0,05	0,30	0,26	0,33	0,00	0,15	0,13	0,11	0,05	0,36	-0,25	-0,27	0,21	-0,40	1,00				
Pb-S	-0,51	-0,03	-0,74	-0,70	-0,60	-0,67	-0,46	-0,83	0,73	-0,61	0,38	0,31	-0,35	0,06	-0,60	0,35	0,10	1,00			
Zn-T	0,09	-0,33	0,40	0,10	0,15	0,27	0,08	0,20	-0,04	0,32	0,06	-0,21	-0,22	0,14	0,35	-0,76	0,40	-0,05	1,00		
Zn-S	0,92	-0,10	0,92	0,77	0,67	0,64	0,89	0,90	-0,44	0,90	-0,74	-0,49	0,77	0,12	0,70	-0,52	0,07	-0,76	0,14	1,00	

Coefficiente de Correlación de los elementos en Embalse Cogotí

	Fe-T	Cu-T	Mn-T	Al-T	Cd-T	Cr-T	Ni-T	Pb-T	Mo-T	Zn-T	Fe-S	Cu-S	Mn-S	Al-S	Cd-S	Cr-S	Ni-S	Pb-S	Mo-S	Zn-S	
Fe-T	1																				
Cu-T	0,76	1,00																			
Mn-T	0,70	0,59	1,00																		
Al-T	-0,01	0,07	0,03	1,00																	
Cd-T	0,81	0,69	0,60	0,05	1,00																
Cr-T	0,22	0,21	0,27	0,00	-0,01	1,00															
Ni-T	-0,47	-0,77	-0,10	0,21	-0,34	0,12	1,00														
Pb-T	-0,15	-0,60	0,14	0,18	-0,17	0,33	0,92	1,00													
Mo-T	0,59	0,52	0,81	-0,15	0,62	0,28	-0,18	0,08	1,00												
Zn-T	0,83	0,43	0,80	0,03	0,63	0,18	-0,02	0,27	0,50	1,00											
Fe-S	-0,69	-0,50	-0,67	-0,23	-0,54	-0,04	0,25	0,03	-0,50	-0,57	1,00										
Cu-S	0,70	0,93	0,53	-0,05	0,72	0,02	-0,80	-0,64	0,63	0,34	-0,44	1,00									
Mn-S	0,48	0,55	0,89	0,09	0,59	0,21	-0,08	0,07	0,82	0,51	-0,60	0,53	1,00								
Al-S	-0,36	-0,43	-0,57	0,32	-0,22	-0,26	0,23	0,17	-0,26	-0,40	0,33	-0,24	-0,49	1,00							
Cd-S	0,62	0,50	0,79	0,22	0,67	0,31	0,02	0,25	0,85	0,59	-0,55	0,53	0,73	-0,20	1,00						
Cr-S	-0,55	-0,72	-0,58	-0,24	-0,57	0,02	0,45	0,33	-0,43	-0,50	0,35	-0,68	-0,62	0,18	-0,33	1,00					
Ni-S	-0,39	-0,54	-0,44	-0,14	-0,26	0,27	0,48	0,43	-0,08	-0,43	0,39	-0,45	-0,40	0,32	0,04	0,83	1,00				
Pb-S	0,13	0,22	0,06	0,45	0,30	-0,19	-0,04	-0,12	-0,21	0,23	0,11	0,06	0,08	-0,16	-0,06	-0,48	-0,43	1,00			
Mo-S	0,46	0,30	0,36	-0,19	0,28	-0,25	-0,24	-0,19	-0,08	0,62	-0,22	0,19	0,08	-0,58	0,01	-0,30	-0,55	0,36	1,00		

Coefficiente de Correlación de los elementos en Embalse Rapel.

	Fe-T	Fe-S	Cu-T	Cu-S	Mn-T	Mn-S	Al-T	Al-S	Cd-T	Cd-S	Cr-T	Cr-S	Ni-T	Ni-S	Pb-T	Pb-S	Mo-T	Mo-S	Zn-T	Zn-S	
Fe-T	1,00																				
Fe-S	0,46	1,00																			
Cu-T	0,80	0,54	1,00																		
Cu-S	0,74	0,39	0,99	1,00																	
Mn-T	-0,20	0,14	-0,51	-0,49	1,00																
Mn-S	0,17	0,05	0,31	0,39	0,41	1,00															
Al-T	0,32	0,64	0,08	0,04	0,55	0,31	1,00														
Al-S	0,70	-0,12	0,54	0,44	-0,51	-0,34	0,00	1,00													
Cd-T	0,33	0,49	0,44	0,38	-0,69	-0,42	-0,34	0,57	1,00												
Cd-S	-0,68	0,22	-0,32	-0,29	0,11	0,17	-0,28	-0,63	-0,23	1,00											
Cr-T	-0,08	-0,21	-0,05	0,01	0,27	0,15	0,33	-0,18	-0,30	-0,08	1,00										
Cr-S	-0,73	0,51	-0,47	-0,46	0,24	0,11	-0,14	-0,61	-0,20	0,95	-0,15	1,00									
Ni-T	-0,32	-0,29	-0,51	-0,48	0,67	0,12	0,61	-0,54	-0,60	0,04	0,56	0,13	1,00								
Ni-S	-0,40	0,49	-0,34	-0,33	0,34	0,22	0,15	-0,61	-0,27	0,53	0,27	0,55	0,32	1,00							
Pb-T	0,62	0,31	0,72	0,70	-0,23	0,35	0,21	0,18	0,04	-0,05	-0,23	-0,19	-0,17	-0,17	1,00						
Pb-S	-0,38	-0,66	-0,41	-0,32	0,16	0,11	-0,41	-0,11	-0,12	-0,03	0,28	0,00	0,00	-0,02	-0,66	1,00					
Mo-T	0,24	-0,81	0,38	0,39	-0,59	-0,06	-0,77	0,27	0,45	0,04	-0,56	-0,12	-0,73	-0,38	0,32	0,06	1,00				
Mo-S	0,24	-0,12	0,49	0,52	-0,39	0,20	-0,51	0,00	0,45	0,19	-0,12	-0,02	-0,40	-0,05	0,36	-0,03	0,76	1,00			
Zn-T	0,39	0,52	0,24	0,22	0,18	0,26	0,60	-0,03	0,11	-0,26	0,11	-0,19	0,49	0,08	0,41	-0,39	-0,18	0,19	1,00		
Zn-S	-0,07	-0,03	0,08	0,13	-0,06	0,03	-0,01	-0,19	-0,17	0,11	0,78	-0,05	0,18	0,50	-0,04	0,09	-0,25	0,09	-0,14	1,00	

Coefficiente de Correlación de los elementos en Embalse La Paloma

	Fe-T	Fe-S	Cu-T	Cu-S	Mn-T	Mn-S	Al-T	Al-S	Cd-T	Cd-S	Cr-T	Cr-S	Ni-T	Ni-S	Pb-T	Pb-S	Mo-T	Mo-S	Zn-T	Zn-S	
Fe-T	1,00																				
Fe-S	0,27	1,00																			
Cu-T	0,84	-0,06	1,00																		
Cu-S	0,59	0,15	0,39	1,00																	
Mn-T	0,40	-0,42	0,55	-0,64	1,00																
Mn-S	0,75	-0,27	0,88	0,28	0,65	1,00															
Al-T	0,76	-0,27	0,74	0,35	0,53	0,90	1,00														
Al-S	0,80	0,07	0,80	0,52	0,40	0,65	0,60	1,00													
Cd-T	0,19	0,03	0,16	-0,06	0,26	0,26	0,17	-0,20	1,00												
Cd-S	0,24	-0,08	0,47	0,53	0,18	0,26	0,10	0,36	-0,27	1,00											
Cr-T	0,17	0,17	0,10	-0,04	0,12	0,10	0,03	-0,21	0,97	-0,25	1,00										
Cr-S	-0,29	0,44	-0,51	0,63	-0,93	-0,67	-0,53	-0,29	-0,17	-0,30	0,00	1,00									
Ni-T	-0,07	0,13	-0,19	0,10	-0,15	-0,16	-0,12	-0,51	0,84	-0,46	0,89	0,26	1,00								
Ni-S	-0,39	0,44	-0,53	0,60	-0,93	-0,72	-0,64	-0,45	-0,07	-0,18	0,11	0,95	0,37	1,00							
Pb-T	0,16	0,24	0,09	0,06	0,00	0,03	-0,06	-0,10	0,89	-0,19	0,96	0,14	0,81	0,23	1,00						
Pb-S	-0,65	-0,07	-0,59	-0,45	-0,35	-0,53	-0,58	-0,41	-0,03	0,14	0,01	0,23	-0,03	0,31	0,15	1,00					
Mo-T	0,63	-0,04	0,69	-0,06	0,52	0,67	0,58	0,90	-0,25	0,40	-0,32	-0,52	-0,68	-0,66	-0,24	-0,19	1,00				
Mo-S	-0,73	0,01	-0,83	-0,06	-0,68	-0,91	-0,75	-0,61	-0,24	-0,17	-0,10	0,71	0,19	0,74	0,00	0,59	-0,67	1,00			
Zn-T	-0,17	-0,18	-0,34	0,68	-0,31	-0,20	-0,03	-0,44	0,53	-0,21	0,55	0,37	0,67	0,40	0,54	0,36	-0,53	0,47	1,00		
Zn-S	-0,33	0,33	-0,63	0,47	-0,81	-0,64	-0,46	-0,34	-0,22	-0,09	-0,11	0,80	0,07	0,75	0,01	0,54	-0,39	0,75	0,54	1,00	

Coefficiente de Correlación de los elementos en Embalse Corrales

	Fe-T	Fe-S	Cu-T	Cu-S	Mn-T	Mn-S	Al-T	Al-S	Cd-T	Cd-S	Cr-T	Cr-S	Ni-T	Ni-S	Pb-T	Pb-S	Mo-T	Pb-S	Zn-T	Zn-S	
Fe-T	1,00																				
Fe-S	0,16	1,00																			
Cu-T	0,51	0,20	1,00																		
Cu-S	0,19	0,46	0,82	1,00																	
Mn-T	0,08	-0,55	0,13	0,05	1,00																
Mn-S	0,03	-0,61	-0,11	-0,18	0,92	1,00															
Al-T	0,80	0,15	0,56	0,22	0,18	0,02	1,00														
Al-S	0,35	0,70	0,40	0,54	0,02	-0,03	0,36	1,00													
Cd-T	0,33	0,34	0,24	0,24	0,02	0,06	0,40	0,52	1,00												
Cd-S	0,57	-0,47	0,35	-0,18	0,19	0,09	0,69	-0,26	-0,07	1,00											
Cr-T	0,00	0,30	0,51	0,57	0,02	-0,09	-0,09	0,43	-0,09	-0,24	1,00										
Cr-S	-0,26	-0,31	0,18	0,21	-0,10	-0,02	-0,18	-0,38	0,14	0,09	-0,20	1,00									
Ni-T	0,23	0,22	0,62	0,66	0,13	-0,08	0,07	0,33	-0,37	-0,04	0,77	-0,13	1,00								
Ni-S	-0,22	-0,19	-0,56	-0,47	-0,08	-0,09	0,07	-0,29	-0,21	0,19	-0,71	0,00	-0,45	1,00							
Pb-T	-0,14	0,08	0,29	0,32	-0,02	-0,20	-0,12	-0,03	-0,77	-0,01	0,54	-0,26	0,74	-0,18	1,00						
Pb-S	-0,15	-0,03	0,26	0,22	0,09	-0,17	0,08	0,01	-0,76	0,22	0,19	-0,25	0,57	0,31	0,80	1,00					
Mo-T	-0,60	-0,21	-0,45	-0,16	0,33	0,47	-0,73	0,05	-0,33	-0,59	0,16	-0,09	0,09	-0,01	0,17	0,15	1,00				
Pb-S	-0,38	0,07	-0,53	-0,40	0,14	0,30	-0,27	0,08	-0,21	-0,36	0,00	-0,24	-0,14	-0,07	0,13	-0,02	0,54	1,00			
Zn-T	0,61	0,55	0,74	0,67	-0,01	-0,10	0,59	0,68	0,42	0,11	0,28	0,03	0,38	-0,65	0,11	0,04	-0,34	-0,11	1,00		
Zn-S	0,40	-0,33	-0,02	-0,26	-0,03	0,12	0,21	-0,39	0,59	0,27	-0,27	0,48	-0,45	-0,15	-0,77	-0,78	-0,42	-0,35	-0,23	1,00	