

UCH-FC  
Q. Ambiental  
D. 542  
C. 1



FACULTAD DE CIENCIAS  
UNIVERSIDAD DE CHILE

**“APLICACIÓN DEL MÉTODO PIXE EN LA DETERMINACIÓN 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**

**Guisela Del Carmen Díaz Solá**



Director de Seminario de Título y Profesor Patrocinante: M. Cs. Sylvia Copaja

Enero de 2010  
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):

### **GUISELA DEL CARMEN DÍAZ SOLÁ**

“APLICACIÓN DEL MÉTODO PIXE EN LA DETERMINACIÓN 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**

*M. Cs. Sylvia Copaja Castillo*  
**Director Seminario de Título y  
Profesor Patrocinante**

*Dr. Antonio Galdámez*  
**Corrector**

*Dr. Pedro Miranda*  
**Corrector**

Firmas manuscritas de los miembros de la Comisión de Evaluación: Sylvia Copaja Castillo, Antonio Galdámez y Pedro Miranda. Las firmas están escritas en azul y se encuentran sobre líneas horizontales que sirven como guías para las firmas.

Sello circular de la Facultad de Ciencias Central de la Universidad de Chile. El sello contiene el texto "FACULTAD DE CIENCIAS" en la parte superior, "BIBLIOTECA CENTRAL" en el centro y "U. DE CHILE" en la parte inferior.

Santiago de Chile, enero de 2010

Dedicada a mis hijos...





Nací un 17 de enero de 1981 en la ciudad de Santiago. Mis estudios de enseñanza media en el colegio Inmaculada Concepción de San Bernardo fueron claves para mi futuro como Químico Ambiental, ya que desarrollé gran interés por la ciencia. Participé en talleres científicos y realicé cursos de verano en la Universidad de Chile cuando cursaba tercero medio.

Ingresé a estudiar Química Ambiental porque me pareció una carrera muy completa en el plano científico. Participé en cursos como “Física Nuclear Aplicada” en el Departamento de Física de la Universidad de Chile. Durante el segundo semestre del año 2006 realicé mi unidad de investigación en el tema: “Estudio cinético de la descomposición del DIMBOA en soluciones acuosas” a cargo del profesor Héctor Bravo en la Universidad de Chile.

En noviembre del año 2008 realicé mi práctica profesional en ANALIS AMBIENTALES - ANAM, una empresa de Aguas Andinas, en donde me desempeñé principalmente en análisis fisicoquímicos de agua potable, superficiales y subterráneas, tales como: Análisis de iones por método potenciométrico Ion Selectivo (Fluoruro, Nitrato, Cianuro y Amonio); análisis gravimétrico y volumétrico, análisis por métodos de espectrofotometría de absorción molecular y validación de métodos analíticos según norma chilena de calidad para agua potable.

He participado en la V Jornada Chilena de Física y Química Ambiental realizada en Viña del Mar en Mayo del 2007 y en la VI versión del mismo evento durante octubre del 2009 en Arica, en donde mi seminario de título presentado en la modalidad de poster fue premiado como el mejor del área de suelos.

Mis intereses en el ámbito profesional son desarrollar sistemas de gestión de residuos y auditorías medioambientales en empresas. Además, realizar capacitación ambiental a profesionales y participar en estudios de impacto ambiental en proyectos de interés nacional.



## **Agradecimientos**

Quiero agradecer al proyecto código BIP 30065693-0 de la Dirección General de Aguas (DGA), por hacer posible el desarrollo del presente trabajo.

A mi profesora Sylvia Copaja por darme la oportunidad de participar en este proyecto, por su paciencia y dedicación. Al departamento de Física y al profesor Roberto Morales, por facilitar los equipos para realizar los análisis, a Pedro Miranda por el tiempo que dedicó a explicarme la compleja física y analizar las muestras, a la profesora María Inés Dinator por colaborar con su técnica GIXE e invitarme a participar en su curso de física nuclear aplicada. En general, quiero agradecer a todas las personas que trabajan en el departamento: Simón, Pablo, Don Omar (q.e.p.d), por aportar sus conocimientos en la parte experimental de este trabajo y brindarme su apoyo.

A mis compañeros y grandes amigos de carrera: Mabel, Miguel, Carola, María José, Javier, Consuelo, Coque, Álvaro, Anita, Analy y a todos los que aportaron sus conocimientos para enriquecer mi trabajo.

A Richard por ser el pilar fundamental en la realización de mi tesis, sus aportes, paciencia, amor y alegría fueron muy valiosos. A mis niños Samuel, Benjamín, Vicente y Pía por darle alegría a mi vida. A mi madre, por su infinito apoyo y amor.

Y a Dios por darme la felicidad de vivir.



## ÍNDICE DE CONTENIDOS



Índice de Tablas .....	ix
Índice de Figuras .....	x
Lista de Abreviaturas .....	xii
Glosario .....	xiii
Resumen .....	xiv
Abstract .....	xvi
I.- INTRODUCCIÓN.....	1
1.1 Antecedentes generales .....	1
1.2 Sedimentos .....	3
1.3 Metales pesados, propiedades y definición.....	5
1.4 Norma secundaria de calidad ambiental para aguas. ....	16
1.5 Muestreo y análisis de sedimentos .....	17
1.6 Técnica PIXE .....	18
Hipótesis.....	23
II.- OBJETIVOS .....	23
2.1 Objetivo general.....	23
2.2 Objetivos específicos .....	23
III.- MATERIALES Y MÉTODOS.....	24
3.1 Selección de estaciones de muestreo.....	24
3.1.1 Cuenca del Río Choapa.....	24
3.1.2 Actividad minera.....	25

3.1.3 Muestreo Choapa .....	26
3.1.4 Cuenca Río Aconcagua .....	27
3.1.5 Actividad minera .....	29
3.1.6 Muestreo Aconcagua .....	30
3.1.7 Cuenca Río Cachapoal .....	32
3.1.8 Actividad minera .....	33
3.1.9 Muestreo .....	34
3.2 Toma de muestras .....	36
3.3 Secado y tamizado de las muestras .....	38
3.4 Análisis de sedimentos .....	39
3.4.1 Preparación de pellets .....	39
3.4.2 Método PIXE .....	40
3.4.3 Irradiación de las muestras .....	41
3.4.4 Sistema de detección de rayos X .....	43
3.4.5 Método ICP-OES .....	46
IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	48
4.1 Análisis PIXE .....	48
4.1.1 Cuenca del río Choapa .....	51
4.1.2 Cuenca del río Aconcagua .....	57
4.1.3 Cuenca del río Cachapoal .....	63
4.2 Análisis estadísticos .....	71
4.3 Comparación con la medición por ICP-OES .....	76
V. CONCLUSIONES .....	80



VI. REFERENCIAS.....	83
Páginas web.....	88
VII. ANEXOS.....	89
Anexo 1: Programa de Reducción de Espectros PIXE .....	90
Anexo 2: Método de medición indirecta de carga .....	92
Anexo 3: Energía de rayos X característicos de cada elemento.....	95
Anexo 4: Concentración de Silicio para las tres cuencas en estudio .....	96





## Índice de Tablas

Tabla 1: Características estaciones de muestreo cuenca río Choapa. ....	26
Tabla 2: Características estaciones de muestreo cuenca río Aconcagua.....	31
Tabla 3: Características estaciones de muestreo cuenca río Cachapoal.....	35
Tabla 4: Elementos mayoritarios de los sedimentos del Río Choapa ( $\mu\text{g/g}$ ). ....	52
Tabla 5: Elementos minoritarios de los sedimentos del Río Choapa ( $\mu\text{g/g}$ ).....	54
Tabla 6: Elementos mayoritarios de los sedimentos del Río Aconcagua ( $\mu\text{g/g}$ ). ....	58
Tabla 7: Elementos minoritarios de los sedimentos del Río Aconcagua ( $\mu\text{g/g}$ ). ....	61
Tabla 8: Elementos mayoritarios de los sedimentos del Río Cachapoal ( $\mu\text{g/g}$ ). ....	64
Tabla 9: Elementos minoritarios de los sedimentos del Río Cachapoal ( $\mu\text{g/g}$ ). ....	67
Tabla 10: Matriz de correlación de los elementos estudiados para el río Choapa .....	72
Tabla 11: Matriz de correlación de los elementos estudiados para el río Aconcagua .....	73
Tabla 12: Matriz de correlación de los elementos estudiados para el río Cachapoal .....	75
Tabla 13: Comparación del contenido elemental total obtenido por ICP y PIXE en los sedimentos del río Choapa ( $\mu\text{g.g}^{-1}$ ). ....	76
Tabla 14: Comparación del contenido elemental total obtenido por ICP y PIXE en los sedimentos del río Aconcagua ( $\mu\text{g.g}^{-1}$ ). ....	77
Tabla 15: Comparación del contenido elemental total obtenido por ICP y PIXE en los sedimentos del río Cachapoal ( $\mu\text{g.g}^{-1}$ ). ....	77
Tabla 16: Energía de rayos X característicos de cada elemento. ....	95
Tabla 17: Contenido de Silicio registrado en los sedimentos de las tres cuencas.....	96



## Índice de Figuras

Figura 1: Ciclo biogeoquímico para metales pesados.....	8
Figura 2: Diagrama del nivel de energía y posibles transiciones.....	20
Figura 3: Distribución de los componentes del método PIXE.....	22
Figura 4: Mapa de los puntos de muestreo del río Choapa.....	25
Figura 5: Mapa de los puntos de muestreo del río Aconcagua.....	30
Figura 6: Mapa de los puntos de muestreo del río Cachapoal.....	34
Figura 7: Formas de los sistemas fluviales.....	37
Figura 8: Zona de meandros en ríos.....	38
Figura 9: Prensa utilizada para la preparación de pellets.....	39
Figura 10: Metodología tratamiento del sedimento.....	40
Figura 11: Portamuestra.....	42
Figura 12: Interior cámara de vacío.....	42
Figura 13: Cámara de vacío y detector.....	42
Figura 14: Muestras instaladas.....	42
Figura 15: Montaje experimental (vista lateral).....	44
Figura 16: Diagrama de bloque del sistema de detección PIXE.....	45
Figura 17: Espectro de emisión de rayos-X obtenido para un material de referencia de sedimentos facilitado por el Centro Nacional del Medio Ambiente (CENMA).....	48
Figura 18: Espectro de emisión de rayos-X obtenido para la muestra del sitio “Río Coya” de la cuenca del Cachapoal.....	49
Figura 19: Espectro de emisión de rayos-X obtenido para la muestra del sitio “Salamanca” de la cuenca del Choapa.....	49



Figura 20: Espectro de emisión de rayos-X obtenido para la muestra del sitio “Puente Negro” de la cuenca del Choapa. ....	50
Figura 21: Componentes mayoritarios en las seis estaciones del río Choapa. ....	52
Figura 22: Componentes minoritarios en las seis estaciones del río Choapa. ....	55
Figura 23: Componentes mayoritarios en las seis estaciones del río Aconcagua. ....	58
Figura 24: Componentes minoritarios en las seis estaciones del río Aconcagua. ....	61
Figura 25: Componentes mayoritarios en las seis estaciones del río Cachapoal. ....	65
Figura 26: Componentes minoritarios en las seis estaciones del río Cachapoal. ....	68
Figura 27: Comparación elementos mayoritarios obtenidos por ambas técnicas. ....	78
Figura 28: Comparación elementos minoritarios obtenidos por ambas técnicas. ....	79
Figura 29: Calibración del método para medir Q. ....	93
Figura 30: Implementación del método para medir Q. ....	94



## Lista de Abreviaturas

PIXE: (Particle Induced X-ray Emission) Emisión de rayos X inducida por partículas cargadas.

IGM: Instituto Geográfico Militar

m.s.n.m: metros sobre nivel del mar

GUPIX: GU se refiere a la universidad donde se desarrollo el software (University of Guelph) y PIX por el método PIXE.

RILES: Residuos Industriales Líquidos.

ETMs: Elementos Traza Metálicos



## Glosario

**Afluente:** Corresponde a un curso de agua (tributario), que no desemboca en el mar sino en otro río más importante con el cual se une en un lugar llamado confluencia.

**Efluente:** Descarga de aguas residuales industriales a ríos, lagos, etc.

**Escorrentía:** Es la parte del agua que se moviliza sobre el suelo y después por los cauces de los ríos. Corresponde al escurrimiento superficial.

**Estiaje:** Es el nivel de caudal mínimo que alcanza un río en algunas épocas del año, debido principalmente a la sequía o escasez de precipitaciones. También depende de la mayor insolación y por ende la evapotranspiración de plantas y a la evaporación más intensa de los cauces.

**Fuente radioactiva:** Corresponde a todo material que tiene la capacidad de emitir partículas o radiaciones de forma espontánea o artificial.

**Rayos gamma:** Corresponde a radiación electromagnética producidas por transiciones entre niveles energéticos nucleares. La interacción de esta radiación con la materia es muy penetrante y su intensidad disminuye dependiendo de la energía de estos fotones.

**Rayos x:** Son una radiación electromagnética de longitud de onda corta (desde  $10^{-5}$  Å hasta 100 Å) producida por transiciones electrónicas que se encuentran en los orbitales internos de los átomos.

**Sedimento:** Material sólido que se deposita en el fondo de un río por medio de la acción de la gravedad.



## Resumen

La industria minera nacional y diversos componentes antrópicos tienen gran impacto sobre las cuencas hidrográficas. Los sedimentos en estos cauces constituyen una fuente de información muy completa acerca de la naturaleza química de las descargas y la magnitud del daño ambiental asociado a ellas.

En este trabajo se presenta un estudio en los sedimentos de tres cuencas hidrográficas de la zona central del país: Choapa, Aconcagua y Cachapoal. Este incluye el desarrollo de una metodología analítica para determinar el contenido de metales pesados totales en muestras de sedimentos por el método de emisión de rayos x inducida por partículas cargadas (PIXE). Este método resulta ser eficiente por la sensibilidad, rapidez y sencillez, debido a que las muestras no necesitan un tratamiento químico previo de para ser analizadas. Esta metodología permite determinar la concentración de elementos como Al, Si, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, As, Pb entre otros, expresado en unidades de  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ .

La distribución de los sitios de muestreo incluye seis puntos, considerando sectores sin intervención antrópica, sectores para caracterizar el sedimento y sectores donde se produce la mayor sedimentación. Las muestras se colectan en frascos de polietileno, luego se secan al aire, se tamizan y se guardan en frascos plásticos. Finalmente, se prepara un pellet de cada muestra para ser analizada en estado sólido mediante la técnica PIXE.

Estas cuencas están influenciadas por diversas fuentes de contaminación, ya sea naturales o antrópicas. En esta última destaca la intensa actividad minera, con descargas

de riles y drenaje ácido de minas, contaminación difusa por aguas servidas y uso de plaguicidas y fertilizantes agrícolas, entre otros.

Los resultados indican la presencia de silicio, aluminio, hierro, calcio, potasio y magnesio como componentes mayoritarios. De estos, silicio y aluminio se encuentran en mayor proporción. Entre los componentes minoritarios destaca manganeso, cobre, zinc, cromo y plomo. El estudio permitió evaluar la influencia de las faenas mineras en algunas estaciones, debido a que se observan concentraciones elevadas de cobre, hierro y zinc en los residuos de estos procesos. Los sectores más afectados fueron “Cuncumén” para el río Choapa, “Río Blanco” para el Aconcagua y “Río Coya” para el Cachapoal, los cuales corresponden a sectores con actividad minera.

## **Abstract**

The mining industry and various national anthropic components have a great impact on watershed. The sediments in these river courses are a source of comprehensive information about the chemical nature of the discharges and the magnitude of environmental damage associated with them.

This work presents a study on the sediments of three watersheds in the central area of Chile: Choapa, Aconcagua and Cachapoal. This includes the developing of an analytical methodology to determine the total content of heavy metals in sediment samples by the method of particle induced X-ray emission (PIXE). This method proved to be efficient because of its sensitivity, speed and simplicity, since the samples do not require a prior chemical treatment before analysis. This method determines the concentration of elements such as Al, Si, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, As, Pb among others, expressed in units of  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ .

For the distribution of sampling sites included six points, considering areas without anthropogenic, areas to characterize the sediment and areas with higher sedimentation. Samples were collected in polyethylene bottles, then they were air-dried, sieved and stored in plastic bottles. Finally, a pellet of each sample to be analyzed in solid state by PIXE was prepared.

These basins are influenced by various sources of pollution, whether natural or anthropogenic. The last one emphasizes the intense mining activity, with effluent discharges and acid mine drainage, pollution by sewage and use of agricultural pesticides and fertilizers, among others.



The results indicate the presence of silicon, aluminum, iron, calcium, potassium and magnesium as major components. Of these, silicon and aluminum are found in greater proportion. Among the highlights minority manganese, copper, zinc, chromium and lead. The study allowed to evaluate the influence of mining operations in some of the sites, since high concentration are observed of elements characteristic of the waste in these processes such as copper, iron and zinc. The most affected sectors were "Cuncumén" to the Choapa river, "Blanco River" for the Aconcagua and "Coya River" for Cachapoal, which correspond to areas with mining activity.

## **I.- INTRODUCCIÓN**

### **1.1 Antecedentes generales**

El agua es un recurso natural de vital importancia para nuestro planeta; además de ser imprescindible en todas las actividades humanas ya sean domésticas, industriales o de tipo recreacional.

La calidad del agua en nuestro país ha ido disminuyendo considerablemente por las actividades productivas que se efectúan en las cercanías de las cuencas, como son la deforestación, industria minera, industria pesquera, agricultura, etc. Esto sumado a la creciente demanda y mal uso de este recurso por los habitantes, dejan a estos cuerpos de agua como receptores de todo tipo de residuos. (Vila y col. 1996 ; OCDE-CEPAL, 2005).

Las características del agua de un río es el resultado de un conjunto de factores, en la cual su composición se ve alterada tanto por la geoquímica de la cuenca hidrográfica, su régimen hidrológico y las características hidráulicas del sistema fluvial. A ello se le suman los efectos antrópicos que muchas veces influye drásticamente debido al ingreso de contaminantes, proveniente desde fuentes puntuales y difusas. Esta alteración puede tener consecuencias desfavorables para la población que depende de este recurso para una multitud de actividades, tales como la industria, agricultura, ganadería y la recreación. (DEBELS, P. 1998).

Un problema de contaminación se presenta principalmente cuando un componente no deseado se encuentra en el agua en concentraciones demasiado elevadas. Los metales pesados provenientes de las descargas industriales y mineras originan un severo impacto ambiental, debido a que afectan la salud humana, destruyen a la biota

acuática y alteran el medioambiente en general, deteriorando la calidad de cada uno de estos componentes. Bajo este escenario, los sedimentos representan uno de los principales reservorios de estos elementos, debido a que actúan como recurso secundario de contaminación en el medio ambiente acuático (Rubio y col. 1996).

La contaminación de los ríos se produce por la presencia de compuestos que habitualmente no estarían sin la intervención del hombre (Rosas, 2001). Uno de los componentes químicos potencialmente más tóxicos son los metales pesados, tales como Sb, As, Cd, Cu, Cr, Hg, Ni, Pb, Se, Zn. Estos se encuentran a nivel de trazas, siendo algunos de ellos indispensables para el correcto funcionamiento de plantas, microorganismos y animales que forman parte de aminoácidos esenciales. El aporte de estos metales al suelo y al ciclo hidrológico proviene de diversas fuentes, una de ellas es de origen litogénico o geoquímico, que proviene directamente de la roca madre por la acción atmosférica física y química, donde la erosión, el viento o las lluvias arrastran el mineral a las aguas. El otro aporte es de origen antropogénico, donde la minería y las industrias son una fuente importante de contaminación, aportando metales al agua, al aire y al suelo principalmente. (Rubio y col., 1996).

La determinación de metales en los sedimentos constituye un buen indicador del origen de los contaminantes en el medio y el impacto que puede producir en la biota acuática. La importancia que tiene el estudio de metales pesados en sedimentos y ríos es por su elevada toxicidad, alta persistencia y rápida bioacumulación. (Rosas, 2001).

## 1.2 Sedimentos

El sedimento es un material sólido, que se acumula en el fondo de la superficie terrestre, en este caso una cuenca hidrográfica. Estos depósitos se originan por fenómenos y procesos que se producen en la atmósfera, hidrósfera y biósfera; como por ejemplo vientos, variaciones de temperatura, acumulación de materia orgánica, precipitaciones de elementos disueltos en el agua, circulación de aguas superficiales o subterráneas, acciones de agentes químicos, de organismos vivos, erosión de rocas, etc. Toda corriente de agua tiene la capacidad de transportar material sólido, en este caso metales pesados y el cambio de alguna de las características de esta corriente provoca que el material transportado sedimente. (Wikipedia, 2007). Los sedimentos pueden actuar como portadores y posibles fuentes de contaminación junto con los metales pesados, ya que estos se movilizan, liberándose a la columna de agua por cambios en las condiciones ambientales, tales como pH, potencial redox, oxígeno disuelto, etc. (Rosas, 2001)

La composición del sedimento depende de los materiales originados en procesos de meteorización y de la acción del hombre; además presenta un componente orgánico que la conforman microorganismos, detritus de material descompuesto y residuos de animales y vegetales y un componente inorgánico que incluye productos generados de la erosión de rocas, materiales sueltos y consolidados, materiales cósmicos, compuestos generados químicamente por precipitación de sales disueltas o por acciones indirectas de organismos acuáticos (Golterman, 1983; Hakanson, 1983).

Los sedimentos pueden encontrarse en suspensión o sedimentados. Los que se encuentran en suspensión están formados por partículas finas que se mantienen por

remolinos de la corriente y sólo se asientan cuando la velocidad de corriente disminuye, estos son originados principalmente por erosión del terreno y material atmosférico; los sedimentados son debido a partículas de mayor tamaño que se depositan por gravedad (González, 1991). Este material ya sea suspendido o sedimentado tiene importancia en contaminación medioambiental debido a que puede transportar metales pesados a través de la columna de agua y es fuente e indicador de contaminante.

Un parámetro importante para considerar es la granulometría de los sedimentos, ya que el tamaño de partícula es un factor relevante en la química de retención de metales pesados. Los metales traza se encuentran asociados a las partículas pequeñas de estos materiales (Ackermann, 1980; Presley y col., 1980), debido a que estas tienen una gran área superficial en relación a su volumen y por lo tanto pueden retener altas concentraciones de metales. Las arcillas que poseen carga negativa en la superficie son altamente reactivas y pueden intercambiar cationes (Golterman, 1983; Mc Bride, 1994; Doménech, 1997).

Diversos estudios recomiendan usar la fracción  $< 63\mu\text{m}$  para poder comparar las concentraciones de metales pesados en distintas muestras (Förstner y Wittmann, 1981; Hakanson, 1984; Joyce y Wayne, 1985; Rauret y col., 1986; Gaiero y col. 1997; Usero y col. 1997), esto es debido a las siguientes razones:

- Los metales traza de origen antropogénico se encuentran asociados a las partículas más finas.
- La relación entre los contenidos de elementos presentes en este tamaño y los que se encuentran en suspensión es grande.

- La técnica de tamizado que se realiza en la muestra no altera las concentraciones de los metales presentes.

### **1.3 Metales pesados, propiedades y definición**

Los metales pesados son un grupo de elementos químicos que presentan una densidad relativamente alta y cierta toxicidad para el ser humano. El criterio de densidad se aplica a metales con valores sobre los  $4,5 \text{ g/cm}^3$ , aunque pueden variar desde los  $4 \text{ g/cm}^3$  hasta  $7 \text{ g/cm}^3$  dependiendo de la información que se encuentre en literatura. Por otra parte, muchos de los metales que tienen una densidad alta no son especialmente tóxicos y algunos de ellos, cuando se encuentran en muy bajas concentraciones, se conocen como Elementos Traza Metálicos (ETMs) y son esenciales para determinados procesos biológicos, como son Fe, Cu, Zn, B y Cr. Sin embargo, en concentraciones altas pasan a ser nocivos para los organismos, constituyendo una amenaza para la vida acuática y los seres humanos. Algunos metales pesados ingresan habitualmente a nuestro organismo en porciones menores, transportados por los alimentos, el agua o el aire que respiramos. La mayoría de ellos persisten o se bioacumulan durante largo tiempo en los organismos vivos (<http://www.rebellion.org>).

Generalmente los metales pesados se encuentran en concentraciones muy bajas, aunque la actividad humana ha aumentado sus niveles en muchas aguas fluviales, océanos y sedimentos por residuos mineros, fundiciones e industrias (metales, ácidos, disolventes, sustancias de tipo orgánica proveniente de pesticidas). Los metales pesados tóxicos más conocidos son: mercurio, plomo, cadmio, cromo, cobre, hierro, manganeso,

níquel, zinc y molibdeno. También se suele incluir un semimetal como es el arsénico y un no metal como el selenio. (Brady y Weil, 2002). Del mismo modo se habla de contaminación por metales pesados incluyendo otros elementos tóxicos más ligeros, como el berilio o el aluminio.

Las concentraciones en las cuales los metales pueden ser considerados tóxicos cambian de una especie a otra, por ejemplo, para una especie, un elemento es esencial en niveles bajos, pero puede ser tóxico para otra.

Los metales ligados a los sedimentos en concentraciones altas ejercen efectos adversos sobre la biota residente (Brannon y col. 1980; Birge y col. 1987; Burgess y Scott, 1992). Algunos metales pesados en altas concentraciones pueden ser absorbidos por plantas superiores (Alloway, 1995), afectando incluso a otros niveles superiores de la cadena alimenticia, tanto por ingesta directa como por la transmisión a través de la red trófica (Adam, 1990). La capacidad de captación que tienen las plantas por metales pesados depende de diversos factores, entre ellos las características intrínsecas de la planta y de la proporción del metal que se encuentre en forma disponible. Esta disponibilidad puede cambiar ante situaciones de continuas fluctuaciones ambientales.

Para comprender el comportamiento que tienen los metales pesados en el medioambiente como contaminantes en ríos, es de gran ayuda combinar el análisis de sedimentos y aguas y con ello evaluar la contaminación en un sistema acuático (Narváez y col, 2007).

El grado de toxicidad y biodisponibilidad que presenta un metal pesado se puede clasificar en factores bióticos y abióticos; entre los factores abióticos se encuentra: la naturaleza propia del metal, el tiempo de permanencia en el sistema, su abundancia y

biodisponibilidad en el medio, también depende de factores ambientales como pH, potencial redox, minerales de arcilla, hidróxidos metálicos, materia orgánica, temperatura y oxígeno (Salomons, 1995). En el caso de factores bióticos el comportamiento de metales se ve afectado por parámetros biológicos que intervienen en la solubilidad de elementos inorgánicos, alteración de minerales y formación de depósitos (Usero y col., 1997 y Wood, 1989).

Para la mayoría de los metales pesados, el pH, potencial redox, contenido y características de la materia orgánica, fuerza iónica y la textura del sustrato son los factores dominantes que determinan la movilidad y la biodisponibilidad de estos. (Beeftink y col. 1982; Rozema y col. 1990). Los cambios de pH pueden influir en la adsorción o liberación de cationes por sustancias orgánicas.

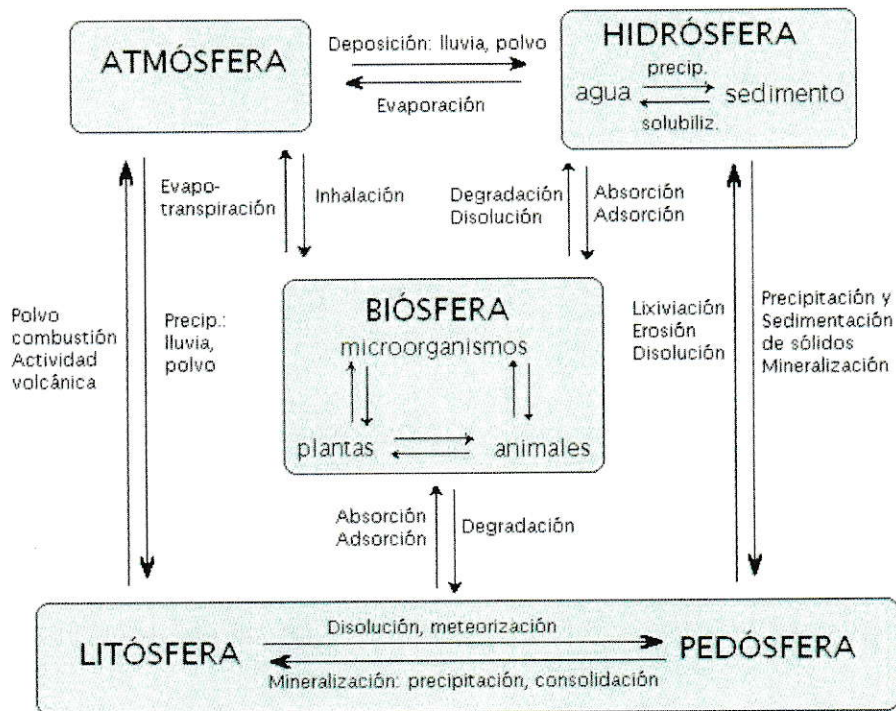
Una disminución de pH y potencial redox favorece la disponibilidad de hierro y manganeso soluble e intercambiable (Gotoh y Patrick, 1974; Hesse, 1971), mientras que un incremento del pH en condiciones de anoxia, causaría la precipitación de los metales como sulfuros insolubles, que se inmovilizarían e irían acumulando gradualmente en el sedimento (Lacerda y Abrao, 1984; Otte, 1991).

La temperatura y oxígeno disuelto influyen en la solubilidad de los metales, afectando la distribución del metal.

Para conocer la dinámica de los sedimentos en sistemas acuáticos es importante determinar las formas químicas en que se encuentran los metales pesados y con ello poder estimar la movilidad y disponibilidad desde los sedimentos bajo pequeños cambios en las condiciones medioambientales (Rosental y col. 1986; Usero y col. 1997). La especiación química es una técnica que nos da información sobre el comportamiento



de metales pesados en sistemas acuáticos y depende de las características físicas y químicas de los metales con los elementos del sedimento (fig. 1). De la concentración total del metal, solo ciertas formas químicas son tóxicas para los organismos, estas incluyen iones libres y metales liposolubles (Morrison y col. 1989; Chen y col. 1996).



**Figura 1:** Ciclo biogeoquímico para metales pesados.

Para evaluar los impactos ambientales de los metales pesados se deben considerar su toxicidad, la cual está relacionada con sus propiedades químicas. A continuación se presentan características relacionadas con aspectos ambientales de algunos de los metales en estudio.

**Aluminio:**

Es uno de los elementos más abundantes de la corteza terrestre. Se encuentra presente en la mayoría de las rocas, vegetación y animales. Este elemento puede ser movilizado de suelos y sedimentos tanto por procesos de desgaste natural como de acidificación acelerada. Su especiación en la columna de agua depende del pH y de la naturaleza de los líquidos coexistentes, su concentración en aguas aumenta con la disminución del pH (<http://www.ecoport.com.ar>).

**Arsénico:**

El Arsénico es un metaloide considerado como veneno y componente cancerígeno. Puede provenir de fuentes naturales como son las características geológicas y volcanismo. También puede provenir de fuentes antropogénicas como la actividad minera (fundiciones). La toxicidad del Arsénico depende de su forma química. La especie inorgánica trivalente ( $\text{As}_2\text{O}_3$ ) es más tóxica a los sistemas biológicos que la especie inorgánica ( $\text{As}_2\text{O}_5$ ). Las fuentes contaminantes pueden ser emisiones aéreas, agua potable, presencia en hortalizas, etc. Algunos procesos industriales tales como la minería, fundición de metales o plantas eléctricas de carbón favorecen la presencia de este metal en el aire, agua y suelo. También resulta ser contaminante el uso de Arsénico en algunos pesticidas agrícolas y productos químicos que sirven para conservar la madera (<http://www.greenfacts.org/es>).

**Boro:**

Es un elemento que existe en forma natural. En el medioambiente se combina con el Oxígeno y otros elementos para formar boratos, que se encuentran comúnmente en los océanos, rocas sedimentarias, carbón y algunos suelos. Se obtiene principalmente a partir de minas de Boro. También se puede encontrar en productos finales hechos a partir de estos minerales de boro, tales como fibras de vidrio, detergentes, fertilizantes, herbicidas agrícolas, etc.

Principalmente el Boro accede al medioambiente tras la meteorización de rocas con Boro, desde el agua de mar en forma de vapor de ácido bórico y por actividades geotérmicas. También es liberado en menor medida por las actividades humanas que incluyen el empleo de fertilizantes y herbicidas que contienen Boro, la quema de productos de origen vegetal como madera, carbón o petróleo. (<http://www.greenfacts.org/es/boro/boro-1.htm>)

**Cadmio:**

Es un elemento natural en la corteza terrestre y un micronutriente esencial para los humanos, animales y plantas. Normalmente se encuentra como mineral combinado con otros elementos como Oxígeno, Cloro o Sulfuro. Proviene especialmente de la producción de otros metales como el Zinc, Plomo y Cobre. En aguas naturales predomina la forma divalente y su especiación depende del pH, ligandos existentes y dureza. Se considera un metal persistente en el ambiente y si es absorbido por el organismo humano, puede permanecer durante décadas sin ser excretado. La exposición prolongada a este metal puede ocasionar serios problemas pulmonares, relacionándola

con el cáncer de pulmón. La movilidad del Cadmio en la minería, está controlada por sulfuro de cadmio (CdS) en ambientes no mineralizados. En aguas de alto contenido orgánico la adsorción de este metal en sustancias húmicas y otros compuestos orgánicos puede ser significativa (<http://www.ecoportal.com.ar>).

Este metal se utiliza en varias aplicaciones tales como la fabricación de baterías alcalinas, pinturas por ser resistente a la corrosión, lámparas fluorescentes, fertilizantes fosfatados, pesticidas, soldaduras, electroplateado, estabilización de plásticos, etc. (Ruiz y col 1991; Krauskopft, 1979).

#### **Cobre:**

Es un elemento traza esencial para la vida y se encuentra naturalmente en el ambiente, plantas y animales. Concentraciones elevadas en el ser humano pueden provocar irritación gástrica y daños hepáticos. Las especies más comunes en soluciones acuosas son Cu(I) y Cu(II), pero las condiciones redox en aguas oxigenadas y la tendencia del Cu(I) a oxidarse Cu(II) favorece la existencia de las formas más oxidadas (Hem, 1989; Navarro y col. 1998). La solubilidad, movilidad y biodisponibilidad del Cobre en los sedimentos dependen principalmente del pH (Adriano, 1986) y de la presencia en el agua de otros ligandos orgánicos e inorgánicos. A niveles de pH y anhídrido carbónico característicos de aguas naturales frescas, la mayor parte del Cobre soluble se presenta como complejos de carbonato cúprico (<http://www.ecoportal.com.ar>).

Es excelente conductor de la electricidad (Ruíz y col 1991; Krauskopft, 1979). Puede encontrarse en el agua potable, procedente de las cañerías de ese metal. Algunos de sus usos industriales son: fabricación de cables, conductores, bobinas de motores, interruptores, calderas, soldadores. (Quer- Brossa 1983, Adriano 1986). También se utiliza en la agricultura como insecticida, funguicida y alguicida, manufactura de una variedad de aleaciones como bronce, latones, plata alemana y otros (Ruíz y col 1991; Krauskopft, 1979).

### **Cromo:**

Este elemento se encuentra en forma natural en minerales como cromita; prácticamente toda la forma hexavalente presente en el medio se genera por las actividades humanas. Se puede encontrar en rocas, animales, plantas, suelo y gases volcánicos. En aguas se presenta, principalmente como especie tri o hexavalente. Cr (III), tiene tendencia a formar complejos estables, por lo que es difícil encontrarlo en solución. El Cr (VI) es más soluble y no se encuentra asociado a las partículas de suelos o materia orgánica, es más móvil que el Cr (III) y no experimenta sedimentación. En condiciones aeróbicas el Cr (VI) es estable en aguas naturales, mientras que en condiciones anaeróbicas el Cr (VI) se reduce a Cr (III) que hidroliza y sedimenta a pH neutro o débilmente alcalino.

El Cromo proviene de la elaboración de aleaciones y pigmentos para cemento, papel, pinturas, caucho, baterías, curtido de pieles, industria papelera, etc. (Adriano, 1986).

**Hierro:**

El Hierro se encuentra naturalmente en la composición de las aguas. Sus especies más comunes son Fe (II) y Fe (III). El Fe (III) es insoluble en aguas aeróbicas y por lo tanto la concentración Fe (II) es más baja en la columna de agua. En aguas reductoras predomina la forma Fe (II). El Hierro puede presentarse también acompañado con ligandos orgánicos e inorgánicos o formando coloides estables. Algunos microorganismos pueden movilizar el Hierro de los sedimentos. En la industria, algunas sales de Hierro se usan en la producción de alambres y coagulante en la purificación de aguas. El cloruro de hierro se usa como agente reductor y en preparaciones farmacéuticas. Como fuente antropogénica la minería, fundiciones y combustión de carbón emiten desechos (Ruíz y col, 1991; Krauskopft, 1979).

**Manganeso:**

Manganeso es un elemento abundante en la corteza terrestre y ampliamente distribuido en la naturaleza; es de importancia en los sistemas acuáticos naturales ya que es un nutriente esencial para plantas. Se encuentra normalmente en los alimentos, agua, aire, suelo y atmósfera como polvo de actividades volcánicas, incendios forestales y emisiones de las industrias. Su comportamiento químico es similar al hierro y con frecuencia se encuentra asociado a este. El metal en estado elemental no ocurre naturalmente, sino que es un componente de varios minerales, incluyendo los sulfuros, óxidos, carbonatos, silicatos, fosfatos, y boratos. En aguas las especies más abundantes son las di y trivalentes. En ausencia de oxígeno disuelto predomina la forma Mn (II).

Se usa en la industria metalúrgica en la producción de acero y aleaciones ferromanganeso. Sus compuestos se emplean en la fabricación de baterías, pilas secas, pinturas, fertilizantes, desinfectantes y blanqueadores (Ruíz y col, 1991; Krauskopft, 1979).

### **Molibdeno:**

Molibdeno se encuentra naturalmente en varios minerales, siendo su fuente principal la molibdenita. Se considera un elemento traza esencial para la vida. En aguas se presenta en forma tetra y hexavalente. La adsorción y coprecipitación juegan un rol importante en el control de Molibdeno en la columna de agua.

Se obtiene como subproducto de la minería del Cobre. Se usa en aleaciones de alta resistencia, como catalizador en la industria petrolera, en distintos pigmentos, pinturas, tintes, plásticos y compuestos de caucho. También se emplea en aplicaciones electrónicas. (<http://es.wikipedia.org/wiki/Molibdeno>)

### **Níquel:**

Es un elemento que está en el ambiente en muy pequeños niveles. En sistemas acuáticos se encuentra mayoritariamente en forma soluble y en baja proporción formando complejos poco estables. Una cierta cantidad de Níquel puede permanecer adsorbido sobre partículas sólidas (Dietz ,1973; Imhoff y Koppe, 1980). Este elemento se incorpora al medio ambiente con la minería, fundiciones y refinados. Presenta diversos usos tales como la fabricación de aleaciones, producción de aceros inoxidables, electrochapados (niquelados) de aparatos electrónicos, recubrimiento de piezas

metálicas, baterías alcalinas (Ni-Cd), pigmentos inorgánicos (esmaltes cerámicos), etc., además, es catalizador de numerosos procesos químicos como la hidrogenación de aceites y grasas (Quer-Brossa, 1983).

**Plomo:**

Es un elemento natural, persistente en el agua y suelo. La mayoría del Plomo en el medio ambiente proviene de fuentes antropogénicas. En ambientes naturales, la especie divalente es la forma iónica más estable. La especiación del Plomo en aguas es compleja y depende de factores como pH, oxígeno disuelto y presencia de compuestos orgánicos e inorgánicos coexistentes (<http://www.ecoport.com.ar>).

Los minerales de silicatos, feldespatos y magnetitas son considerados verdaderos sumideros de este metal en sedimentos (Adriano, 1986). Su movilidad es baja y tiende a adsorberse por el material arcilloso y la materia orgánica (Moore y Ramamoorthy, 1984; Doménech, 1995; Navarro y col 1998).

Se emplea en acumuladores eléctricos, baterías, pigmentos, revestimientos para cables, proyectiles y municiones. Niveles altos de exposición pueden tener diversos efectos en humanos tales como afectar la síntesis de hemoglobina, la función renal, las articulaciones y el sistema nervioso.

**Zinc:**

Es un metal abundante en la corteza terrestre y elemento esencial para procesos biológicos de los organismos.



El Zinc puede entrar al ambiente acuático por procesos naturales, presentando niveles significativos debido a deyecciones de animales y personas (Al-Saleh y Al-Doush, 1998). Por vía antropogénica en el ambiente se tiene la industria en la producción de hierro y acero, descargas de aguas residuales, fundición y refinación de Zinc, combustión de madera, incineración de residuos y emisiones atmosféricas provenientes de distintas fuentes.

La forma química que presenta en el medio ambiente acuático es principalmente Zn (II), también puede formar complejos con los compuestos orgánicos. Su solubilidad está controlada por adsorción en superficies minerales, partículas de óxido de manganeso, equilibrio carbonato y complejos orgánicos.

#### **1.4 Norma secundaria de calidad ambiental para aguas.**

La norma secundaria de calidad ambiental de una cuenca hidrográfica tiene por objetivo proteger, conservar y recuperar la calidad actual de las aguas continentales superficiales, de manera de proteger el aprovechamiento del recurso hídrico, la protección y conservación de las comunidades acuáticas y del ecosistema, maximizando los beneficios ambientales, sociales y económicos, impidiendo su deterioro futuro y asegurando un nivel aceptable conforme a criterios científicos y técnicos disponibles (<http://www.sofofa.cl>)

La caracterización química del sedimento es de gran interés debido a que permite constatar la acumulación de sustancias en el lecho de un cuerpo de agua y con ello evaluar los impactos ambientales existentes y potenciales producidos por la presencia de sustancias tóxicas, como los metales pesados.

## 1.5 Muestreo y análisis de sedimentos

En todo proceso analítico la toma de muestras es fundamental, debido a que se pueden cometer errores que invaliden totalmente dicho proceso. Las muestras de sedimentos en cuencas hidrográficas son generalmente heterogéneas y la porción que debe tomarse para los análisis difícilmente corresponde al promedio de la composición real de los sedimentos. (<http://www.tdx.cesca.es>)

La técnica que se empleará para un muestreo de sedimentos en un sistema debe considerar las características físicas que presente como profundidad, granulometría, presencia de vegetación, rocas, etc.

Para que las muestras sean representativas se deben tomar en diferentes puntos de la zona de muestreo. Estas se trasladan a un laboratorio y se secan a una temperatura dependiente del tipo de análisis. Para la temperatura de secado existen diversos criterios, que dependen del metal en estudio. Por ejemplo, algunos autores realizan el secado de sedimentos a temperaturas menores a 50 °C (Belkin y Sparck, 1993). En general no hay un acuerdo si existen pérdidas de metales volátiles a temperaturas entre 50-60 °C.

El estudio de metales pesados en estas cuencas (Aconcagua, Cachapoal y Choapa) tiene gran interés al considerarse que los sedimentos en sistemas acuáticos continentales son un reservorio metálico potencialmente peligroso; es por esto que es necesario un estudio sistemático y científico sobre el contenido de metales pesados en los sedimentos.

Una vez realizado el pre tratamiento de la muestra, esta puede ser analizada por diferentes técnicas tales como ICP-OES, PIXE, GIXE, etc.

## 1.6 Técnica PIXE

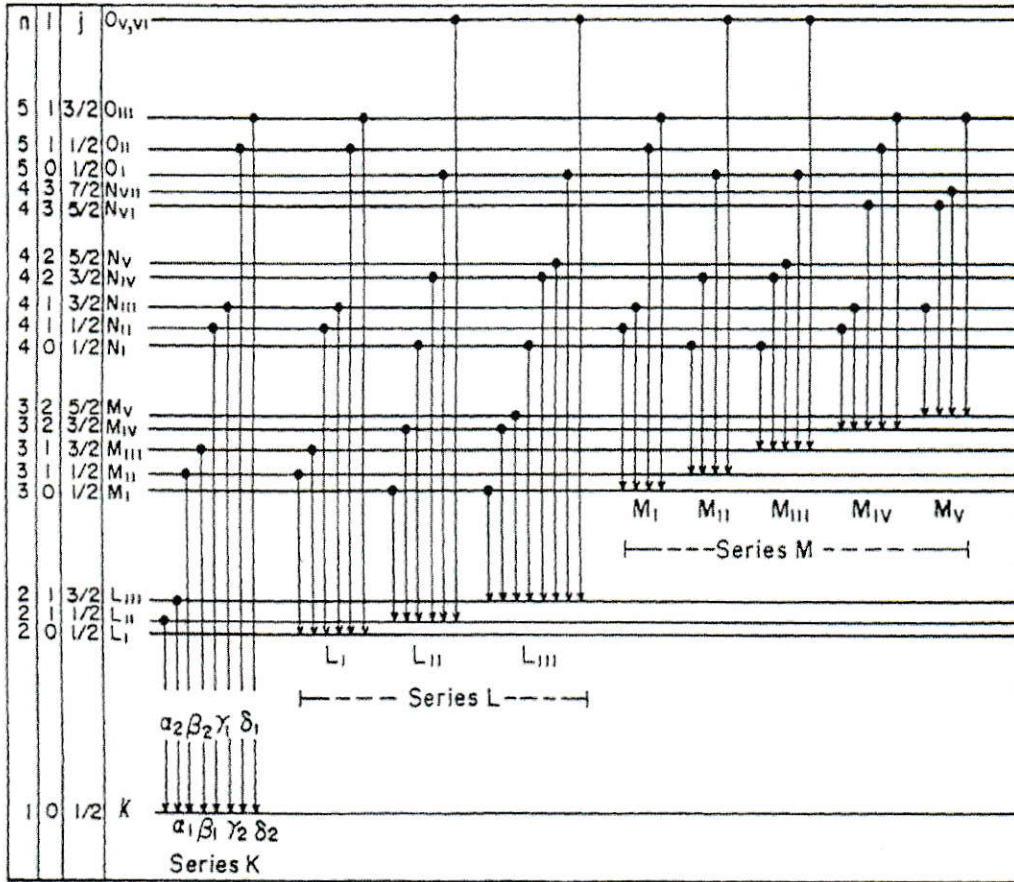
En geociencias, así como también en actividades industriales relacionadas hay una gran necesidad de análisis elementales, los cuales deben cumplir con requerimientos analíticos que permitan obtener resultados confiables. Las muestras geológicas son muy complicadas, debido a que pueden consistir de varios minerales que tienen una estructura heterogénea. Existe una matriz de elementos mayoritarios (O, Na, Mg, Si, Al, S, K y Ca) y además una gran cantidad de elementos traza. El número de elementos encontrados con una concentración mayor que  $1 \mu\text{g.g}^{-1}$  es de alrededor de 30, entonces para ser útil en aplicaciones geológicas un método analítico debe tener una buena capacidad multielemental.

Las concentraciones de elementos traza en minerales juegan un rol importante en estudios de procesos geológicos. El perfil elemental puede entregar información sobre el origen de los minerales y las relaciones entre diferentes estructuras geológicas. Otro rol de los elementos traza es ser una guía en exploraciones de minerales valiosos. El método PIXE cumple estos requerimientos y puede ser usado en estudios geoquímicos de depósitos secundarios tales como suelos, sedimentos y aguas superficiales. La concentración de elementos traza relevantes en esos materiales es a menudo muy baja y el método analítico empleado debe tener una alta sensibilidad.

Además, en la mayoría de las aplicaciones geológicas, la cantidad de material a ser analizado es bastante grande. Por esto, un método directo de análisis sin etapas de preparación de muestras que consumen tiempo es un pre-requisito para usar un sistema analítico y tiene grandes ventajas.

Por lo tanto, se puede concluir que el análisis elemental en geología y mineralogía necesita ser rápido, multielemental y razonablemente sensible que requiera una mínima preparación de la muestra. El método PIXE cumple con estos requerimientos y en los últimos años una considerable cantidad de trabajos ha sido desarrollada demostrando su enorme aplicabilidad en geociencias (Johansson, 1988)

El método PIXE (Particle Induced X-ray Emission) se destaca entonces por ser un análisis multielemental, no destructivo de la muestra, que utiliza un haz de partículas livianas de baja energía y puede entregar información de un rango amplio de elementos de la muestra en una sola irradiación de pocos minutos. La técnica se basa en el uso de un acelerador de partículas, el cual produce un haz de protones de energía específica (1-4 MeV). Los átomos que componen la muestra al recibir la energía del haz de protones se excitan produciendo una o más vacancias en alguna de sus capas. La emisión de rayos x se produce mediante la transición de electrones desde alguna de las capas más externas llenando la vacancia. Cada transición tiene una probabilidad de ocurrencia y no todas están permitidas. La figura 2 muestra los niveles de energía y transiciones electrónicas que pueden ocurrir en un átomo.

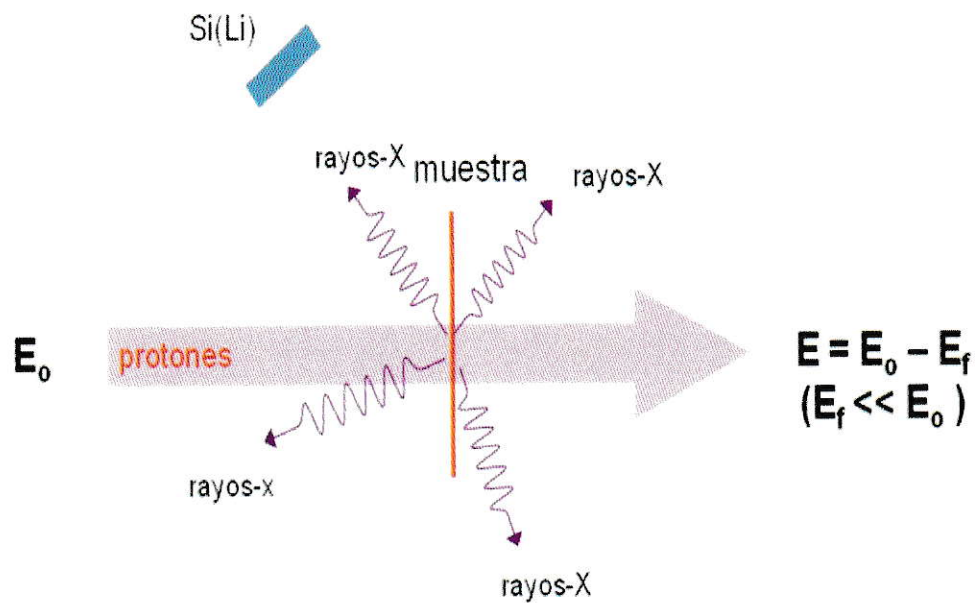


**Figura 2:** Diagrama del nivel de energía y posibles transiciones.

En 1913 Moseley estableció una relación entre la frecuencia de la radiación x característica y el número atómico del elemento en cuestión, por lo que mediante un detector de Si(Li) es posible detectar transiciones electrónicas en un intervalo de 1 a 15 keV, región del espectro donde su eficiencia es suficiente para hacer análisis cuantitativo. Esto permite medir líneas K (correspondientes a transiciones electrónicas hacia el estado fundamental; ver figura 2) para elementos con  $11 \leq Z \leq 50$ , líneas L para elementos con  $Z \geq 30$  y líneas M para  $Z \geq 60$ .

Debido a las numerosas transiciones posibles en el intervalo de energía de detección y a la capacidad de resolución del detector, son muchas las posibles superposiciones de máximos de emisión. PIXE como método cuantitativo se basa en la proporcionalidad entre el número de átomos de cada elemento presente en la muestra irradiada y el número de rayos X característicos detectados. Conociendo este factor de proporcionalidad se puede determinar el número de átomos de cada elemento presente en la muestra.

La figura 3 muestra la distribución de los componentes del método PIXE. El haz de protones incide sobre la muestra produciendo transiciones electrónicas y su posterior emisión de rayos x, que son captados por el detector Si(Li). Es importante destacar que la energía final ( $E_f$ ) para el caso de muestras delgadas es distinta de cero, ya que el haz de protones atraviesa la muestra por tener un grosor muy pequeño. En cambio para muestras gruesas, que es el caso de los pellets, el haz de protones deposita parte de su energía en la muestra a través del mecanismo de ionización.



**Figura 3:** Distribución de los componentes del método PIXE.

El funcionamiento de este tipo de detectores criogénicos de estado sólido se basa en que la emisión de rayos x es totalmente absorbida produciéndose una ionización del cristal, el cual se torna momentáneamente conductor. En la estructura cristalina de algunos semiconductores (Si, Ge dopado con Litio), se describe esta ionización como la producción de pares electrón-hueco, es decir, la absorción de la radiación incidente crea una cantidad de carga “libre”, que se recolecta mediante la aplicación de un potencial externo, siendo la magnitud de la carga recolectada proporcional a la energía del fotón incidente.

## **Hipótesis**

El contenido total de metales pesados en las cuencas hidrográficas puede dar cuenta del impacto minero en las mismas.

## **II.- OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo general**

- Aplicar el método PIXE para determinar metales pesados en sedimentos fluviales.

### **2.2 Objetivos específicos**

- Seleccionar las cuencas hidrográficas a estudiar utilizando información disponible de la zona central del país y criterios de selección, como naturaleza geológica de la cuenca y actividad minera.
- Elegir las estaciones para muestrear por cuenca, distribuidas espacialmente en los cursos principales, a fin de evaluar los aspectos físicos y químicos de los sedimentos.
- Recolectar las muestras de acuerdo a un plan de muestreo.
- Preparar las muestras, la cual incluye: secado, tamizado y pre-tratamiento de las muestras en filtros para ser analizadas por PIXE.
- Aplicar el método PIXE para el análisis de metales pesados en muestras de sedimentos.



### **III.- MATERIALES Y MÉTODOS**

#### **3.1 Selección de estaciones de muestreo**

##### **3.1.1 Cuenca del Río Choapa**

La cuenca hidrográfica del río Choapa pertenece a la IV Región de Coquimbo, se ubica en la parte Sur de la provincia en los paralelos  $31^{\circ}10'$  y  $32^{\circ}15'$  latitud sur. Presenta una superficie de  $8.124 \text{ km}^2$  y esta a unos 140 km del mar.

Esta cuenca nace en la Cordillera de los Andes y se forma por la unión de los tributarios Totoral, Leiva y del Valle. En su curso medio recibe como afluente al río Illapel, que le entrega sus aguas por el norte. Desemboca al mar, a 35 kms al norte del puerto de Los Vilos. En su curso superior y medio el río Choapa recibe afluentes de importancia como los ríos Chalinga e Illapel.

El río Illapel drena una extensión de  $2.100 \text{ km}^2$  con un desarrollo de 85 km hasta su junta con el Choapa.

El segundo río tributario del curso superior-medio del Choapa es el Chalinga, que drena una superficie de  $600 \text{ km}^2$  y presenta un caudal de  $0,84 \text{ m}^3/\text{s}$ . Se genera por la junta del río Los Helados con el estero Fuentecillas y afluye al Choapa inmediatamente aguas debajo de la ciudad de Salamanca. El estero Camisas es el principal aportante del curso medio del Choapa por el sur. Se trata de un cauce de pre cordillera que nace en la línea de displuvio con la cuenca del Petorca; se forma con las quebradas Guayongo y León Muerto. Desarrolla curso al Norte de unos 20 Km. donde sufre severos estiajes. (Dirección General de Aguas, 2004).

### 3.1.2 Actividad minera

En la cuenca del río Choapa existe actividad minera (fig.4); la mayor parte de esta actividad se encuentra próxima al estero Auco (sector alto). También existen otras minas localizadas en el sector de la junta del río Illapel con el estero Auco, en las cuales los principales minerales extraídos son el cobre y en menor proporción el oro. La minera de mayor importancia en la cuenca corresponde a la Minera Los Pelambres ubicada en el sector alto de la cuenca, específicamente en el sector del nacimiento del río Cuncumén, comuna de Salamanca. (Dirección General de Aguas, 2004).

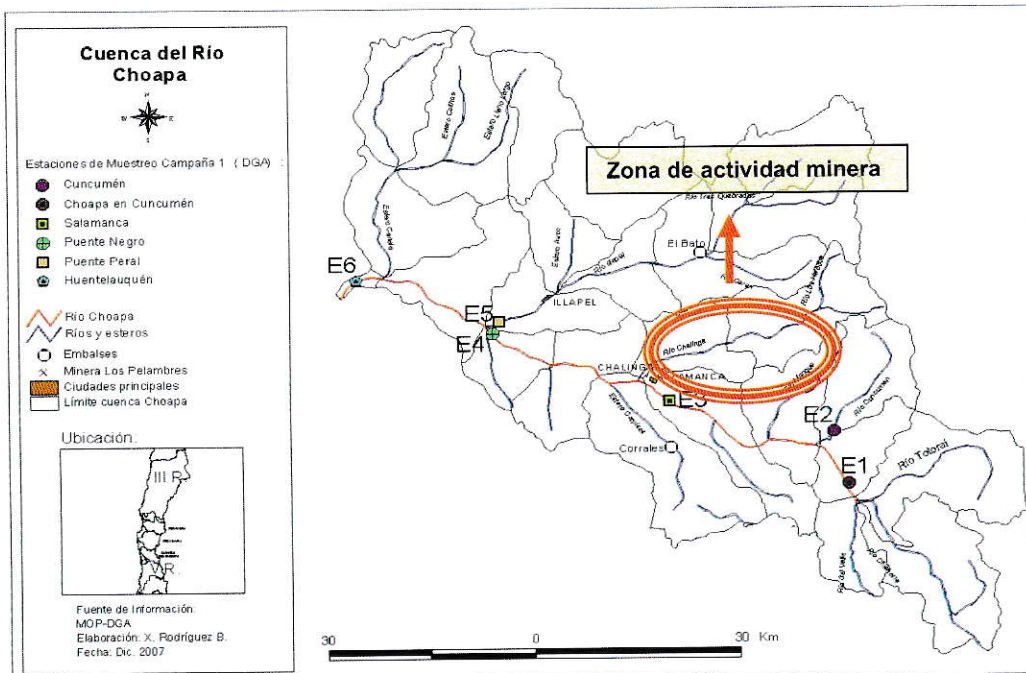


Figura 4: Mapa de los puntos de muestreo del río Choapa.

### 3.1.3 Muestreo Choapa

Las muestras fueron tomadas en el período verano enero 2008, temporada de bajo caudal y mayor estiaje. Durante este período la concentración de metales aumenta debido a que no se produce una dilución como ocurre con un alto caudal, lo que se considera una época de riesgo ambiental. (Dirección General de Aguas, 1996).

La siguiente tabla describe cada punto de muestreo en la cuenca, de acuerdo a los factores natural y antrópico que se producen en ella:

**Tabla 1:** Características estaciones de muestreo cuenca río Choapa.

Estaciones de muestreo	Ubicación	Factor natural	Factor antrópico
E1	Río Choapa	Lixiviación superficial y subterránea de filones mineralizados. Escorrentía de aluminosilicatos en forma de sedimentos.	Descarga de RILES mineros y drenajes de aguas de minas (minera Las Rocas). Descargas difusas de plaguicidas y fertilizantes. Contaminación difusa por aguas servidas (poblado de Batuco)
E2	Río Cuncumén	Lixiviación superficial y volumétrica de minerales de formaciones rocosas. Escorrentía de aluminio- silicatos en forma de sedimentos	Faenas Mineras. Compañía Minera Los Pelambres, Relave "Los Quillayes" de Minera Los Pelambres. Descarga de RILES mineros. Contaminación difusa por aguas servidas (minera Los Pelambres con Planta de tratamiento de aguas servidas).
E3	Salamanca	Lixiviación superficial y volumétrica de minerales de formaciones rocosas. Recarga del río por acuífero asociado.	Contaminación difusa por aguas servidas (Pobladors de Llimpo, Jorquera y Panguecillo). Actividades agrícolas (cultivo de viñas). Descargas de RILES. Concentración de contaminantes debido a la extracción de agua. Descarga difusa de plaguicidas y fertilizantes. Contaminación difusa por ganadería (ganado caprino).

E4	Puente Negro	Lixiviación superficial y subterránea de filones mineralizados. Lixiviación superficial y subterránea de minerales de formaciones rocosas	Concentración de minerales debido a extracción de agua. Contaminación difusa por ganadería (ganado caprino). Descargas difusas de plaguicidas y fertilizantes. Contaminación difusa por aguas servidas. (Centros poblados: Ciudad de Salamanca con Planta de tratamiento de aguas servidas (PTAS))
E5	Puente el Peral	Lixiviación superficial y volumétrica de filones mineralizados. Escorrentías de Aluminosilicatos. Recarga del río por aporte de aguas subterráneas	Contaminación difusa por aguas servidas (Centros poblados: Ciudad de Illapel) Dos descargas de ESSCO. Descargas difusas de plaguicidas y fertilizantes. Contaminación difusa por ganadería (ganado caprino)
E6	Huentelauquén	Recarga del río por aporte de aguas subterráneas. Aporte de aguas desde el estero La Canela.	Actividades agrícolas (cultivos de viñas). Contaminación difusa por ganadería (ganadería caprina). Descarga de RILES mineros (Minería: Plantas de beneficio de mineral (trapiches) en estero La Canela). Descargas difusas de plaguicidas y fertilizantes. Contaminación difusa por aguas servidas (Centros poblados: Poblados de Canela Alta y Canela Baja)

### 3.1.4 Cuenca Río Aconcagua

El río Aconcagua se ubica en el extremo sur de la zona de los Valles Transversales, atravesando de Este a Oeste gran parte de la V Región de Valparaíso. La extensión de su cuenca alcanza los 7.340 km<sup>2</sup> de superficie.

El Aconcagua se forma por la conjunción de la cordillera de los Andes, a 1.430 m de altitud, de los ríos Juncal, que proviene del este, y del Blanco proveniente del

sureste. Sin embargo, en la carta oficial publicada por el IGM, aparece el río Aconcagua formado por la unión de los ríos Juncal, que se prolonga hacia aguas abajo de la junta del río Blanco, con el río Colorado. Esta designación puede ser discutible, ya que la gente del lugar conoce con el nombre de río Aconcagua desde la junta del río Blanco.

El río Aconcagua abarca 142 km de distancia desde la junta con el río Blanco hasta la desembocadura en la bahía de Con Con, pero si se considera el río Juncal como su nacimiento el recorrido asciende a 177 km.

El río Juncal divide las aguas con la cuenca del Maipo, en el llamado glaciar Juncal Norte. Entre los tributarios está el río Juncalillo o Juncalito, al que se le une el emisario de la Laguna del Inca.

El río Blanco se forma al extremo norte de los cerros La Copa y El Altar; se dirige al noroeste con una gran pendiente y una longitud de 15 km. Su tributario más importante es el río Los Leones.

En el recorrido río Blanco-Los Andes, el tributario más importante por la ribera norte es el río Colorado. Recorre 58 km y recibe numerosos tributarios, entre los cuales se cuentan el estero de Las Piedras y quebrada El Tordillo.

Cuatro kilómetros aguas abajo de San Felipe, el Aconcagua recibe uno de sus más importantes afluentes, el río Putaendo, que se origina en la localidad de Los Patos. Desarrolla un curso de 34 km y desemboca en el Aconcagua.

La hoya situada entre Los Andes y San Felipe recibe por su vertiente norte el estero Quilpue con una longitud de 52 km. En el sector comprendido entre San Felipe y La Calera, el principal tributario es el estero Catemu; con una longitud de 14 km en

dirección al sur. En este trayecto recibe el estero Los Loros que viene del sur y drena el valle de Llay Llay.

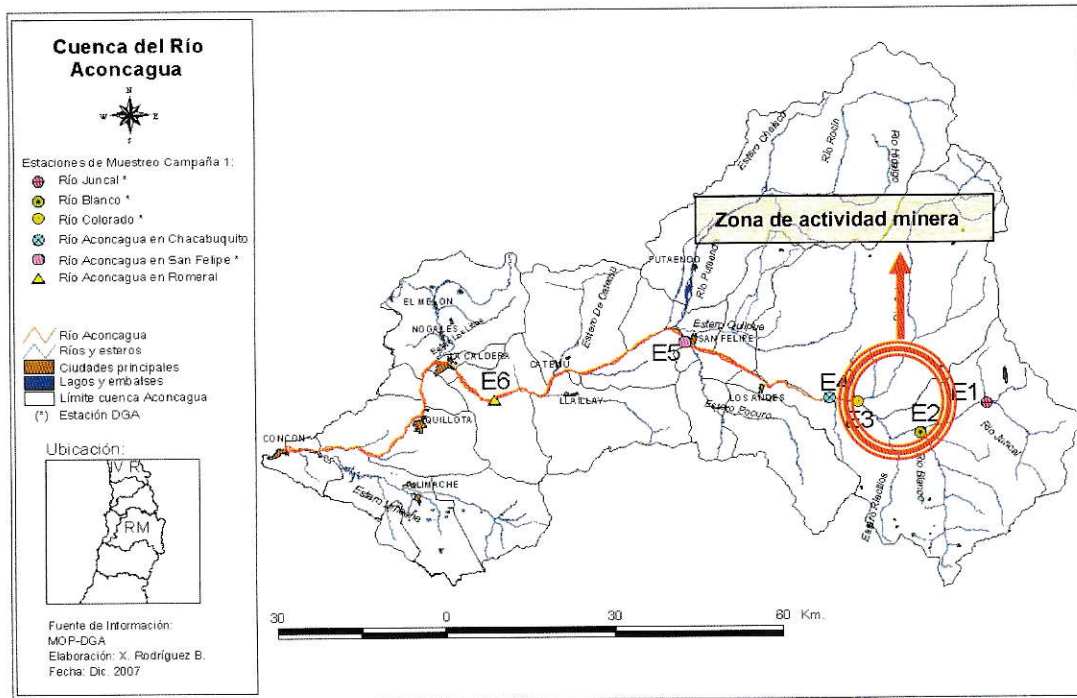
En el curso inferior, entre La Calera y el mar, los afluentes relevantes son los esteros Los Litres y Limache. (Dirección General de Aguas, 2004).

### **3.1.5 Actividad minera**

En la cuenca existen 9 industrias mineras (plantas de procesamiento de mineral) de importancia, siendo entre ellas Río Blanco, Sur-Sur de la División Andina de Codelco, Andacollo y El Soldado.

La industria minera metálica más importante se localiza en el sector de Los Andes y Catemu. Aquí se explota el Cobre fino llevada a cabo por la minera Andina, División Codelco Chile (Cobre y Molibdeno) que cuenta con el mayor yacimiento de la región, ubicada en Los Andes, en el cual se encuentran las minas Andina y Sur-Sur. También está la Compañía Minera Disputada de Las Condes Ltda. (Cobre). (Dirección General de Aguas, 2004).

Con respecto a la minería no metálica, destaca la explotación de caliza, que se destina principalmente a la producción de Cemento Melón, en la comuna de La Calera (EDITEC Ltda. Compendio de Minería Chilena. 2003)



**Figura 5:** Mapa de los puntos de muestreo del río Aconcagua.

### 3.1.6 Muestreo Aconcagua

Las muestras fueron tomadas en el período verano enero 2008 (segunda campaña), temporada de bajo caudal y mayor estiaje. Durante este período la concentración de metales aumenta debido a que no se produce una dilución como ocurre con un alto caudal, lo que se considera una época de riesgo ambiental. (Dirección General de Aguas, 1996). La siguiente tabla describe cada punto de muestreo en la cuenca, de acuerdo a los factores natural y antrópico que se producen en ella:

**Tabla 2:** Características estaciones de muestreo cuenca río Aconcagua

Estaciones de muestreo	Ubicación	Factor natural	Factor antrópico
E1	Río Juncal	Lixiviación subterránea y superficial de filones de mineral. Escorrentías de arcillas (aluminio silicatos) con pH básico generan complejos de aluminio en solución.	Bocatoma canal a Central Hidroeléctrica (Hidroeléctrica Aconcagua)
E2	Río Blanco	Lixiviación subterránea y superficial de filones de mineral. Escorrentías de arcillas (aluminio silicatos) con pH básico generan complejos de aluminio en solución.	Lixiviación de tortas de material de descarte minero; Descarga de aguas de minas: Mineral de Cobre Andina –CODELCO, efluente minero Los Leones. Contaminación difusa por aguas servidas: Aguas Servidas de Saladillo (ESVAL)
E3	Río Colorado	Lixiviación subterránea y superficial de filones de mineral. Escorrentías de arcillas (aluminio silicatos) con pH básico generan complejos de aluminio en solución.	Lixiviación de tortas de material de descarte minero Descarga de aguas de minas: Compañía Minera Yina (cobre)
E4	Chacabuquito	Lixiviación volumétrica y superficial de filones de mineral. Escorrentías de arcillas (aluminio silicatos) con pH básico generan complejos de aluminio en solución.	Concentración de contaminantes debido a extracciones de canales de riego. Minería: Mina Los Bronces (C. M. Disputada de las Condes) Descargas: Efluente de ESVAL Los Libertadores, Emisarios San Esteban y Bellavista.
E5	San Felipe	Lixiviación volumétrica y superficial de formaciones rocosas	Contaminación por aguas servidas: Centros poblados: Ciudad de Los Andes, San Felipe. Actividad agrícola: Aplicación de plaguicidas y fertilización de suelos. Drenajes de aguas de minas: Minera Santa Ana. Industria: Central Hidroeléctrica El Sauce.



E6	Romeral	Lixiviación superficial y subterránea de filones de mineral caliza.	Contaminación difusa por aguas servidas. Descarga de riles. Centros poblados: Ciudad de Catemu y Llay-Llay. Industria: Cemento Melón, Agrícola Catemu, Fundación Chagres, Industria Hellmans. Descargas: efluentes de industria de maíz y alimento (Hellmans). Actividad agrícola: aplicación de plaguicidas y fertilizantes. Minería: Mina La Filomena
----	---------	---	---

### 3.1.7 Cuenca Río Cachapoal

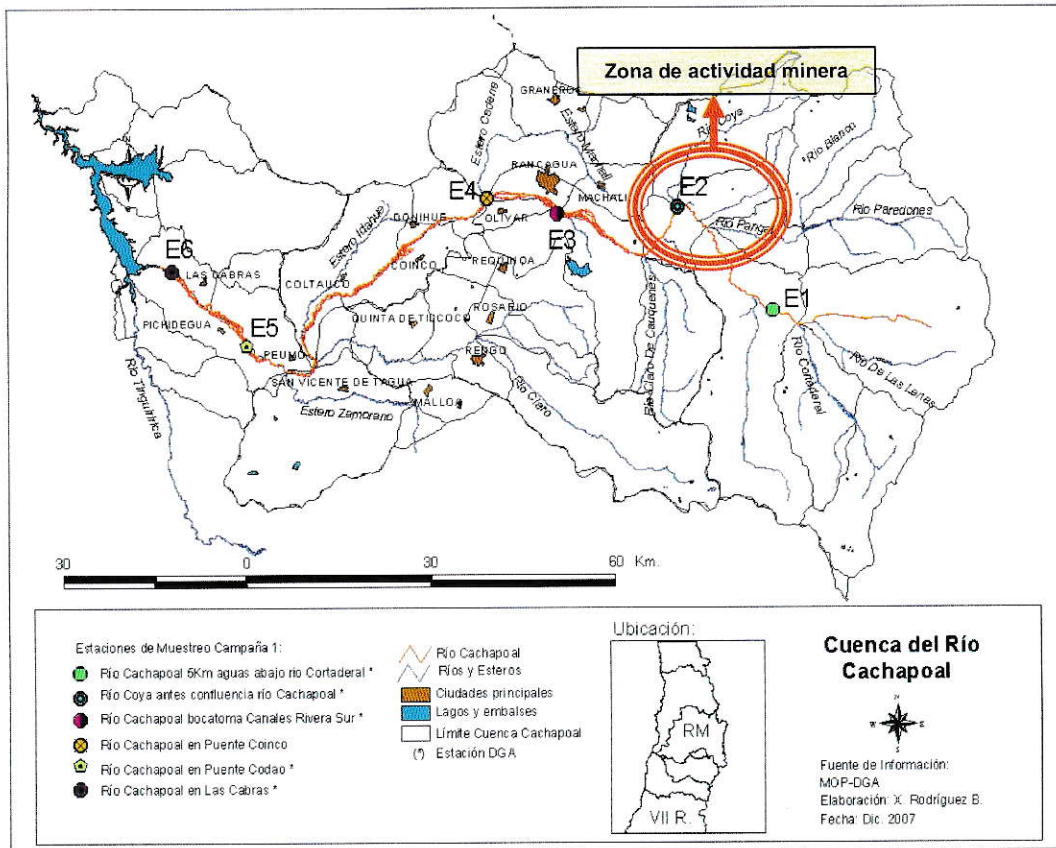
El río Cachapoal está ubicado en la VI región del libertador general Bernardo O'Higgins. Nace en la cordillera de los Andes en el sector del cerro los Piuquenes. Tiene una longitud de 250 Km., un caudal medio de 92,3 m<sup>3</sup>/s y una superficie de 6.370 km<sup>2</sup>. En el sector cordillerano se le unen varios tributarios de importancia; por el sur están los ríos Las Leñas y Cortaderal; aguas abajo se encuentra en aporte de Los Cipreses, siendo el más importante el río Pangal, que da origen a la Central Hidroeléctrica Pangal y abastece de electricidad a la minera El Teniente. Más abajo, cerca del valle central recibe por su costado izquierdo las aguas del río Claro, su principal afluente. Cercano a este sector se encuentra la Central Hidroeléctrica Sauzal, una de las primeras de Chile. En el borde norte del río (su tramo medio) en plena depresión intermedia se encuentra la ciudad de Rancagua, capital regional. Luego, el Cachapoal se vuelve SW hasta Peumo, siguiendo la cordillera de la Costa por el extremo oriental. Recibe el aporte del estero La Cadena y cerca de la localidad de Peumo se junta con el río Claro (Tinguiririca). Desde Peumo al embalse, el río Cachapoal tiene un recorrido de 34 Km., en el cual

recibe algunos esteros que drenan el Valle Central, como el Antivero o Zamorano. (Dirección General de Aguas, 2004)

### **3.1.8 Actividad minera**

Una de las actividades económicas más importantes de la cuenca es la explotación del mineral de cobre El Teniente, que también explota molibdeno. Está ubicado en la Cordillera de los Andes a 2.800 m.s.n.m en la cuenca superior del río Cachapoal, a unos 50 km. de Rancagua. El estero El Teniente, es el receptor de las aguas de la minera y uno de los principales afluentes al Estero Coya; éste a su vez es afluente del Río Cachapoal, el cual se ve afectado en su calidad debido a las descargas anteriores. Además de las instalaciones de extracción y procesamiento de mineral, CODELCO cuenta con una fundición en la zona de Caletones y tranques de relaves, algunos en operación y otros que por mucho tiempo han estado sin operar. Estos drenajes llegan indirectamente a las aguas del río Cachapoal.

Entre los minerales no metálicos se cuentan el Cuarzo, explotado en Doñihue, y el Caolín, en Santa Cruz.



**Figura 6:** Mapa de los puntos de muestreo del río Cachapoal.

### 3.1.9 Muestreo

Se realizó el muestreo en los diferentes puntos de la cuenca. Las muestras fueron tomadas en el período verano enero 2008 (segunda campaña), temporada de bajo caudal y mayor estiaje. El criterio para la elección en este periodo es por ser una época de riesgo ambiental debido al menor caudal existente.

La siguiente tabla describe cada punto de muestreo en la cuenca, de acuerdo a los factores natural y antrópico que se producen en ella:

**Tabla 3:** Características estaciones de muestreo cuenca río Cachapoal

Estaciones de muestreo	Ubicación	Factor natural	Factor antrópico
E1	Cortaderal	Lixiviación subterránea y superficial de filones de mineral. Escorrentías de arcillas (aluminio silicatos) con pH básico generan complejos de aluminio en solución.	Contaminación difusa por actividad industrial
E2	Río Coya	Lixiviación subterránea y superficial de filones de mineral. Escorrentías de arcillas (aluminio silicatos) con pH básico generan complejos de aluminio en solución.	Aguas de proceso de actividades mineras: Div. El Teniente-Codelco – Relaves Mineros La Junta y Barahona – Fundición de Caletones y Colón. Drenajes de aguas de minas. Drenajes difusos de relaves mineros. Lixiviación de botaderos de material de descarte minero.
E3	Rivera Sur	Lixiviación subterránea y superficial de filones de mineral. Escorrentías de arcillas (aluminio silicatos) con pH básico generan complejos de aluminio en solución.	Aplicación de fertilizantes y Plaguicidas. Industria: Central Hidroeléctrica Sausalito.
E4	Coinco	Escorrentías de arcillas (aluminio silicatos) con pH básico generan complejos de aluminio en solución.	Contaminación difusa por aguas servidas (Centros Poblados: Olivar Alto). Vertederos: Relleno Sanitario Colihues La Yesca. Descarga de RILES: Emisario de ESSEL Aplicación de fertilizantes y Plaguicidas. Industrias: Agrosuper Lo Miranda
E5	Codao	Recarga del río por aguas subterráneas. Escorrentías de arcillas (aluminio silicatos) con pH básico generan complejos de aluminio en solución	Descarga de aguas servidas (poblados: Ciudad de Las Cabras, Doñihue, Coinco) Descarga de RILES (Descargas: Emisario Estero Taguilla (ESSEL)  Industrias: Viña Concha y Toro, Agrícola Rosario Codao, Agua Mineral Cachantún, Agrícola Súper. Aplicación de fertilizantes y Plaguicidas.

E6	Las Cabras	Recarga del río por aguas subterráneas. Escorrentías de arcillas (aluminio silicatos) con pH básico generan complejos de aluminio en solución.	Contaminación urbana: descarga de aguas servidas. Descarga de aguas servidas Descarga de RILES Aplicación de fertilizantes y plaguicidas
----	------------	---	---

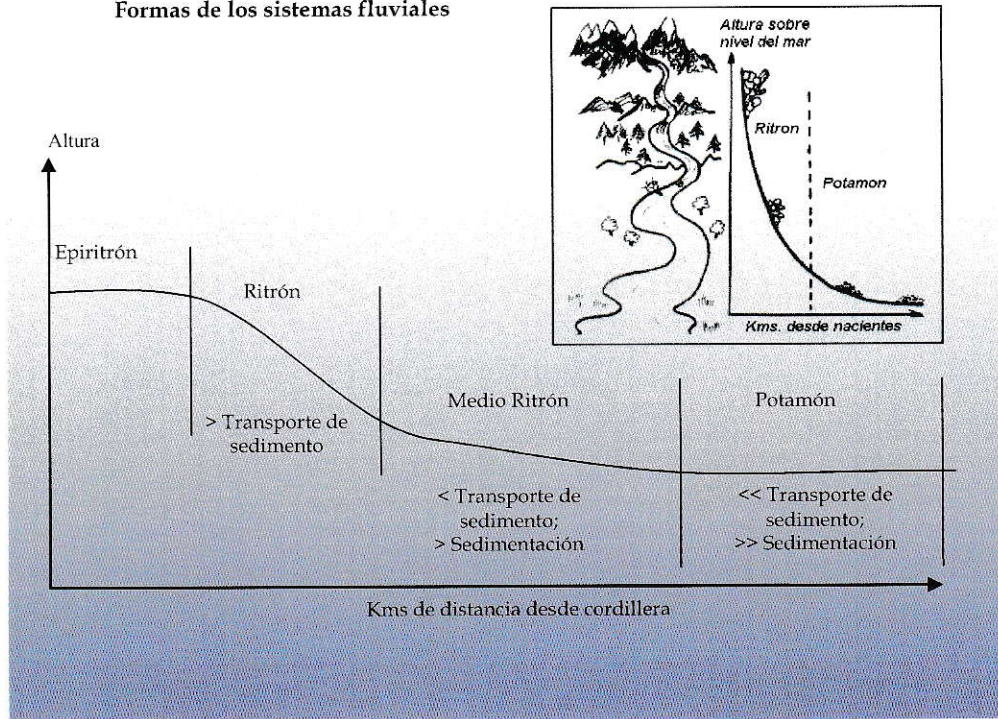
### 3.2 Toma de muestras

Para este trabajo se utilizaron muestras de sedimentos de las tres cuencas hidrográficas seleccionadas: Río Choapa, Aconcagua y Cachapoal. Para el muestreo de sedimentos se deben establecer distintas técnicas, teniendo en cuenta principalmente las características físicas del medio, como son la profundidad, granulometría, posibilidad de penetración de los equipos de muestreo, presencia de vegetales, rocas, etc., así como el destino de las muestras, ya sea para análisis fisicoquímico o evaluación del contenido de materia orgánica y metales pesados

Para que las muestras fueran representativas se tomaron en distintos puntos de la cuenca basándose en el criterio hidrológico de *ritrón* (sectores de gran pendiente por lo tanto gran transporte de sedimento, altas velocidades de corrientes, temperaturas bajas y altas concentraciones de oxígeno) y *potamón* (temperaturas más altas, menor concentración de oxígeno y sustratos arenosos, ocurre la sedimentación debido a la disminución de la pendiente). (Hauer, 1996 y Welcomme, 1980).

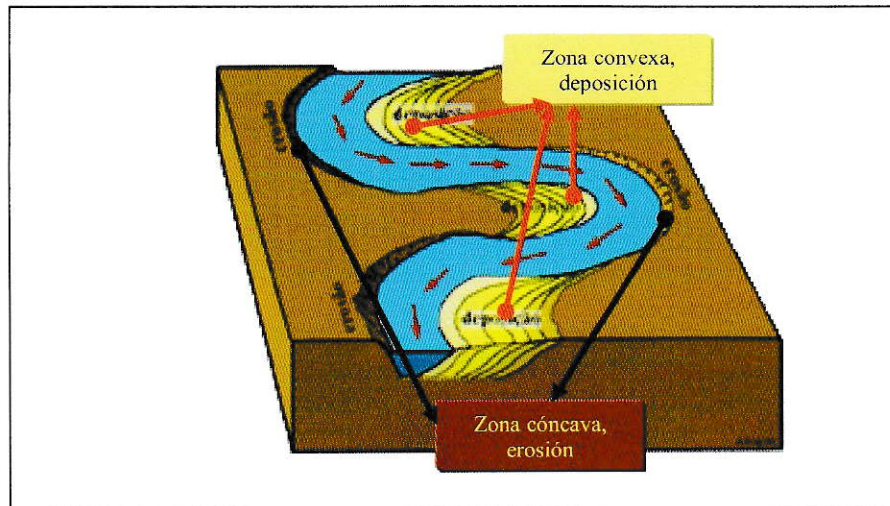
La siguiente figura ilustra una representación que tienen los sistemas fluviales.

### Formas de los sistemas fluviales



**Figura 7:** Formas de los sistemas fluviales.

Otro criterio que se utilizó para el muestreo es el de meandros (figura 8), que son zonas donde se forma una curva en el río y donde no hay pendiente. En la zona convexa es donde se produce la sedimentación y por lo tanto la toma de muestra (medio ritrón y potamón). En la parte cóncava, debido a la fuerza centrífuga predomina la erosión y retroceso de la orilla (Dirección General de Aguas, 1996).



**Figura 8:** Zona de meandros en ríos.

Para la distribución de estos sitios se tomaron las muestras en 6 puntos: uno sin intervención antrópica (E1) en medio rítrón, dos en el sector de rítrón para caracterizar los sedimentos (E2-E3) y tres en el sector de potamón donde se produce la mayor sedimentación (E4-E5-E6).

A estas muestras se le realizaron análisis *in situ* como pH, conductividad potencial redox. Posteriormente, se colectan las muestras en frascos de polietileno para luego ser trasladadas al laboratorio y almacenarlas en frío (-4°C).

### **3.3 Secado y tamizado de las muestras**

El secado de las muestras de sedimentos, se realizó en bandejas de polietileno a temperaturas inferiores a 40°C (seco al aire).

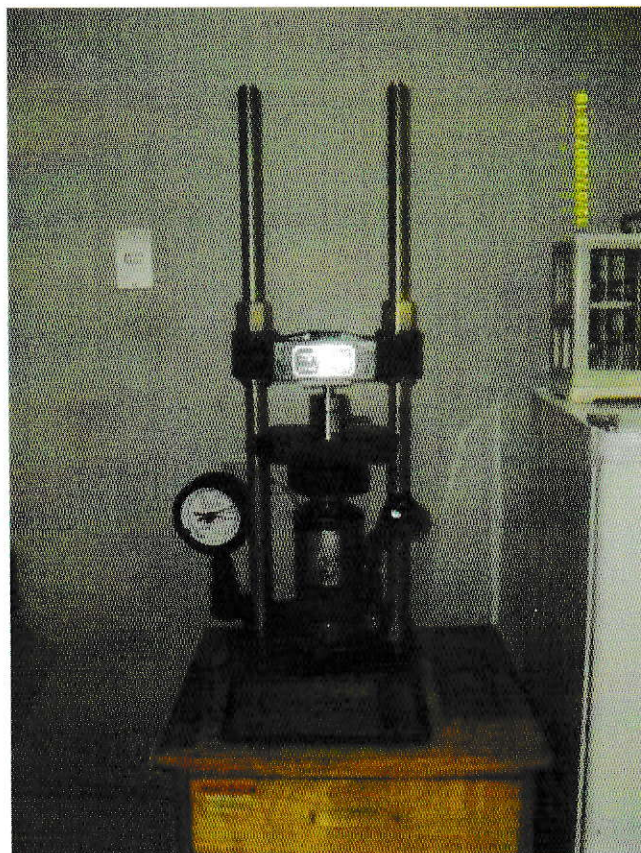
Luego las muestras se pasaron a través de un tamiz a luz de malla Standard Sieve de 63 micrones y se guardaron en frascos plásticos para su posterior análisis.

### 3.4 Análisis de sedimentos.

#### 3.4.1 Preparación de pellets

Los pellets se prepararon llevando aproximadamente 0,5 gramos de sedimento a una prensa, donde se aplicó una presión que va desde los 4 a las 8 toneladas métricas. Esto depende de la composición que tenga el sedimento para que compacte bien el pellet, ya que algunas muestras eran en su totalidad arena. Para este caso se usó un aglomerante (polietileno) para que pueda formarse bien la pastilla en una proporción 1:3 (muestra : polietileno).

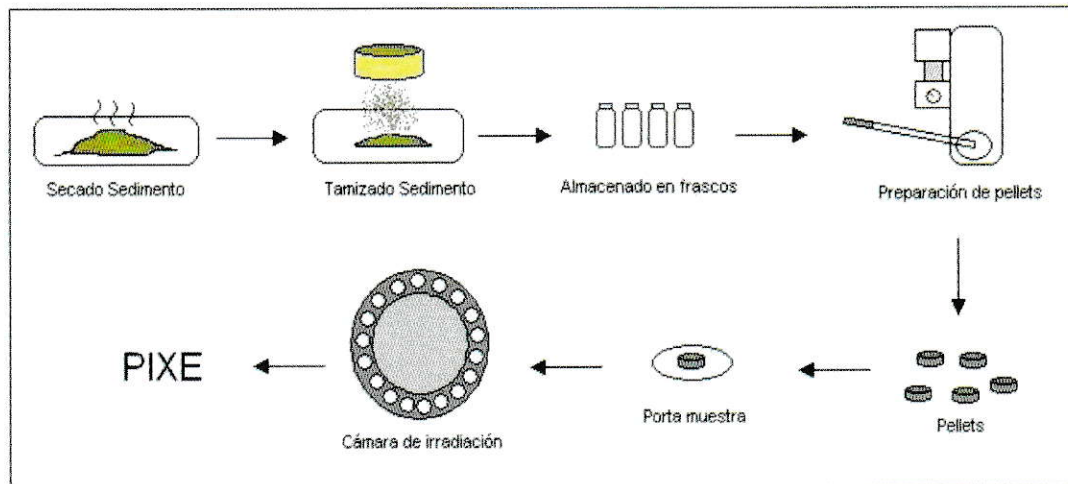
La siguiente figura muestra la prensa empleada para hacer los pellets.



**Figura 9:** Prensa utilizada para la preparación de pellets.



Una vez realizado este pre-tratamiento, las muestras se rotularon de acuerdo a la cuenca y sitios de muestreo y se almacenaron en porta filtros de polietileno. Para el método PIXE los pellets se colocaron en unas hojas de transparencia 3M y luego se llevan a una cámara de irradiación donde se realiza el análisis. La figura 10 muestra el desarrollo experimental de este trabajo.



**Figura 10:** Metodología tratamiento del sedimento.

### 3.4.2 Método PIXE

En este trabajo se utilizó un haz de protones (núcleos de Hidrógeno) proporcionado por un acelerador electrostático de tipo Van der Graaff, modelo KN3750. Este acelerador proporciona haces de partículas cargadas con energías que van desde 0,3 a 3,75 MeV por carga positiva.

Para la calibración instrumental y para la validación de la técnica como análisis cuantitativo fue necesario el uso de un material de referencia. Para este trabajo se utilizó el Certificate of Certified Referente Material, NCS DC 78301, River Sediments.

(CENMA) La generación de factores de sensibilidad a partir de estos estándares nos permite obtener información analítica elemental a partir del espectro de fluorescencia de rayos-X de cada una de las muestras, correlacionando el contenido elemental con cada punto geográfico de muestreo en el transecto de las cuencas en estudio.

### **3.4.3 Irradiación de las muestras.**

La irradiación de las muestras se realizó en una cámara de vacío de aluminio, ajustada sobre la línea del haz de protones que se orienta hacia un colimador de Tantalio de 1-2 mm de espesor. El colimador está ubicado a la entrada de la cámara, de modo que el haz se defina e incida en las muestras. Luego se encuentra otro colimador de Tantalio (Colimador Antiscattering), para evitar que las partículas que se dispersan o desenfocan entren a la cámara. En uno de los lados de la cámara tiene una tapa de acrílico para observar cuando el haz impacta sobre un blanco que contiene Fósforo.

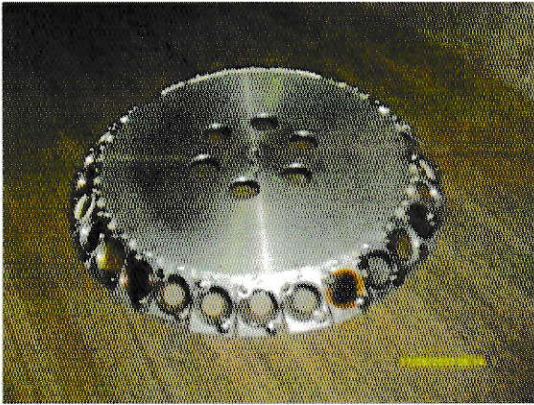
El haz impacta sobre la muestra en un ángulo de  $45^\circ$  con respecto a la normal de la muestra e induce en un átomo de la muestra radiación x característica, la cual se colecta con un detector de Si(Li) ubicado a  $90^\circ$  con respecto a la dirección del haz incidente (ver figura 15).

Con el fin de reducir la tasa de conteo de rayos x en el detector se coloca un colimador de Tantalio de 2,5 mm de diámetro entre la muestra y el detector, donde también se coloca una lámina de mylar ( $C_{10}H_8O_4$ )<sub>n</sub>, que permite la transmisión de los rayos x hacia el detector y además tener una diferencia de presión entre el interior y exterior de la cámara.

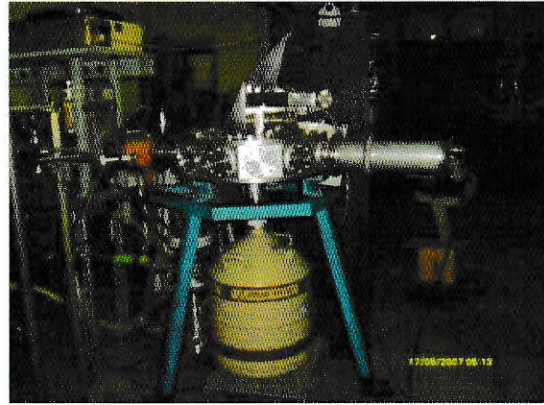
Al final de la cámara se ubica un copo de Faraday (Faraday cup) conectada a un integrador de carga que consiste en integrar la corriente de partículas cargadas.

La cámara tiene un porta muestra que permite optimizar el tiempo de medición, la cual rota y posiciona cada muestra centrado respecto al haz. Puede contener 30 muestras y rotar desde el exterior sin alterar el vacío de la cámara ( $10^{-5}$ - $10^{-6}$  Torr)

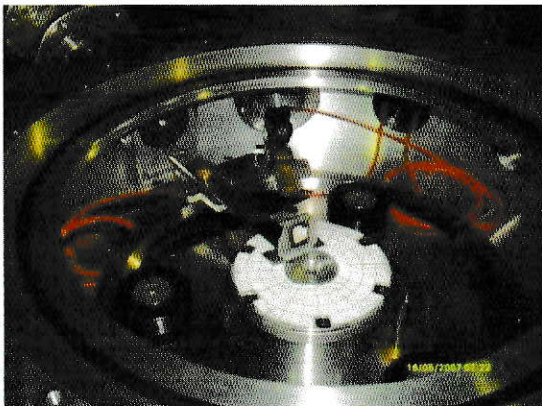
Las siguientes figuras muestran fotografías de la cámara que contiene el portamuestra y los demás dispositivos descritos anteriormente.



**Figura 11:** Portamuestra.



**Figura 13:** Cámara de vacío y detector.



**Figura 12:** Interior cámara de vacío.



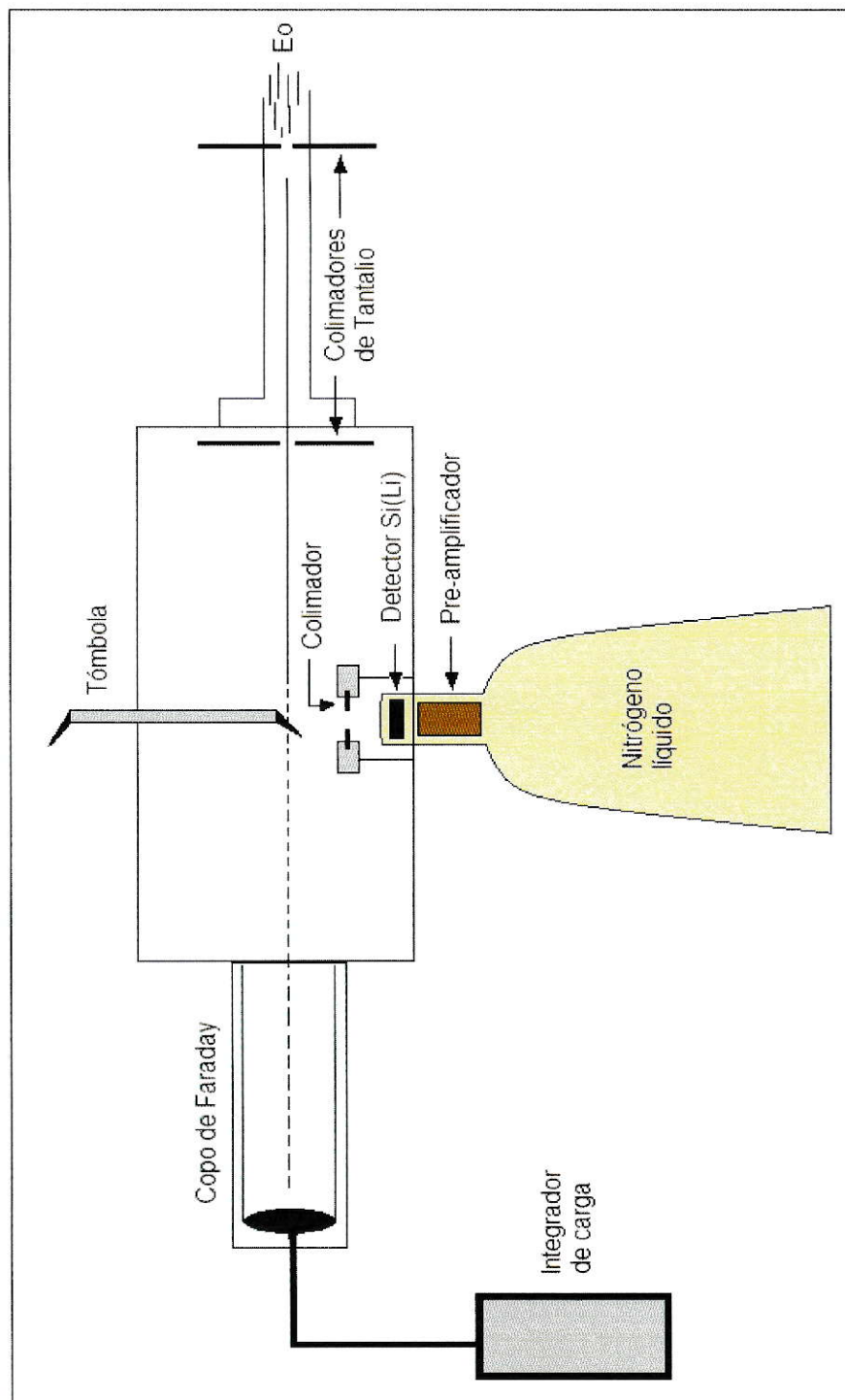
**Figura 14:** Muestras instaladas.

#### **3.4.4 Sistema de detección de rayos X**

Los rayos-X inducidos se colectan en un detector criogénico de Si (Li) marca Ortec serie SLP, modelo SLP-06165. El sistema espectroscópico también cuenta con un preamplificador interno, un amplificador marca Tennelec modelo 244 y un analizador multicanal (MCA) marca Ortec.

El sistema de detección lo forma un cristal semiconductor de Silicio dopado con Litio, sellado al vacío con una ventana de berilio de 25  $\mu\text{m}$  de espesor por donde los fotones incidentes llegan al detector. Este detector es enfriado por un dedo frío que se encuentra conectado a un recipiente que contiene Nitrógeno líquido a 77 K. El cristal está polarizado a -1000 V. El funcionamiento de un cristal semiconductor de Si (Li) se basa en que el fotón al llegar al cristal es absorbido, produciendo una ionización y haciendo que este se vuelva momentáneamente conductor. Con ello se crea pares electrón-hueco o cargas positivas y negativas. Idealmente, la magnitud de la carga libre recolectada en el cristal es proporcional a la energía del fotón incidente, y gracias al potencial aplicado es extraída del cristal, generándose un pulso de carga por cada fotón detectado, la que luego es amplificada por el amplificador y preamplificador.

El multicanal es un dispositivo que se encarga de convertir la señal análoga del amplificador en una señal lógica de 5 V. Esto se realiza por medio de la partición del voltaje en pequeñas divisiones de voltaje llamadas canales, cuya posición es función lineal de la energía del fotón incidente.

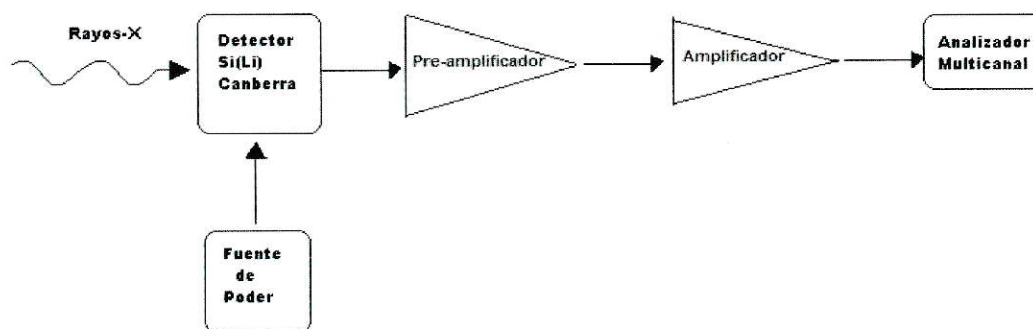


**Figura 15:** Montaje experimental (vista lateral).

El sistema amplificador- multicanal tiene incluido un circuito de eliminación de señales apiladas (PUR) y de corrección por tiempo muerto (LTC). Este apilamiento ocurre cuando llegan al detector más de un fotón con una separación de tiempo menor al tiempo que destina el amplificador en formar el pulso. Estas señales apiladas son consideradas por el amplificador como una sola que es agregada al espectro como una cuenta de energía mayor a la correspondiente a las señales individuales, las que no son contadas correctamente. Esto produce además un fondo continuo que empeora el límite de detección. (Llona, 1992).

La carga que se produce en el detector pasa al preamplificador, que convierte esta carga en un voltaje proporcional a ella. Luego, estas componentes electrónicas pasan a un amplificador que tiene un discriminador de umbral de ruido, filtros electrónicos que eliminan parte del ruido proveniente del preamplificador generando un pulso proporcional a la energía del fotón listo para ser almacenado por el multicanal.

La figura 16 muestra un diagrama del sistema de detección.



**Figura 16:** Diagrama de bloque del sistema de detección PIXE.

### 3.4.5 Método ICP-OES

Otra forma de analizar metales en muestras ambientales es mediante la Espectroscopia de Emisión Óptica en Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-OES). El método permite la determinación de metales en solución tales como As, Cd, Cu, Fe, Ni, Pb entre otros, en diferentes matrices como aguas, riles, suelos y sedimentos previa digestión ácida. La muestra es aspirada y transportada en forma líquida a un plasma de argón. En el interior del instrumento la muestra es convertida en un aerosol y al llegar al plasma es vaporizada, atomizada, excitada y/o ionizada. Los iones y átomos excitados emiten su radiación característica, la cual es detectada por un dispositivo foto sensible que produce señales de los analitos presentes en la muestra.

En el caso de los sedimentos se realizó una digestión ácida por el método EPA con una mezcla de HCl – HNO<sub>3</sub> 1:3 (agua regia), para así tener la muestra en estado líquido. Esta mezcla permite oxidar y destruir las partículas de sedimento con lo cual se obtiene la concentración de los metales totales en las muestras.

Los sedimentos colectados durante la segunda campaña de verano fueron medidos inicialmente mediante la técnica ICP-OES en el marco del desarrollo del estudio “Análisis de la composición físico química de los sedimentos fluviales y su relación con la disponibilidad de metales en agua” realizado por el Centro Nacional del Medio Ambiente de la Universidad de Chile, por lo que se dispone de estos resultados para realizar una comparación con las mediciones realizadas por PIXE en el presente trabajo y de este modo evaluar las diferencias o similitudes que puedan existir entre ambas técnicas. La medición por PIXE se realiza con la muestra en estado sólido y la medición por ICP-OES se efectúa mediante una extracción secuencial de los metales

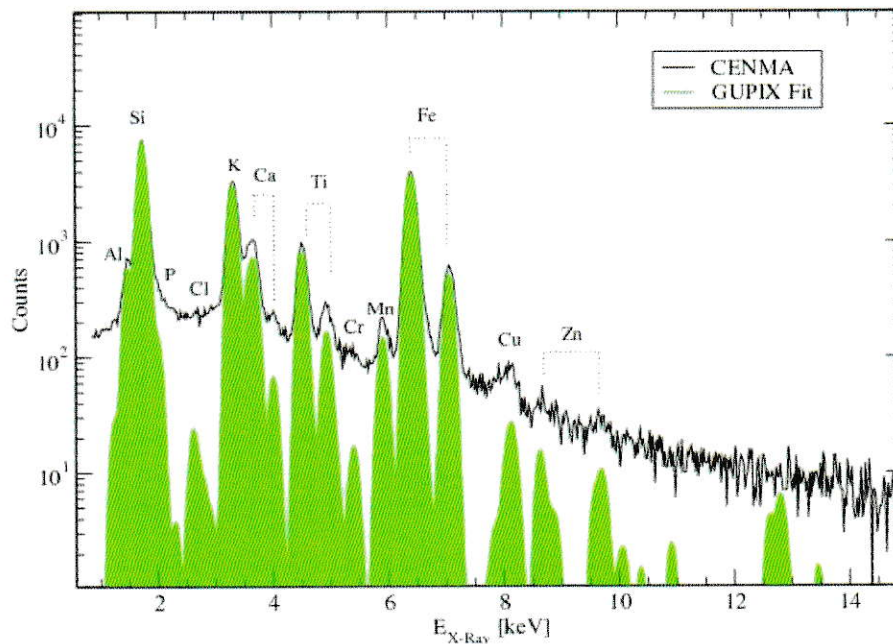
en cinco etapas, por lo que se obtienen los metales intercambiables, los metales enlazados a carbonato, los metales enlazados a óxidos de hierro y manganeso, los metales enlazados a materia orgánica y los metales residuales. Sin embargo, de éstas fracciones, solamente la digestión ácida de los metales totales permite una comparación con las mediciones efectuadas por PIXE.



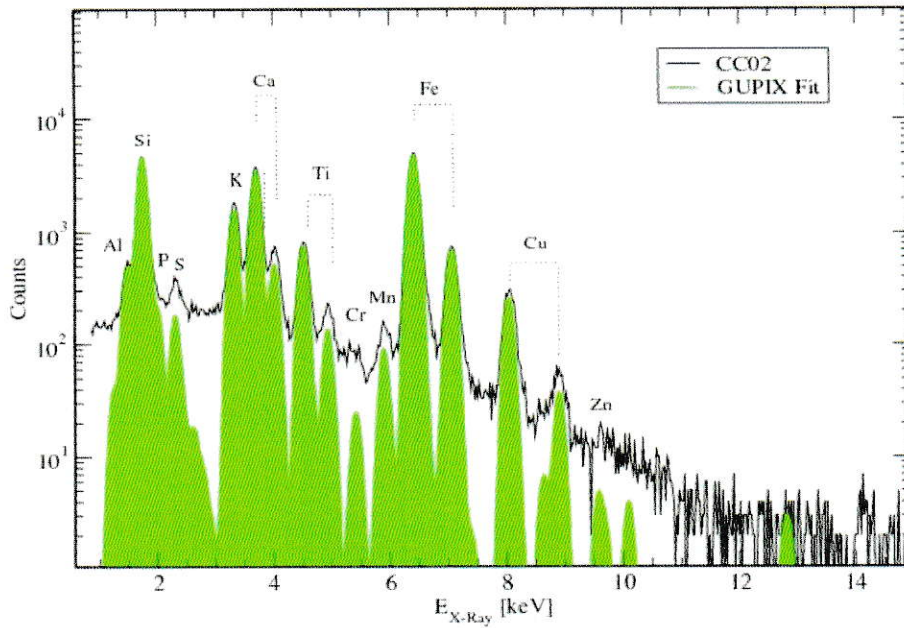
## IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 4.1 Análisis PIXE

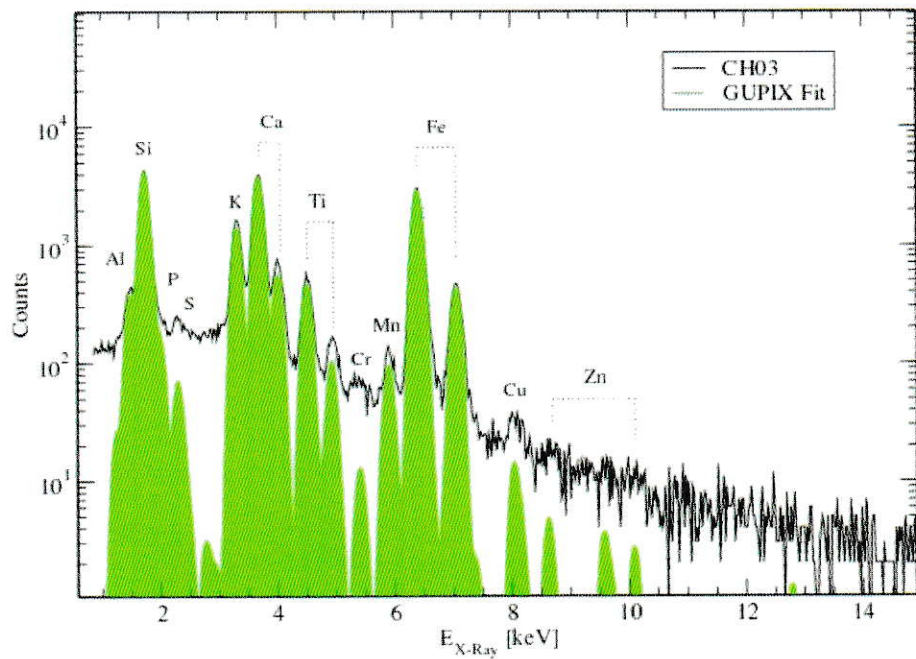
En la presente sección se detallan los resultados obtenidos del análisis elemental por PIXE. Una vez realizada la preparación y pre-tratamiento de las muestras en la fracción  $< 63 \mu\text{m}$ , estas son llevadas a una cámara que permite efectuar el vacío para un total de 30 muestras simultáneamente, las cuales se irradian con un haz de protones produciendo espectros de emisión de rayos X con señales características de cada elemento. Las siguientes figuras muestran algunos ejemplos de estos espectros, en los cuales se destaca el área de color verde que corresponde al ajuste obtenido mediante un programa computacional (GUPIX) que permite analizar las señales y cuantificar el contenido elemental presente en las muestras mediante el ajuste de una función (ver anexo 1).



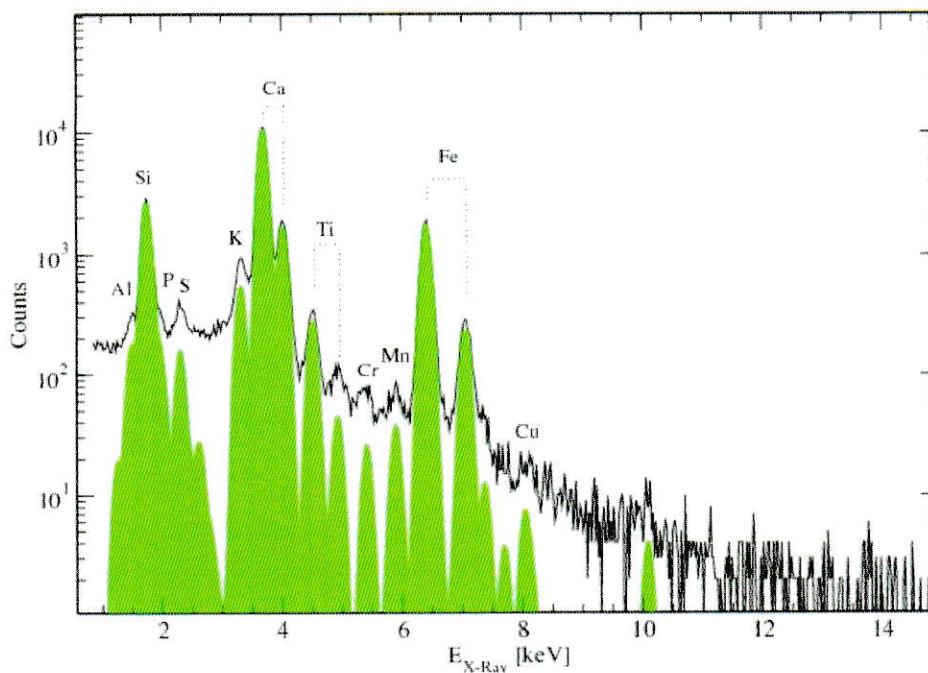
**Figura 17:** Espectro de emisión de rayos-X obtenido para un material de referencia de sedimentos facilitado por el Centro Nacional del Medio Ambiente (CENMA).



**Figura 18:** Espectro de emisión de rayos-X obtenido para la muestra del sitio “Río Coya” de la cuenca del Cachapoal.



**Figura 19:** Espectro de emisión de rayos-X obtenido para la muestra del sitio “Salamanca” de la cuenca del Choapa.



**Figura 20:** Espectro de emisión de rayos-X obtenido para la muestra del sitio “Puente Negro” de la cuenca del Choapa.

La concentración de elementos se presenta mediante tablas y gráficos agrupados por río de norte a sur y por sitio de muestreo de este a oeste. Debido a que se analizan una gran cantidad de elementos que poseen rangos de concentración muy variados, los resultados serán presentados separando los componentes mayoritarios de los minoritarios en cada muestra. El criterio para separar cada grupo de elementos se eligió en función de los niveles encontrados en las muestras que permite desplegar la información obtenida de forma ordenada y concisa, siendo los componentes mayoritarios aquellos que en promedio en todos los sitios de cada cuenca alcanzan un valor mayor que 1000  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ .

Cabe destacar que el análisis de Silicio fue el más abundante, ya que pertenece a la naturaleza arenosa del sedimento. Para la cuenca del Río Choapa y Cachapoal representa en promedio un 60% respecto del total de elementos y para la cuenca del Río Aconcagua un 57%. De esta manera no se consideran en las tablas y gráficas para así poder apreciar mejor los demás metales en estudio. (tablas correspondientes anexo 4).

#### **4.1.1 Cuenca del río Choapa**

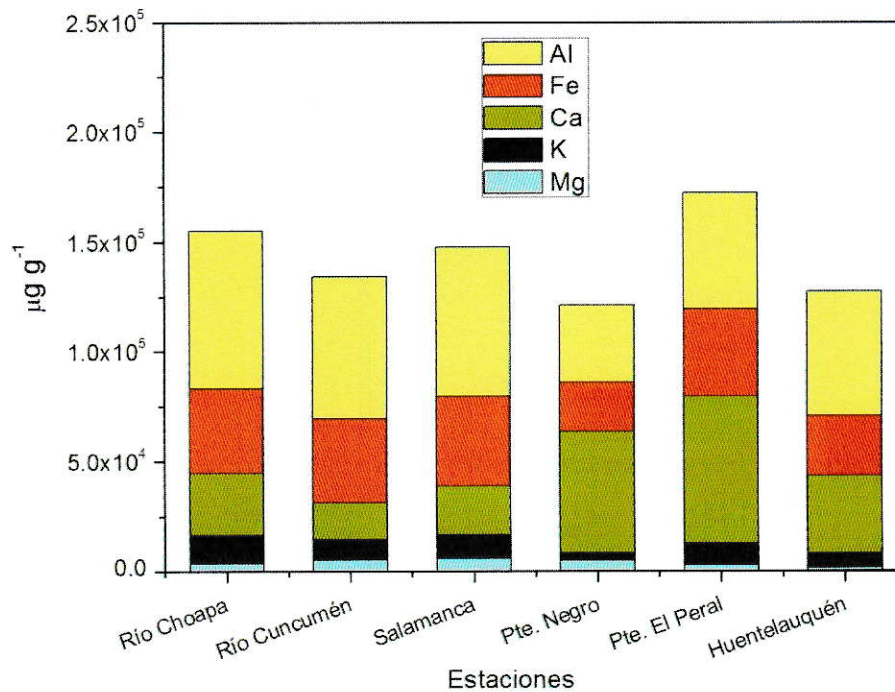
La cuenca del río Choapa está influenciada por diversas fuentes de contaminación naturales y antrópicas. Entre las fuentes naturales está la lixiviación superficial y subterránea de minerales desde formaciones rocosas, que contribuyen a la presencia de aluminio-silicatos en la forma de sedimentos. Entre las fuentes antropogénicas se destaca la intensa actividad minera con descargas de riles y drenajes ácidos de minas, contaminación difusa por aguas servidas, ganadería y uso de plaguicidas y fertilizantes agrícolas.

Se presentan los resultados para seis sitios de muestreo, de los cuales “Río Cuncumén” está impactado por las actividades desarrolladas por la minera Los Pelambres. Por otra parte, “Puente El Peral” también está influenciado por la actividad minera. El resto de las estaciones de muestreo presenta una tendencia más homogénea con respecto a las fuentes de contaminación que determinan el contenido elemental del sedimento.

Los componentes mayoritarios encontrados por PIXE en los sedimentos del río Choapa se presentan en la tabla 4 y en la figura 21.

**Tabla 4:** Elementos mayoritarios de los sedimentos del Río Choapa ( $\mu\text{g/g}$ ).

Estación	Al	Fe	Ca	K	Mg
Río Choapa	72070	38224	28406	12762	3680
Río Cuncumén	64875	38269	16724	9190	5290
Salamanca	67941	40809	22185	10831	5861
Pte. Negro	35376	22265	55281	3546	4833
Pte. El Peral	52779	40060	66935	9655	2948
Huentelauquén	56868	27015	35553	6542	1559



**Figura 21:** Componentes mayoritarios en las seis estaciones del río Choapa.

Los componentes mayoritarios en los sedimentos de la cuenca del río Choapa son aluminio, hierro, calcio, potasio y magnesio. Las estaciones “Choapa”, “Cuncumén” y “Salamanca”, presentan un contenido regular de los elementos mayoritarios, con

aluminio en mayor proporción seguido de hierro, calcio, potasio y magnesio. Desde la estación “Pte. Negro” al oeste se observa una tendencia distinta, en la cual calcio alcanza niveles mucho más altos que en las demás estaciones, superando los valores encontrados para hierro y aluminio en “Pte. Negro” y “Pte. “El Peral”. En estas estaciones potasio y magnesio no superan los 10.000  $\mu\text{g.g}^{-1}$ .

Potasio se encuentra en todas las estaciones en baja concentración. Se encontró una mayor proporción en “Choapa”, “Salamanca” y Pte Peral” lo que podría deberse a contaminación difusa por fertilizantes y plaguicidas de sitios aledaños.

El aporte de magnesio es bajo en casi todas las estaciones, lo que indica un aporte antropogénico poco significativo. Los valores más altos se encuentran en “Cuncumén”, lo que podría deberse a descargas de riles mineros y contaminación difusa por aguas servidas. También se destaca mayor concentración en “Salamanca” debido a contaminación difusa por fertilizantes.

Calcio se encuentra presente en todas las estaciones de muestreo. La concentración más alta se produce en “Pte Negro” y “Pte Peral”, lo que puede explicarse por la contaminación urbana de las cercanías de centros poblados (Salamanca e Illapel respectivamente).

Las concentraciones de aluminio se encuentran en forma variable a través de toda la cuenca. Se observan los valores más altos en las tres primeras estaciones, lo que

indica que además de la componente litogénica de este elemento hay un aporte antrópico por las faenas mineras. Aluminio vuelve a aparecer en una concentración apreciable en “Huentelauquén” debido al arrastre de material proveniente de los sitios de más alta pendiente.

Hierro se encontró en todas las estaciones en cantidades apreciables. Se observa una disminución en “Pte Negro” y reaparece en “Pte Peral”. Este elemento tiene un aporte litogénico en “Choapa” y luego en “Cuncumén” posee un aporte antrópico influenciado por la actividad minera de esta zona.

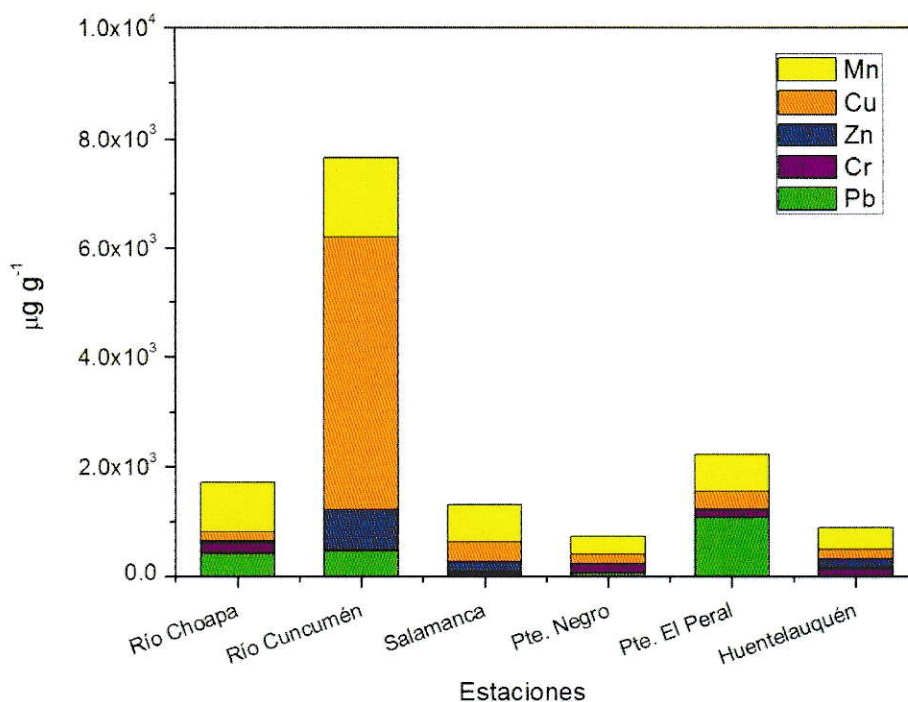
Con respecto a la magnitud de las concentraciones se puede decir que en promedio para toda la cuenca, aluminio representa 16%, calcio 10%, hierro 9%, potasio 2% y magnesio 1%.

La tabla 5 y la figura 22 resumen las concentraciones encontradas para los elementos minoritarios en los sedimentos de la cuenca del Choapa.

**Tabla 5:** Elementos minoritarios de los sedimentos del Río Choapa ( $\mu\text{g/g}$ ).

<b>Estación</b>	<b>Mn</b>	<b>Cu</b>	<b>Zn</b>	<b>Cr</b>	<b>Pb</b>
<b>Río Choapa</b>	893	156	34	197	425
<b>Río Cuncumén</b>	1458	4978	748	<LD*	472
<b>Salamanca</b>	672	362	190	78	<LD
<b>Pte. Negro</b>	323	173	<LD	161	69
<b>Pte. El Peral</b>	671	324	<LD	151	1073
<b>Huentelauquén</b>	396	165	171	155	<LD

\* No hay suficiente señal en el espectro para detectar el contenido del metal con un buen grado de confianza.



**Figura 22:** Componentes minoritarios en las seis estaciones del río Choapa.

Los componentes minoritarios en los sedimentos de la cuenca del río Choapa son manganeso, cobre, zinc, cromo y plomo.

Manganeso presenta una tendencia regular propia de elementos de origen litogénico en todas las estaciones de muestreo, ya que sus concentraciones tienen una menor variabilidad. “Cuncumén” es el sitio con mayor influencia minera, reflejado por su mayor concentración.



Cobre está presente en mayor proporción en “Cuncumén, sobrepasando en gran medida hasta 10 veces su concentración sobre las demás estaciones. Esto podría ser por su procedencia antrópica de las faenas mineras, ya que en este sitio se realizan descargas de riles. Los aumentos de cobre en las demás estaciones no son homogéneos. Se observa un pequeño aumento en “Salamanca” y luego su concentración disminuye hasta llegar a “Huentelauquén”.

Zinc se encuentra en concentraciones relativamente bajas en toda la cuenca, exceptuando “Cuncumén”, donde su valor es significativamente mayor al resto de las estaciones. Este elemento desaparece en “Pte Negro” para luego reaparecer en “Huentelauquén”. La existencia de zinc además de su origen litogénico, podría deberse al factor antropogénico de la minería por remoción del elemento desde la roca.

Cromo y Plomo se encuentran en concentraciones bajas, lo que indica un origen litogénico. Se observa una concentración de Plomo sobre los  $1000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  en “Pte Peral”, esto puede deberse a contaminación difusa desde sectores alcaños.

#### **4.1.2 Cuenca del río Aconcagua**

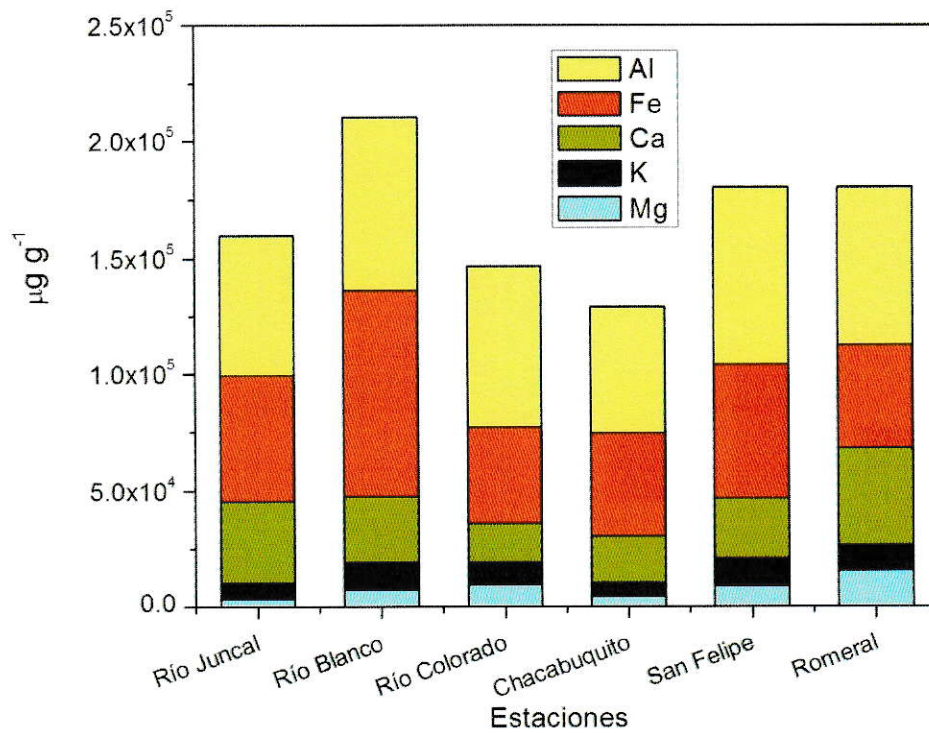
Para esta cuenca existe un número importante de faenas mineras, las cuales se dedican principalmente a la explotación del cobre, descargando material de descarte y aguas de mina. La más importante corresponde a la minera andina CODELCO con su efluente minero Los Leones. Otra fuente antrópica es la contaminación difusa por aguas servidas y contaminación agrícola por aplicación de fertilizantes y plaguicidas al suelo. Entre las fuentes naturales de contaminación se encuentran la lixiviación superficial y subterránea de filones del mineral, escorrentía de arcillas que contribuyen a la presencia de alumino-silicatos.

Se presentan los resultados para seis estaciones de muestreo, de las cuales “Río Blanco” es el sector más intervenido por contaminación debido principalmente a la minera de Cobre Andina CODELCO. “San Felipe” también está influenciado por la actividad minera (Minera Santa Ana), además de otros factores antrópicos de la zona como contaminación por aguas servidas y uso de plaguicidas y fertilizantes en la agricultura.

El análisis por PIXE de los componentes mayoritarios encontrados en los sedimentos del río Aconcagua se presenta en la tabla 6 y figura 23.

**Tabla 6:** Elementos mayoritarios de los sedimentos del Río Aconcagua ( $\mu\text{g/g}$ ).

Estación	Al	Fe	Ca	K	Mg
Río Juncal	60299	53802	34995	7229	3343
Río Blanco	74017	88819	28322	11619	7602
Río Colorado	69645	41213	16674	9765	9406
Chacabuquito	54395	44069	20094	5989	4433
San Felipe	76147	57369	25772	11953	8912
Romeral	67732	44494	41588	10803	15548



**Figura 23:** Componentes mayoritarios en las seis estaciones del río Aconcagua.

El análisis de aluminio para el río Aconcagua muestra un comportamiento regular, con concentraciones relativamente altas en todas las estaciones, especialmente en “Río Blanco” y “San Felipe”, alcanzando niveles de concentración sobre los 70.000  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$

Hierro se encuentra presente en concentraciones similares en toda la cuenca, a excepción de “Río Blanco”, el cual presenta concentraciones que duplican las encontradas en algunas estaciones.

Potasio muestra una tendencia similar a los elementos anteriores, con mayores aportes en “Río Blanco” y “San Felipe”. Estas estaciones registran las mayores concentraciones para aluminio, hierro y potasio, lo cual es evidencia de la influencia minera que existe debido al mayor desprendimiento de la roca madre realizado por estas actividades.

Calcio muestra variaciones de una estación a otra, los niveles más bajos se encuentran en “Río Colorado” y “Chacabuquito”, mientras que las mayores concentraciones se observan en “Río Juncal” y “Romeral”. Magnesio muestra una tendencia similar a calcio, con la estación “Romeral” representando el mayor aporte para estos elementos.

Después de Silicio; le sigue en abundancia aluminio y hierro, lo que indica que estas especies tienen un origen litogénico, ya que se encuentran presentes en todas las

estaciones sin mayores variaciones. La mayor concentración de estos elementos se encuentra en “Río Blanco”, en el cual hierro y aluminio indican la influencia minera debido a descargas de riles de la minera Codelco Andina. La estación “San Felipe” también muestra un comportamiento similar, ya que existe gran actividad agrícola y debido al bajo caudal estos elementos tienden a acumularse en los sedimentos.

La concentración de calcio es más alta en “Río Juncal”, lo que podría deberse a la presencia de carbonatos; luego disminuye hasta volver a aumentar en “San Felipe” debido al arrastre de material desde los sitios de mayor pendiente.

Potasio se encuentra en todas las estaciones en cantidades similares, lo que muestra su procedencia litogénica. Al igual que magnesio se encuentra en bajas concentraciones, indicando su escaso aporte antrópico. Las mayores concentraciones de magnesio se registran en “Río Colorado”, “San Felipe” y “Romeral”, lo cual podría deberse al aporte urbano por descargas de aguas servidas.

Con respecto a la magnitud de las concentraciones se puede decir que en promedio para toda la cuenca, aluminio representa 17%, calcio 7%, hierro 14%, potasio 2% y magnesio 2%.

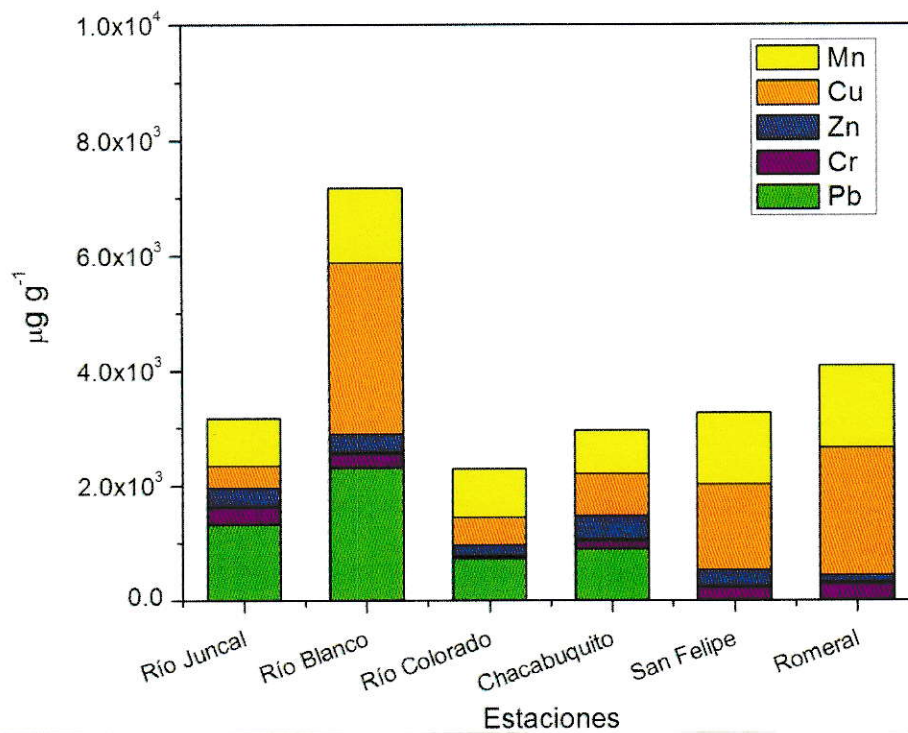
Los principales elementos minoritarios presentes en los sedimentos del Aconcagua se muestran en la tabla 7, figura 24.

**Tabla 7:** Elementos minoritarios de los sedimentos del Río Aconcagua ( $\mu\text{g/g}$ ).

Estación	Mn	Cu	Zn	Cr	Pb
Río Juncal	821	390	327	303	1324
Río Blanco	1291	2989	336	253	2305
Río Colorado	834	490	190	35	735
Chacabuquito	745	732	431	149	896
San Felipe	1232	1494	302	227	<LD*
Romeral	1440	2203	147	300	<LD

\* No hay suficiente señal en el espectro para detectar el contenido del metal con un buen grado de confianza.

La Figura 24 muestra estos resultados, destacando las tendencias obtenidas para los diferentes elementos a través de los sitios de muestreo.



**Figura 24:** Componentes minoritarios en las seis estaciones del río Aconcagua.

Las concentraciones de manganeso presentan una tendencia relativamente constante hasta la estación “Chacabuquito”, luego los niveles aumentan y permanecen constantes en “San Felipe” y “Romeral”.

La tendencia de cobre en la parte alta del río muestra un aumento de casi 10 veces entre “Río Juncal” y “Río Blanco”, lugar donde se presenta la mayor concentración de cobre ( $\sim 3000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ). En la estación “Río Colorado” los niveles de concentración disminuyen hasta niveles similares a los encontrados en la primera estación para luego aumentar progresivamente hasta “Romeral”, cuya concentración en el sedimento supera los  $2000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ .

Zinc se encuentra en concentraciones bajas en todas las estaciones. Los valores más altos se encuentran en “Río Blanco” y Chacabuquito”.

Cromo presenta una tendencia variable; en las tres primeras estaciones tiende a disminuir para luego volver a aumentar en desde “Chacabuquito” hasta “Romeral”.

Plomo presenta un comportamiento similar en “Río Juncal” y “Río Blanco” con concentraciones sobre los  $1300 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ , de igual forma “Río Colorado” y “Chacabuquito” presentan la misma tendencia, con concentraciones entre los 700 y  $900 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ . En “San Felipe” y “Romeral” no se detectó este elemento.

Manganeso al estar presente en toda la cuenca en concentraciones relativamente similares, muestra un origen litogénico. En cambio cobre presenta su mayor concentración en “Río Blanco” que corresponde al sector con influencia minera, además en “Río Juncal” se observó la menor concentración de cobre que es la estación sin actividad minera, por lo cual la procedencia de este elemento en “Río Blanco” es antrópica. Los niveles encontrados en “San Felipe” y “Romeral” son también de gran importancia ya que en estos lugares existe contaminación antrópica, lo que podría deberse al arrastre de material de las faenas mineras desde “Río Blanco” hacia estos sectores de menor pendiente. Además se puede producir una depositación de este elemento debido al bajo caudal.

Zinc y cromo al mostrar concentraciones bajas y relativamente constantes en todas las estaciones indica su origen litogénico.

Plomo presenta un comportamiento variable a través de los sitios, las mayores concentraciones se encuentra en “Río Juncal”, “Río Blanco” , “Río Colorado” y “Chacabuquito” lo que podría deberse a aportes antropogénicos.

#### **4.1.3 Cuenca del río Cachapoal**

La cuenca del río Cachapoal cuenta con diversas actividades industriales, siendo su principal actividad económica la silvoagropecuaria y minera. La minera más importante es El Teniente, cuyo principal afluente es el estero Coya que descarga sus residuos al Cachapoal impactando significativamente la calidad de estas aguas. La contaminación agrícola por el uso de fertilizantes en suelos y contaminación urbana es



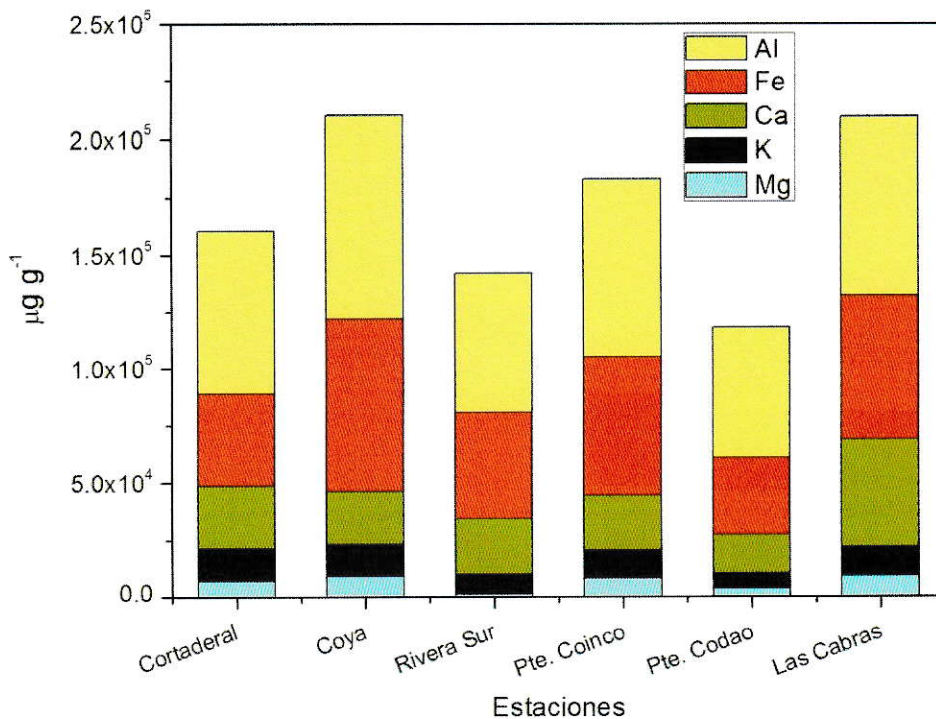
otra fuente antrópica de importancia que se da principalmente en centros poblados como “Coinco” y “Las Cabras”. Además de la minería, el sector industrial cuenta con industrias de alimentos, avícolas, fabricación de vinos, etc., las que generan residuos en la cuenca. Como fuentes naturales de contaminación destaca principalmente la escorrentía de silicatos de aluminio y la lixiviación subterránea y superficial de minerales desde la roca madre.

A continuación se presentan los resultados obtenidos en seis estaciones de muestreo del Río Cachapoal, en el cual destaca la estación “Río Coya”, con mayor influencia minera debido a la presencia de metales propios de estas actividades en mayores niveles de concentración respecto a otros sitios.

El análisis por PIXE de los componentes mayoritarios encontrados en los sedimentos del río Cachapoal se presenta en la tabla 8 y figura 25.

**Tabla 8:** Elementos mayoritarios de los sedimentos del Río Cachapoal ( $\mu\text{g/g}$ ).

<b>Estación</b>	<b>Al</b>	<b>Fe</b>	<b>Ca</b>	<b>K</b>	<b>Mg</b>
<b>Cortaderal</b>	71488	40310	27271	14409	7057
<b>Río Coya</b>	88053	75309	23489	13853	9212
<b>Rivera Sur</b>	61261	46311	24096	8898	1407
<b>Coinco</b>	77609	60492	24065	12131	8355
<b>Codao</b>	57212	33345	16746	7004	3643
<b>Las Cabras</b>	77172	62912	46913	12814	9155



**Figura 25:** Componentes mayoritarios en las seis estaciones del río Cachapoal.

Aluminio se mantiene en concentraciones altas en casi todos los sitios. La mayor concentración se registra en “Río Coya”, mientras que los niveles más bajos de este elemento se encuentran en “Rivera Sur” y “Codao”.

Hierro se encuentra en todas las estaciones en concentraciones apreciables. El mayor aporte de este elemento se produce en “Río Coya”, siguiéndole en abundancia “Coinco” y “Las Cabras”.

Calcio presenta una tendencia homogénea en la parte alta de la cuenca hasta llegar a “Codao”, donde disminuye para finalmente aumentar en “Las Cabras” que registra la mayor concentración de calcio de toda la cuenca.

Potasio tiende a disminuir desde “Cortaderal” hasta “Rivera Sur”. Los mayores niveles se encuentran en las estaciones “Cortaderal” y “Río Coya”.

Los mayores aportes de magnesio encontrados para la cuenca son en “Río Coya”, “Coinco” y “Las Cabras”. “Rivera Sur” muestra la concentración más baja de este elemento, con diferencias respecto a los otros sitios de hasta 9 veces su concentración; sus valores son cercanos a los  $1400 \mu\text{g.g}^{-1}$ .

Los elementos que se encuentran en abundancia son aluminio y hierro, ambos son originados en las faenas mineras por remoción de material y mantienen un comportamiento similar a lo largo de las estaciones, aumentando levemente en sectores cercanos a las mineras.

Calcio está presente en toda la cuenca en cantidades regulares, lo que indica su origen litogénico. En “Las Cabras” su concentración supera el valor de los demás sitios por sobre los  $46.000 \mu\text{g.g}^{-1}$  debido a su aporte antrópico por contaminación urbana de sitios aledaños. “Cortaderal” es la segunda estación con gran aporte de este elemento posiblemente debido a la remoción de la roca y arrastre de material, transportándolo hacia sitios de menor pendiente.

Potasio y magnesio se mantienen en concentraciones bajas en toda la cuenca, lo que indica su origen litogénico y escaso aporte antrópico. En “Coya” el leve aumento se

debería a faenas mineras mientras que en “Coinco” y “Las Cabras” podría deberse a contaminación urbana y aporte antrópico por utilización de plaguicidas en sitios aledaños.

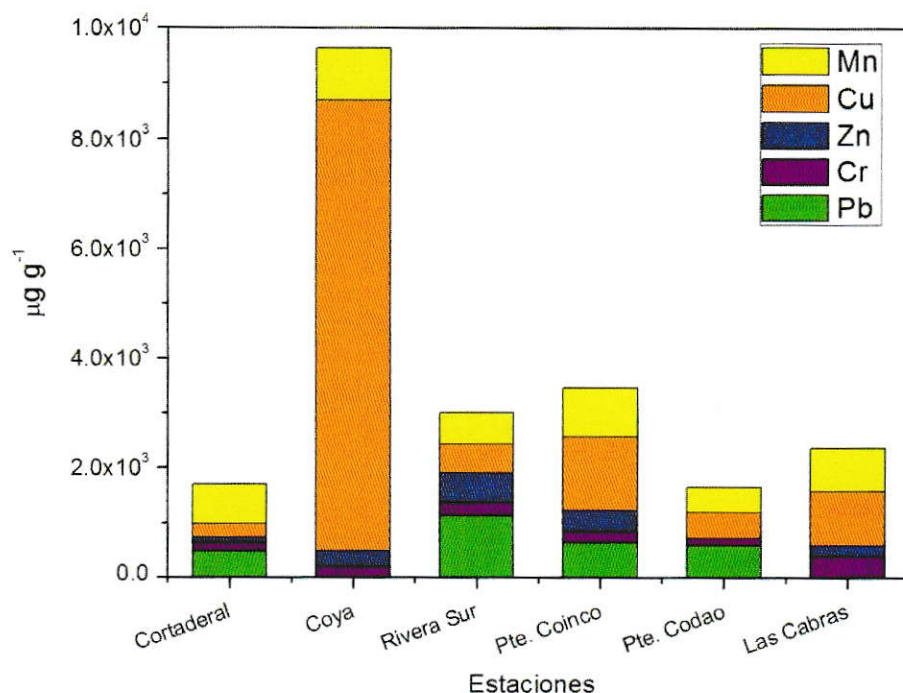
Con respecto a la magnitud de las concentraciones se puede decir que en promedio para toda la cuenca, aluminio representa un 17%, calcio un 6%, hierro un 12%, potasio un 3% y magnesio un 1%.

Los principales elementos minoritarios presentes en los sedimentos del Cachapoal se muestran en la tabla 9 y figura 26

**Tabla 9:** Elementos minoritarios de los sedimentos del Río Cachapoal ( $\mu\text{g/g}$ ).

<b>Estación</b>	<b>Mn</b>	<b>Cu</b>	<b>Zn</b>	<b>Cr</b>	<b>Pb</b>
<b>Cortaderal</b>	709	250	93	155	486
<b>Río Coya</b>	916	8206	292	202	<LD*
<b>Rivera Sur</b>	579	510	538	241	1128
<b>Coinco</b>	900	1320	390	201	640
<b>Codao</b>	454	462	<LD	136	595
<b>Las Cabras</b>	775,4	977,7	199	396,2	<LD

\* No hay suficiente señal en el espectro para detectar el contenido del metal con un buen grado de confianza.



**Figura 26:** Componentes minoritarios en las seis estaciones del río Cachapoal.

Los elementos minoritarios para la cuenca del río Cachapoal son manganeso, cobre, zinc, cromo y plomo. Manganeso mantiene sus concentraciones relativamente estables, observando su máximo en “Río Coya”. Cobre muestra claramente la máxima concentración en “Río Coya” sobre los  $8000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  por lo cual podría ser considerado un componente mayoritario del sedimento. Por otra parte las estaciones “Coinco” y “Las Cabras” presentan altos niveles de este elemento después de la estación “Río Coya”, con valores cercanos a los  $1000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ . Zinc fue detectado en bajas concentraciones. Los mayores niveles encontrados son las estaciones “Río Coya”, “Rivera Sur” y “Coinco”. En “Codao” no fue detectado.

La tendencia de cromo es aumentar en sectores de mayor pendiente (“Cortaderal”, “Río Coya”, “Rivera Sur”), luego disminuye en “Coinco” para luego aumentar en “Las Cabras” con la mayor concentración observada.

El aporte de plomo en toda la cuenca es bajo, a excepción de la estación “Rivera Sur” que registró la mayor concentración sobre los 1000  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ . En “Río Coya” y “Las Cabras” este elemento no fue detectado.

Manganeso al presentar concentraciones relativamente constantes y en toda la cuenca indica un origen litogénico.

Los niveles de cobre encontrados en la cuenca se hacen importantes a partir de “Río Coya”, estación con influencia minera, en donde la concentración de este elemento supera ampliamente a las demás estaciones. Cabe destacar el hecho de que este elemento se encuentra en muy baja concentración en “Cortaderal”, lo cual evidencia su origen antropogénico a partir del sitio “Río Coya”. Los sitios “Coinco” y “Las Cabras” se observan altos niveles lo que podría deberse a aportes antropogénicos como descargas de riles que se efectúan en la zona. También puede tener influencia agrícola, debido al uso de plaguicidas que contengan sales de cobre. Las demás estaciones que contienen este elemento pueden deberse además al arrastre de material desde la minería y sectores de mayor pendiente como es el caso de “Codao” asociado a la actividad industrial.

Los resultados obtenidos para zinc son bajos, destacando las concentraciones más representativas en las estaciones “Río Coya”, “Rivera Sur” y “Coinco”, a pesar que este metal es en gran parte litogénico, en estos puntos ha influido la contaminación de origen antropogénico, señalando en importancia a “Río Coya” por influencia minera. También puede deberse a contaminación por aguas servidas que puede influir en la calidad de estas aguas y por ende al sedimento.

Cromo está presente en toda la cuenca y en concentraciones relativamente similares, lo que podría indicar un origen litogénico por el desprendimiento de material desde la roca madre. “Las Cabras” recibe la mayor cantidad de este elemento, lo que podría deberse al arrastre desde sectores de mayor pendiente y luego su posterior sedimentación. Además, en este punto existe gran influencia antrópica debido a la contaminación urbana y uso de fertilizantes en suelos.

Para el caso de plomo, los mayores niveles encontrados están en “Rivera Sur”, “Coinco” y “Codao”, lo que podría explicarse por la descarga de residuos de tipo industrial. En estas estaciones existe gran actividad agrícola e industrial, destacando diversas industrias como “Agrosuper Lo Miranda” en el sitio “Coinco” y “Agrícola Súper” en el sitio “Codao”, que desechan residuos de animales aportando en gran medida a la contaminación por este elemento.

## 4.2 Análisis estadísticos

El análisis de correlación permite conocer las asociaciones que pueden existir entre los elementos medidos por PIXE en los sedimentos. Este análisis entrega un coeficiente de correlación entre las variables analizadas, en este caso la concentración de elementos medida en el sedimento.

El coeficiente de correlación ( $r$ ) expresa el grado de asociación o interdependencia de par de variables analizadas. El valor del coeficiente de correlación puede tomar valores desde menos uno hasta uno, indicando que mientras más cercano a uno sea el valor del coeficiente de correlación, mayor será el grado de dependencia entre las dos variables, la cual puede ser directa o inversa. Si es igual a cero se concluirá que no existe relación lineal alguna entre ambas variables.

Para el análisis de correlación se consideró el número total de las muestras para cada cuenca y los 11 metales estudiados. La tabla 10 presenta este análisis para los elementos en estudio del río Choapa.



**Tabla 10:** Matriz de correlación de los elementos estudiados para el río Choapa

	<i>Mg</i>	<i>Al</i>	<i>Si</i>	<i>K</i>	<i>Ca</i>	<i>Cr</i>	<i>Mn</i>	<i>Fe</i>	<i>Cu</i>	<i>Zn</i>	<i>Pb</i>
Mg	1										
Al	0,11	1									
Si	0,13	<b>0,70</b>	1								
K	0,12	<b>0,90</b>	<b>0,91</b>	1							
Ca	-0,40	<b>-0,75</b>	-0,17	-0,43	1						
Cr	-0,59	-0,27	0,20	-0,08	0,57	1					
Mn	0,40	0,61	0,20	0,55	-0,60	<b>-0,70</b>	1				
Fe	0,28	<b>0,77</b>	<b>0,79</b>	<b>0,90</b>	-0,32	-0,36	0,63	1			
Cu	0,40	0,25	-0,29	0,08	-0,51	<b>-0,86</b>	<b>0,87</b>	0,27	1		
Zn	0,37	0,37	-0,28	0,10	-0,68	<b>-0,91</b>	<b>0,81</b>	0,26	<b>0,96</b>	1	
Pb	-0,20	0,05	0,31	0,37	0,47	0,03	0,36	0,53	0,17	-0,04	1

Las correlaciones indican asociaciones positivas entre Al-Si; Al-K; Al-Fe; Si-K; Si-Fe; K-Fe; Mn-Cu; Mn-Zn y Cu-Zn, ya que se obtienen coeficientes de correlación mayores que 0.7. Altos valores de este índice indican que los metales asociados en la matriz podrían tener el mismo origen. Sin embargo, es importante señalar que estas asociaciones entre los metales también pueden darse producto de la dependencia del pH, el potencial redox o la formación de complejos con la materia orgánica. Las correlaciones entre silicio, aluminio, potasio y hierro confirman el origen común de estos metales, en este caso, los incrementos en la concentración observada se pueden explicar por el desprendimiento y arrastre de material litogénico que producen altos valores de estos elementos en conjunto. Por otra parte, los altos coeficientes encontrados

entre manganeso, cobre y zinc demuestran que son originados por fuentes antropogénicas de contaminación, principalmente actividades relacionadas con las faenas mineras, como drenaje ácido de minas, descargas de aguas residuales e inundación de tranques de relave, que ocasionan la depositación y acumulación de estos metales en el sedimento.

Las correlaciones con un coeficiente menor a 0.7 indican que puede existir cierta correlación entre los metales ( $0.5 < r < 0.7$ ), pero no es tan significativa en comparación con los casos analizados anteriormente, por lo que no serán considerados en este análisis.

La tabla 11 presenta la matriz de correlación para los elementos medidos en los sedimentos del río Aconcagua.

**Tabla 11:** Matriz de correlación de los elementos estudiados para el río Aconcagua

	<i>Mg</i>	<i>Al</i>	<i>Si</i>	<i>K</i>	<i>Ca</i>	<i>Cr</i>	<i>Mn</i>	<i>Fe</i>	<i>Cu</i>	<i>Zn</i>	<i>Pb</i>
Mg	1										
Al	0,51	1									
Si	0,23	<b>0,91</b>	1								
K	0,65	<b>0,97</b>	<b>0,88</b>	1							
Ca	0,40	0,04	0,05	0,19	1						
Cr	0,10	0,05	0,23	0,16	<b>0,90</b>	1					
Mn	<b>0,76</b>	0,69	0,67	<b>0,83</b>	0,60	0,55	1				
Fe	-0,17	0,49	<b>0,78</b>	0,47	0,12	0,38	0,42	1			
Cu	0,50	0,58	<b>0,71</b>	<b>0,71</b>	0,41	0,46	<b>0,87</b>	<b>0,72</b>	1		
Zn	<b>-0,84</b>	-0,45	-0,09	-0,52	-0,35	0,03	-0,47	0,31	-0,15	1	
Pb	-0,55	-0,06	0,22	-0,13	-0,12	0,07	-0,18	<b>0,73</b>	0,25	0,47	1

En esta cuenca existen menos asociaciones significativas que en la cuenca del Choapa. Nuevamente se encuentran correlaciones positivas entre aluminio, silicio y potasio, indicando su fuente de origen común. Por otra parte, cobre, hierro y manganeso también presentan altos coeficientes comprobando su origen antrópico. En esta cuenca destaca la correlación entre hierro y plomo, que no se observa en las otras cuencas y puede indicar que la procedencia del hierro es originado por procesos industriales y/o faenas mineras.

Cromo es uno de los elementos más tóxicos de la serie estudiada y puede ser originado por diversas fuentes como el uso de fertilizantes fosfatados en la agricultura, el desprendimiento de material litogénico desde rocas carbonatadas, fundiciones de metales y descargas asociadas a centros urbanos y procesos industriales. En el sedimento del río Cachapoal cromo se encuentra claramente asociado con calcio ( $r > 0,9$ ), lo que puede indicar un origen litogénico y/o antrópico ligado a contaminación por aguas servidas o procesos industriales.

La tabla 12 presenta la matriz de correlación para los elementos en estudio del río Cachapoal.

**Tabla 12:** Matriz de correlación de los elementos estudiados para el río Cachapoal

	<i>Mg</i>	<i>Al</i>	<i>Si</i>	<i>K</i>	<i>Ca</i>	<i>Cr</i>	<i>Mn</i>	<i>Fe</i>	<i>Cu</i>	<i>Zn</i>	<i>Pb</i>
Mg	1										
Al	<b>0,89</b>	1									
Si	<b>0,82</b>	<b>0,89</b>	1								
K	<b>0,82</b>	<b>0,84</b>	<b>0,97</b>	1							
Ca	0,49	0,36	0,57	0,47	1						
Cr	0,32	0,29	0,40	0,23	<b>0,92</b>	1					
Mn	<b>0,85</b>	<b>0,96</b>	<b>0,84</b>	<b>0,82</b>	0,32	0,27	1				
Fe	<b>0,72</b>	<b>0,91</b>	<b>0,73</b>	0,60	0,39	0,48	<b>0,88</b>	1			
Cu	0,48	<b>0,74</b>	0,49	0,41	-0,13	-0,05	0,60	<b>0,76</b>	1		
Zn	-0,19	0,17	0,12	0,01	0,01	0,27	0,32	0,41	0,15	1	
Pb	<b>-0,85</b>	<b>-0,73</b>	-0,66	-0,61	-0,52	-0,38	-0,55	-0,62	-0,57	0,44	1

En esta cuenca se obtienen correlaciones muy altas entre magnesio, aluminio, silicio, potasio y hierro, indicando nuevamente que son originados en conjunto por desprendimiento y arrastre de material litogénico. Hierro correlaciona también con manganeso y cobre, lo cual es evidencia de que provienen de actividades antropogénicas. Sin embargo, la interpretación de estos valores no puede ser tan categórica ya que algunas actividades humanas, como las faenas mineras, también ocasionan desprendimiento y arrastre de material litogénico, lo cual hace que existan también asociaciones entre ellos y que identificar la fuente de origen del elemento sea muy complejo. Cromo correlaciona con calcio, al igual que en la cuenca del Aconcagua, indicando su posible origen en descargas domiciliarias y procesos industriales.

### 4.3 Comparación con la medición por ICP-OES

En esta sección se comparan los resultados de la determinación elemental efectuada por PIXE con las correspondientes mediciones realizadas por ICP-OES en las mismas muestras colectadas durante la campaña de verano. Cabe señalar que los resultados presentados para la determinación por ICP corresponden al metal total obtenido después de una extracción con ácidos (agua regia), mientras que los valores obtenidos por PIXE representan el metal total obtenido a través de la irradiación del sedimento en estado sólido. A continuación se presentan las comparaciones de los resultados registrados para los elementos comunes medidos por ambas técnicas en las tres cuencas incluidas en el estudio.

**Tabla 13:** Comparación del contenido elemental total obtenido por ICP y PIXE en los sedimentos del río Choapa ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ).

Estación	Al		Fe		Mn		Cu		Zn		Cr		Pb	
	ICP	PIXE	ICP	PIXE	ICP	PIXE	ICP	PIXE	ICP	PIXE	ICP	PIXE	ICP	PIXE
Río Choapa	6798	72070	21657	38224	793	893	42	156	53	34	80	197	9	425
Río Cuncumén	15649	64875	34623	38269	1672	1458	4814	4978	91	748	79	<LD	17	472
Salamanca	10746	67941	29154	40809	660	672	78	362	77	190	196	78	12	<LD
Pte. Negro	8977	35376	27463	22265	765	323	70	173	57	<LD	96	161	8	69
Pte. El Peral	6201	52779	26071	40060	357	670	136	324	33	<LD	63	151	5	1073
Huentelauquén	10317	56868	29351	27015	470	395	90	165	63	171	129	155	10	<LD

**Tabla 14:** Comparación del contenido elemental total obtenido por ICP y PIXE en los sedimentos del río Aconcagua ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ).

Estación	Al		Fe		Mn		Cu		Zn		Cr		Pb	
	ICP	PIXE	ICP	PIXE	ICP	PIXE	ICP	PIXE	ICP	PIXE	ICP	PIXE	ICP	PIXE
Río Juncal	12160	60299	75968	53802	1195	820	76	390	100	327	40	303	17	1324
Río Blanco	15273	74017	53071	88819	1097	1291	1040	2989	88	336	27	253	10	2305
Río Colorado	16313	69645	41444	41213	1140	834	100	490	94	189	43	35	16	735
Chacabuquito	11054	54395	44549	44069	1104	745	807	732	91	431	62	149	12	896
San Felipe	14023	76147	42800	57369	1224	1232	1180	1494	132	302	15	227	15	<LD
Romeral	23170	67732	42999	44494	1684	1440	1849	2203	149	147	20	300	16	<LD

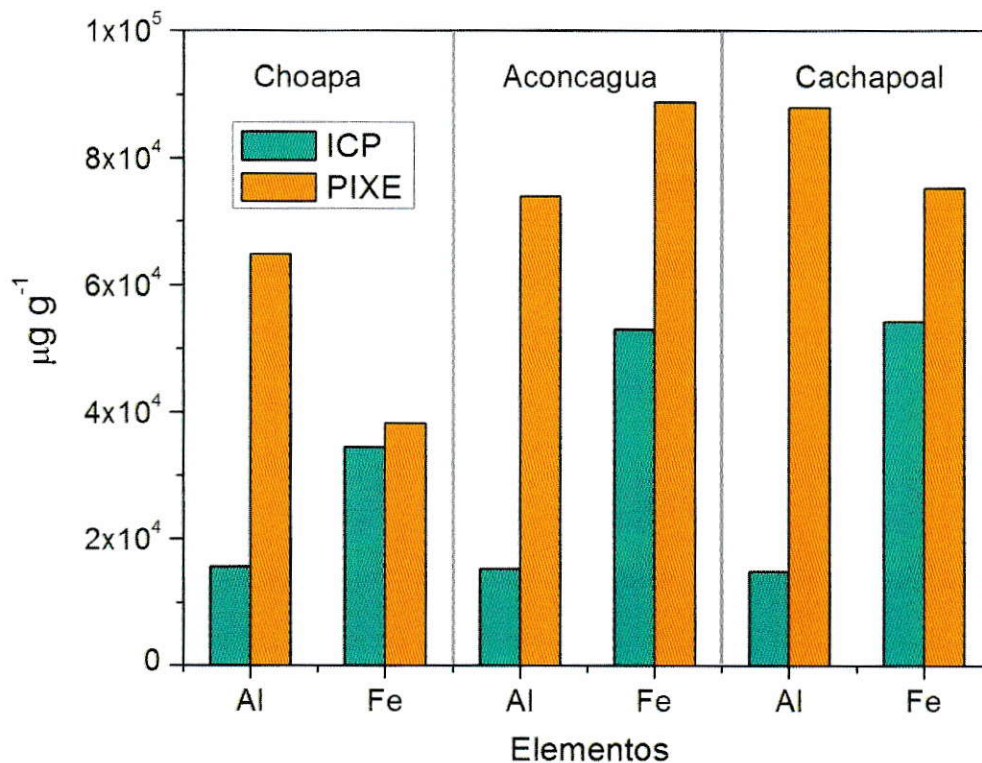
**Tabla 15:** Comparación del contenido elemental total obtenido por ICP y PIXE en los sedimentos del río Cachapoal ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ).

Estación	Al		Fe		Mn		Cu		Zn		Cr		Pb	
	ICP	PIXE	ICP	PIXE	ICP	PIXE	ICP	PIXE	ICP	PIXE	ICP	PIXE	ICP	PIXE
Cortaderal	5608	71488	12516	40310	445	709	62	250	36	93	67	155	10	486
Coya	14899	88053	54330	75309	877	916	5833	8205	176	292	337	202	26	<LD
Rivera Sur	10224	61261	52123	46311	403	579	961	510	76	538	185	241	14	1128
Pte. Coinco	13819	77609	44004	60492	752	900	1126	1319	102	390	84	201	15	640
Pte. Codao	19319	57212	38633	33345	874	454	497	461	75	<LD	12	136	12	595
Las Cabras	12194	77172	45309	62912	380	775	643	978	84	199	58	396	13	<LD

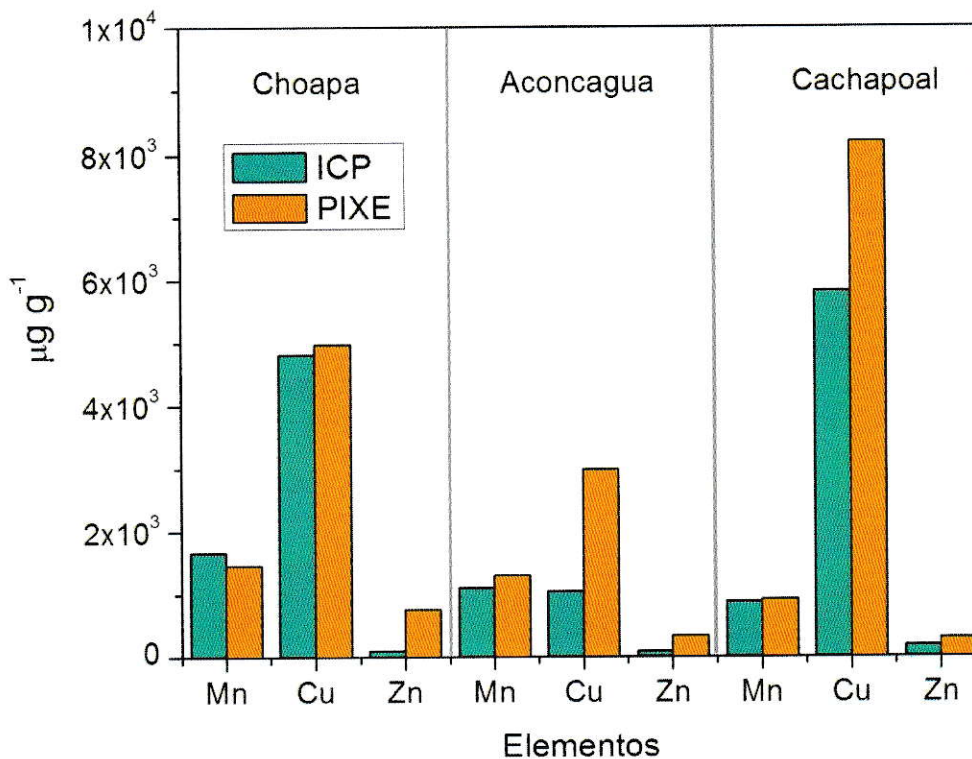
Las tablas anteriores muestran que los elementos hierro, manganeso, cobre, zinc y cromo se encuentran en el mismo orden de magnitud por ambas técnicas, con valores muy similares en algunas estaciones y elementos, como el sitio “Río Cuncumén” y el elemento manganeso. Esto comprueba la veracidad de los resultados obtenidos por PIXE e indica que el procedimiento de la extracción con agua regia recupera gran parte del metal total presente en las muestras. En general, los valores obtenidos por PIXE son mayores que los correspondientes a ICP-OES, esto puede explicarse por pérdidas de

material que se pueden producir en la extracción con ácidos y que se manifiestan más en unos elementos que en otros. Por otro lado, la medición por PIXE requiere una manipulación mínima de las muestras, por lo que es de esperar un contenido mayor de elementos totales en la mayoría de las estaciones. Aluminio y plomo presentan valores distantes en relación al resto de los elementos, lo que puede deberse a errores analíticos de alguna de las técnicas o pérdidas importantes de material en la extracción.

Las figuras 27 y 28 muestran una comparación gráfica de ambas técnicas para las estaciones mas contaminadas de cada cuenca, es decir, “Río Cuncumén” para Choapa, “Río Blanco” para Aconcagua y “Coya” para la cuenca del Cachapoal



**Figura 27:** Comparación elementos mayoritarios obtenidos por ambas técnicas.



**Figura 28:** Comparación elementos minoritarios obtenidos por ambas técnicas.

La figura 28 muestra que la concentración de Manganese para las tres estaciones se mantiene en niveles muy similares por ambas técnicas. En general, se obtiene un contenido levemente mayor de Mn por PIXE, a excepción de la estación “Río Cuncumén”, donde se obtiene una concentración mayor por ICP. Cobre se encuentra en mayor concentración en todas las estaciones según la técnica PIXE y las diferencias se hacen más significativas en las estaciones “Río Blanco” y “Coya”. Finalmente, Zinc se encuentra en menor concentración por ambas técnicas, manteniéndose la tendencia a valores más altos por PIXE encontrada en los otros elementos.



## V. CONCLUSIONES

La técnica PIXE resultó ser un método eficiente para el análisis de elementos en sedimentos. Se obtienen resultados en un tiempo de análisis breve y con escasa manipulación de las muestras, lo que reduce la posibilidad de contaminación y además minimiza el error producido por los procesos previos al análisis de las muestras. No obstante, para alcanzar esta eficiencia fue necesario realizar algunos arreglos en la medición de carga. Esto, debido a que la medición por PIXE de carácter rutinario en el acelerador de la Facultad de Ciencias se realiza con muestras delgadas, lo cual facilita la entrada directa de partículas para luego ser colectadas por un módulo integrador de cargas. En el caso de los sedimentos, las muestras ingresaron a la cámara de irradiación en la forma de pellets, que corresponden a muestras gruesas, las cuales no pueden ser atravesadas por el haz y por lo tanto para cuantificar la carga, se debe realizar una medición indirecta de ella.

La preparación de las muestras es simple y rápida, lo que permite fabricar pellets bastante homogéneos y firmes. Sin embargo, en las muestras de sedimentos más arenosas fue necesario aplicar polietileno como aglomerante, ya que éste no afecta la medición al no incorporar elementos en la matriz y además permite compactar el pellet luego de realizar varias pruebas a distintas presiones.

A partir de los resultados obtenidos por el método PIXE se logró establecer las estaciones que presentan mayor influencia de actividades antrópicas, como la minería, la agricultura, los procesos industriales y la descarga de residuos.

El análisis elemental de los sedimentos en las cuencas estudiadas indica un alto contenido de elementos como Cu, Zn, Al, Fe, Mn en las estaciones con mayor influencia minera, como son “Cuncumén” en la cuenca del Choapa, “Río Blanco” en la cuenca del Aconcagua y “Río Coya” en la cuenca del Cachapoal. El origen de estos niveles altos de concentración está relacionado con los drenajes ácidos que efectúan las faenas mineras, producto de desechos y relaves con contenido de minerales o sulfuros metálicos, que lixivian y acidifican las aguas, sedimentos y suelos agrícolas que no pueden utilizarlos para su producción, provocando un severo impacto ambiental y daño ecológico, alterando la biodiversidad de los sectores involucrados y sitios aledaños.

La mayor parte de los metales encontrados tienen un origen litogénico, producto de la propia mineralización de la roca madre y por desprendimiento acelerado de material y posterior arrastre que producen las faenas mineras, observándose una tendencia al aumento en algunos casos muy acentuado de estos elementos en zonas con actividad minera. Las estaciones “Coinco”, “San Felipe”, “Las Cabras”, “Pte Negro” y “Salamanca” son sectores característicos de contaminación urbana y agrícola, además de la minera mencionada anteriormente.

Cobre, a pesar de considerarse un elemento minoritario, presenta sus mayores concentraciones en sectores de influencia minera, siendo la estación “Río Coya” el mayor nivel encontrado cuya concentración lo categoriza como componente mayoritario.

La comparación de los resultados obtenidos por PIXE con las mediciones efectuadas en la extracción de metales y posterior medición por ICP-OES, muestra concordancia entre los resultados obtenidos, indicando que el procedimiento de

extracción recupera gran parte del metal total presente en las muestras. La mayor parte de los resultados obtenidos por PIXE son mayores que los correspondientes a ICP-OES, lo cual puede explicarse por pérdidas de material que se pueden producir en la extracción con agua regia y que no se producen por PIXE debido a que se realiza la medición sobre las muestras en estado sólido y por lo tanto con escasa manipulación de éstas.

## VI. REFERENCIAS

- **ACKERMANN, F.** (1980), A procedure for correcting the grain size effect in heavy metal analysis of estuarine and coastal sediments. *Environ. Technology Letters* 1.
- **ADAM, P.** (1990) *Saltmarsh ecology*. Cambridge University Press. Cambridge. Gran Bretaña. 461 pp.
- **ADRIANO, D.C.** (1986) Trace elements in the terrestrial environments. Springer Verlag. New York.
- **ALLOWAY, B.J.** (1995) *Heavy metals in soils*. B.J. Alloway (ed.). 2ª ed. Blackie Academic & Professional, London.
- **AL-SALEH, I., AL-DOUSH, I.**, (1998) Survey of trace elements in household and bottled drinking water samples collected in Riyadh, Saudi Arabia. *The Science of the Total Environment* 216.
- **ARANCIBIA, C., SEPULVEDA, P.** (1989) Estudio de la radiación X inducida por fuentes radioactivas. Memoria de prueba para optar al título de Profesor de Física y Ciencias Naturales. Departamento de Física, Universidad Metropolitana de Ciencias de la Educación.
- **ARAYA, C.** (2006). Determinación de Metales pesados en los sedimentos de los Ríos Elqui y Cachapoal. Seminario de título para optar a Químico Ambiental, Facultad de Ciencias, Universidad de Chile. Financiamiento Proyecto SAG N° C37314-42.
- **BEEFTINK, W.G., NIEUWENHUIZE, J., STOEPLER, M. & MOHL, C.** (1982) Heavy-metal accumulation in salt marshes from the western and eastern Scheldt. *The Science of the Total Environment*, 25.
- **BELKIN, H.E., SPARCK, H.M.**, (1993) Mercury, arsenic, antimony, and selenium contents of sediment from the Kuskokwim River, USA. *Environmental Geology* 22.
- **BIRGE, W.J., BLACK, J.A., WESTERMAN, A.G. & FRANCIS, P.C.** (1987) Toxicity of sediments-associated metals to freshwater organisms: Biomonitoring procedures. En K.L. Dickson, A.W. Maki & W.A. Brungs (eds.), *Fate and effects of sediment-bound chemicals in aquatic systems*. Pergamon Press, New York, pp. 199-219

- **BRADY, N.C., WEIL, R.** (2002) The nature and properties of Soils. Thirteenth edition. Prentice Hall, New Jersey, USA. 960 p.
- **BRANNON, J.M., PLUMB, R.H. & SMITH, I.** (1980) Long-term release of heavy metals from sediments. En R.A. Baker (ed.) Contaminants and sediments: Vol 2. Analysis, chemistry, biology. An Arbor Science, Ann Arbor, MI.
- **BURGESS, R.M. & SCOTT, K.J.** (1992) The significance of in-place contaminated marine sediments on the water column: Process and effects: En G.A. Burton (ed.), *Sediment Toxicity Assessment*. Lewis Publishers, Chelsea, MI, pp. 129-165.
- **CHEN, W., TAN, S.K., TAY, J.H.** (1996) Distribution, fractional composition and release of sediment-bound heavy metals in tropical reservoirs. *Water, Air and Soil Pollution* 92, 273-287.
- **CONAF-CONAMA** (1997). Catastro del Bosque Nativo.
- **DEBELS, P.** (1998). Características Hidrológicas y Producción Hídrica. En: Diagnóstico de la Calidad del Agua del Río Damas, Xª Región, Lineamientos para un Plan de Prevención y/o Descontaminación. Centro EULA-CHILE, Universidad de Concepción.
- **DIETZ, F.** (1973) The enrichment of heavy metals in submerged plants. *Advances in water poll. Res.*, Pergamon Press, London, 6<sup>th</sup> Inter. Conf. Jerusalén, Israel.
- **DIRECCIÓN GENERAL DE AGUAS (DGA).** (1996). Análisis del efecto del material particulado en aguas de riego I-IX Región. Antecedentes preliminares. Universidad de Chile. Facultad de Ciencias. Departamento de Ciencias Ecológicas. República de Chile. Ministerio de Obras Públicas.
- **DIRECCIÓN GENERAL DE AGUAS (DGA).** (2004). Diagnóstico y clasificación de los cursos y cuerpos de agua según objetivos de calidad. Cuenca del río Choapa, Aconcagua y Rapel.
- **DOMÉNECH, X.** (1995) Química de la hidrosfera. Origen y destino de los contaminantes. Ed. Miraguano, Madrid.
- **DOMÉNECH, X.** (1997), Química del suelo: “El Impacto de los contaminantes”, 2º ed, Madrid.
- **EDITEC Ltda.** Compendio de Minería Chilena. 2003

- **FÖRSTNER, U., WITTMANN, G.T.W.** (1981). Heavy metal pollution in the aquatic environment. Spring-Verlag. Berlin. Heidelberg New York.
- **GAIERO, D.M., ROSS, G.R., DEPRETIS, P.J., KEMPE, S.** (1997). "Spatial and temporal variability of total non-residual heavy metals content in stream sediments from the Suquia River system, Córdoba, Argentina. *Water, Air and Soil Pollution*, 93
- **GONZALEZ, S.** (1991). Upper critical level of copper to alfalfa, in ten Chilean soils. *Water Air and Soil Pollution*
- **GOLTERMAN H., SLY P. & THOMAS R.** (1983), "Study of the relationship between water quality and sediment transport. UNESCO, Francia.
- **GOTOH, S. & PATRICK, W.H.** (1974) Transformation of iron in a waterlogged soil as influenced by redox potential and pH. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, Vol 38.
- **HAKANSON, L & JANSSON, M.** (1983). Principles of Lake Sedimentology, Springer-Verlag, Germany.
- **HAKANSON, L.** (1984). Sediment Sampling in Different Aquatic Environment: Statistical Aspect. *Water Resources Research*, 20.
- **HEM, J.P.** (1989) Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water. United States Geological Survey, Water- Supply Paper 2254, pp. 263.
- **HAUER, F.R & LAMBERTI, G.A.** (1996). Methods in Stream Ecology. Academic Press. United States of America. 674 p.
- **HESSE, P.R.** (1971): A Textbook of Soil Chemical Analysis. Murray. London. 247 p.
- **IMHOFF, K.R., KOPPE, P.** (1980) The fate of heavy metals in the Ruhr system and their influence on drinking water quality. *Progress in Water Technology* 13.
- **JOHANSSON S., CAMPBELL J.**, "PIXE: A Novel Technique for Elemental Analysis", John Wiley & Sons, 1988.
- **JOYCE, L., WAYNE, D.** (1985). Aquatic Sediments. *Journal WPCF* 57.
- **KRAUSKOPFT, K.B.** (1979) Introduction to Geochemistry (2<sup>a</sup> ed.) Mc.Graw- Hill. New York.
- **LACERDA, L.D. & ABRAO, J.** (1984) Heavy metal accumulation by mangrove and saltmarsh intertidal sediments. *Revista Brasileira Botânica*, 7: 49-52.

- **LLONA, F.** (1992) Optimización del método Pixe para hacer análisis de elementos trazas en muestras biológicas. Seminario de título para optar al grado de Magister en Ciencias con Mención en Física, Facultad de Ciencias, Universidad de Chile.
- **Mc BRIDE M.**, 1994 “Environmental Chemistry of Soils”. Oxford University Press. New York, USA.
- **MOORE, J.W., RAMAMOORTHY, S.** (1984) Heavy metals in natural waters: Applied Monitoring and Impact Assessment. *Spring-Verlag*, New York Berlin Heidelberg.
- **MORENO, L. A.** (1994). Estudio Hidroambiental del Río Damas (XªRegión): Análisis de la Situación Actual. Tesis de Grado, Fac. de Ingeniería, Universidad de Concepción, 182 pp.
- **MORRISON, G., FLORENCE, T.M.** (1989) Comparison of physicochemical speciation procedures with metal toxicity to *Chlorella Pyrenoidosa*. Copper Complexation Capacity Electroanalysis 1.
- **NAVARRO, A., COLLADO, D., FONT, X.** (1998) Movilidad de los metales pesados en el acuífero deltaico del río Almanzora (Almería). Tecnología del agua 172.
- **NARVÁEZ, J., RICHTER, P., TORAL, M.I.** (2007) Preliminary physical chemical characterization of river waters and sediments affected by copper mining activity in central Chile. Application of multivariate analysis. *J. Chil. Chem. Soc.*, 52(3):1261-1265.
- **OCDE (2005)**. Evaluaciones del desempeño ambiental CHILE. Naciones Unidas, CEPAL. 246 pp.
- **OTTE, M.L.** (1991) Contamination of coastal wetlands with heavy metals: Factors affecting uptake of heavy metals by salt marsh plants. En J. Rozema & J.A.C. Verkleij (eds.). *Ecological Responses to Environmental Stresses*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, 126-133
- **PRESLEY, B.J., TREFRY, J.H., SHOKES, R.F.** (1980) “Heavy metal inputs to Mississippi Delta sediments. *Water, Air, and Soil Pollution* 13.
- **QUER- BROSSA, S.** (1983) Toxicología industrial. Salvat editores, Barcelona, pp. 80.
- **RAURET, G., RUBIO, R., CASAS, J.M.** (1986). Estudio de los sedimentos del Río Cardener. Contaminación por plomo. *Tecnología del agua*, 29.

- **ROSAS, H.** (2001) Estudio de la contaminación por metales pesados en la cuenca del Llobregat; tesis de doctorado. <http://www.tesisenxarxa.net/TDX-0712101-075103/index.html>, en línea de agosto 2007.
- **ROSENAL, R., EAGLE, G.A., ORREN, M.J.** (1986) Trace metal distribution in different chemical fractions of nearshore marine sediments. *Est. Coast Shelf Science* 22.
- **ROZEMA, J., OTTE, M.L., BROEKMAN, R., KAMBER, G. & PUNTE, H.** (1990) The response of *Spartina ánglica*- to heavy metal pollution. *Spartina ánglica* - a research review. ITE research publication n°2. A.J. Gray & P.E.M Benham. pp. 63-68.
- **RUBIO, B., GAGO, L., VILAS, F., NOMBELA, M., GARCIA-GIL, S., ALEJO, I., PAZOS, O.** (1996) Interpretación de tendencias históricas de contaminación por metales pesados en testigos de sedimentos de la Ría de Pontevedra. *Thalassas* 12: 137-152.
- **RUIZ, J.E., CEDEÑO, C.J., ESPINOSA, A., GÓMEZ, J.** (1991) Estudio de la contaminación del río Magdalena por metales traza, su relación con parámetros hidrológicos y fisicoquímicos y su incidencia en la salud humana. HIMAT-INGEOMINAS.
- **SALOMONS, W.** (1995) Environmental impact of metals derived from mining activities: processes, predictions, prevention. *Journal Geochemical Exploration* 52.
- **USERO, J., MORILLO, J., GRACIA, I.** (1997). "Contaminación por metales en sedimentos acuáticos". *Tecnología del agua*, Rev. 166.
- **VILA, I., M. CONTRERAS & J. PIZARRO.** (1996). Análisis del Efecto del Material Particulado en aguas de riego. I-IX región. Antecedentes Preliminares. Informe Final. S.I.T. N° 35. Ministerio de Obras Públicas, Dirección General de Aguas. Departamento de Conservación y Protección de Recursos hídricos. Convenio Lab. Limnología, Fac. Ciencias, Depto. Cs Ecológicas, U. de Chile. 90 pp.
- **WELCOMME, R.L.** (1980) Cuencas fluviales. FAO, Doc. Tec. Pesca, 202. <http://www.fao.org/docrep/003/X6853S/X6853S00.HTM>, en línea agosto 2007.
- **WOOD, J.M.** (1989) Transport, bioaccumulation and toxicity of elements in microorganisms under environmental stress. In. *Prac. Int. Conf. Heavy Metals in the Environments*, Geneve. P. Vernet (ed) CEP consultants Ltd, Edingurgh, UK 1-12.



## **Páginas web**

- [www.conama.cl](http://www.conama.cl)

- [www.wikipedia.org](http://www.wikipedia.org)

- <http://www.rebelion.org>

- <http://www.ecoportal.com.ar>

- <http://www.greenfacts.org/es>

- <http://www.ecoportal.com.ar>

- <http://www.sofofa.cl>

## **VII. ANEXOS**

## Anexo 1: Programa de Reducción de Espectros PIXE

Los espectros PIXE obtenidos en el laboratorio de Física Nuclear se analizan utilizando el programa GUPIXWIN, el cual permite determinar la concentración elemental presente en cierta muestra. El programa calcula esta concentración a partir del área de cada peak del espectro PIXE usando la siguiente relación:

$$Y = C_Z [Q \Delta \Omega] \epsilon(E_X) T(E_X) Y_T(E_X)$$

Donde:

- Y es el número de cuentas bajo una señal específica.
- $C_Z$  es la concentración del elemento Z en la muestra.
- Q es el número de protones que indican sobre la muestra.
- $\Delta \Omega$  es el ángulo sólido subtendido por el detector de Si(Li) que se encarga de coleccionar los fotones (rayos-X característicos) que se originan en la muestra. Este parámetro también se conoce como la eficiencia geométrica del sistema de detección.
- $\epsilon(E_X)$  es la eficiencia intrínseca del detector de Si(Li). Esta función se obtiene a partir de parámetros que provee el fabricante del detector.
- $T(E_X)$  es la función transmisión. Esta función da cuenta de los materiales que atenúan el paso de los rayos-X característicos desde la muestra hasta el detector.
- $Y_T(E_X)$  depende de la sección eficaz de ionización y otros parámetros incluidos en una base de datos interna del programa.

Cabe señalar que las funciones indicadas en la formula anterior dependen de la energía del rayo-X característico  $E_X$ , así como de ciertos parámetros experimentales (por ejemplo, la energía del haz de protones y de la ubicación del detector con respecto al blanco.)

El programa utiliza un filtro digital que divide cada espectro en tres componentes, a saber:

- Una componente suave que corresponde al fondo de radiación, principalmente radiación por frenado de partícula cargada (Bremsstrahlung)
- Otra componente que fluctúa con mayor intensidad y que corresponde, entre otros, a ruido electrónico proveniente del detector de Si(Li) o de la electrónica asociada
- Al sustraer del espectro total las dos componentes anteriores se obtiene una tercera componente que corresponde específicamente al espectro de rayos-X característico que proviene de la muestra.

Cada señal de esta tercera componente se ajusta mediante una función de Voigt que corresponde a una convolución entre una función gaussiana y una lorentziana. El área bajo esta señal con su respectiva incerteza se utiliza para determinar la concentración elemental a partir de la ecuación anterior.

## **Anexo 2: Método de medición indirecta de carga**

El número de partículas cargadas (protones) que inciden sobre la muestra  $Q$  es un parámetro necesario a la hora de determinar la concentración elemental en una muestra. Usualmente, esto es fácil de llevar a cabo si la muestra en cuestión es suficientemente delgada como para dejar pasar la mayor parte de estas partículas. Estas son colectadas mediante una Faraday Cup. Un módulo electrónico (Integrador de Carga) conectado a este dispositivo cuenta (integra) el número de partículas en cierto lapso de tiempo, permitiendo de esta manera inferir  $Q$ .

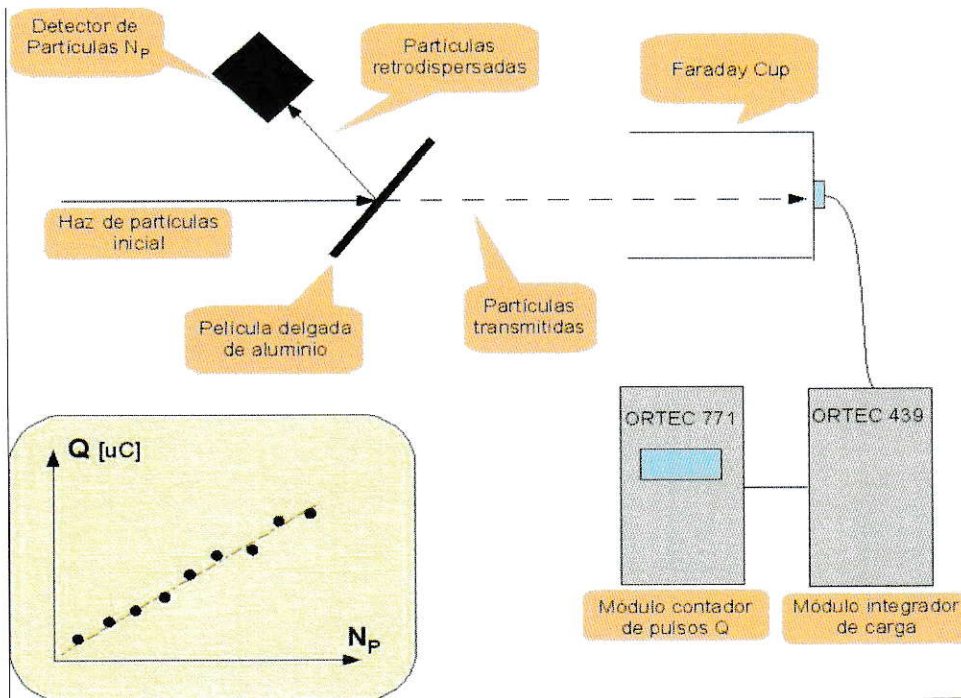
$$I = \frac{Q/|e|}{\Delta t}$$

Donde:

- $I$  es la corriente del haz de partículas expresada en unidades de [nA] (nano Ampere).
- $|e|$  es la carga de una partícula, en este caso de un protón expresada en Coulomb.
- $\Delta t$  es el lapso de tiempo durante el cual se irradió la muestra en cuestión expresado en segundos.

Sin embargo, si las muestras son muy gruesas ninguna partícula (ó muy pocas) logrará traspasarla haciendo imposible implementar la medición directa de carga anteriormente descrita. En esta situación aún es posible llevar a cabo un estudio cualitativo respecto de los elementos presentes en la muestras, por ejemplo, comparando las áreas de los peaks de cada elemento con uno en particular.

En el presente estudio se implementó una técnica basada en la retrodispersión de protones sobre una película muy delgada ( $\sim 10^{-6}$  m) de aluminio, siendo el número de protones retrodispersados proporcional al número de partículas que inciden sobre la muestra Q.

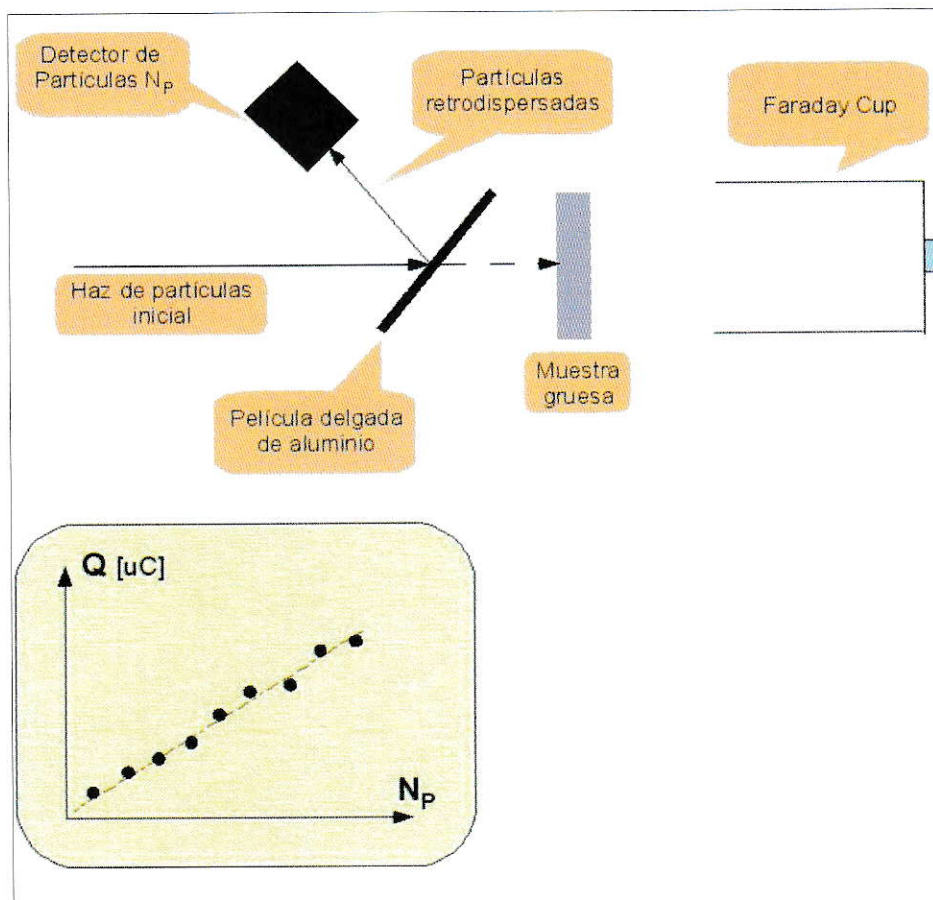


**Figura 29:** Calibración del método para medir Q.

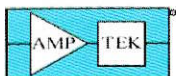
La Fig.29 muestra la etapa de calibración en la que se mide el número de protones retrodispersados  $N_P$  en función de la carga  $Q$  colectada en la Faraday Cup para cierto lapso de tiempo. Para medir  $N_P$  se utiliza un detector de barrera de superficie ubicado a un ángulo de  $150^\circ$  con respecto a la dirección del haz. Este procedimiento se repite para distintos lapsos completando de esta manera una curva  $Q$  v/s  $N_P$  que se ajusta mediante una regresión lineal.

$$Q = A * N_p + B$$

Los parámetros A y B de esta curva se utilizan posteriormente para determinar el número de partículas Q que inciden sobre la muestra gruesa utilizando el mismo detector de partículas, tal como se aprecia en la Fig.30.



**Figura 30:** Implementación del método para medir Q.



Amptek Inc.  
14 DeAngelo Drive  
Bedford, MA 01730 USA  
Tele: +1 781-275-2242 Fax: +1 781-275-3470  
e-mail: sales@amptek.com  
www.amptek.com

### Amptek K and L Emission Line Lookup Chart

XR-100CR / XR-100T-CdTe / GAMMA-8000 / X-123

X-Ray and Gamma Ray Detectors

Group IA												Group VIIA					Group VIII	Group VIIIA				
H 1	IIA												IIIa	IVa	VA	VIA	VIIa	He 2				
0.052 Li 3	Be 4											B 5	C 6	N 7	O 8	F 9	Ne 10					
1.04 1.07 Na 11	IIB		IVB		VIB		VIIB		VIIIB		IB		IIB		Al 13	Si 14	P 15	S 16	Cl 17	Ar 18		
3.31 3.69 K 19	Ca 20	Sc 21	Ti 22	V 23	Cr 24	Mn 25	Fe 26	Co 27	Ni 28	Cu 29	Zn 30	Ga 31	Ge 32	As 33	Se 34	Br 35	Kr 36			Kr 36		
13.39 14.96 Rb 37	Sr 38	Y 39	Zr 40	Nb 41	Mo 42	Tc 43	Ru 44	Rh 45	Pd 46	Ag 47	Cd 48	In 49	Sn 50	Sb 51	Te 52	I 53	Xe 54			Xe 54		
1.69 1.75	1.81 1.87	1.92 2.06	2.04 2.12	2.17 2.26	2.29 2.40	2.42 2.54	2.56 2.68	2.74 2.83	2.84 2.99	2.98 3.15	3.13 3.32	3.29 3.49	3.44 3.66	3.61 3.84	3.77 4.03	3.94 4.22	4.11 4.42			4.11 4.42		
30.97 34.98 Cs 55	Ba 56	57-71		Hf 72	Ta 73	W 74	Re 75	Os 76	Ir 77	Pt 78	Au 79	Hg 80	Tl 81	Pb 82	Bi 83	Po 84	At 85	Rn 86			Rn 86	
4.29 4.62	4.47 4.85			7.90 6.02	8.15 9.34	8.40 9.87	8.85 10.01	8.91 10.35	9.19 10.71	9.44 11.07	9.71 11.44	9.69 11.82	10.27 12.21	10.56 12.61	10.84 13.02	11.13 13.44	11.42 13.87	11.72 14.32			11.72 14.32	
86.12 97.48 Fr 87	Ra 88	Ac 89	Th 90	Pa 91	U 92	Np 93	Pu 94	Am 95	Cm 96	Bk 97	Cf 98	Es 99	Fm 100	Md 101	No 102	Lr 103	Actinides 89-103				Lr 103	
12.03 14.77	12.34 15.23	12.65 15.71	12.97 16.20	13.29 16.70	13.61 17.22	13.95 17.74	14.28 18.28	14.62 18.83	14.96 19.38	15.31 19.97	15.66 20.58	16.02 21.17	16.38 21.79									
Lanthanides 57-71		La 57	Ce 58	Pr 59	Nd 60	Pm 61	Sm 62	Eu 63	Gd 64	Tb 65	Dy 66	Ho 67	Er 68	Tm 69	Yb 70	Lu 71						
		32.44 37.60	34.72 38.26	36.92 40.75	37.36 42.27	35.65 43.98	42.12 45.42	41.53 47.03	42.95 48.72	44.47 50.38	45.99 52.18	47.53 53.93	49.10 55.69	50.73 57.58	52.36 59.30	54.09 61.28						
		4.66 5.04	4.84 5.26	5.03 5.49	5.23 5.72	5.43 5.86	5.64 6.21	5.85 6.46	6.06 6.71	6.28 6.98	6.50 7.25	6.72 7.53	6.95 7.81	7.18 8.10	7.41 8.40	7.65 8.71						

Key to Energy Values in keV  
K<sub>α</sub>, K<sub>β</sub>  
L<sub>α</sub>, L<sub>β</sub>

- |                           |                                |                           |                               |                          |                             |                          |                          |                          |
|---------------------------|--------------------------------|---------------------------|-------------------------------|--------------------------|-----------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
| Actinium - Ac 89 (10.97)  | Bismuth - Bi 83 (8.78)         | Dysprosium - Dy 66 (8.55) | Helium - He 2 (0.0001785)     | Lutetium - Lu 71 (9.84)  | Nobelium - No 102           | Radium - Ra 88 (5.5)     | Strontium - Sr 38 (2.56) | Uranium - U 92 (19.7)    |
| Aluminum - Al 13 (2.70)   | Barium - Ba 56 (3.5)           | Erbium - Er 68 (9.06)     | Lithium - Li 3 (0.534)        | Magnesium - Mg 12 (1.74) | Oganesson - Og 118 (11.4)   | Rhenium - Rh 45 (12.44)  | Sulfur - S 16 (2.56)     | Vanadium - V 23 (5.96)   |
| Americium - Am 95 (11.87) | Berkelium - Bk 97              | Einsteinium - Es 99       | Neon - Ne 10 (0.000000091)    | Manganese - Mn 25 (7.41) | Osmium - Os 76 (22.5)       | Rhodium - Rh 45 (12.44)  | Tantalum - Ta 73 (16.5)  | Xenon - Xe 54 (0.0055)   |
| Antimony - Sb 51 (6.62)   | Beryllium - Be 4 (1.85)        | Fermium - Fm 100          | Hydrogen - H 1 (0.0000000001) | Mendeleevium - Mc 115    | Platinum - Pt 78 (21.45)    | Rubidium - Rb 37 (1.53)  | Tellurium - Te 52 (6.25) | Ytterbium - Yb 70 (6.96) |
| Argon - Ar 18 (0.001783)  | Boron - B 5 (2.65)             | Gadolinium - Gd 64 (17.8) | Helium - He 2 (0.0001785)     | Neodymium - Nd 60 (9.6)  | Potassium - K 19 (0.36)     | Ruthenium - Ru 44 (12.1) | Terbium - Tb 65 (6.229)  | Zinc - Zn 30 (7.1)       |
| Arsenic - As 33 (5.73)    | Calcium - Ca 20 (1.55)         | Gadolinium - Gd 64 (17.8) | Helium - He 2 (0.0001785)     | Neodymium - Nd 60 (9.6)  | Promethium - Pm 61          | Samarium - Sm 62 (7.75)  | Thallium - Tl 81 (11.86) | Zirconium - Zr 40 (6.4)  |
| Asparagine - As 33 (5.73) | Carbon - C 6 (12.2503, 3.5103) | Gadolinium - Gd 64 (17.8) | Helium - He 2 (0.0001785)     | Neodymium - Nd 60 (9.6)  | Praseodymium - Pr 59 (6.48) | Selenium - Se 34 (4.82)  | Thorium - Th 90 (11.3)   |                          |
| Asparagine - As 33 (5.73) | Carbon - C 6 (12.2503, 3.5103) | Gadolinium - Gd 64 (17.8) | Helium - He 2 (0.0001785)     | Neodymium - Nd 60 (9.6)  | Promethium - Pm 61          | Silicon - Si 14 (2.42)   | Thulium - Tm 69 (8.321)  |                          |
| Asparagine - As 33 (5.73) | Carbon - C 6 (12.2503, 3.5103) | Gadolinium - Gd 64 (17.8) | Helium - He 2 (0.0001785)     | Neodymium - Nd 60 (9.6)  | Promethium - Pm 61          | Silver - Ag 47 (10.49)   | Tin - Sn 50 (7.3)        |                          |
| Asparagine - As 33 (5.73) | Carbon - C 6 (12.2503, 3.5103) | Gadolinium - Gd 64 (17.8) | Helium - He 2 (0.0001785)     | Neodymium - Nd 60 (9.6)  | Promethium - Pm 61          | Sodium - Na 11 (0.97)    | Titanium - Ti 22 (4.6)   |                          |
| Asparagine - As 33 (5.73) | Carbon - C 6 (12.2503, 3.5103) | Gadolinium - Gd 64 (17.8) | Helium - He 2 (0.0001785)     | Neodymium - Nd 60 (9.6)  | Promethium - Pm 61          | Sodium - Na 11 (0.97)    | Tungsten - W 74 (19.3)   |                          |
| Asparagine - As 33 (5.73) | Carbon - C 6 (12.2503, 3.5103) | Gadolinium - Gd 64 (17.8) | Helium - He 2 (0.0001785)     | Neodymium - Nd 60 (9.6)  | Promethium - Pm 61          | Sodium - Na 11 (0.97)    |                          |                          |

Tabla 16: Energía de rayos X característicos de cada elemento.  
La siguiente tabla muestra la energía de los rayos X característicos de las líneas K y L para cada elemento.

### Anexo 3: Energía de rayos X característicos de cada elemento



#### Anexo 4: Concentración de Silicio para las tres cuencas en estudio

La siguiente tabla muestra las concentraciones obtenidas por la técnica PIXE para todas las estaciones en las tres cuencas estudiadas.

**Tabla 17:** Contenido de Silicio registrado en los sedimentos de las tres cuencas.

Choapa		Aconcagua		Cachapoal	
Sitios	Silicio	Sitios	Silicio	Sitios	Silicio
Río Choapa	269693	Río Juncal	203800	Cortaderal	283123
Río Cuncumén	188700	Río Blanco	275796	Río Coya	295353
Salamanca	255912	Río Colorado	215854	Rivera Sur	227738
Pte. Negro	166026	Chacabuquito	183106	Coinco	259628
Pte. El Peral	236633	San Felipe	266128	Codao	188760
Huentelauquén	180895	Romeral	216202	Las Cabras	285334

Para el cálculo de porcentaje se consideraron todos los elementos en estudio (mayoritario y minoritario), realizando una suma para cada estación. A continuación se realizará un ejemplo para la cuenca del Choapa.

Elementos	Si	Al	Fe	Ca	K	Mg	Mn	Cu	Zn	Cr	Pb	Total
Río Choapa	269693	72070	38224	28406	12762	3680	893	156	34	197	425	426539

Ejemplo porcentaje Silicio estación “Río Choapa”:

$$\frac{269693}{426539} * 100 = 63\%$$