



PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATÓLICA DE CHILE
ESCUELA DE INGENIERÍA

COMPETENCIA DE MECANISMOS BIÓTICOS Y ABIÓTICOS EN EL TRANSPORTE DE ARSÉNICO EN EL RÍO LOA: EFECTOS DE MACRÓFITAS EN LOS FLUJOS Y ACUMULACIÓN DE ARSÉNICO

MANUEL PATRICIO BUGUEÑO BUGUEÑO

Tesis para optar al grado de
Doctor en Ciencias de la Ingeniería

Profesor Supervisor:
PABLO ARTURO PASTÉN GONZÁLEZ

Santiago de Chile, Marzo de 2014

© 2014, Manuel Patricio Bugueño Bugueño



PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATÓLICA DE CHILE
ESCUELA DE INGENIERÍA

COMPETENCIA DE MECANISMOS BIÓTICOS Y ABIÓTICOS EN EL TRANSPORTE DE ARSÉNICO EN EL RÍO LOA: EFECTOS DE MACRÓFITAS EN LOS FLUJOS Y ACUMULACIÓN DE ARSÉNICO

MANUEL PATRICIO BUGUEÑO BUGUEÑO

Tesis presentada a la Comisión integrada por los profesores:

PABLO PASTÉN G.

GONZALO PIZARRO P.

CARLOS BONILLA M.

CHRISTIAN BRUNNER C.

JEAN-FRANCOIS GAILLARD

CRISTIÁN VIAL E.

Para completar las exigencias del grado de
Doctor en Ciencias de la Ingeniería

Santiago de Chile, Marzo, 2014

A mi madre y hermano

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer a mi madre y hermano por enseñarme a cultivar la entereza frente a cualquiera sea el obstáculo.

En segundo lugar quiero agradecer al Profesor al Profesor Pablo Pastén por recordarme que la vida no es nada de fácil y que uno continuamente debe luchar para poder alcanzar sus sueños.

A los profesores del Comité Carlos Bonilla y Gonzalo Pizarro por sus consejos para avanzar y terminar mi trabajo.

También quiero agradecer a la Comisión Nacional de Investigación Ciencias y Tecnología (CONICYT) por su apoyo mediante el contrato de Beca No. 21060698 de 2006, cuyo financiamiento me permitió realizar esta investigación.

Finalmente a todos los amigos y colegas que me ayudaron con esas fructíferas conversaciones sobre ciencia, tesis, creencias, etc. que sin ellos esto tampoco podría haber sido posible hacer. Principalmente a Alejandro Florenzano, Marco Alsina, Ignacio Vargas, Alejandra Vega, Pamela Zenteno, Sara Acevedo, Boris Rodríguez, Maricarmen Guerra, María de los Ángeles González y Shester Cancino.

ÍNDICE GENERAL

	Pág.
DEDICATORIA.....	iii
AGRADECIMIENTOS	iv
ÍNDICE GENERAL.....	v
ÍNDICE DE TABLAS	vii
ÍNDICE DE FIGURAS.....	viii
1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1. Arsénico en el medio ambiente	1
1.2. El Río Loa como modelo de estudio de la geoquímica del arsénico	7
1.3. Objetivos e hipótesis	13
2. MODELO CONCEPTUAL DE LA GEOQUÍMICA DEL ARSÉNICO EN MEDIOS ACUÁTICOS	15
2.1. Controles bióticos del As en ríos	16
2.2. Controles abióticos del As en ríos.....	16
2.3. Modelo conceptual del As en el Río Loa	19
3. MATERIALES Y MÉTODOS.....	21
3.1. Descripción de los sitios.....	21
3.2. Métodos de muestreo y medición <i>in situ</i>	21
3.3. Preparación y análisis.....	22
(a) Sedimentos y agua de poro	22
(b) Extracción secuencial	23
(c) Plantas	24
(d) Determinación del factor de masa en base seca en sedimentos.....	24
(e) Análisis en TXRF	25
(f) Análisis en ICP	25
(g) Análisis mediante microscopía electrónica de barrido	25

3.4. Análisis estadístico.....	26
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	27
4.1. Análisis de la columna de agua y sedimentos	27
4.2. Análisis de caudales de la cuenca baja del Loa.....	45
4.3. Cuantificación y estimación de la acumulación de As en la cuenca baja.....	48
5. CONCLUSIONES	51
6. PERSPECTIVAS.....	53
REFERENCIAS	56
ANEXO: PUBLICACIÓN ISI EN SCIENCE OF THE TOTAL ENVIRONMENT.....	67

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1-1. Datos experimentales de toxicidad para las especies más comunes de As.....	3
Tabla 2-1. Minerales adsorbentes de As y sus respectivos coeficientes de adsorción en condiciones estándar (pH=7).	18
Tabla 3-1. Extracción secuencial de Tessier con modificación de la última etapa.	24
Tabla 4-1. Parámetros y metales en columna de agua correspondientes a los sitios de Sloman, Quillagua y en la desembocadura del Loa. Muestras filtradas corresponden a este estudio (2007-2009) y a Romero et al. (2003). Además, se muestran los parámetros medidos por la DGA (2003-2011).	29
Tabla 4-2. Concentración de metales en sedimentos de Sloman y Quillagua. Los valores 0-6 cm corresponden al promedio de las muestras superficiales, 6-50 cm a las de mayor profundidad, y el “Total” al promedio de la suma de las muestras superficiales y más profundas.	34
Tabla 4-3. Concentración de metales en el agua de poro extraída de los sedimentos de los sitios de Sloman y Quillagua.	35
Tabla 4-4. Análisis de correlación para metales en las muestras de sedimentos de Sloman y Quillagua. Se consideraron todas las muestras, evaluando además el factor de la profundidad y contenido de MO.	37
Tabla 4-5. Resultado de la extracción secuencial de Tessier.	41
Tabla 4-6. Correlación del contenido de As y Fe de muestras de <i>Scirpus americanus</i> en el sitio de Quillagua.	43
Tabla 4-7. Comparación de plantas de acuerdo a su razón de captación entre raíz/follaje (AF), y su capacidad de translocación desde el suelo al follaje (BAC).	44
Tabla 4-8. Análisis de correlación con datos de la DGA en la estación de Quillagua. Registro corresponde a datos desde 2003 al 2011.	47
Tabla 4-9. Contenido de As en los sitios de Sloman y Quillagua. Se asume densidad de 1 para el sedimento.	48
Tabla 4-10. Extrapolación utilizando porcentajes de extracción de As.	49

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1-1. La Cuenca del Río Loa con las concentraciones promedio de As en el cauce en cada sección. Se indican los sitios de estudios de Sloman y Quillagua.	8
Figura 1-2. Caudales históricos del Loa en estación fluviométrica en Lequena (Alto Loa). Datos obtenidos del Servicio de estaciones DGA en Tiempo Real. Datos corresponden a valores promedios y máximos a partir de mediciones diarias en periodo comprendido 1967-2011.	9
Figura 1-3. Caudales históricos del Loa en estación fluviométrica en Yalquincha (Medio Loa). Datos obtenidos del Servicio de estaciones DGA en Tiempo Real. Datos corresponden a valores promedios y máximos a partir de mediciones diarias en periodo comprendido 1947-2009.	10
Figura 1-4. Caudales históricos del Loa en estación fluviométrica en Quillagua (Bajo Loa). Datos obtenidos del Servicio de estaciones DGA en Tiempo Real. Datos corresponden a valores promedios y máximos a partir de mediciones diarias en periodo comprendido 1916-1973 y 1998-2011.	10
Figura 1-5. Concentración de As en sedimentos del Río Loa. Fuente: Adaptado de Romero et al. (2003). Las leyendas en ciertos puntos corresponden a sitios característicos del río Loa con sus respectivas concentraciones de As en paréntesis.	13
Figura 2-1. Diagrama de pH versus Eh para un ambiente acuoso compuesto por As, H ₂ O y O ₂ a 25°C y a una presión de 1 atmósfera. Tomado de Smedley y Kinniburgh (2002). ..	15
Figura 2-2. Modelo conceptual de procesos abióticos y bióticos en río Loa. El cuadro de la izquierda muestra los procesos que predominarían en un ambiente sin vegetación y alto contenido de MO y microorganismos, en el cual predominarían procesos de sedimentación y adsorción con minerales. En el cuadro de la derecha se muestran los procesos que ocurrirían en ambientes con vegetación, el cual fomentaría un mayor número de procesos que controlarían la fijación de As en los sedimentos, tales como la captación, metabolización, adsorción a minerales con mayor potencial de adsorción al As.	20
Figura 3-1. Fotografías de los sitios de estudio. Tranque Sloman: Foto tomada desde el pretil hacia el NNE, puede observarse que es un espejo de agua sin plantas en la ribera. También se aprecian restos de plantas muertas sobre el pretil que fueron arrastradas por un evento de crecida que supero la altura de la barrera. Quillagua: Foto tomada desde la ladera opuesta al pueblo en dirección NW, puede observarse que el río es estrecho (6 m en promedio) y con abundante vegetación acuática como también en su ribera.	22
Figura 4-1. Variación horaria de los parámetros pH (■); conductividad (○, mS/cm); temperatura (+, °C) y oxígeno disuelto (▲, mg/L) en los sitios de Sloman y Quillagua a nivel superficial. Puede observarse que los parámetros en Sloman son estables en comparación a Quillagua para un día de invierno (Julio). No obstante, en primavera (Diciembre), si bien en Sloman el oxígeno disuelto desciende a ciertas horas, no llega a mínimos de casi 0 como es observado en Quillagua.	28

Figura 4-2. Variabilidad de As y oxígeno en Quillagua. Oxígeno disuelto (▲, mg/L) y As disuelto (◆, mg/L) en Quillagua. Se observa una relación directa del As y el oxígeno disuelto durante un periodo de 24 h.	30
Figura 4-3. Variabilidad de As y la conductividad en Quillagua. Conductividad (○, mS/cm); y As disuelto (◆, mg/L) en Quillagua. Se observa una relación inversa del As y la conductividad durante un periodo de 24 h.	30
Figura 4-4. Variabilidad de Mn y oxígeno en Quillagua. Oxígeno disuelto (▲, mg/L) y Mn disuelto (◆, mg/L) en Quillagua. Se observa una relación directa del Mn y el oxígeno disuelto durante un periodo de 24 h.	31
Figura 4-5. Variabilidad de Mn y la conductividad en Quillagua. Conductividad (○, mS/cm); y Mn disuelto (◆, mg/L) en Quillagua. Se observa una relación inversa del Mn y la conductividad durante un periodo de 24 h.	31
Figura 4-6. Variabilidad de Fe y oxígeno en Quillagua. Oxígeno disuelto (▲, mg/L) y Fe disuelto (◆, mg/L) en Quillagua. No se observó relación entre el Fe disuelto y el oxígeno disuelto durante un periodo de 24 h.	32
Figura 4-7. Variabilidad de Fe y la conductividad en Quillagua. Conductividad (○, mS/cm); y Fe disuelto (◆, mg/L) en Quillagua. No se observó relación entre la conductividad y el Fe disuelto durante un periodo de 24 h.	32
Figura 4-8. Análisis de clúster para metales y MO considerando todas las muestras de sedimentos Sloman (n=20) and Quillagua (n=29).	38
Figura 4-9. Extracción secuencial de Tessier para cada estrato de los perfiles seleccionados.	40
Figura 4-10. Análisis SEM-EDS en tejidos de <i>Scirpus americanus</i>	43
Figura 4-11. Fotografías de muestras de sedimentos secadas correspondientes al perfil S5 de Sloman, el cual muestra visiblemente un patrón de estratos. Los datos del contenido de As para estas muestras se muestran en la Figura 4-9 y Tabla 4-2.	50

PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATÓLICA DE CHILE
ESCUELA DE INGENIERÍA

COMPETENCIA DE MECANISMOS BIÓTICOS Y ABIÓTICOS EN EL
TRANSPORTE DE ARSÉNICO EN EL RÍO LOA: EFECTOS DE MACRÓFITAS EN
LOS FLUJOS Y ACUMULACIÓN DE ARSÉNICO

Tesis enviada a la Dirección de Investigación y Postgrado en cumplimiento parcial de
los requisitos para el grado de Doctor en Ciencias de la Ingeniería

MANUEL PATRICIO BUGUEÑO BUGUEÑO

RESUMEN

Este trabajo analizó y comparó los sedimentos fluviales de dos sitios vecinos en la sección baja de la cuenca del río Loa en la árida zona norte de Chile, la cual presenta un enriquecimiento de As debido a causas naturales y antropogénicas. El estudio seleccionó estos sitios debido a que permite contrastar el efecto de la presencia o ausencia de vegetación y contenido de materia orgánica (MO) en sedimentos sobre el destino del As en ambientes fluviales. Los dos sitios corresponden al tranque Sloman (920 msnm), el cual no posee plantas acuáticas y posee un bajo contenido de MO (2,4%) en los sedimentos, y el Oasis de Quillagua (806 msnm) ubicado a 23 km aguas abajo del primero, el cual posee abundantes plantas acuáticas y sedimentos con alto contenido de MO (6,2%). El estudio mostró un enriquecimiento preferencial de As en los sedimentos del sitio de Quillagua y con un patrón de co-depositación significativamente diferente comparado al sitio de Sloman. La concentración de As en sedimentos fue menor en Sloman (262 mg/kg de peso seco) en comparación con Quillagua (1528 mg/kg de peso seco), siendo en promedio, seis veces más concentrado. El análisis de clúster y

correlación mostró un patrón de asociación de As con metales distintos entre ambos sitios. Mientras en Sloman se encontró una asociación significativa de As con Ca ($r = 0,63$) y Sr ($r = 0,54$), el análisis en Quillagua mostró una fuerte asociación del As con Mn ($r = 0,91$) y la MO ($r = 0,85$). El análisis de extracciones secuenciales reveló una mayor cantidad de As fácilmente intercambiable en los sedimentos superficiales de Sloman (12% del total, 45 mg/kg de peso seco) en comparación con Quillagua (3% del total, 40 mg/kg de peso seco). Estos resultados indican que la vegetación y la MO controlan significativamente la inmovilización y acumulación de As en la sección baja de la cuenca del río Loa. La asociación diferencial de As en estos sitios implicaría distintos comportamientos en la movilidad del As. El As asociado a sitios con vegetación como Quillagua sería menos móvil durante la estaciones con eventos de crecidas en comparación al sitio del tranque de Sloman que posee sedimentos finos y de fácil re-suspensión. Esto indicaría un rol de barrera química y física de las plantas que regula el flujo del As aguas abajo.

Palabras Claves: Contaminación de ríos, Metales traza, Transporte fluvial, Materia orgánica, Plantas, Fitoestabilización, Sedimentos, Quillagua, Tranque Sloman.

Miembros de la Comisión de Tesis Doctoral:

Pablo Pastén G.

Gonzalo Pizarro P.

Carlos Bonilla M.

Christian Brunner C.

Jean-François Gaillard

Cristián Vial E.

Santiago, Marzo, 2014

PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATOLICA DE CHILE
ESCUELA DE INGENIERIA

COMPETENCE OF BIOTIC AND ABIOTIC MECHANISMS IN
TRANSPORTATION OF ARSENIC IN LOA RIVER: MACROPHYTE EFFECTS IN
ARSENIC'S FLOWS AND ACCUMULATION

Thesis submitted to the Office of Research and Graduate Studies in partial fulfillment of
the requirements for the Degree of Doctor in Engineering Sciences by

MANUEL PATRICIO BUGUEÑO BUGUEÑO

ABSTRACT

We compare fluvial sediment from two sites in the lower Loa River basin in northern Chile, which presents As enrichment due to natural and anthropogenic causes, contrasting the effect of the presence of vegetation and organic matter (OM) in sediments on As accumulation in fluvial environments. The sites are the Sloman Dam, which is absent of aquatic plants and low OM content (2.4%), and the Quillagua Oasis (23 km downriver), which has similar ionic composition but abundant aquatic plant life and higher OM content in sediments (6.2%). Quillagua presented preferential As enrichment with a co-occurrence pattern that differed from that of Sloman, which had lower As concentration (1528 vs. 262 mg/kg d.w.). At Quillagua, As was strongly correlated with Mn and OM ($r=0.912$ and 0.852), while at Sloman it was significantly correlated with Ca and Sr ($r=0.633$ and 0.540). Sequential extraction analysis showed that Sloman had more As that was easily exchangeable within the surface sediment (12%, 45 mg/kg d.w.) compared to Quillagua (3%, 40 mg/kg d.w.). The results suggest

that vegetation and OM control immobilization and accumulation of As in the Loa River basin.

Differential As binding implies different outcomes regarding As mobility: As associated to the coatings on the roots of the macrophytes is less mobile during the seasonal high flow events compared to the As in the fine sediments in Sloman. Furthermore, the establishment of thriving macrophyte populations is likely to foster As repositories along rivers. Nevertheless, the role of plants playing a significant role as As barriers to constrain As transport in this fluvial system is still debatable. Further studies determining As fluxes need to be conducted and key processes need to be carefully evaluated, including the dynamics of As association with plant surfaces during the plant cycle, or the fate of fine As-rich particles transported by the flowing water.

Keywords: Arsenic, Loa River, Organic matter, Plants, Phytostabilization, Sediments, Quillagua, Sloman Reservoir.

Members of the Doctoral Thesis Committee:

Pablo Pastén G.

Gonzalo Pizarro P.

Carlos Bonilla M.

Christian Brunner C.

Jean-François Gaillard

Cristián Vial E.

Santiago, March, 2014

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Arsénico en el medio ambiente

El arsénico (As) es un metaloide del grupo 5A de la tabla periódica que es isoelectrónico con respecto al nitrógeno y el fósforo. Es el vigésimo elemento en abundancia de la corteza terrestre (0.0001%) y su concentración promedio es de 1,5 a 2 ppm (*Arsenic: Medical and Biological Effects of Environmental Pollutants*, 1977). A modo referencial, la concentración de As en suelos considerados como no contaminados bordea el rango de entre 5-10 mg/kg (Bhumbla & Keefer, 1994).

El As está ampliamente distribuido en la naturaleza, encontrándose tanto en la atmósfera, suelos, rocas, cursos de agua e incluso en organismos vivos (Smedley & Kinniburgh, 2002). En suelos y sedimentos naturales el As posee una concentración que varía entre 5-10 mg/kg y entre 2-400 mg/kg respectivamente. En las rocas, el As está asociado a más de 200 minerales, principalmente con elementos como oro, cobre, plomo, hierro y azufre, como también intrínsecamente con los seres vivos (Oremland & Stolz, 2003; Rosen, 2002).

El As puede estar en cuatro estados de oxidación: +V, +III, 0 y -III y sus diferentes estados permite que exista una gran diversidad de especies. Las especies inorgánicas más comunes en suelos, sedimentos y agua son los arseniatos (As^{V}); $\text{H}_2\text{AsO}_4^{-1}$, HAsO_4^{-2} , AsO_4^{-3} que poseen carga -1, -2 y -3 respectivamente, y el arsenito de carga cero (As^{III}); H_3AsO_3^0 (Smedley & Kinniburgh, 2002).

La presencia de As en diversos sistemas naturales impone restricciones a la subsistencia de la mayoría de los seres vivos ya que posee propiedades tóxicas. No obstante es posible encontrar organismos que subsisten en el ambiente con As e incluso microorganismos capaces de utilizarlo en reacciones de óxido-reducción para su metabolismo (Nicholas et al., 2003; Survey et al., 2000; Wolfe-Simon et al., 2011).

El mecanismo y el grado de toxicidad del As dependerán altamente de su estado de oxidación. Por ejemplo, el As^{V} inorgánico como AsO_4^{-3} interfiere con el metabolismo del fosfato ya que posee propiedades y estructuras muy similares (Elias et al., 2012). En plantas se tiene evidencia que penetraría al organismo a través de los canales de fosfato (Abedin, et al., 2002; Ullrich-Eberius et al., 1989), reduciendo el consumo de fosfato por parte de las plantas, afectando su crecimiento, aparentemente debido a que interfiere con la síntesis de ATP.

Por otra parte, se ha descrito que el mecanismo de toxicidad del As^{III} inorgánico es completamente diferente al As^{V} . En hongos se ha observado que puede reaccionar con grupos sulfhidrilos y puentes disulfuro de las proteínas tales como enzimas, inhibiendo su función celular (Hughes, 2002; Wysocki et al., 2001). Se estima que la vía de ingreso del As^{III} a las células sería a través de los canales de glicerol, el cual es de carga neutra al igual que el arsenito (Wysocki et al., 2001).

Se ha descrito que los microorganismos pueden transformar estas especies inorgánicas en compuestos orgánicos a través de reacciones de metilación (Turpeinen et al., 1999). Por otra parte, organismos invertebrados y animales pueden metabolizar también el As inorgánico a compuestos orgánicos (Zaman & Pardini, 1996), debido a estas transformaciones, se han reportado un gran número de especies de As orgánicas.

El As cuando penetra en los seres vivos es normalmente metabolizado en diferentes especies métalo-orgánicas. Los mecanismos y productos de metabolización son diferentes según el tipo de organismo. Por ejemplo, en células eucariotas y bacterias, el As^{V} es reducido a As^{III} y metilado para generar el MMA^{III} o el DMA^{III} , mientras que en hongos, el As es metabolizado a trimetil arsina (Oremland & Stolz, 2003).

La toxicidad del As depende tanto del tipo de especie como de la vía de ingreso en los seres vivos. Se han realizado numerosos estudios para determinar la toxicidad en roedores de diferentes especies. La Tabla 1-1 muestra las especies de As más comunes encontradas en el medio ambiente con sus respectivas dosis letales estimadas a partir de estudios en ratones, ratas o hámsteres. Como se puede apreciar, existen varias especies con un rango de dosis letal desde los 0,002 para el Monometil arsenito (MMA^{III}), hasta los 6,5 g As/kg para la arsenocolina.

Tabla 1-1. Datos experimentales de toxicidad para las especies más comunes de As.

Especies de As	Nombre	Ruta	LD₅₀ (g As/kg)	Animal	Referencia
AsH_3	Arsina	Oral	0,003	Rata	Ware (2005)
H_3AsO_3	Arsenito	Oral	0,015- 0,022	Ratón	Ware (2005)
		Intra peritoneal	0,008	Hámster	Ware (2005)
		Intra muscular	0,008	Ratón	Bencko et al. (1978)
As_2O_3	Trióxido de arsénico	Oral	0,026- 0,048	Ratón	Kaise et al. (1985) y Harrisson et al. (1958)
			0,015	Rata	Harrisson et al. (1958)

HAsO_4^{2-}	Arseniato	Oral	0,02-0,8	Ratón	Ware (2005)
		Intra muscular	0,022	Ratón	Bencko et al. (1978)
$\text{CH}_3\text{AsO}(\text{OH})_2$	Monometil arseniato (MMA^{V})	Oral	0,92	Ratón	Kaise et al. (1989)
$\text{CH}_3\text{As}(\text{OH})_2$	Monometil arsenito (MMA^{III})	Intra peritoneal	0,002	Hámster	Petrick et al. (2001)
$(\text{CH}_3)_2\text{AsO}(\text{OH})$	Ácido dimetilarsínico (DMA^{V})	Oral	0,65	Ratón	Kaise et al. (1989)
$(\text{CH}_3)_2\text{As}(\text{OH})$	Ácido dimetilarsenioso (DMA^{III})	Intra peritoneal	0,006	Hámster	Petrick et al. (2001)
$(\text{CH}_3)_4\text{As}^+$	Ión tetrametil arsonio (TETRA o TeMA)	Oral	0,89	Ratón	Vélez et al. (1997)
$(\text{CH}_3)_3\text{AsO}$	Óxido de trimetilarsina (TMAO^{V})	Oral	5,5	Ratón	Kaise et al. (1989)
$(\text{CH}_3)_3\text{AsCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	Arseno colina (AsC)	Oral	6,5	Ratón	Vélez et al. (1997)
$(\text{CH}_3)_3\text{AsCH}_2\text{COO}^-$	Arseno betaina (AsB)	Oral	>4,26	Ratón	Kaise et al. (1985)

De la tabla anterior se deduce que para la determinación de la toxicidad del As es de gran importancia conocer la especie a la cual corresponde, en particular cuando se debe estimar el riesgo a la salud de las personas. Desde el punto de vista de salud pública, la contaminación con As en fuentes de agua potable provoca problemas sanitarios en países como Alemania, Argentina, Bangladesh, Chile, India, México, Mongolia, Taiwán y EE.UU. (Bhattacharya et al., 2007; Hossain, 2006; Nickson et al., 1998; Smedley & Kinniburgh, 2002; Smith et al., 1998; Welch et al., 2000), estimándose que más de 100 millones de personas en todo el mundo están expuestas a niveles de As riesgosos para la salud.

El gran impacto en la salud de la población mundial, sumado al mayor conocimiento de los riesgos asociados del consumo de As, ha llevado a que la Organización Mundial de la Salud (WHO en inglés) reduzca los niveles máximos en agua potable de 50 a 10 $\mu\text{g/L}$ de As (World Health Organization, 1993).

La presencia del As en fuentes de agua es de particular interés debido a la necesidad de abastecer de agua potable a la población mundial. Mucha de la investigación se ha centrado en el estudio de As presente en aguas subterráneas, de modo que la dinámica del As en ríos ha sido comparativamente poco estudiada.

En particular, cobra relevancia la geoquímica de fuentes de agua contaminadas con As en zonas con escasez de recursos hídricos, tales como regiones áridas. Para estos ambientes es crítico entender los procesos que controlan el destino del As en ríos sometidos a procesos de alta evaporación y por consiguiente, el incremento en la concentración de los metales disueltos.

Los factores más importantes que pueden controlar la movilidad y concentración de As en los ríos son los procesos que controlan su especiación. En particular, los procesos de sorción o desorción sobre fases inorgánicas y orgánicas disueltas o en que están

presentes en los sedimentos. De todas las fases inorgánicas que pueden asociarse al As en ambientes acuáticos, los óxidos de Fe y Mn son los sorbentes más importantes y estudiados (Deschamps et al., 2003; Li et al., 2009). En fases orgánicas, el As puede asociarse a plantas, microorganismos o la propia materia orgánica (MO).

Los estudios en plantas han descrito dos formas de asociación con As: i) plantas que excluyen el As a través de la sorción en las raíces mediante recubrimientos de Fe en su superficie (Blute et al., 2004; Hansel et al., 2002; Hu et al., 2005), y ii) plantas que captan el As, pudiendo incluso metabolizarlo y almacenarlo en distintos tejidos (Aldrich et al., 2007; Ma et al., 2001; Meharg & Macnair, 1991). La MO es un componente común de las aguas naturales y sedimentos, y su presencia puede controlar fuertemente la movilidad del As (García-Sánchez et al., 2010). Por ejemplo, se ha reportado que la MO puede afectar la complexación del As sobre minerales de hematita, goetita o ferrihidrita, promoviendo su desorción y aumentando su movilidad (Bauer & Blodau, 2006; Buschmann et al., 2006; Redman et al., 2002; Wang & Mulligan, 2006). A su vez, estudios en sedimentos con alto contenido de As han determinado una fuerte correlación con MO (Anawar et al., 2003; Meharg et al., 2006), indicando que la movilidad del As sería influenciada fuertemente por la actividad biológica en los sedimentos.

Normalmente, los procesos de sorción de As en fases inorgánicas y orgánicas ocurren simultáneamente en los medios ambientes fluviales, dificultando la comprensión para conocer qué procesos son los dominantes, o cuando sus efectos son sinérgicos o antagónicos. Esto ha obligado a que en general se realicen experimentos de laboratorio en condiciones controladas para caracterizarlos independientemente.

La extensión de los procesos de sorción de As sobre metales, minerales y MO pueden a su vez estar controlados por las condiciones geoquímicas del medio ambiente, tales como pH, potencial redox o presencia de otros minerales y iones (Masscheleyn et al., 1991). El pH determina en gran medida si las fases inorgánicas u orgánicas presentes en

el agua se comportan como sorbentes o desorrientes de As. En fases inorgánicas tales como oxi hidróxidos metálicos, a $\text{pH} < 7$ y condiciones oxidantes, el As es inmovilizado en forma efectiva mediante co-precipitación con óxidos de Fe y Mn, mientras que a $\text{pH} > 7$ y condiciones reductivas se favorece su desorción (Smedley & Kinniburgh, 2002). En condiciones altamente reductivas y bajo oxígeno, el As puede depositarse en forma estable con minerales de sulfuro (Harvey et al., 2002; Masscheleyn et al., 1991; O'Day et al., 2004). Por otro lado, condiciones biológicas como la presencia de plantas acuáticas pueden modificar la concentración de oxígeno en sedimentos superficiales, lo que genera ambientes propicios para la generación de óxidos de Fe con mayor capacidad sorbente (Foster et al., 2011; Gault et al., 2011; Harrington et al., 1998). Finalmente, la composición iónica del agua puede determinar con qué minerales el As es asociado. Por ejemplo, ríos con una relación de $\text{Ca/As} > 1$ y bajo contenido de metales de Fe y Mn favorecerían la asociación y precipitación de As con minerales de calcita o caolinita (Di Benedetto et al., 2006; Moon et al., 2004). Al igual que los procesos de sorción de As en fases inorgánicas y orgánicas, las condiciones geoquímicas y biológicas están normalmente modulando los medios ambientes fluviales en forma simultánea.

1.2. El Río Loa como modelo de estudio de la geoquímica del arsénico

El Río Loa, en el norte de Chile (Figura 1-1), tiene una extensión de 440 Km y atraviesa el desierto de Atacama de este a oeste, abasteciendo de agua a la población doméstica, industrial y agrícola de la región más árida del planeta. El caudal de explotación de agua se ha estimado en $3,4 \text{ m}^3/\text{s}$, que incluye riego para aproximadamente 1.000 ha para la agricultura en el valle de los ríos Loa y Salado (Aravena & Suzuki, 1990). La mayor demanda de agua proviene del sector minero, siendo una de las mayores industrias demandantes la mina de cobre Chuquicamata, como también la industria del salitre, estimándose un uso de agua para estas actividades de: $1,77$ y $0,24 \text{ m}^3/\text{s}$, respectivamente (Mondaca et al., 1994). Producto la extracción de agua en la cuenca del Loa, actualmente el caudal de este río no excede $1 \text{ m}^3/\text{s}$ en las secciones con mayor actividad.

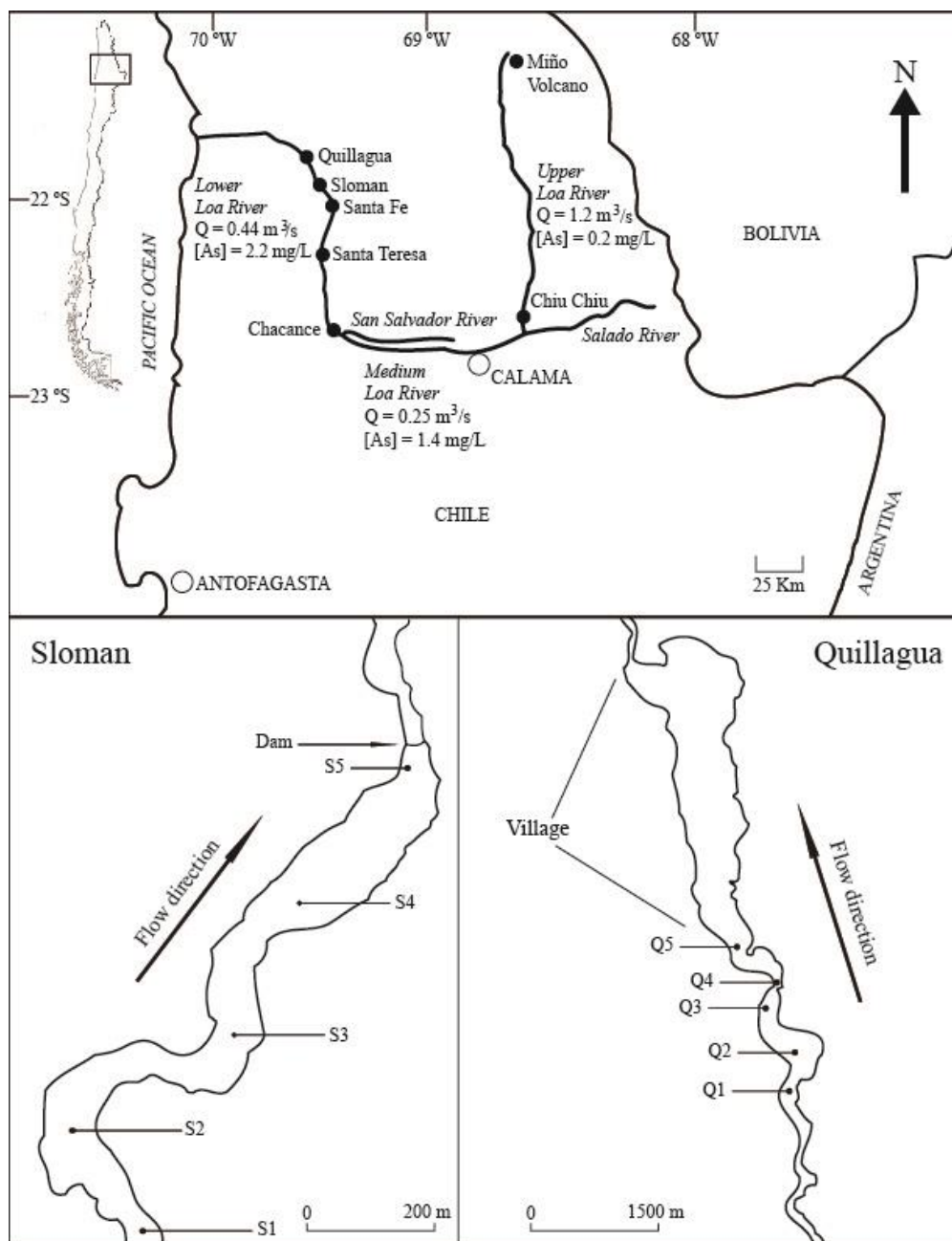


Figura 1-1. La Cuenca del Río Loa con las concentraciones promedio de As en el cauce en cada sección. Se indican los sitios de estudios de Sloman y Quillagua.

El caudal en el Río Loa suele mostrar variaciones estacionales en el rango de 0,5-3 m³/s (GARHIN, 1994). Sin embargo, durante los eventos del invierno Boliviano en la

Cordillera de los Andes que ocurren entre diciembre y marzo, el caudal puede aumentar hasta cuatro órdenes de magnitud. Los últimos eventos de tormenta se produjeron en marzo de 1999, febrero de 2000, 2001, 2011 y 2012 y han estado relacionados con el fenómeno de El Niño. Las Figuras 1-2, 1-3 y 1-4 muestran los caudales promedio mensuales históricos de tres estaciones fluviométricas de la DGA correspondientes a Lequena (Alto Loa), Yalquincha (Medio Loa) y Quillagua (Bajo Loa), se puede apreciar que los mayores caudales coinciden en los periodos del invierno Boliviano. Debido al alto gradiente hidráulico, el agua fluye aguas abajo con una gran fuerza destructiva, eliminando y redistribuyendo los sedimentos depositados.

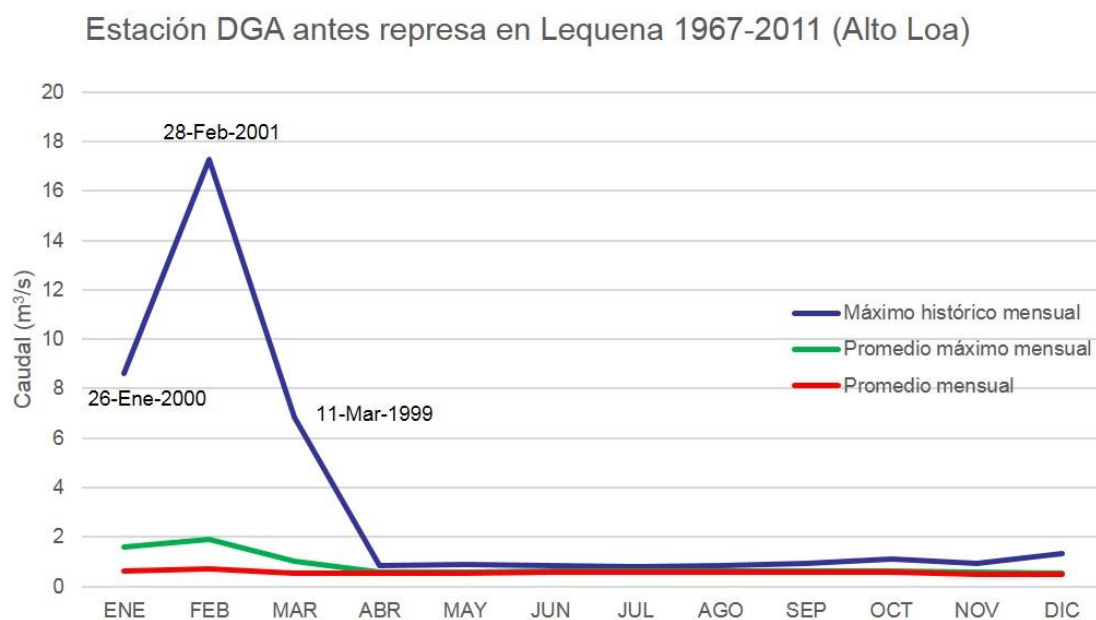


Figura 1-2. Caudales históricos del Loa en estación fluviométrica en Lequena (Alto Loa). Datos obtenidos del Servicio de estaciones DGA en Tiempo Real. Datos corresponden a valores promedios y máximos a partir de mediciones diarias en periodo comprendido 1967-2011.

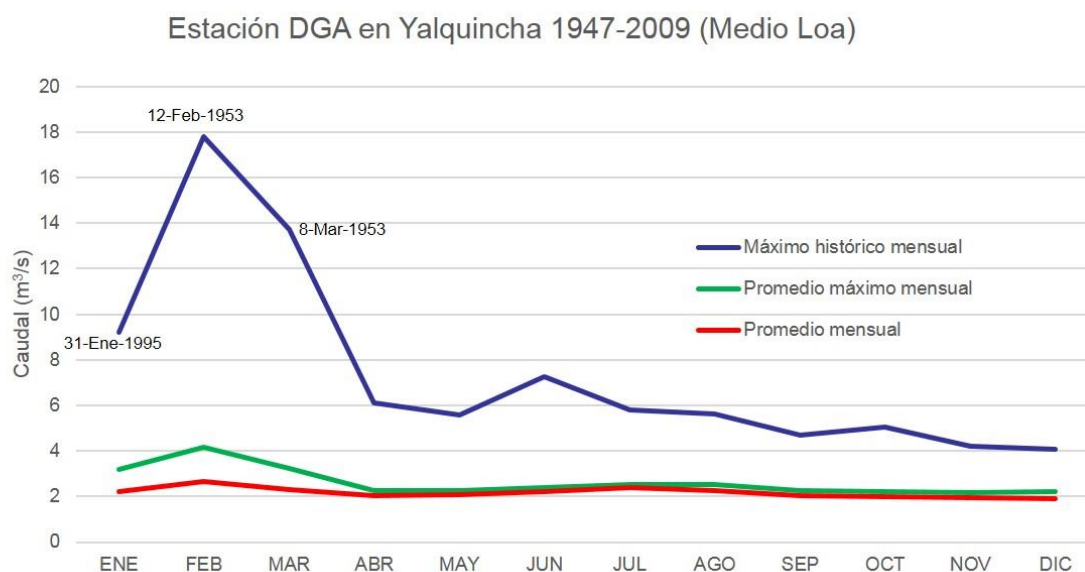


Figura 1-3. Caudales históricos del Loa en estación fluviométrica en Yalquincha (Medio Loa). Datos obtenidos del Servicio de estaciones DGA en Tiempo Real. Datos corresponden a valores promedios y máximos a partir de mediciones diarias en periodo comprendido 1947-2009.

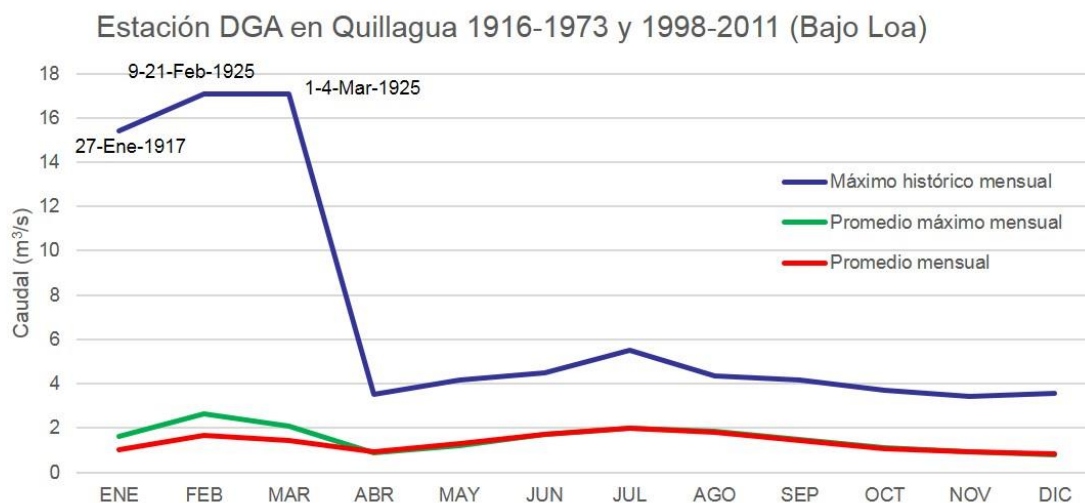


Figura 1-4. Caudales históricos del Loa en estación fluviométrica en Quillagua (Bajo Loa). Datos obtenidos del Servicio de estaciones DGA en Tiempo Real. Datos corresponden a valores promedios y máximos a partir de mediciones diarias en periodo comprendido 1916-1973 y 1998-2011.

La cuenca completa del Río Loa puede dividirse en tres sistemas o tramos que poseen propiedades químicas específicas, las secciones son: Alto Loa, Medio Loa y Bajo Loa. El Alto Loa comprende la zona entre el origen del río (a los pies del volcán Miño) y la confluencia con el río Salado cerca del pueblo de Chiu-Chiu (Figura 1-1). Esta sección tiene un caudal medio de $1,2 \text{ m}^3/\text{s}$ y una concentración medida de $0,2 \text{ mg/L}$ de As. El Loa Medio comprende la zona entre la confluencia del Loa con el Río Salado cerca de Chiu-Chiu hasta la confluencia con el río San Salvador, en la localidad de Chacance. Esta sección tiene un caudal medio de $0,25 \text{ m}^3/\text{s}$, y una concentración media de $1,4 \text{ mg/L}$. Por último, el Bajo Loa comprende la zona entre Chacance hasta la desembocadura del río en el Océano Pacífico. Esta sección tiene un caudal medio de $0,44 \text{ m}^3/\text{s}$, y una concentración media de $2,2 \text{ mg/L}$ (Hamamé, 2002; Romero et al., 2003). La presencia de As en el Loa se debe principalmente a la descarga natural de As, proveniente del afluente del Río Salado ($0,7 \text{ m}^3/\text{s}$) el cual se origina de fuentes hidrotermales ricas en As, correspondiendo a los Geiseres del Tatio en el Altiplano (Alsina et al., 2013; Landrum et al., 2009). Este río tiene una concentración promedio de 21 mg/L (Hamamé, 2002; Romero et al., 2003).

En el Medio y Bajo Loa, la alta concentración de As persiste debido a varios factores: el clima extremo del desierto favorecen altas tasas de evaporación, a la vez la alta salinidad, el pH neutro a alcalino no favorece la adsorción de As. Por otra parte, la falta de recargas proveniente de afluentes superficiales o napas subterráneas bajas en As no permite la dilución. No obstante, la contribución de As producto de la actividad minera no se ha descartado (Romero et al., 2003; Smedley & Kinniburgh, 2002).

Por otra parte, la hidromorfología de río Loa, en especial el Bajo Loa ha sido alterado de manera significativa debido a la construcción de presas artificiales desde 1900. Por ejemplo, en el Bajo Loa existen tres represas; Sloman, Santa Fe y Santa Teresa (Figura 1-1). Actualmente estos constituyen reservorios y tienen un efecto de barrera significativo en la descarga de sedimentos al mar. En efecto, Arroyo et al. (1999)

informó para el caso de la crecida de febrero de 1997, el flujo de sedimentos fue retenido entre Sloman y Chacance. Causando un aumento temporal de la concentración de As en el agua en Sloman de hasta 32 mg/L.

La alteración hidromorfológica causada por la depositación de sedimentos en estos reservorios ha causado discontinuidades en la vegetación ribereña del río Loa. Por ejemplo, es posible encontrar abundante vegetación en algunos sitios, pero en los sitios con acumulación de sedimentos no crecen plantas. Esta heterogeneidad ofrece una oportunidad única para investigar cómo los factores bióticos y abióticos pueden afectar la asociación y la acumulación de As en los sedimentos. Una sección de interés es el Oasis de Quillagua y el tranque Sloman, situado en el Bajo Loa (Figura 1-1), y separados por aproximadamente 25 Km de cauce a partir de imágenes satelitales de Google Earth. El Oasis de Quillagua es un humedal natural con abundante vegetación, siendo la planta predominante el *Scirpus americanus* (tatora), el cual cubre por completo el lecho del río. Por otra parte, el tranque de Sloman es un embalse aguas arriba de Quillagua, que fue construido entre 1905-1911 para proporcionar energía hidroeléctrica a las minas de salitre. A diferencia del oasis de Quillagua, en este sitio no crecen plantas acuáticas.

La inexistencia de plantas acuáticas en Sloman puede deberse a varios factores. El factor más probable es la geomorfología del reservorio, el cual posee pendientes abruptas en las zonas ribereñas y a la vez es profundo, lo cual no permitiría la colonización de plantas. Es sabido que las especies de totoras crecen a una profundidad máxima de 0,7 m (Squires & Van der Valk, 1992). Por otra parte, el hecho de que no pueda crecer vegetación en las orillas puede deberse a las características físicas de los sedimentos, el cual es muy fino y no permitirían una buena oxigenación a las raíces de plantas para su crecimiento (Ewing, 1986).

Análisis anteriores de los sedimentos en los sitios de Sloman y Quillagua indican un contenido aproximado de As de 400 mg/Kg y 2.000 mg/Kg, respectivamente (Figura 1-2). El sitio Quillagua tendría la mayor concentración de As registrada en los sedimentos del río Loa (Romero et al., 2003). Hasta la fecha, la o las causas de estas diferencias entre los dos sitios siguen siendo desconocidos.

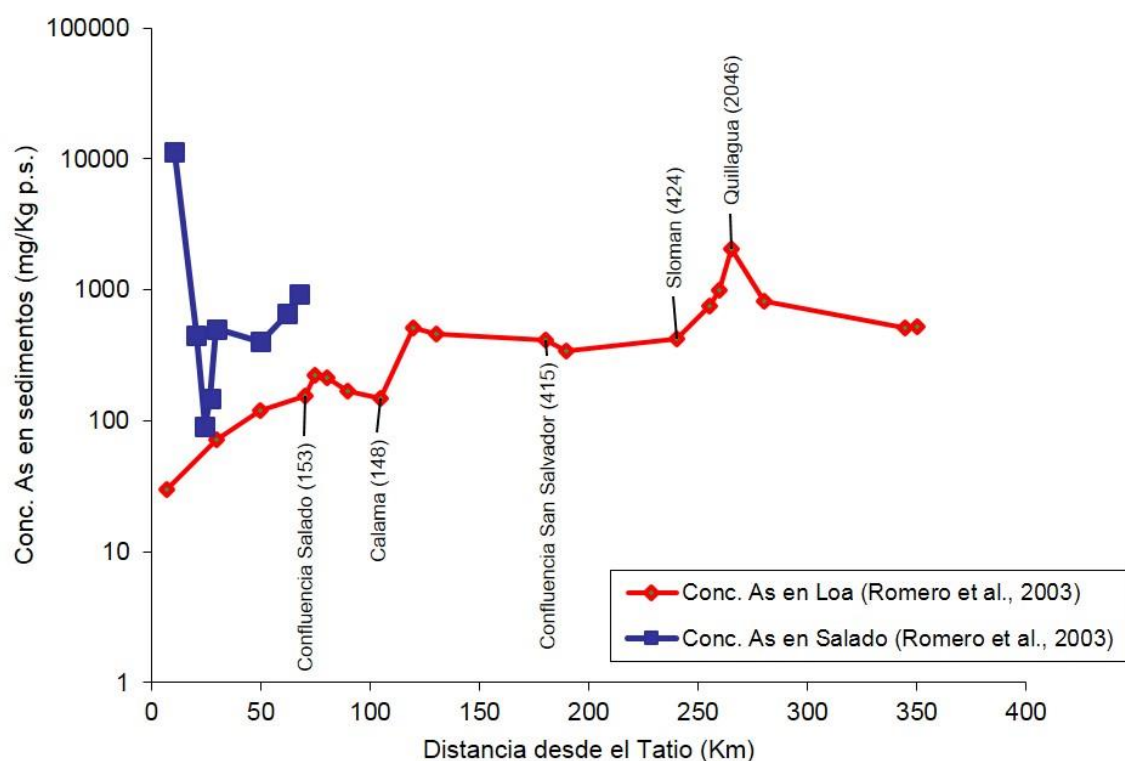


Figura 1-5. Concentración de As en sedimentos del Río Loa. Fuente: Adaptado de Romero et al. (2003). Las leyendas en ciertos puntos corresponden a sitios característicos del río Loa con sus respectivas concentraciones de As en paréntesis.

1.3. Objetivos e hipótesis

El propósito de esta tesis, es caracterizar geoquímicamente los sedimentos y la calidad del agua de los sitios de Quillagua y Sloman, para comprender el efecto de la presencia y

ausencia de plantas en la distribución y depositación de As y MO en los sedimentos de la cuenca baja del Loa. A su vez se analiza un estudio hidrológico de los caudales con el fin de determinar la relación de la concentración de metales con las crecidas del río.

Los objetivos de este trabajo son: 1) Evaluar el efecto que tienen las macrófitas sobre los flujos y almacenamiento de As en el agua de zonas áridas. 2) Cuantificar la asociación de As en material vegetal y en sedimentos. 3) Estimar la capacidad de asociar As por parte de las superficies expuestas al flujo.

La hipótesis general del proyecto es que las macrófitas en corrientes de agua de zonas áridas pueden aumentar la acumulación de As en sedimentos y que este efecto se puede evaluar a través del análisis de aguas, plantas y sedimentos en sitios del río.

Como estrategia para cumplir estos objetivos se estudiará una sección del río Loa en el norte de Chile, que se caracteriza por estar en una zona árida y de contener altas concentraciones de As. En particular se analizará una sección con alta densidad de macrófitas, y se comparará con otra sin vegetación.

Se espera que esta tesis contribuya al conocimiento de los factores que provocan la movilización del As en el Río Loa y sirva como antecedente para la toma de decisiones en el manejo de esta cuenca u otras de similares características.

2. MODELO CONCEPTUAL DE LA GEOQUÍMICA DEL ARSÉNICO EN MEDIOS ACUÁTICOS

El As en medios acuáticos se encuentra preferentemente en dos estados de oxidación; As^{V} y As^{III} siendo su abundancia dependiente principalmente de las condiciones redox y del pH del ambiente (Figura 2-1). Los factores que modulan la especiación de As en el medio ambiente pueden ser origen biótico o abiótico, estos factores son inseparables en el medio ambiente y sus efectos son simultáneos, pudiendo en algunos casos generar efectos sinérgicos o contrapuestos en los procesos de especiación, depositación, sorción o desorción de As.

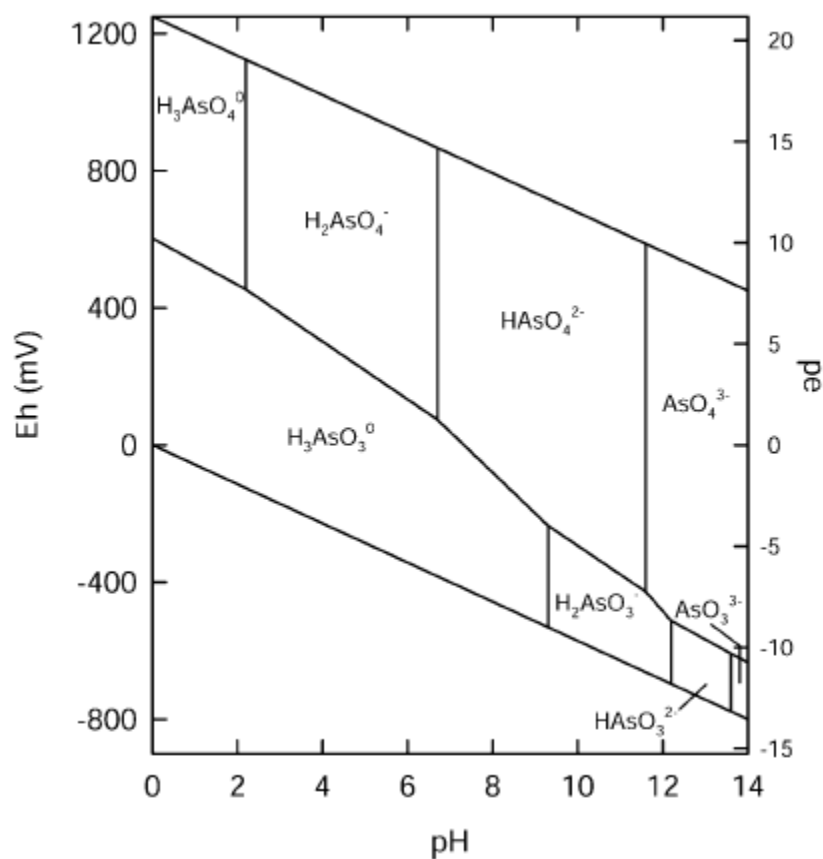


Figura 2-1. Diagrama de pH versus Eh para un ambiente acuoso compuesto por As, H_2O y O_2 a 25°C y a una presión de 1 atmósfera. Tomado de Smedley y Kinniburgh (2002).

A continuación se describen los procesos bióticos y abióticos reportados en la literatura para el As en ambientes acuáticos.

2.1. Controles bióticos del As en ríos

La presencia de microorganismos es extensiva en el medio ambiente y su presencia y efectos sobre la especiación de As es importante. Por ejemplo, Cullen y Reimer (1989) demostraron que soluciones estériles con As^{V} y As^{III} eran menos susceptibles de cambiar de estado de oxidación que una solución igual pero con microorganismos (no estéril). Los efectos de microorganismos en la geoquímica del As de cauces naturales también han sido reportados. Por ejemplo, Wilkie y Hering (1998) demostraron que la oxidación rápida de As^{III} a As^{V} en un campo geotermal de Nevada (USA) se debía a la acción de los microorganismos.

Por otra parte, la presencia de vegetación también puede modificar la dinámica de sorción y desorción diaria de metales en sedimentos. Barringer et al. (2008), reportó la existencia de variaciones horarias de la concentración de As, Zn, Mn y Fe en el río Wallkill (New Jersey, USA). Específicamente, obtuvo que la concentración de As es máxima cuando había máxima respiración y actividad fotosintética de las macrófitas. Por otra parte, un ciclo opuesto observó para los iones de Zn, Mn y Fe, presentando máximos de concentración cuando la concentración de As era mínima. La interpretación que dio fue que con mayor actividad fotosintética y respiración se favorecía la desorción de aniones de As en sedimentos, mientras que en condiciones nocturnas se favorecía su sorción.

2.2. Controles abióticos del As en ríos

En ríos y napas subterráneas, las fases sólidas son de gran importancia en el control de la concentración de As disuelto. Dentro de las fases sólidas, los óxidos minerales de Fe, Al

y Mn son los más importantes controladores, siendo su efecto controlador dependiente de varios factores, entre los cuales se destaca el tipo de especie de As presente tales como As^{III} y As^{V} , las condiciones pH, fuerza iónica y temperatura.

Si bien existe un gran número de investigaciones tendientes a caracterizar materiales con capacidades adsorbentes de As, su predicción a la respuesta en condiciones reales es muy difícil dado que el As en la naturaleza siempre está en una mezcla de constituyentes que generan efectos diferentes, a su vez se debe considerar que normalmente hay presentes microorganismos. Esto hace muy complejo poder cuantificar el control de los minerales sobre la concentración de As en sistemas naturales. Teniendo presente lo anterior, una medida ampliamente utilizada para comparar las capacidades adsorbentes de los minerales sobre el As es estimar en condiciones de laboratorio controladas la constante de distribución (K_d).

La Tabla 2-1 muestra una recopilación de los minerales que se asocian al As en medios acuosos, con sus respectivos K_d bajo condiciones normales (pH=7). Se puede observar que los oxi hidróxidos de Fe presentan la mayor capacidad de adsorción, teniendo un K_d reportado $>1.000.000$ para la adsorción de As(V) .

Tabla 2-1. Minerales adsorbentes de As y sus respectivos coeficientes de adsorción en condiciones estándar (pH=7).

Mineral	Especie	K_d	pH	Referencia
Alumina (α -Al ₂ O ₃)	As(III)	42	7	Xu et al. (1991)
Alumina (α -Al ₂ O ₃)	As(V)	760	7	Xu et al. (1991)
Alumina (α -Al ₂ O ₃)	As(V)	520	7	Anderson et al. (1976)
Hidróxido de aluminio amorfo	As(III)	230	7	Manning & Goldberg (1997)
Gibbsita	As(V)	133	7	Hingston et al. (1971)
Gibbsita	As(V)	32	7	Hingston et al. (1971)
Goetita	As(V)	192	7	Hingston et al. (1971)
Goetita	As(V)+P	54	7	Hingston et al. (1971)
Goetita (natural)	As(III)	32	7	Bowell (1994)
Goetita (natural)	As(V)	1.800	7	Bowell (1994)
Hematita	As(V)	34	7	Xu et al. (1988)
Hematita (natural)	As(III)	217		Bowell (1994)
Hematita (natural)	As(V)	25	7	Bowell (1994)
HFO	As	7.000		Thirunavukkarasu et al. (2001)
HFO	As(III)	670	7	Pierce & Moore (1982)
HFO	As(III)	7.340	7	Pierce & Moore (1982)
HFO	As(III)	520	7	Wilkie & Hering (1996)
HFO	As(V)	460	7	Pierce & Moore (1982)
HFO	As(V)	120	7	Pierce & Moore (1982)
HFO	As(V)	37	7	Pierce & Moore (1982)
HFO	As(V)	66	7	Pierce & Moore (1982)
HFO	As(V)+Si	8,1	7	Swedlund and Webster (1998)
Óxidos de Fe unidos a arena	Sin especificar	600	?	Thirunavukkarasu et al. (2001)
Lepidocrocita (natural)	As(III)	35	7	Bowell (1994)
Lepidocrocita (natural)	As(V)	1.000	7	Bowell (1994)
Mackinawite	As(V)	9	7	Islam et al. (2004)
Mackinawite	As(III)	2	7	Islam et al. (2004)
Quarzo	As(V)	2	7	Xu et al. (1988)
Ilita	As(III)	98	7	Manning & Goldberg (1997)
Kaolinita	As(III)	19	7	Manning & Goldberg (1997)
Kaolinita	As(V)	760	7	Xu et al. (1988)
Wyoming Bentonita	As(III)	30	7	Manning & Goldberg (1997)
Siderita	As(V)	3,36	7	Jain et al. (1999)
Siderita	As(III)	0,28	7	Jain et al. (1999)

La presencia de óxidos minerales compuestos de Fe y Mn en agua y sedimentos constituyen el principal factor abiótico para la sorción de As en estos ambientes (Deschamps et al., 2003; Li et al., 2009). La capacidad de sorción de un determinado metal depende del tipo de mineral. Por ejemplo, los minerales de Fe poseen distintos grados de capacidad de sorción, siendo los óxi hidróxidos de Fierro (HFO) y la goetita amorfa los minerales de Fe con mayor capacidad de sorción de As. Este último se forma principalmente producto de la actividad biológica presente en el sedimento.

Raíces de plantas de humedales están adaptadas para transportar oxígeno a sus raíces con el fin de reducir los efectos tóxicos de los compuestos orgánicos presentes en los sedimentos. Con este mecanismo permiten oxidar su medio ambiente (rizosfera) y generar placas de hierro (Armstrong & Woolhouse, 1980; Blute et al., 2004; Kludze & De Laune, 1996).

Se ha descrito que las placas de hierro de las raíces de plantas de *Thyfa latifolia* pueden absorber As^{III} y As^V en una proporción de 20% y 80% respectivamente (Blute et al., 2004). Actuando como una eficiente barrera de ingreso a la planta. De hecho, en plantas de arroz se ha medido el contenido de esta especie en la planta, detectándose que hay un mayor contenido de As^{III} y menor As^V (Chen et al., 2005), lo cual sería consistente con lo esperado para la totora.

2.3. Modelo conceptual del As en el Río Loa

En el Bajo Loa, entre la confluencia del Río San Salvador con el Loa y hasta el Tranque de Sloman, es posible encontrar diferencias significativas en la distribución y depositación de As al compararla con la sección de más abajo, tomando como sitio de análisis el oasis de Quillagua.

De acuerdo a los antecedentes presentados y discutidos, el río Loa en los sitios de Sloman y Quillagua tendría procesos químicos que afectarían en forma distinta la depositación y distribución del arsénico producto de la ausencia y presencia de

plantas. La Figura 2-2 muestra un modelo conceptual de los distintos procesos que ocurrirían en el sitio sin y con vegetación. El sitio de Sloman al no poseer vegetación contiene una fase menos reactiva para captar el As en los sedimentos, en cambio el sitio de Quillagua, al contener plantas se favorece una mayor sorción de As.

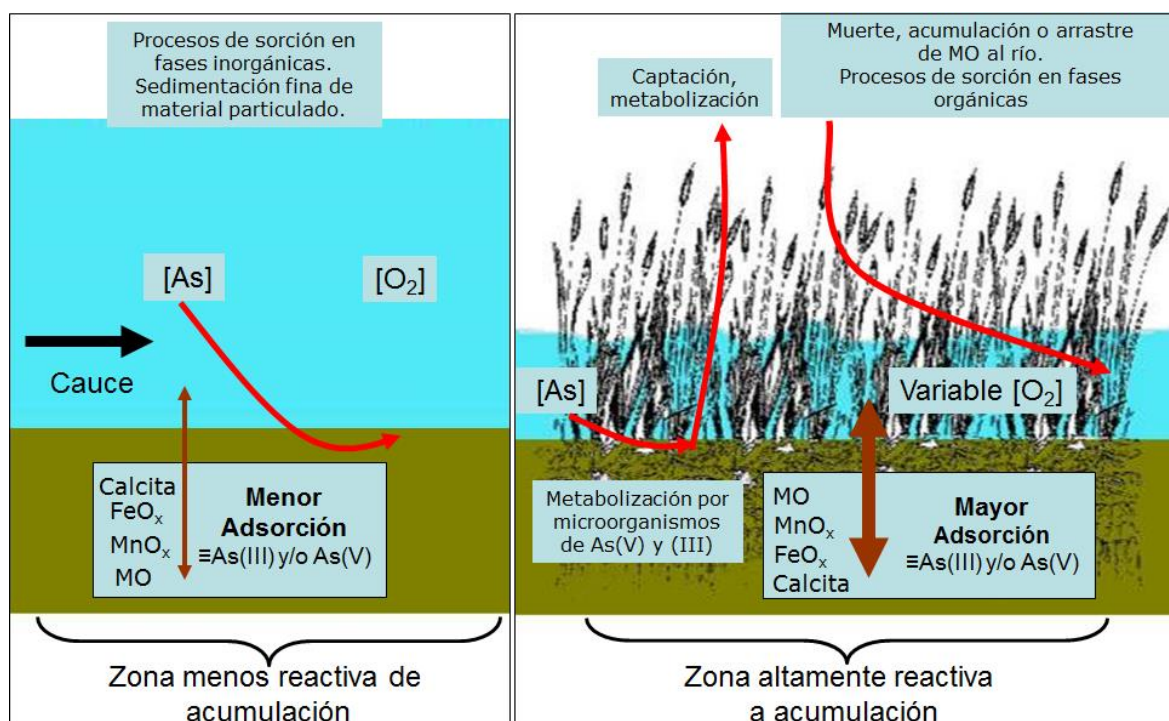


Figura 2-2. Modelo conceptual de procesos abióticos y bióticos en río Loa. El cuadro de la izquierda muestra los procesos que predominarían en un ambiente sin vegetación y alto contenido de MO y microorganismos, en el cual predominarían procesos de sedimentación y adsorción con minerales. En el cuadro de la derecha se muestran los procesos que ocurrirían en ambientes con vegetación, el cual fomentaría un mayor número de procesos que controlarían la fijación de As en los sedimentos, tales como la captación, metabolización, adsorción a minerales con mayor potencial de adsorción al As.

3. MATERIALES Y MÉTODOS

3.1. Descripción de los sitios

Los sitios de Sloman y Quillagua se encuentran en la cuenca baja del río Loa (Figura 1-1 y 3.1). El sitio de Sloman (920 msnm) tiene una superficie de 0,1 km², se extiende desde los 21°51'26.8''S, 69°31'4.6''W hasta los 21°51'13.1''S, 69°30'52.0''W. A 23 km aguas abajo de Sloman se encuentra Quillagua (806 msnm), posee una superficie de 3 km² que se extiende desde 21°41'6.0''S, 69°31'41.7''W y 21°38'29.5''S, 69°32'49.6''W aguas abajo. Con el propósito de analizar un sitio con la menor alteración humana se seleccionó el sitio más alejado de la población de Quillagua, correspondiendo a un área de 0,041 km² aguas arriba del pueblo, extendiéndose desde 21°40'16.4''S, 69°31'58.0''W y 21°41'6.0''S, 69°31'41.7''W.

3.2. Métodos de muestreo y medición *in situ*

Se realizaron tres campañas de caracterización y muestreo de sedimentos en cada sitio, dos en invierno (junio 2007 y julio 2008) y la otra a principios del verano (diciembre de 2009). Se midieron *in situ* los valores horarios de pH, conductividad, temperatura y oxígeno disuelto con una sonda multiparamétrica (HACH HQ40d) durante 24 h. Para ambos sitios se tomaron muestras de agua y sedimentos en cinco puntos (Figura 1-1). Las muestras de agua fueron filtradas en el lugar con un filtro de poro 0,45 µm de acetato de celulosa (Millipore), se acidificó a pH <2 con HNO₃ (Suprapure, Merck) y se almacenó a 4 °C en botellas de polipropileno hasta su análisis en laboratorio. Los sedimentos se obtuvieron con un muestreador manual cilíndrico de Plexiglas de 3,2 cm de diámetro y 40 cm de largo. Las columnas de sedimentos fueron seccionados en el sitio cada 3 cm de espesor y se almacenaron en contenedores de plástico a 4 °C y en oscuridad hasta ser llevadas al laboratorio donde permanecieron congeladas hasta su análisis. En el caso de Sloman, se realizaron también calicatas con una pala. Las muestras fueron clasificadas en dos grupos; muestras superficiales, correspondientes a

los sedimentos desde los 0 a 6 cm (dos muestras por perfil) y más profundas, correspondiendo desde los 6 hasta 30 o 50 cm de profundidad (seis a ocho muestras por perfil). En total se extrajeron 20 y 29 muestras de sedimentos para Sloman y Quillagua, respectivamente. Finalmente, se recolectaron muestras de la planta acuática *Scirpus americanus*, en los cinco puntos del sitio Quillagua (Figura 1-1). Una vez recogidas, las plantas fueron lavadas con agua del río para eliminar el exceso de sedimentos en las raíces, guardándose a 4°C en bolsas de plástico hasta su posterior análisis.



Figura 3-1. Fotografías de los sitios de estudio. Tranque Sloman: Foto tomada desde el pretil hacia el NNE, puede observarse que es un espejo de agua sin plantas en la ribera. También se aprecian restos de plantas muertas sobre el pretil que fueron arrastradas por un evento de crecida que supero la altura de la barrera. Quillagua: Foto tomada desde la ladera opuesta al pueblo en dirección NW, puede observarse que el río es estrecho (6 m en promedio) y con abundante vegetación acuática como también en su ribera.

3.3.Preparación y análisis

(a) Sedimentos y agua de poro

Las muestras de sedimentos fueron divididas en dos submuestras. La primera submuestra se secó en un horno a 40°C durante 2 días para eliminar el exceso de humedad. Posteriormente, una porción de la secada a 40°C se utilizó para medir el contenido total de agua (1 g de sedimentos secos a 105°C durante 16 h) y la porción restante que se secó a 40°C se tamizó a través de una malla de 2 mm de abertura para

eliminar las raíces y la arena gruesa. La muestra tamizada y seca se dividió en dos: una fracción fue utilizada para medir el porcentaje de MO por el método de Walkley y Black (1934) y la composición elemental por espectrometría de fluorescencia de rayos X de reflexión total (TXRF). Por otro lado, la segunda submuestra de sedimentos fue sometida a extracción de agua intersticial por centrifugación a 6.000 rpm durante 10 min. El agua extraída se filtró a través de una membrana de nylon de 0,2 μm de diámetro de poro para su posterior análisis en TXRF.

(b) Extracción secuencial

Para estimar la movilidad y la asociación del As en los sedimentos de Sloman y Quillagua, se utilizó el protocolo de extracción secuencial de Tessier et al. (1979), utilizando una digestión con el método EPA3050B (USEPA, 1986) para la última etapa. Para este análisis de extracción, se usó 1 g de cada submuestra de sedimento seco a 40°C. Las fracciones y los reactivos utilizados se muestran en la Tabla 3-1. Para corroborar la tasa de recuperación del As total extraído en las cinco etapas de extracción, se utilizó una fracción correspondiente a la muestra original con el método EPA3051A (USEPA, 1997).

Tabla 3-1. Extracción secuencial de Tessier con modificación de la última etapa.

Etapa	Extractante	Fase objetivo
E1	8 ml, 1 M de MgCl_2 , pH 7, 25 °C	Intercambio aniónico
E2	8 ml, 1 M de NaAc/HAc, pH 5, 25 °C	Unido a carbonatos
E3	20 ml, 0.04 M de $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ a 25 HAc, pH 2, 96 °C	Unido a Fe y/o Mn
E4	a) 3 ml 0.02 M of HNO_3 + 5 ml H_2O_2 30%, pH 2, 2 h, 85 °C b) 3 ml de H_2O_2 30%, pH 2, 3 h, 85 °C c) En frío, adicionar 5 ml de 3.2 M NH_4Ac en HNO_3 20%, diluir a 20 ml en agua, 0.5 h, 25 °C	Unido a OM
E5	EPA3050B	Residual

(c) Plantas

Las muestras de *Scirpus americanus* que fueron recolectadas en Quillagua fueron cortadas en el laboratorio, separando las raíces y tallos (hojas incluidas). Las muestras fueron lavadas con agua destilada y secadas a temperatura ambiente. Una parte de las muestras de raíz y tallos fue secada a 70°C durante 2 días para estimar el peso seco (p.s.) y la otra se molió con un mortero de ágata. De esta última porción, se tomó aproximadamente 3,0 g para ser incineradas en una mufla con rampa ascendente desde 250°C hasta 500°C en 2 h. Por último, se tomó una muestra de 20 mg de la ceniza obtenida para medir concentración de metales mediante análisis de TXRF.

(d) Determinación del factor de masa en base seca en sedimentos

De las sub-muestras secadas en horno a 40°C durante 2 días para eliminar el exceso de humedad, se tomó 1g de sedimento y se secó a 105°C durante 16 h. Las muestras fueron dejadas 1 h en desecador para permitir su enfriamiento y evitar la captación de humedad.

Posteriormente, se pesaron y se obtuvo la diferencia en peso entre el peso inicial y el final del secado. Posteriormente

(e) Análisis en TXRF

La espectrometría de fluorescencia de rayos X de reflexión total (TXRF) es una herramienta versátil para el análisis de elementos traza aplicables a diversos tipos de entornos de la muestra, especialmente para aguas y sedimentos. Las ventajas de esta técnica son la fácil preparación de las muestras, al no requerir digestiones previas de las muestras como tampoco de calibraciones externas (Stosnach, 2005, 2006). Las mediciones se realizaron con un equipo TXRF Bruker S2 PICOFOX (Bruker GmbH, Alemania). Los parámetros de excitación fueron de 50 kV y 750 mA. Todas las muestras se midieron durante 300 segundos, siendo al menos por triplicado. Los espectros fueron evaluados con el software de Spectra (AXS Bruker, 2007). El análisis cuantitativo se realizó mediante el método de adición de estándar interno de Ga. Para muestras sólidas (sedimentos y muestras de las plantas), se utilizaron 20 mg de polvo (molido a menos de 75 micras), mezclado en una solución de 1,0 ml de Triton X-100 (Calbiochem) al 1%. A cada solución diluida, se añadió un volumen variable de solución estándar de Ga (1.000 mg/l, Merck). Para muestras acuosas, se mezclaron 500 µl de muestra con 500 µl de agua de calidad HPLC (Merck), siendo añadido a cada solución diluida un volumen variable de solución estándar de Ga (100 mg/l). Finalmente, se tomaron 10 µl de cada muestra sólida en suspensión o acuosa diluida, disponiéndose en el centro del porta muestras para TXRF, dejándose secar en placa calefactora a 40°C para su posterior análisis.

(f) Análisis en ICP

Los metales Na, K y Cl disueltos en el agua fueron medidos utilizando un espectrómetro óptico (iCAP 6300; Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA, USA).

(g) Análisis mediante microscopía electrónica de barrido

Las muestras de tejidos de plantas fueron lavadas con abundante agua en el sitio de muestreo, se guardaron en bolsas Ziploc y dentro de cajas en oscuridad y hielo para

preservarlas hasta el análisis en laboratorio. Al momento de prepararse las muestras para microscopía electrónica de barrido (Scanning Electron Microscopy o SEM), las muestras fueron lavadas con abundante agua mili Q ($10 \mu\text{S}/\text{cm}$), y para finalizar con etanol 70% con el propósito de remover completamente los sedimentos adheridos. Se cortaron secciones de raíces, tallos y fueron adheridas en porta muestras Posteriormente se les realizó un secado al punto crítico (Critical Point Drying o CPD) previo a su análisis superficial mediante microscopía electrónica de barrido, y al análisis elemental mediante espectrometría de energía dispersada (Energy Dispersive Spectrometry o EDS).

3.4. Análisis estadístico

Los resultados de contenido de metales en plantas, sedimentos y agua fueron evaluados estadísticamente mediante análisis de correlación con el software MINITAB® versión 14. El análisis de clúster fue hecho a través del programa R (Team, 2009). Para ambos análisis de correlación y de clúster se utilizó el coeficiente de Pearson, considerando un umbral de confianza del 95% ($p < 0,05$).

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Análisis de la columna de agua y sedimentos

El contenido de metales disueltos en el agua superficial tales como As, Ca, Fe, Mg, Sr, Br, B, K, Na y Cl no mostró diferencias estadísticamente significativas entre los sitios de Sloman y Quillagua (Tabla 4-1), lo cual concuerda con la inexistencia de aportes hídricos o de afloramientos de minerales que pudieran provocar modificaciones en el tramo de estudio y a la proximidad de los sitios. No obstante lo anterior, se observa que la concentración de la mayoría de los metales aumenta en Quillagua a excepción del As y Br que disminuyen y el Mn que se mantiene similar. Por otra parte, se aprecia que los parámetros de oxígeno disuelto y pH son diferentes entre los sitios (Figura 4-1). La concentración de oxígeno en Sloman (11,6 mg/l) fue mayor comparado con Quillagua (6 mg/l). Mediciones continuas de un día en cada sitio indicaron una mayor estabilidad en la concentración de oxígeno en Sloman, siendo en Quillagua fluctuante, con mínimos durante la noche y máximos cercanos al medio día (Figura 4-1), los cuales son típicos de un ciclo en la actividad fotosintética de las plantas. En la campaña del año 2008 se logró recolectar muestras de agua en intervalos de 1 h por un día aproximadamente en el sitio de Quillagua. Este análisis indicó que la concentración de metales disueltos varía con el tiempo, indicando un posible efecto de procesos de sorción y desorción controlado por el metabolismo de la vegetación. Las Figuras 4-2 y 4-3 muestran que el As disuelto aumenta de forma similar que el oxígeno disuelto y que su relación es inversa a la conductividad, teniendo concentraciones máximas y mínimos en horas similares. Se observó que la concentración de As tiende a ser mayor durante las horas del día en comparación a las lecturas registradas de muestras nocturnas, lo cual es coherente con lo reportado por Barringer et al. (2008). Lo opuesto se observó para el Mn, el cual tuvo concentraciones máximas en horas en que había mínimos de concentración de oxígeno y de conductividad (Figuras 4-4 y 4-5). Para el Fe no se observó ninguna tendencia (Figuras 4-6 y 4-7). La variabilidad horaria del As y Mn son concordantes con lo reportados por otros autores en sistemas naturales similares (Barringer et al., 2008), en

que la vegetación y su efecto sobre la conductividad y el oxígeno pueden controlar los procesos de sorción y desorción a escala horaria. Por otro lado, en la campaña de 2009 se midió el carbono orgánico disuelto (COD) en ambos sitios, detectándose en Sloman 18,7 mg/l y en Quillagua sin ser detectado. El alto contenido de oxígeno y de COD en Sloman sugiere la presencia de gran cantidad de algas acuáticas y una menor presencia de organismos que consuman oxígeno. Por otro lado, el pH medido en Sloman fue mayor comparado a Quillagua, esta diferencia podría deberse a la actividad buffer como a la descrita en sistemas lacustres (Kullberg et al., 1993), producto de la vegetación y materia orgánica presente en Quillagua.

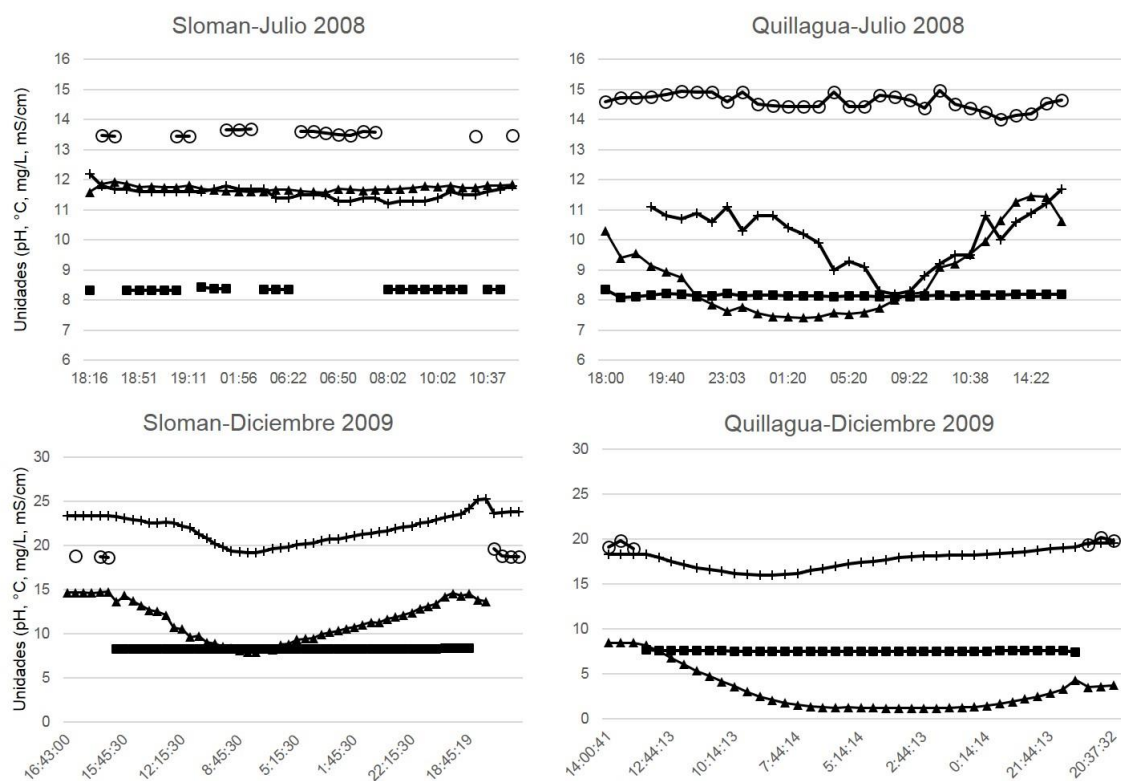


Figura 4-1. Variación horaria de los parámetros pH (■); conductividad (○, mS/cm); temperatura (+, °C) y oxígeno disuelto (▲, mg/L) en los sitios de Sloman y Quillagua a nivel superficial. Puede observarse que los parámetros en Sloman son estables en comparación a Quillagua para un día de invierno (Julio). No obstante, en primavera (Diciembre), si bien en Sloman el oxígeno disuelto desciende a ciertas horas, no llega a mínimos de casi 0 como es observado en Quillagua.

Tabla 4-1. Parámetros y metales en columna de agua correspondientes a los sitios de Sloman, Quillagua y en la desembocadura del Loa. Muestras filtradas corresponden a este estudio (2007-2009) y a Romero et al. (2003). Además, se muestran los parámetros medidos por la DGA (2003-2011).

Sitio	Autor/Año de muestreo	n	Temp. (°C)	pH	Cond. (mS/cm)	O ₂	As	Ca	Fe	Mg	Mn	Sr	SO ₄	Br	B	COD	NO ₃	K	Na	Cl
						(mg/l)														
Sloman (920 msnm)	Este estudio/2007-2009	6	16.2	8.4	15.4	11.6	2.11	306	0.23	227	0.04	11.82	-	1.91	29.0	18.7	-	151	2413	-
	Romero et al. 2003/1999-2000	2	16.0	8.1	14.4	-	2.40	410	-	240	-	10.15	815	-	35.5	-	-	-	2200	4300
Quillagua (806 msnm)	Este estudio/2007-2009	30	14.3	8.0	16.4	6.0	1.82	339	0.28	271	0.04	12.26	-	1.81	32.3	N.D.	-	177	2659	-
	Romero et al. 2003/1999-2000	2	18.0	8.1	14.4	-	2.35	410	-	255	-	10.25	885	-	38.0	-	-	-	2350	4600
	DGA/2003-2011	24	15.2	7.7	17.2	8.1	2.30	455	0.28	298	N.D.	-	1106	-	39.4	-	1.31	183	3003	5195
Loa en la desembocadu ra	Romero et al. 2003/1999-2000	1	17.0	8.0	16.9	-	1.70	520	-	240	-	12.00	1400	-	37.0	-	-	-	2600	5200
	DGA/2003-2011	23	20.9	8.0	21.1	9.0	1.58	798	0.12	361	N.D.	-	2505	-	38.4	-	2.98	238	4263	6854

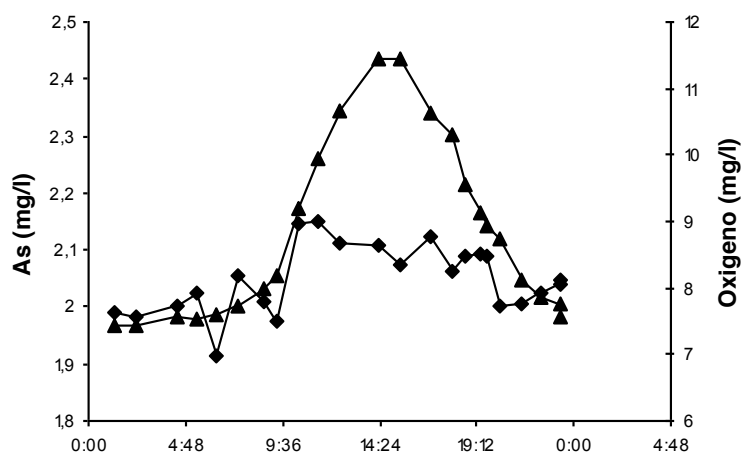


Figura 4-2. Variabilidad de As y oxígeno en Quillagua. Oxígeno disuelto (▲, mg/L) y As disuelto (◆, mg/L) en Quillagua. Se observa una relación directa del As y el oxígeno disuelto durante un periodo de 24 h.

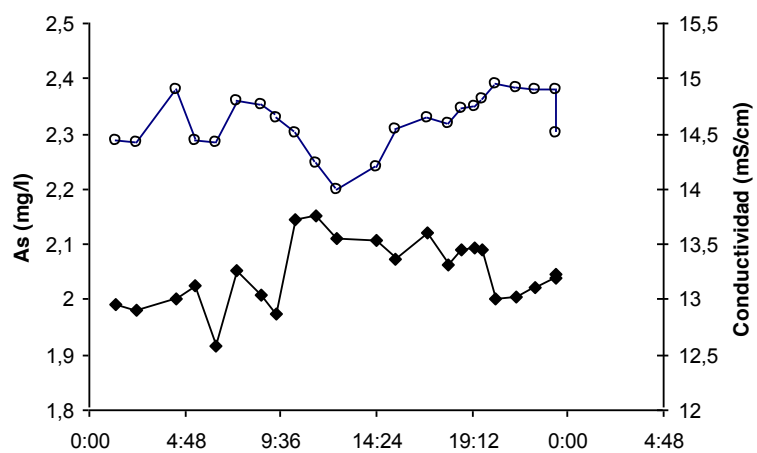


Figura 4-3. Variabilidad de As y la conductividad en Quillagua. Conductividad (○, mS/cm); y As disuelto (◆, mg/L) en Quillagua. Se observa una relación inversa del As y la conductividad durante un periodo de 24 h.

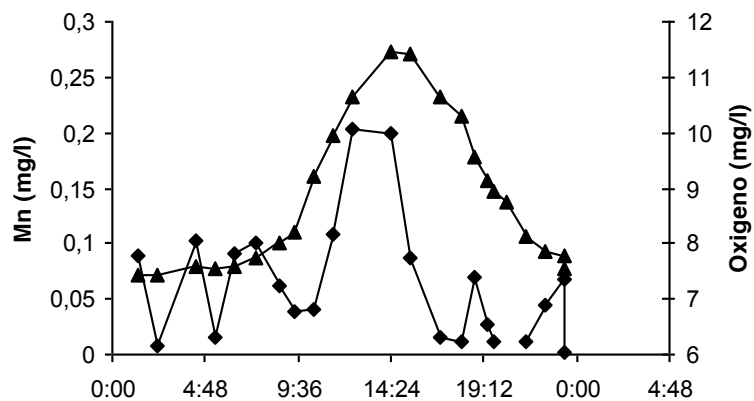


Figura 4-4. Variabilidad de Mn y oxígeno en Quillagua. Oxígeno disuelto (▲, mg/L) y Mn disuelto (◆, mg/L) en Quillagua. Se observa una relación directa del Mn y el oxígeno disuelto durante un periodo de 24 h.

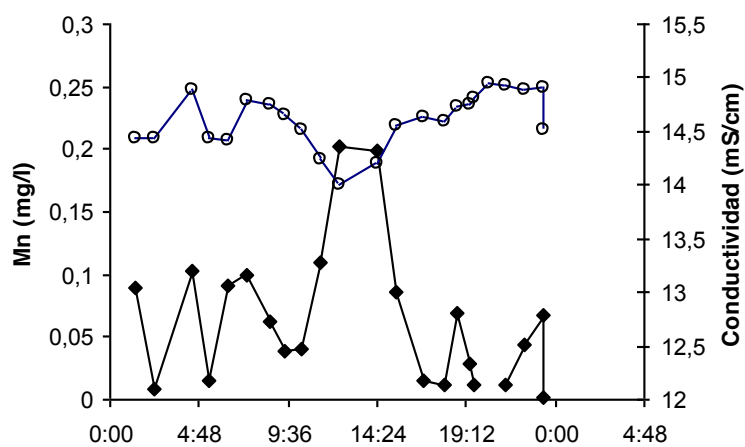


Figura 4-5. Variabilidad de Mn y la conductividad en Quillagua. Conductividad (○, mS/cm); y Mn disuelto (◆, mg/L) en Quillagua. Se observa una relación inversa del Mn y la conductividad durante un periodo de 24 h.

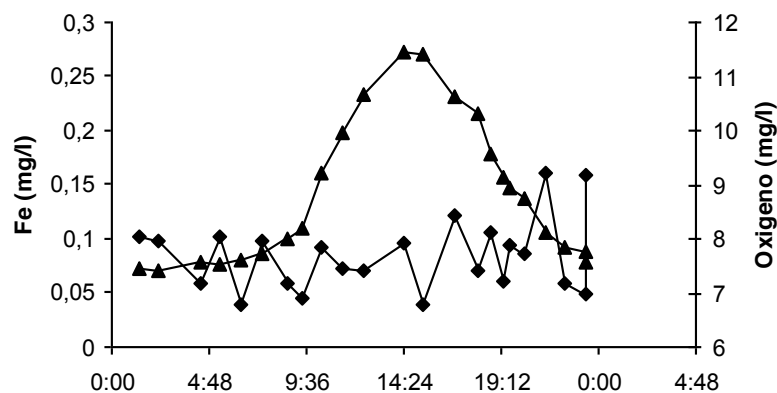


Figura 4-6. Variabilidad de Fe y oxígeno en Quillagua. Oxígeno disuelto (▲, mg/L) y Fe disuelto (♦, mg/L) en Quillagua. No se observó relación entre el Fe disuelto y el oxígeno disuelto durante un periodo de 24 h.

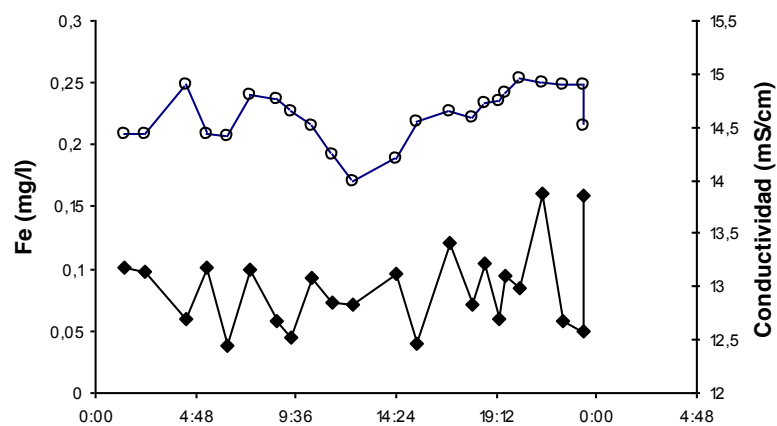


Figura 4-7. Variabilidad de Fe y la conductividad en Quillagua. Conductividad (○, mS/cm); y Fe disuelto (♦, mg/L) en Quillagua. No se observó relación entre la conductividad y el Fe disuelto durante un periodo de 24 h.

Al analizar todos los datos presentados en la Tabla 4-1, se observa una leve tendencia de aumento de la conductividad, como también de la concentración de los elementos Ca, Mg, Sr, K, Na y Cl, como también de los compuestos SO_4 y NO_3 . A modo comparativo la Tabla 4-1 presenta los promedios históricos de algunos metales medidos por las estaciones de monitoreo de la Dirección General de Aguas (DGA) en el Bajo Loa, correspondientes a Quillagua y la desembocadura (periodo 2003 a 2011), como también los datos de Romero et al. (2003) para Sloman y Quillagua. Los datos muestran una

tendencia al aumento en la concentración de metales que sería explicada por la evaporación y/o la evapotranspiración producto de la presencia de vegetación que abunda desde aguas abajo de Sloman hasta la desembocadura. Sin embargo, se observa una tendencia contraria con la concentración de As, el cual disminuye desde los 2,26 mg/l en Sloman hasta los 1,64 mg/l en la desembocadura.

El análisis de los sedimentos entre Sloman y Quillagua (Tabla 4-2) mostró diferencias estadísticamente significativas en el contenido de metales y MO. Al considerar todos los perfiles y estratos de sedimentos, se observó que Sloman posee una concentración de As promedio de 0,29 g/kg p.s., siendo inferior al compararla con los 0,53 g/kg p.s. de Quillagua. Al comparar entre muestras de estratos superficiales (de 0 a 6 cm) y profundas (de 6 a 30 o 50), se observa que Sloman contiene concentraciones similares, siendo en promedio 0,26 g/kg p.s. en superficie y 0,33 g/kg p.s. para muestras profundas. Sin embargo, en Quillagua se observó que la concentración de As en la superficie es de 1,53 g/kg p.s. mientras que en las muestras de mayor profundidad son en promedio de 0,15 g/kg p.s., siendo significativamente menor (casi 10 veces) comparado con los estratos superiores. Con respecto a la MO, al considerar todos los perfiles y estratos de sedimentos se observó que la concentración promedio es muy similar entre ambos sitios, siendo en Sloman de 2,2% MO y en Quillagua de 2,3% MO. Sin embargo, al comparar entre muestras superficiales y profundas, se encontró un patrón similar a la distribución de As entre los sitios. Sloman contiene un 2,4% de MO en superficie comparado a un 1,9 % de MO en muestras profundas. En cambio, Quillagua contiene 6 veces más de MO (6,2%) en muestras superficiales comparado a un 0,9% de MO en muestras profundas. El análisis de As y MO en sedimentos de Quillagua indicaría una estratificación marcada entre estratos ricos de As y MO en superficie y pobres en estratos más profundos. Por otra parte, la concentración de Ca y Sr presenta una distribución diferente y un enriquecimiento mayor en Sloman comparado con Quillagua, encontrándose que Sloman contiene 67 g/kg p.s. de Ca y 0,8 g/kg p.s. de Sr, lo que representa más del doble a lo medido en Quillagua, siendo de 37,74 y 0,38 g/kg p.s.

respectivamente. Para el caso del Mn, se encontró que Sloman posee una concentración similar entre estratos superficiales y profundos (0,56 g/kg p.s.) a diferencia de Quillagua que mostró una concentración de Mn mayor en casi cuatro veces en estratos superficiales (0,86 g/kg p.s.) de la encontrada en estratos más profundos (0,24 g/kg p.s.). Para el caso del Br, se encontró un patrón casi idéntico al encontrado con el Mn, se encontró que Sloman posee una concentración similar entre estratos superficiales y profundos (0,01 g/kg p.s.) a diferencia de Quillagua que mostró una concentración de Br mayor en casi trece veces en estratos superficiales (0,035 g/kg p.s.) de la encontrada en estratos más profundos (0,003 g/kg p.s.). El análisis de la concentración en ambos sitios indica que la composición y distribución son distintas, indicando la existencia de procesos de sedimentación y asociación de As diferentes.

Tabla 4-2. Concentración de metales en sedimentos de Sloman y Quillagua. Los valores 0-6 cm corresponden al promedio de las muestras superficiales, 6-50 cm a las de mayor profundidad, y el “Total” al promedio de la suma de las muestras superficiales y más profundas. Se observa que la MO y el As en la superficie de Quillagua es aproximadamente es 2,6 y 5,8 veces mayor en comparación a Sloman, respectivamente.

Sitio	n	Prof. (cm)	MO (%)	As	Ca	Sr	Fe	Mn	S	Br
g/kg p.s.										
Sloman	12	0-6	2,4±0,6	0,26±0,04	56,87±7,74	0,76±0,08	24,56±2,12	0,56±0,03	5,56±1,70	0,011±0,004
	8	6-50	1,9±0,2	0,34±0,05	82,43±13,81	0,87±0,14	17,26±4,45	0,56±0,07	1,26±0,22	0,007±0,000
	20	Total	2,2±0,3	0,29±0,03	67,10±7,56	0,80±0,07	21,64±2,27	0,56±0,03	3,84±1,12	0,010±0,002
Quillagua	8	0-6	6,2±1,4	1,53±0,395	36,64±3,05	0,49±0,05	21,03±3,39	0,86±0,22	1,59±0,54	0,035±0,009
	21	6-30	0,9±0,1	0,16±0,01	38,16±2,10	0,34±0,02	12,96±0,59	0,24±0,01	1,18±0,29	0,003±0,000
	29	Total	2,3±0,6	0,53±0,16	37,74±1,71	0,38±0,02	15,18±1,20	0,41±0,08	1,29±0,26	0,012±0,004

Por otra parte, el análisis metales en el agua de poro (Tabla 4-3) para ambos sitios indicó que Sloman tiene un mayor contenido de As soluble (1,4 mg/l) en comparación a Quillagua (0,5 mg/l), encontrándose un patrón similar para el Br, siendo de 9,8 mg/l y 3,5 mg/l para Sloman y Quillagua respectivamente. A su vez, con respecto al Mn se observó un mayor contenido en Quillagua (0,8 mg/l) comparado a Sloman (0,2 mg/l). Las diferencias encontradas en el contenido de metales del agua de poro confirmarían la existencia de procesos de sorción de condiciones químicas diferentes en cada sitio.

Tabla 4-3. Concentración de especies en el agua de poro extraída de los sedimentos de los sitios de Sloman y Quillagua. Se observa que el As disuelto en Sloman en el agua de poro es casi 3 veces mayor en comparación a Quillagua.

Sitio	n	Prof. (cm)	As	Ca	Sr	Fe	Mn	S	Br
			mg/l						
Sloman	9	0-50	1.4±0.6	805±90	38.7±8.1	1.4±0.7	0.2±0.1	676±56	9.8±2.5
Quillagua	16	0-30	0.5±0.1	612±49	23.2±1.4	1.9±0.6	0.8±0.3	567±50	3.5±0.1

El análisis de correlación y de clúster en las muestras de sedimentos (Tabla 4-4 y Figura 4-8) indicó diferencias en la asociación de As entre ambos sitios, encontrándose un mayor número de asociaciones en Quillagua en comparación con Sloman. La distribución de As en Sloman estaría más asociada al Ca ($r=0,63$; $p<0,001$) y el Sr ($r=0,54$; $p<0,05$) mientras que en Quillagua, la distribución de As estaría estrechamente asociada con el Mn ($r=0,91$; $p<0,001$), el contenido de MO ($r=0,85$; $p<0,001$), Br ($r=0,83$; $p<0,001$) y Fe ($r=0,72$; $p<0,001$). Por otro lado, en Sloman se detectó una correlación negativa de la distribución de As con S ($r=-0,49$; $p<0,05$), mientras que en Quillagua no fue encontrada ($r=0,24$, $p>0,05$). La correlación negativa de S encontrada en Sloman y las diferencias en la concentración superficial de S en Sloman (5.558 mg/kg p.s.), comparada con Quillagua (1.587 mg/kg p.s.), y a la mayor concentración de As registrada en el agua de poro (Tabla 4-3) en los sedimentos de Sloman (1,4 mg/l) en comparación con Quillagua (0,5 mg/l), indicarían posiblemente la ocurrencia de procesos de oxidación y liberación de As desde minerales de sulfuro, lo cual estaría sustentado en la baja concentración de As encontrada y la mayor concentración de S en Sloman.

La diferencia en la concentración de metales y su distribución en los perfiles de Sloman y Quillagua indica que estos sitios son controlados por procesos de depositación y asociación diferentes. El resultado de que en Sloman no haya una correlación

significativa de Fe y/o Mn con As indicarían que en este sitio no se estarían dando las condiciones para que estos metales se asocien, siendo co-depositado por Ca y Sr. Cabe destacar la diferencia de pH existente entre ambos sitios, donde Sloman (pH=8,4) es más alcalino en comparación a Quillagua (pH=8,0), lo que implica condiciones más desfavorables en la asociación con fases metálicas en Sloman (Smedley et al., 2002) en comparación a Quillagua. Minerales de carbonato pueden ser importantes adsorbentes de As en ambientes calcáreos y a la vez alcalinos (Sadiq, 1997). En este contexto, Goldberg y Glaubig (1988) y posteriormente Sørensen et al. (2008) demostraron que la calcita adsorbe As^{V} en condiciones alcalinas óxicas de laboratorio. La correlación significativa entre Ca y Sr con As podría deberse a procesos de adsorción y precipitación en Sloman de fases carbonatadas. Por otro lado, en Quillagua, la fuerte correlación de As con Mn, MO, Br y Fe, junto con el enriquecimiento de estos en los estratos superficiales indicaría una fuerte asociación relacionada a la presencia de plantas.

Tabla 4-4. Análisis de correlación para metales en las muestras de sedimentos de Sloman y Quillagua. Se consideraron todas las muestras, evaluando además el factor de la profundidad y contenido de MO. Se observa que las asociaciones son significativamente diferentes en ambos sitios. Por ejemplo en Sloman el As estaría asociado a Ca, Sr y S. Mientras que en Quillagua el As estaría asociado a MO, Fe, Mn y Br.

	Prof.	OM	As	Ca	Sr	Fe	Mn	S
Sloman								
OM	-0,30							
As	0,17	0,28						
Ca	0,19	0,30	0,63**					
Sr	-0,07	0,47*	0,54*	0,93**				
Fe	-0,14	-0,28	-0,37	-0,81**	-0,72**			
Mn	0,15	-0,19	0,19	-0,11	-0,09	0,46*		
S	-0,16	-0,13	-0,49*	-0,30	-0,18	0,41	0,31	
Br	-0,41	0,87**	0,07	0,12	0,34	-0,19	-0,23	-0,11
Quillagua								
OM	-0,57**							
As	-0,61**	0,85**						
Ca	-0,09	-0,02	-0,05					
Sr	-0,52**	0,76**	0,68**	0,61**				
Fe	-0,34	0,82**	0,72**	-0,19	0,54**			
Mn	-0,54**	0,88**	0,91**	0,01	0,74**	0,84**		
S	-0,18	0,34	0,24	-0,18	0,19	0,28	0,32	
Br	-0,60**	0,93**	0,83**	0,08	0,76**	0,72**	0,78**	0,25

r indica el coeficiente de correlación.

* $p < 0,05$.

** $p < 0,001$.

El análisis de clústeres fue consistente con el análisis de correlación, encontrándose diferencias significativas en la asociación de metales en sedimentos de Sloman y Quillagua (Figura 4-8). El As en Sloman se asocia principalmente con Ca y Sr, mientras que el Fe y Mn no muestran una relación cercana. Por otro lado, la distribución de As en Quillagua está fuertemente asociada con Mn, MO, Br y Fe, mientras que los metales de Ca y Sr no tienen relación con As en este sitio.

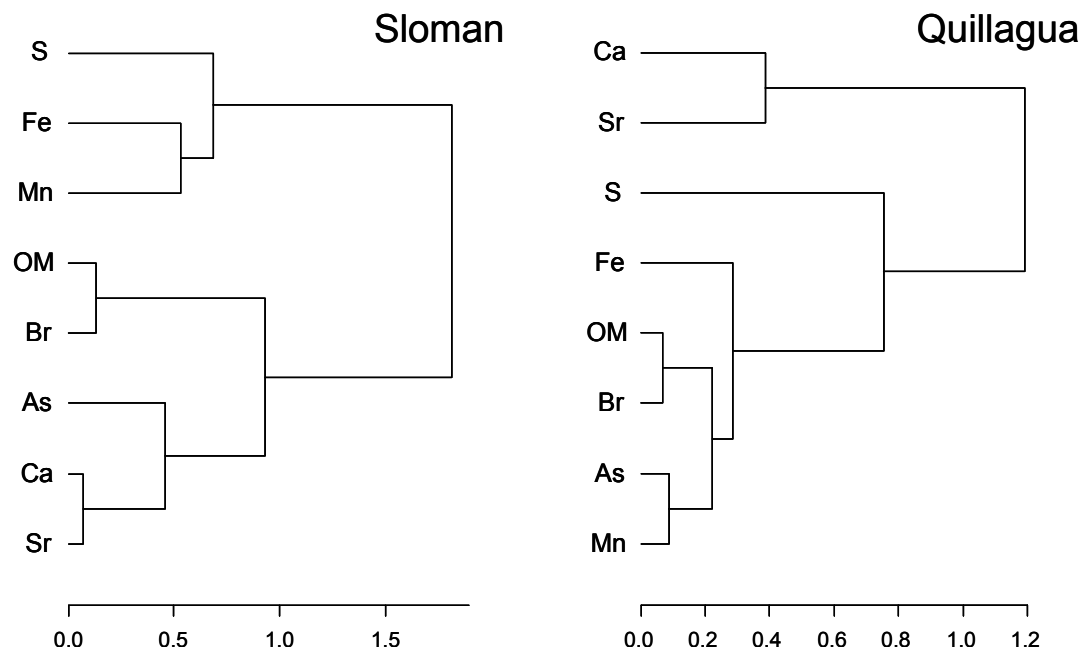


Figura 4-8. Análisis de clúster para metales y MO considerando todas las muestras de sedimentos Sloman (n=20) and Quillagua (n=29).

La asociación de As con la MO ha sido reportada como un factor importante en el ciclo geoquímico del As. Meharg et al. (2006) informó que en el Delta de Bengala (India), el carbono orgánico desempeña un papel en la co-deposición de As. A su vez, García-Sánchez et al., (2010), reportó que la presencia de MO en suelos de áreas mineras era un factor determinante en la distribución del As. En presencia de vegetación acuática y Fe, sería posible acumular grandes cantidades de As asociado a los óxidos de Fe como a MO debido a la producción de biomasa. Por otro lado, en condiciones anaeróbicas, se ha reportado evidencia de la liberación de As y Fe de la degradación del carbono orgánico y la actividad microbiana (Ahmann et al., 1997; Islam et al., 2004; Meharg et al., 2006). En forma similar al Delta de Bengala, estos dos mecanismos de absorción y liberación se producirían también en los dos sitios del Río Loa.

La alta correlación encontrada entre MO (mediante el método de Walkley y Black) y Br (mediante la cuantificación por TXRF) para Sloman (0,87; $p < 0,01$) y Quillagua (0,93; $p < 0,01$) serían concordantes con lo descrito en la literatura, en que el Br se asocia

comúnmente con materiales orgánicos detríticos vegetales en sedimentos (Cosgrove, 1970; Kabata-Pendias & Pendias, 2001).

Por otro lado, el análisis para evaluar el potencial de liberación de As (mediante extracción secuencial de Tessier, Figura 4-9), mostró un patrón de distribución de As similar al detectado en el análisis total de sedimentos (Tabla 4-2). La Tabla 4-5 muestra las concentraciones promedio de As para estratos superficiales y profundos. El análisis mostró que tanto Sloman como Quillagua presentan similar proporción de As asociado a fases lábiles de intercambio iónico (E1) y a carbonato (E2), correspondiendo en ambos sitios a un 3% y 7% respectivamente del total extraído (Figura 4-9). Sin embargo, al considerar el contenido total por unidad de masa, Sloman posee un mayor contenido de As de fácil liberación en comparación con Quillagua, siendo de 42 mg/kg p.s. de As total (13 + 29 mg/kg p.s.) comparado con 35 mg/kg (13 + 22 mg/kg p.s.) respectivamente. El análisis de la etapa de extracción posterior (E3) mostró que un 64% del As total en Sloman estaría asociado a Fe y/o Mn, mientras que en Quillagua sería de 55%. Al evaluar sólo los estratos superficiales en ambos sitios, el As extraíble en Sloman asociado a óxidos de Fe y/o Mn sería de 58% (339 mg/kg p.s.) mientras que en Quillagua sería de un 66% (943 mg/kg p.s.), es decir casi tres veces más que en Sloman. En la fase de extracción de As asociado a MO (E4), se encontró que Sloman tiene un contenido menor de As asociado a MO en comparación con Quillagua, siendo su contenido total de 26 mg/kg p.s (6%) en comparación a 71 mg/kg p.s (9%) respectivamente. El resultado indicaría concordancia con los resultados obtenidos en los análisis de clúster y correlación en ambos sitios. Por otro lado, al analizar la potencial liberación en las muestras superficiales, se observa un incremento de esta tendencia, observándose que Quillagua tendría aproximadamente 10 veces más As asociado a MO (257 mg/kg p.s.) en comparación a Sloman (26 mg/kg p.s.). Finalmente, en la fase extractable de As asociado a minerales recalcitrantes más estables (E5), se observó un mayor contenido en Quillagua comparado con Sloman, siendo de 113 mg/kg p.s. (26%) y 68 mg/kg p.s. (20%) respectivamente. El resultado de la suma total de As extraído en

todas las etapas desde E1 a E5 en cada estrato fue concordante con el resultado de la digestión total por el método EPA3051A, obteniéndose una variabilidad menor al 22%.

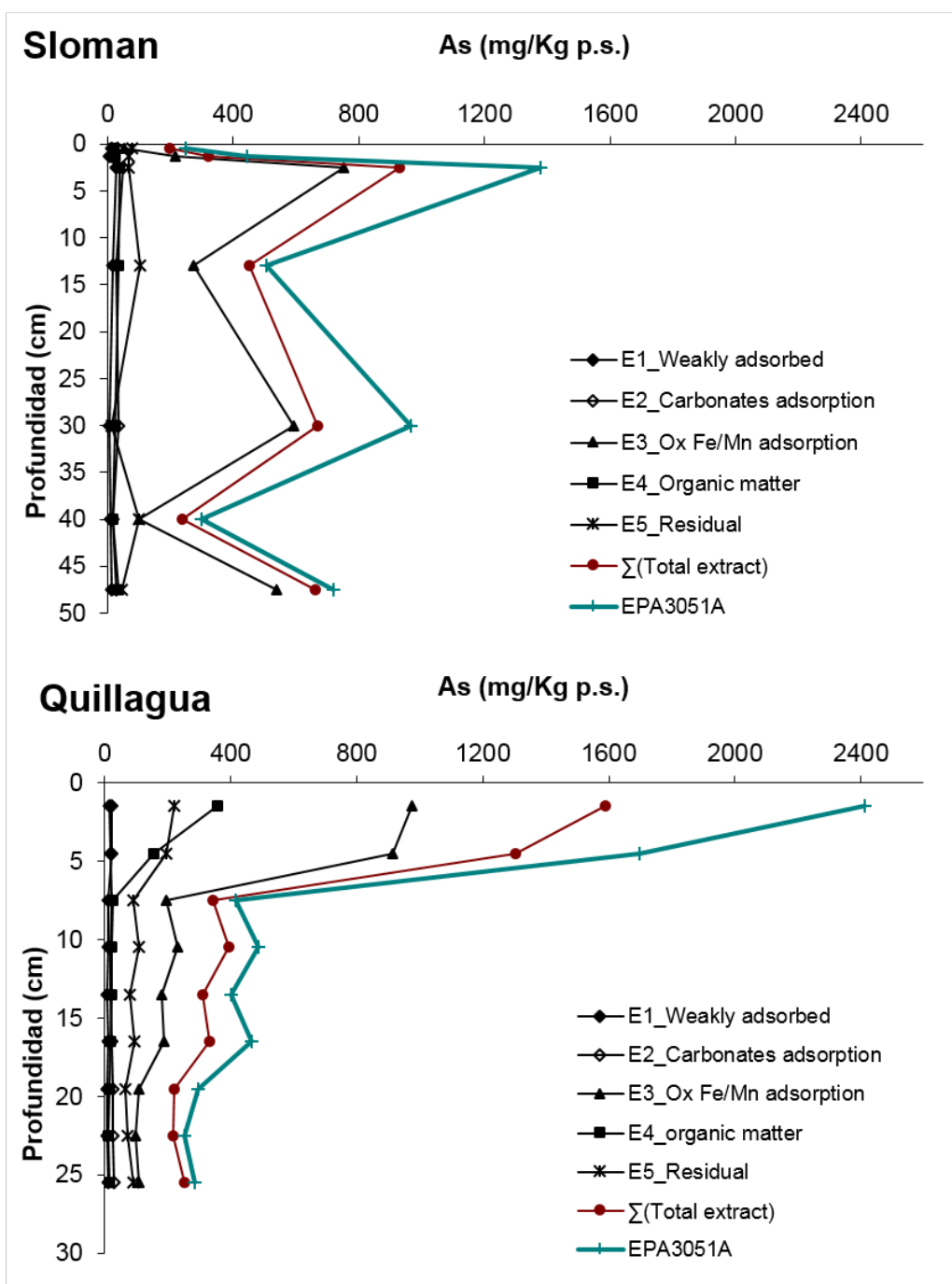


Figura 4-9. Extracción secuencial de Tessier para cada estrato de los perfiles seleccionados.

Tabla 4-5. Potencial de liberación de As (mg/kg p.s.) evaluado por la extracción secuencial de Tessier.

Prof. (cm)	n	Iónico		Carbonatos		Ox. Fe/Mn		Materia orgánica		Residual		Totales	EPA3051A
		E1	(%)	E2	(%)	E3	(%)	E4	(%)	E5	(%)		
Sloman													
S5 (0-6)	3	14±6.4	3±1.3	31±9.9	9±3.9	339±211	58±16	26±5.7	7±1.6	71±4.0	23±9.7	483±227	690±350
S5 (6-50)	4	11±2.0	3±0.6	26±3.6	6±0.6	376±116	68±11	26±4.0	6±0.9	65±21.6	18±8.9	505±102	622±143
Total	7	13±2.7	3±0.6	29±4.2	7±1.6	360±101	64±9	26±3.0	6±0.8	68±11.7	20±6.1	495±102	651±153
Quillagua													
Q3 (0-6)	2	22±0.4	2±0.2	18±1.7	1±0.2	943±31	66±4	257±101	17±5.3	207±13	14±0.5	1446±143	2056±358
Q3 (6-30)	7	10±0.6	3±0.2	23±1.3	8±1.1	157±20	52±3	18±1.8	6±0.3	86±5.7	30±1.5	295±25	373±35
Total	9	13±1.8	3±0.3	22±1.3	7±1.4	332±117	55±3	71±39	9±1.9	113±18.4	26±2.5	551±172	747±256

En conclusión, el análisis de extracción secuencial confirmaría que el As depositado en sedimentos de ambos sitios estaría asociado en forma distinta, siendo su disponibilidad ambiental mayor en Sloman comparado con Quillagua. En Sloman, la asociación de As en las diferentes etapas en orden descendente respecto a su contenido puede resumirse como As asociado a Fe/Mn > residual > carbonatos > MO > intercambio iónico, mientras que en Quillagua la asociación preferentemente con As sería con Fe/Mn > residual > MO > carbonatos > intercambio iónico, destacándose que en este mismo sitio la asociación es distinta en los estratos superficiales, encontrándose una asociación de As en el orden de Fe/Mn > MO > residual > intercambio iónico > carbonatos. Esto confirma lo encontrado en los análisis de correlación y clúster, que indica que la MO sería un componente importante en la acumulación y distribución de As en los sedimentos superficiales de Quillagua, actuando como un inhibidor de la movilidad más eficaz que el As asociado a carbonatos en el sitio de Sloman.

Al comparar el resultado de la extracción secuencial con el análisis de clúster y correlación se observa que hay una inconsistencia en el grado de asociación de As con el Fe. Tanto el análisis de clúster como las correlaciones indicaron una mayor asociación de As con Ca en Sloman mientras que con la extracción secuencial de Tessier se observó una mayor asociación con óxidos de Fe/Mn. Esto podría deberse a que la oxidación de Fe puede ser muy rápida durante el proceso de manipulación, dando lugar a

la formación resultados engañosos en la extracción secuencial de Tessier a pesar de tener los cuidados que minimicen este efecto (Rao et al., 2008; Rapin et al., 1986; Span & Gaillard, 1986). Por ejemplo, (Rapin et al., 1986) demostró que las muestras anóxicas de sedimentos pueden alterarse fácilmente y que lo óptimo sería almacenarlas en condiciones sin oxígeno. Una causa probable de la inconsistencia en esta parte de nuestros resultados es que las muestras recolectadas no pudieron ser almacenadas en atmósfera sin oxígeno, por lo que se presume que si bien fueron selladas y guardadas en frío y oscuridad, pudieron existir oxidaciones de la muestra después de ser retiradas del río, por lo cual el resultado de esta etapa podría estar sobre estimado. Cabe mencionar en todo caso que se seleccionó el método de Tessier para poder estimar principalmente la fracción de As unido a la MO. Para evaluar las fracciones de As unido a otros elementos tales como Fe, Mn o Ca sería necesario complementar estos resultados con otras metodologías como la extracción secuencial de Keon et al. (2001), que permite evaluar el As asociado a Fe o Mn, asegurando condiciones anóxicas durante el muestreo y almacenamiento para evitar la rápida oxidación de los sedimentos. Por otra parte, para evaluar la asociación de As unido a Ca se debiese realizar la titulación de muestras de sedimentos con una solución de acetato de sodio y ácido acético (Span & Gaillard, 1986). Este método tiene la ventaja de que permite estimar específicamente el As asociado a Ca, el cual con los otros métodos no es posible estimar debido a que sus reactivos liberan el As asociado a más de una fase o elementos de interacción débil.

El análisis de las plantas en Quillagua mostró que *Scirpus americanus* absorbe As tanto en las raíces como en su follaje (Figura 4-10). Sin embargo al cuantificarlo se observó que absorbe mayormente en las raíces, encontrándose 128 mg/kg de p.s. comparado con 21,4 mg/kg p.s. en su follaje (Tabla 4-6). El análisis de metales con TXRF mostró una correlación de 0,99 entre Fe y As en las raíces que es concordante con la detección en SEM-EDS (Figura 4-10), lo que indicaría una posible asociación con placas de Fe generadas por esta planta al igual a las descritas en otras plantas en la literatura (Blute et al., 2004; Chen et al., 2005; Hansel et al., 2002). El principal índice utilizado para

comparar plantas con potencial uso de remediación en suelos contaminados es el Coeficiente de Adsorción Biológica (BAC en inglés), el cual corresponde a la relación entre el contenido de metales en el follaje de la planta con respecto al suelo. Considerando la definición de plantas excluyentes de Baker (1981), en que una planta es excluyente cuando el $BAC \ll 1$, y considerando la concentración de As en los sedimentos, se concluye que *Scirpus americanus* tendría un BAC de 0,04 y con ello dispondría de un mecanismo de exclusión. La Tabla 4-7 muestra una comparación del BAC en varias especies de plantas reportadas en la literatura.

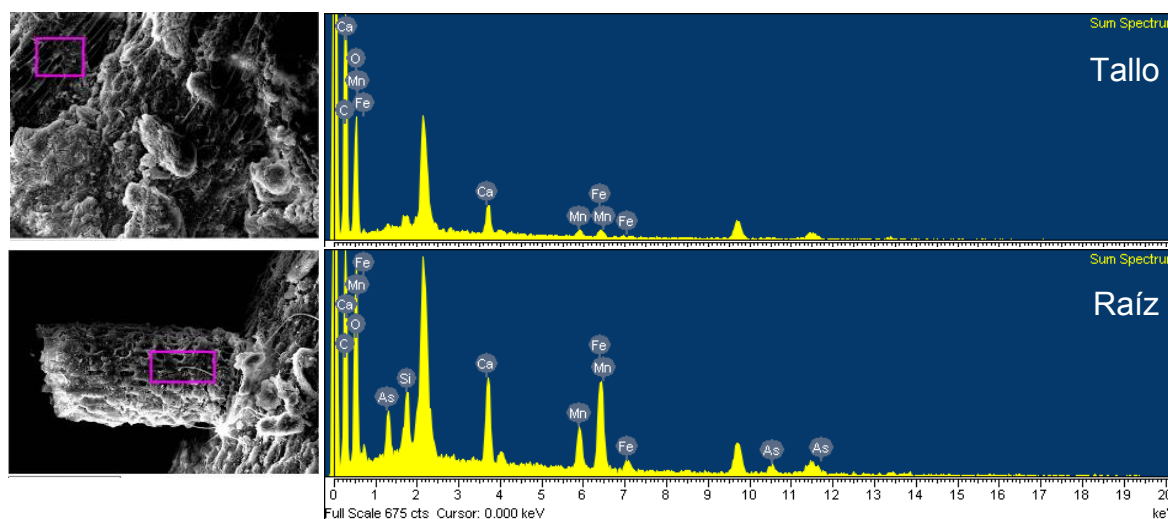


Figura 4-10. Análisis SEM-EDS en tejidos de *Scirpus americanus*.

Tabla 4-6. Correlación del contenido de As y Fe de muestras de *Scirpus americanus* en el sitio de Quillagua.

<i>S. americanus</i>	n	As (mg/kg p.s.)		Fe (mg/kg p.s.)		Correlación	
		Media	Rango	Media	Rango	r	valor-p
Raíces	9	128	22 - 436	3628	728 - 11560	0,99	0.000
Tallos	9	21	16 - 27	108	133 - 430	0,95	0.014

Tabla 4-7. Comparación de plantas de acuerdo a su razón de captación entre raíz/follaje (AF), y su capacidad de translocación desde el suelo al follaje (BAC).

Especie	As en plantas (mg/Kg p.s.)		As en sedimentos (mg/Kg)	BAC	AF	Referencia
	Raíz	Tallo y follaje				
<u>Hiperacumuladores</u>						
<i>P. vittata</i>		22.630	1.500	15,09		Ma et al. (2001)
<i>P. calomelanos</i>	88	8.000	135	59,26	90,91	Francesconi et al. (2002)
<u>Plantas tolerantes</u>						
<i>Athyrium yokoscense</i>	1.933	367	217	1,69	0,19	Van et al. (2006)
<i>A.capillaris</i>		3.470	26.500	0,13		Porter & Peterson (1975)
<i>Agrostis catellana</i>	1.000	170	17.000	0,01	0,17	De Koe (1994)
<i>Agrostis delicatula</i>	1.800	300	17.000	0,02	0,17	De Koe (1994)
<i>Cynodon dactylon</i>	10.850	1.600	9.530	0,17	0,15	Jonnalagadda & Nenzou (1996, 1997)
<i>Paspalum tuberosum</i>		1.130	7.670	0,15		Jonnalagadda & Nenzou (1996, 1997)
<i>Spergularia grandis</i>		1.175	7.670	0,15		Bech et al. (1997)
<i>Taraxacum officinale</i>	2,22	4,15	18,3	0,23	1,87	Madejon et al., (2007)
<i>Geranium robertianum</i>	18,3	1,95	18,3	0,11	0,11	Madejon et al., (2007)
<i>Eleocharis sp.</i>	41	301	58	5,19	7,34	Flores-Tavizon et al. (2003)
<i>Anemopsis californica</i>	5	3	58	0,05	0,60	Flores-Tavizon et al. (2003)
<i>Typha latifolia</i>	98	41	300	0,14	0,42	Zheng et al. (2003)
<i>Scirpus americanus</i>	128,06	21,40	930,32	0,02	0,17	Este trabajo
<i>Distichlis spicata</i>	194.392	44.26	930.32	0.05	0.23	Este trabajo

De acuerdo a la concentración de As en sedimentos de los sitios estudiados, es posible realizar un cálculo para estimar el contenido de As en los sitios de estudio. La estimación se muestra en la Tabla 4-9, suponiendo que la superficie total de Sloman y Quillagua corresponden a 100.000 y 41.000 m² respectivamente. De este valor y las concentraciones medias obtenidas en los sedimentos, se estima que en los primeros 6 cm existirían 1.572 toneladas de As en Sloman y 3.759 toneladas en Quillagua. Por otra parte, si se aplican los porcentajes de las fases extractables obtenidas en el análisis de extracción secuencial de Tessier y se consideran los valores de concentración media de As en ambos sitios (Tabla 4-5 y Tabla 4-2), se observa que la diferencia existente del

contenido de As entre Sloman y Quillagua es debido a que éste último contiene una gran cantidad de As unido a oxi-hidróxidos de Fe/Mn (1 g/kg p.s.) y a MO (0,26 g/kg p.s.). Este hecho es evidente al restar sus aportes del contenido total medio correspondiente a 1,5 g/kg p.s., del cual se obtiene un valor de 0,26 g/kg p.s., el cual es prácticamente el mismo valor de la concentración total en Sloman (0,26 g/kg p.s.) en el estrato superficial. Realizando éste mismo análisis se deduce algo similar en los estratos de mayor profundidad pero siendo no tan exactos como en la superficie.

4.2. Análisis de caudales de la cuenca baja del Loa

Con el objeto de identificar las asociaciones de elementos presentes en la columna de agua y poder interpretar el origen de los elementos y la distribución de los metales en sedimentos en los sitios de Sloman y Quillagua, se realizó un análisis de correlación con los datos de calidad del agua y caudal proporcionados por la DGA.

El análisis de correlación mostró que la concentración de los metales Mg ($r=-0,62$, $p<0,05$) y Cl ($r=-0,59$; $p<0,05$) varían de forma inversa al caudal, indicando que a mayor caudal se diluirían producto de las precipitaciones. No obstante, el As y Fe aumentan al aumentar el caudal en el río. Este hecho indicaría que dichos elementos provendrían de depósitos sedimentarios que con las crecidas serían arrastrados llevándolo consigo aguas abajo de la cuenca baja del Loa.

Por otra parte, la concentración de Fe y As están fuertemente correlacionados ($r=0,88$, $p<0,001$), esto podría indicar que frente a crecidas el sedimento arrastrado contendría As asociado a Fe, presumiblemente como HFO.

Se puede observar que del análisis de correlación se distinguen dos grupos de metales que dentro de ellos se correlacionan fuertemente pero que entre ellos no existiría una relación. Estos son; los metales y iones a) Ca, Mg, SO_4 , B, K, Na y Cl y b) los metales As y Fe. Dado que el grupo a) se relaciona inversamente con el caudal, esto supondría

una dilución de la concentración a medida que el caudal aumenta. El grupo b) por el contrario, serían provenientes de depósitos sedimentarios que al aumentar el caudal serían arrastrados y descargados al río Loa.

Tabla 4-8. Análisis de correlación con datos de la DGA en la estación de Quillagua. Registro corresponde a datos desde 2003 al 2011. Los datos corresponden a todos aquellos registros en que la DGA contenía registros de caudal para el mismo día en que se midieron parámetros fisicoquímicos y concentración de elementos y compuestos. Los datos indican que la concentración de As es directamente proporcional al caudal del río en este sitio.

	Caudal	Temp.	pH	Cond.	Oxígeno	As	Ca	Fe	Mg	SO ₄	B	COD	K	Na
Temp.	-0,17													
pH	0,06	0,08												
Cond.	-0,28	0,25	-0,09											
Oxígeno	0,01	-0,29	0,01	0,36										
As	0,76**	0,19	0,24	-0,19	-0,22									
Ca	-0,18	0,27	-0,11	0,50*	-0,28	0,13								
Fe	0,70*	0,03	0,06	-0,18	-0,41	0,88**	0,13							
Mg	-0,62*	0,50*	-0,08	0,78**	-0,05	-0,29	0,57*	-0,24						
SO ₄	-0,21	0,26	-0,04	0,64*	-0,04	-0,01	0,54*	0,06	0,74**					
B	-0,45	0,52*	0,01	0,64*	-0,05	-0,07	0,48*	-0,18	0,81**	0,44				
COD	-0,25	0,53*	0,06	0,38	-0,44	0,16	0,50*	0,21	0,75**	0,81**	0,49*			
K	-0,31	0,32	-0,01	0,54*	-0,12	-0,18	0,33	-0,06	0,74**	0,79**	0,36	0,82**		
Na	-0,44	0,50*	-0,20	0,75**	0,01	-0,17	0,48*	-0,15	0,81**	0,36	0,82**	0,56*	0,54*	
Cl	-0,59*	0,50*	-0,15	0,82**	-0,01	-0,27	0,64*	-0,23	0,97**	0,70*	0,86**	0,68*	0,63*	0,83**

r denota los coeficientes de correlación.

* $p < 0,05$.

** $p < 0,001$.

4.3. Cuantificación y estimación de la acumulación de As en la cuenca baja

Considerando el volumen estimado de agua en Sloman de 400.000 m³ por (Arroyo, 1999) y el caudal de esta sección del Loa que es de 0,44 m³/s, se puede estimar que el Tranque genera un tiempo de residencia para el agua de 15 minutos. Esto facilitaría la depositación de sólidos suspendidos en el lecho del Tranque.

Al comparar la concentración de As por m² en ambos sitios y en el estrato superficial, se estimó que Quillagua tiene en promedio 91,68 gramos de As/m² mientras que Sloman 15,72 gramos de As/m², es decir el sitio con abundante vegetación contiene casi 6 veces más As que Sloman a nivel superficial.

Tabla 4-9. Contenido de As en los sitios de Sloman y Quillagua. Se asume densidad de 1 para el sedimento.

Sitio	Superficie (m ²)	Prof. (cm)	Vol (m ³)	Masa (kg)	As	g As/m ²	As Total Kg
					mg/kg d.w.		
Sloman	100000	6	6000	6000000	262	15.72	1572
		44	44000	44000000	335	147.40	14740
		Total	50000	50000000	292	146.00	14600
Quillagua	41000	6	2460	2460000	1528	91.68	3759
		24	9840	9840000	155	37.20	1525
		Total	20500	20500000	534	267.00	10947

Tabla 4-10. Extrapolación utilizando porcentajes de extracción de As.

Sitio	Prof. (cm)	Iónico		Carbonatos		Ox. Fe/Mn		Materia orgánica		Residual		Totales
		E1	(%)	E2	(%)	E3	(%)	E4	(%)	E5	(%)	
Sloman	6	8	3	24	9	152	58	18	7	60	23	262
	44	10	3	20	6	228	68	20	6	60	18	335
	Total	9	3	20	7	187	64	18	6	58	20	292
Quillagua	6	31	2	15	1	1008	66	260	17	214	14	1528
	24	5	3	12	8	81	52	9	6	47	30	155
	Total	16	3	37	7	294	55	48	9	139	26	534

Nombre muestra	Largo estrato (cm)		Largo total (cm)
S1 1	1		1
S1 2	0.5		1.5
S1 3	2		3.5
S1 4	19		22.5
S1 5	15		37.5
S1 6	5		42.5
S1 7	10		52.5

Figura 4-11. Fotografías de muestras de sedimentos secadas correspondientes al perfil S5 de Sloman, el cual muestra visiblemente un patrón de estratos. Los datos del contenido de As para estas muestras se muestran en la Figura 4-9 y Tabla 4-2.

5. CONCLUSIONES

Este trabajo concluye que los sitios de Sloman y Quillagua presentarían condiciones geoquímicas y biológicas distintas, con procesos de depositación de metales muy diferentes en sus sedimentos, afectando distintamente la movilización y disponibilidad de As. Los procesos de sorción/desorción de As en Sloman estarían controlados principalmente por procesos abióticos de co-depositación con elementos de Ca y Sr. Por otro lado, la movilización de As en Quillagua estaría controlada principalmente por procesos bióticos de asociación de As a óxidos de Fe y/o Mn, junto a la asociación de As a raíces de las plantas en los primeros 6 cm de los sedimentos.

La MO estaría fuertemente asociada a As en Quillagua, la cual estaría generándose y acumulándose tanto por el crecimiento y la muerte de *Scirpus americanus*. Los resultados indican que un porcentaje igual o mayor de 6% de MO en los sedimentos en Quillagua permiten asociar hasta 5 veces más As por Kg de sedimento en comparación a un sedimento pobre en MO como es Sloman, el cual contiene niveles de MO cercanos al 2%. En otras palabras, la acumulación de As en este sitio sería dependiente a la presencia de plantas como *Scirpus americanus* y de un contenido mínimo de MO (6%). Estas condiciones permitirían un microambiente favorable para la acumulación de As.

Desde el punto de vista del riesgo ambiental, el As en los sitios de Sloman y Quillagua está retenido por fases en proporciones distintas. En Sloman, una fracción del 12% del total en su superficie está asociado a los sedimentos por interacciones iónicas débiles mientras que en Quillagua es de solo un 3%. Esto indica que frente a eventos de crecidas como las que se registran habitualmente en los meses del invierno Boliviano, una gran fracción del As arrastrado por el río Bajo Loa sería proveniente de Sloman u otros tranques en que se haya imposibilitado el asentamiento de vegetación, en cambio en Quillagua se arrastraría una menor fracción de As. Cabe destacar también que la

vegetación contribuye a aumentar el esfuerzo de corte del lecho del río, por lo que este factor también favorecería en la disminución de flujo de As.

Por otra parte, la variabilidad de la concentración de metales asociado a los caudales registrados por la DGA indican que el transporte de As es dependiente del caudal en forma directa. Es decir, la concentración de As es directamente proporcional a los caudales del río Loa, lo cual explicaría la relación entre los eventos de contaminación de As y las crecidas producidas durante el invierno Boliviano.

La construcción de tranques o embalses en ríos del Norte de Chile que arrastran elementos tóxicos y una gran cantidad de sedimentos como los que ocurren con el invierno Boliviano, constituyen un gran desafío a la ingeniería. Tal vez una solución de diseño a evaluar para estos ríos es la construcción de embalses con un sistema de desagüe de fondo que permita en los periodos de crecidas descargar el arrastre de sedimentos y de esta forma controlar el riesgo de acumulación de sedimentos y elementos tóxicos, permitiendo a la vez mantener el régimen natural de los sedimentos en la cuenca.

6. PERSPECTIVAS

El trabajo desarrollado en esta tesis abre la posibilidad para desarrollar líneas de investigación que permitan comprender mejor la dinámica y los procesos geoquímicos del As en la cuenca del río Loa, como también de otras cuencas de importancia que posean elementos con niveles de concentración tóxicos tales como la cuenca del Lluta.

Debido a la creciente escasez hídrica y el cambio climático, es muy probable que tanto el sector privado como el Estado deban desarrollar proyectos para la creación de embalses que permitan acumular agua. Para este tipo de proyectos es indispensable conocer la reactividad de los elementos tóxicos que pudieran acumularse en estas obras, con el fin minimizar el riesgo de afectar la salud de las personas y del medio ambiente.

Dado lo anterior, a continuación se sugieren diferentes líneas de investigación que tengan como fin aportar conocimiento para ser considerado en el desarrollo de proyectos relacionados a la administración de recursos hídricos:

Una de estas líneas tiene relación con mejorar el modelo conceptual presentado en esta tesis sobre los procesos de transporte y reactividad del As en cuencas de zonas áridas tales como en el río Loa o el Lluta. Como modelo de estudio se sugiere estudiar en el Bajo Loa los siguientes aspectos;

- El modelo conceptual de la geoquímica del As podría perfeccionarse abordando el estudio de las especies de As (p. ej., As(V), As(III) y compuestos orgánicos) en sitios en que predominen factores bióticos y/o abióticos.
- Es importante conocer las fuentes de As durante las crecidas ya que esta información permitiría tomar decisiones con el fin de controlar el transporte de As. Para esto se deberían realizar campañas de muestreo durante los eventos de crecida en diferentes tramos del río. Como puntos importantes a considerar se

sugieren monitorear adicionalmente los tranques Santa Fe y Santa Teresa ubicados aguas arriba de Sloman.

- El estudio debería considerar el análisis fisicoquímico estacional, el análisis granulométrico de las partículas transportadas, la medición de caudales y junto con mediciones en crecidas para conocer el impacto del lavado de la cuenca por estos eventos y que permitan validar los resultados obtenidos en esta tesis.
- Se desconoce el aporte de las aguas subterráneas tanto en los balances hídricos como en los niveles de metales. Se sugiere evaluar si hay o no un aporte significativo al río por aguas subterráneas, y de ser así como afectaría los flujos de As.
- Respecto a la caracterización fisicoquímica, se recomienda recolectar muestras de sedimentos de Sloman en las zonas más profundas para hacer una estimación precisa de el reservorio de As que posee el tranque. Esto permitiría dilucidar a través de estudio estratigráfico el contenido de As y su distribución estratigráfica. Una hipótesis plausible a poner a prueba es evaluar si la estratigrafía observada en esta tesis estaría correlacionada a los eventos de crecidas, lo cual permitiría cuantificar cuanto As es transportado por cada evento.
- Además, dado que se encontró una inconsistencia entre los resultados de análisis de la extracción secuencial de Tessier y las correlaciones entre los elementos As, Ca y Fe en los sedimentos de Sloman, se sugiere realizar experimentos que permitan dilucidar el rol del Ca en la asociación de As en sitios como el tranque Sloman. El análisis debiese considerar un muestreo que permita almacenar in situ las muestras en condiciones anaeróbicas para poder ejecutar extracciones secuenciales de Keon (2001) y métodos de titulación con buffer de acetato y ácido acético (Span & Gaillard, 1986), ya que es probable que la fracción de As ligada con Fe haya sido sobre ponderada, siendo inferior a la reportada en este trabajo. Esto podría implicar que el As en Sloman u otros sitios similares estaría más disponible y más reactivo al medio ambiente.

Finalmente, el análisis de datos hidrológicos y de elementos químicos aportados por la DGA mostró resultados interesantes de la dinámica del As al relacionarlos en conjunto. Se considera que esta información debiese ser mejorada con el fin de conocer en mejor detalle la dinámica del As como de otros elementos en el Loa u otros ríos con elementos tóxicos. Para un análisis más preciso sería de gran utilidad poder estandarizar los protocolos de toma de muestras de agua y su preservación, para analizar los elementos tanto totales y disueltos (filtrado con poro de $0,45\ \mu\text{m}$) en el agua. A su vez, esta toma de muestra debiese estar siempre acompañada de un registro de medición del caudal en el mismo periodo de tiempo del muestreo. De esta forma, se podrían conocer los aportes porcentuales de los elementos que están presentes en el río en forma disuelta (muestra de agua filtrada con poro $0,45\ \mu\text{m}$) o que son parte de material arrastrado por el río ($[\text{especies en forma particulada}] = [\text{especies en muestra sin filtrar}] - [\text{especies en agua filtrada}]$). Se sugiere que este muestreo se realice en diferentes estaciones y de ser posible en los eventos de crecidas tales como las que se generan durante el invierno altiplánico.

REFERENCIAS

- Abedin, M. J., Meharg, A. A., & Feldmann, J. (2002). Uptake Kinetics of Arsenic Species in Rice Plants. *Plant Physiology*, 128(3), 1120–1128. doi:10.1104/pp.010733.0.01
- Ahmann, D., Krumholz, L. R., Hemond, H. F., Lovley, D. R., & Morel, F. M. M. F. M. (1997). Microbial Mobilization of Arsenic from Sediments of the Aberjona Watershed. *Environmental Science & Technology*, 31(10), 2923–2930. doi:10.1021/es970124k
- Aldrich, M. V., Peralta-Videa, J. R., Parsons, J. G., & Gardea-Torresdey, J. L. (2007). Examination of arsenic(III) and (V) uptake by the desert plant species mesquite (*Prosopis* spp.) using X-ray absorption spectroscopy. *Science of The Total Environment*, 379(2-3), 249–255. doi:10.1016/j.scitotenv.2006.08.053
- Alsina, M. A., Zanella, L., Hoel, C., Pizarro, G. E., Gaillard, J.-F., & Pasten, P. A. (2013). Arsenic speciation in sinter mineralization from a hydrothermal channel of El Tatio geothermal field, Chile. *Journal of Hydrology*, (0), -. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.jhydrol.2013.04.012
- Anawar, H. M., Akai, J., Komaki, K., Terao, H., Yoshioka, T., Ishizuka, T., ... Kato, K. (2003). Geochemical occurrence of arsenic in groundwater of Bangladesh: sources and mobilization processes. *Journal of Geochemical Exploration*, 77(2-3), 109–131. doi:10.1016/S0375-6742(02)00273-X
- Anderson, M. A., Ferguson, J. F., & Gavis, J. (1976). Arsenate adsorption on amorphous aluminum hydroxide. *Journal of Colloid and Interface Science*, 54(3), 391–399. Retrieved from <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0021979776903180>
- Aravena, R., & Suzuki, O. (1990). Isotopic Evolution of River Water in the Northern Chile Region. *Water Resour. Res.*, 26(12), 2887–2895. doi:10.1029/WR026i012p02887
- Armstrong, W., & Woolhouse, H. W. (1980). Aeration in Higher Plants. In *Advances in Botanical Research* (Vol. Volume 7, pp. 225–332). Academic Press. Retrieved from <http://www.sciencedirect.com/science/article/B7CT0-4S86G8J-7/2/2b57a1531588e1c0906ba48b37054e6a>
- Arroyo Alonso, H., Vera, L., Ortega, P., A. (1999). Análisis de los eventos ocurridos en Rio Loa marzo de 1997. *XIII Congreso de Ingeniería Sanitaria Y Ambiental. AIDIS, Antofagasta, Chile.*

Arsenic: Medical and Biological Effects of Environmental Pollutants. (1977). The National Academies Press. Retrieved from http://www.nap.edu/openbook.php?record_id=9003

AXS Bruker, G. (2007). SPECTRA 5.3. Software for Acquisition and Evaluation of XRF Spectra. Berlin, Germany.

Baker, A. J. M. (1981). Accumulators and excluders - strategies in the response of plants to heavy metals. *Journal Name: J. Plant Nutr.; (United States); Journal Volume: 3:1-4*, Medium: X; Size: Pages: 643–654.

Barringer, J. L., Wilson, T. P., Szabo, Z., Bonin, J. L., Fischer, J. M., & Smith, N. P. (2008). Diurnal variations in, and influences on, concentrations of particulate and dissolved arsenic and metals in the mildly alkaline Wallkill River, New Jersey, USA. *Environmental Geology*, 53(6), 1183–1199. doi:10.1007/s00254-007-0708-8

Bauer, M., & Blodau, C. (2006). Mobilization of arsenic by dissolved organic matter from iron oxides, soils and sediments. *Science of The Total Environment*, 354(2-3), 179–190. doi:10.1016/j.scitotenv.2005.01.027

Bech, J., Poschenrieder, C., Llugany, M., Barceló, J., Tume, P., Tobias, F. J., ... Vásquez, E. R. (1997). Arsenic and heavy metal contamination of soil and vegetation around a copper mine in Northern Peru. *Science of The Total Environment*, 203(1), 83–91. doi:http://dx.doi.org/10.1016/S0048-9697(97)00136-8

Bencko, V., Rossner, P., Havrankova, H., Puzanova, A., & Tucek, M. (1978). *Effects Of The Combined Action Of Selenium And Arsenic On Mice Versus Suspension Culture Of Mice Fibroblasts*. *Environ Health Perspect* (Vol. In Vitro V, pp. 312–316). French National Research and Safety Institute.

Bhattacharya, P., Welch, A. H., Stollenwerk, K. G., McLaughlin, M. J., Bundschuh, J., & Panaullah, G. (2007). Arsenic in the environment: Biology and Chemistry. *Science of The Total Environment*, 379(2-3), 109–120. doi:10.1016/j.scitotenv.2007.02.037

Bhumbla, D. K., & Keefer, R. F. (1994). Arsenic mobilization and bioavailability in soils. In *Nriagu J.O. (ed) Arsenic in the Environment, Part I: Cycling and Characterization*. Wiley & Sons, Inc., New York., 51–82.

Blute, N. K., Brabander, D. J., Hemond, H. F., Sutton, S. R., Newville, M. G., & Rivers, M. L. (2004). Arsenic sequestration by ferric iron plaque on cattail roots. *Environmental Science & Technology*, 38(22), 6074–6077. Retrieved from <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/15573609>

- Bowell, R. J. (1994). Sorption of arsenic by iron oxides and oxyhydroxides in soils. *Applied Geochemistry*, 9(3), 279–286. Retrieved from <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0883292794900388>
- Buschmann, J., Kappeler, A., Lindauer, U., Kistler, D., Berg, M., & Sigg, L. (2006). Arsenite and Arsenate Binding to Dissolved Humic Acids: Influence of pH, Type of Humic Acid, and Aluminum. *Environmental Science & Technology*, 40(19), 6015–6020. doi:10.1021/es061057+
- Chen, Z., Zhu, Y.-G., Liu, W.-J., & Meharg, A. (2005). Direct evidence showing the effect of root surface iron plaque on arsenite and arsenate uptake into rice (*Oryza sativa*) roots. *New Phytologist*, 165(1), 91–97. doi:10.1111/j.1469-8137.2004.01241.x
- Cosgrove, M. E. (1970). Iodine in the bituminous Kimmeridge Shales of the Dorset Coast, England. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 34(7), 830–836.
- Cullen, W. R., & Reimer, K. J. (1989). Arsenic speciation in the environment. *Chemical Reviews*, 89(4), 713–764. doi:10.1021/cr00094a002
- De Koe, T. (1994). *Agrostis castellana* and *Agrostis delicatula* on heavy metal and arsenic enriched sites in NE Portugal. *Science of The Total Environment*, 145(1–2), 103–109. doi:[http://dx.doi.org/10.1016/0048-9697\(94\)90300-X](http://dx.doi.org/10.1016/0048-9697(94)90300-X)
- Deschamps, E., Ciminelli, V. S. T., Weidler, P. G., & Ramos, A. Y. (2003). Arsenic sorption onto soils enriched in Mn and Fe minerals. *Clays and Clay Minerals*, 51(2), 197–204. doi:10.1346/ccmn.2003.0510210
- Di Benedetto, F., Costagliola, P., Benvenuti, M., Lattanzi, P., Romanelli, M., & Tanelli, G. (2006). Arsenic incorporation in natural calcite lattice: Evidence from Electron Spin Echo spectroscopy. *Earth and Planetary Science Letters*, 246(3–4), 458–465.
- Elias, M., Wellner, A., Goldin-Azulay, K., Chabriere, E., Vorholt, J. a, Erb, T. J., & Tawfik, D. S. (2012). The molecular basis of phosphate discrimination in arsenate-rich environments. *Nature*, 491(7422), 134–7. doi:10.1038/nature11517
- Ewing, K. (1986). Plant growth and productivity along complex gradients in a Pacific northwest brackish intertidal marsh. *Estuaries and Coasts*, 9(1), 49–62. doi:10.2307/1352193
- Flores-Tavizon, E., Alarcon-Herrera, M. T., Gonzalez-Elizondo, S., & Olguin, E. J. (2003). Arsenic tolerating plants from mine sites and hot springs in the semi-arid region of Chihuahua, Mexico. *Acta Biotechnologica*, 23(2-3), 113–119. Retrieved from <Go to ISI>://000184660700002

Foster, A., Ashley, R., & Rytuba, J. (2011). Arsenic species in weathering mine tailings and biogenic solids at the Lava Cap Mine Superfund Site, Nevada City, CA. *Geochemical Transactions*, 12(1), 1. Retrieved from <http://www.geochemicaltransactions.com/content/12/1/1>

Francesconi, K., Visoottiviseth, P., Sridokchan, W., & Goessler, W. (2002). Arsenic species in an arsenic hyperaccumulating fern, *Pityrogramma calomelanos*: a potential phytoremediator of arsenic-contaminated soils. *Science of The Total Environment*, 284(1-3), 27–35. Retrieved from <Go to ISI>://000173644500003

García-Sánchez, A., Alonso-Rajo, P., & Santos-Francés, F. (2010). Distribution and mobility of arsenic in soils of a mining area (Western Spain). *Science of The Total Environment*, 408(19), 4194–4201. doi:10.1016/j.scitotenv.2010.05.032

GARHIN. (1994). *Programa Gestión Ambiental de Recursos Hídricos en Zonas Áridas y su Litoral, Evaluación de Recursos Hídricos de la II Región. Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Católica del Norte, Antofagasta, Chile.*

Gault, A., Ibrahim, A., Langley, S., Renaud, R., Takahashi, Y., Boothman, C., ... Fortin, D. (2011). Microbial and geochemical features suggest iron redox cycling within bacteriogenic iron oxide-rich sediments. *Chemical Geology*, 281(1-2), 41–51. Retrieved from <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009254110004304>

Goldberg, S., & Glaubig, R. A. (1988). Anion Sorption on a Calcareous, Montmorillonitic Soil Arsenic. *Soil Science Society of America Journal*, 52(5), 1297–1300. Retrieved from <http://soil.scijsournals.org/cgi/content/abstract/soilsci;52/5/1297>

Hamamé, M. (2002). Regional Risk Assessment in Northern Chile. Environmental Systems Analysis. . *Chalmers University of Technology, Gothenburg, Sweden*, (Report 2002:1), pp 52 .

Hansel, C. M., La Force, M. J., Fendorf, S., & Sutton, S. (2002). Spatial and temporal association of As and Fe species on aquatic plant roots. *Environmental Science & Technology*, 36(9), 1988–1994. Retrieved from <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/12026982>

Harrington, J. M., Fendorf, S. E., & Rosenzweig, R. F. (1998). Biotic Generation of Arsenic(III) in Metal(loid)-Contaminated Freshwater Lake Sediments. *Environmental Science & Technology*, 32(16), 2425–2430. doi:10.1021/es971129k

Harrisson, J. W. E., Packman, E. W., & Abbott, D. D. (1958). Acute oral toxicity and chemical and physical properties of arsenic trioxides. *Archives of Environmental and Occupational Health*, 17(2), 118–123.

- Harvey, C. F., Swartz, C. H., Badruzzaman, A. B. M., Keon-Blute, N., Yu, W., Ali, M. A., ... Ahmed, M. F. (2002). Arsenic mobility and groundwater extraction in Bangladesh. *Science*, 298(5598), 1602–1606. doi:10.1126/science.1076978
- Hingston, F. J., Posner, A. M., & Quirk, J. P. (1971). Competitive adsorption of negatively charged ligands on oxide surfaces. *Discussions of the Faraday Society*, 52, 334–342. Retrieved from <http://dx.doi.org/10.1039/DF9715200334>
- Hossain, M. F. F. (2006). Arsenic contamination in Bangladesh - An overview. *Agriculture Ecosystems & Environment*, 113(1-4), 1–16. doi:10.1016/j.agee.2005.08.034
- Hu, Y., Li, J.-H. H., Zhu, Y.-G. G., Huang, Y.-Z. Z., Hu, H.-Q. Q., & Christie, P. (2005). Sequestration of As by iron plaque on the roots of three rice (*Oryza sativa* L.) cultivars in a low-P soil with or without P fertilizer. *Environmental Geochemistry and Health*, 27(2), 169–176. doi:10.1007/s10653-005-0132-5
- Hughes, M. F. (2002). Arsenic toxicity and potential mechanisms of action. *Toxicology Letters*, 133(1), 1–16. Retrieved from <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S037842740200084X>
- Islam, F. S., Gault, A. G., Boothman, C., Polya, D. A., Charnock, J. M., Chatterjee, D., & Lloyd, J. R. (2004). Role of metal-reducing bacteria in arsenic release from Bengal delta sediments. *Nature*, 430(6995), 68–71. doi:10.1038/nature02638
- Jain, A., Raven, K. P., & Loeppert, R. H. (1999). Arsenite and Arsenate Adsorption on Ferrihydrite: Surface Charge Reduction and Net OH⁻ Release Stoichiometry. *Environmental Science & Technology*, 33(8), 1179–1184. doi:10.1021/es980722e
- Jonnalagadda, S. B., & Nenzou, G. (1996). Studies on arsenic rich mine dumps: I. Effect on the surface soil. *Journal of Environmental Science and Health . Part A: Environmental Science and Engineering and Toxicology*, 31(8), 1909–1915. doi:10.1080/10934529609376465
- Jonnalagadda, S. B., & Nenzou, G. (1997). Studies on arsenic rich mine dumps. II. The heavy element uptake by vegetation. *Journal of Environmental Science and Health . Part A: Environmental Science and Engineering and Toxicology*, 32(2), 455–464. doi:10.1080/10934529709376554
- Kabata-Pendias, A., & Pendias, H. (2001). *Trace elements in soils and plants*. NY: CRC Press. Retrieved from <http://books.google.cl/books?id=Nowwb0xl9fYC>
- Kaise, T., Watanabe, S., & Itoh, K. (1985). The acute toxicity of arsenobetaine. *Chemosphere*, 14(9), 1327–1332. doi:http://dx.doi.org/10.1016/0045-6535(85)90153-5

Kaise, T., Yamauchi, H., Horiguchi, Y., Tani, T., Watanabe, S., Hirayama, T., & Fukui, S. (1989). A comparative study on acute toxicity of methylarsonic acid, dimethylarsinic acid and trimethylarsine oxide in mice. *Applied Organometallic Chemistry*, 3(3), 273–277. doi:10.1002/aoc.590030311

Keon, N. E., Swartz, C. H., Brabander, D. J., Harvey, C., & Hemond, H. F. (2001). Validation of an arsenic sequential extraction method for evaluating mobility in sediments. *Environmental Science & Technology*, 35(13), 2778–2784. doi:10.1021/es001511o

Kludze, H. K., & DeLaune, R. D. (1996). Soil Redox Intensity Effects on Oxygen Exchange and Growth of Cattail and Sawgrass. *Soil Science Society of America Journal*, 60(2), 616–621. Retrieved from <http://soil.scijournals.org/cgi/content/abstract/soilsci;60/2/616>

Kullberg, A., Bishop, K., Hargeby, A. & Petersen M. (1993). The ecological significance of dissolved organic carbon in acidified waters. *AMBIO*, 22, 331–337.

Landrum, J. T., Bennett, P. C., Engel, A. S., Alsina, M. A., Pastén, P. A., & Milliken, K. (2009). Partitioning geochemistry of arsenic and antimony, El Tatio Geyser Field, Chile. *Applied Geochemistry*, 24(4), 664–676. doi:10.1016/j.apgeochem.2008.12.024

Li, Y., Wang, X. L., Huang, G. H., Zhang, B. Y., & Guo, S. H. (2009). Adsorption of Cu and Zn onto Mn/Fe Oxides and Organic Materials in the Extractable Fractions of River Surficial Sediments. *Soil and Sediment Contamination: An International Journal*, 18(1), 87–101. doi:10.1080/15320380802547841

Ma, L. Q., Komar, K. M., Tu, C., Zhang, W. H., Cai, Y., & Kennelley, E. D. (2001). A fern that hyperaccumulates arsenic - A hardy, versatile, fast-growing plant helps to remove arsenic from contaminated soils. *Nature*, 409(6820), 579. Retrieved from <Go to ISI>://000166692300032

Madejón, P., Lepp, N. W., & Madejon, P. (2007). Arsenic in soils and plants of woodland regenerated on an arsenic-contaminated substrate: A sustainable natural remediation? *Science of The Total Environment*, 379(2-3), 256–262. doi:10.1016/j.scitotenv.2006.08.051

Manning, B. A., & Goldberg, S. (1997). Adsorption and stability of arsenic(III) at the clay mineral-water interface. *Environmental Science & Technology*, 31(7), 2005–2011. Retrieved from <Go to ISI>://A1997XH48300046

- Masscheleyn, P. H., Delaune, R. D., & Patrick, W. H. (1991). Effect of redox potential and pH on arsenic speciation and solubility in a contaminated soil. *Environmental Science & Technology*, 25(8), 1414–1419. doi:10.1021/es00020a008
- Meharg, A. A., & Macnair, M. R. (1991). The Mechanisms of Arsenate Tolerance in *Deschampsia-Cespitosa* (L) Beauv and *Agrostis-Capillaris* L. *New Phytologist*, 119(2), 291–297.
- Meharg, A., Scrimgeour, C., Hossain, S., Fuller, K., Cruickshank, K., Williams, P., & Kinniburgh, D. (2006). Codeposition of Organic Carbon and Arsenic in Bengal Delta Aquifers. *Environmental Science & Technology*, 40(16), 4928–4935. doi:10.1021/es060722b
- Mondaca, J., Galvez, M. E., Otarola, L., Ferrera, A., & Gutierrez, H. (1994). Informacion Basica sobre Recursos Hidricos y Residuos en la Mineria de la Segunda Region. Informe Final. Programa Gestion Ambiental de Recursos Hidricos en Zonas Aridas y su Litoral (GARHIN). *Facultad de Ingenieria Y Ciencias Geologicas. Universidad Catolica Del Norte*. 57 P.
- Moon, D. H., Dermatas, D., & Menounou, N. (2004). Arsenic immobilization by calcium-arsenic precipitates in lime treated soils. *Science of The Total Environment*, 330(1-3), 171–185. Retrieved from <Go to ISI>://000223572800015
- Nicholas, D. R., Ramamoorthy, S., Palace, V., Spring, S., Moore, J. N., & Rosenzweig, R. F. (2003). Biogeochemical transformations of arsenic in circumneutral freshwater sediments. *Biodegradation*, 14(2), 123–137. doi:10.1023/a:1024031700533
- Nickson, R., McArthur, J., Burgess, W., Ahmed, K. M., Ravenscroft, P., & Rahmann, M. (1998). Arsenic poisoning of Bangladesh groundwater. *Nature*, 395(6700), 338. Retrieved from <http://dx.doi.org/10.1038/26387>
- O'Day, P. a, Vlassopoulos, D., Root, R., & Rivera, N. (2004). The influence of sulfur and iron on dissolved arsenic concentrations in the shallow subsurface under changing redox conditions. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 101(38), 13703–13708. doi:10.1073/pnas.0402775101
- Oremland, R. S., & Stolz, J. F. (2003). The Ecology of Arsenic. *Science*, 300(5621), 939–944. doi:10.1126/science.1081903
- Petrack, J. S., Jagadish, B., Mash, E. A., & Aposhian, H. V. (2001). Monomethylarsonous Acid (MMAIII) and Arsenite: LD50 in Hamsters and In Vitro Inhibition of Pyruvate Dehydrogenase. *Chemical Research in Toxicology*, 14(6), 651–656. doi:10.1021/tx000264z

- Pierce, M. L., & Moore, C. B. (1982). Adsorption of arsenite and arsenate on amorphous iron hydroxide. *Water Research*, 16(7), 1247–1253. Retrieved from <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0043135482901439>
- Porter, E. K., & Peterson, P. J. (1975). Arsenic accumulation by plants on mine waste (United Kingdom). *Science of The Total Environment*, 4(4), 365–371. doi:[http://dx.doi.org/10.1016/0048-9697\(75\)90028-5](http://dx.doi.org/10.1016/0048-9697(75)90028-5)
- Rao, C., Sahuquillo, A., & Lopez Sanchez, J. (2008). A Review of the Different Methods Applied in Environmental Geochemistry For Single and Sequential Extraction of Trace Elements in Soils and Related Materials. *Water, Air, & Soil Pollution*, 189(1), 291–333. doi:10.1007/s11270-007-9564-0
- Rapin, F., Tessier, A., Campbell, P. G. C., & Carignan, R. (1986). Potential artifacts in the determination of metal partitioning in sediments by a sequential extraction procedure. *Environmental Science & Technology*, 20(8), 836–840. doi:10.1021/es00150a014
- Redman, A. D., Macalady, D. L., & Ahmann, D. (2002). Natural Organic Matter Affects Arsenic Speciation and Sorption onto Hematite. *Environmental Science & Technology*, 36(13), 2889–2896. doi:10.1021/es0112801
- Romero, L., Alonso, H., Campano, P., Fanfani, L., Cidu, R., Dadea, C., ... Farago, M. (2003). Arsenic enrichment in waters and sediments of the Rio Loa (Second Region, Chile). *Applied Geochemistry*, 18(9), 1399–1416. doi:10.1016/S0883-2927(03)00059-3
- Rosen, B. P. (2002). Biochemistry of arsenic detoxification. *FEBS Letters*, 529(1), 86–92. Retrieved from <Go to ISI>://000178468300016
- Sadiq, M. (1997). Arsenic chemistry in soils: An overview of thermodynamic predictions and field observations. *Water Air and Soil Pollution*, 93(1-4), 117–136. Retrieved from <Go to ISI>://A1997WL53500007
- Smedley, P. ., & Kinniburgh, D. . (2002). A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry*, 17(5), 517–568. doi:10.1016/S0883-2927(02)00018-5
- Smedley, P. L., Nicolli, H. B., Macdonald, D. M. J., Barros, A. J., & Tullio, J. O. (2002). Hydrogeochemistry of arsenic and other inorganic constituents in groundwaters from La Pampa, Argentina. *Applied Geochemistry*, 17(3), 259–284.
- Smith, A. H., Goycolea, M., Haque, R., & Biggs, M. Lou. (1998). Marked Increase in Bladder and Lung Cancer Mortality in a Region of Northern Chile Due to Arsenic in

Drinking Water. *Am. J. Epidemiol.*, 147(7), 660–669. Retrieved from <http://aje.oxfordjournals.org/cgi/content/abstract/147/7/660>

Sø, H. U., Postma, D., Jakobsen, R., & Larsen, F. (2008). Sorption and desorption of arsenate and arsenite on calcite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72(24), 5871–5884. Retrieved from <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6V66-4TK47FK-2/2/2f612bc9339bdb3e167350d1efaa8a0a>

Span, D., & Gaillard, J.-F. (1986). An investigation of a procedure for determining carbonate-bound trace metals. *Chemical Geology*, 56(1–2), 135–141. doi:[http://dx.doi.org/10.1016/0009-2541\(86\)90116-6](http://dx.doi.org/10.1016/0009-2541(86)90116-6)

Squires, L., & Van der Valk, A. G. (1992). Water-depth tolerances of the dominant emergent macrophytes of the Delta Marsh, Manitoba. *Canadian Journal of Botany*, 70(9), 1860–1867. doi:10.1139/b92-230

Stosnach, H. (2005). Environmental Trace-Element Analysis Using a Benchtop Total Reflection X-Ray Fluorescence Spectrometer. *Analytical Sciences*, 21(7), 873–876.

Stosnach, H. (2006). On-site analysis of heavy metal contaminated areas by means of total reflection X-ray fluorescence analysis (TXRF). *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 61(10-11), 1141–1145. Retrieved from <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6THN-4KMYM4H-1/2/96f76a806c59b24e4225b9eb7438d667>

Survey, U. S. G., Park, M., Geosciences, F., Oremland, R. S., Dowdle, P. R., Hoeft, S., ... Wallschlaeger, D. (2000). Bacterial dissimilatory reduction of arsenate and sulfate in meromictic Mono Lake, California. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64(18), 3073–3084.

Team, R. D. C. (2009). *R: A Language and Environment for Statistical Computing*. Retrieved from citeulike-article-id:3036746

Tessier Campbell, P.G.C. and Bisson, M., A. (1979). Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry*, 51(7), 844–851. doi:10.1021/ac50043a017

Thirunavukkarasu, O. S., Viraraghavan, T., & Subramanian, K. S. (2001). Removal of Arsenic in Drinking Water by Iron Oxide-Coated Sand and Ferrihydrite — Batch Studies. *Water Quality Research*, 36(1), 55–70.

- Turpeinen, R., Pansar-Kallio, M., Häggblom, M., & Kairesalo, T. (1999). Influence of microbes on the mobilization, toxicity and biomethylation of arsenic in soil. *Science of The Total Environment*, 236(1-3), 173–180.
- Ullrich-Eberius, C. I., Sanz, A., & Novacky, A. J. (1989). Evaluation of Arsenate- and Vanadate-Associated Changes of Electrical Membrane Potential and Phosphate Transport in *Lemna gibba* G1. *Journal of Experimental Botany*, 40(1), 119–128.
- USEPA. (1986). Atomic absorption methods: test methods for evaluating solid waste. SW846, method 3050B. Washington, DC: USEPA, Office of Solid Waste and Emergency Response.
- USEPA. (1997). Method 3051a: Microwave assisted acid dissolution of sediments, sludge, soils, and oils, 2nd ed. U.S. Washington, DC: USEPA, Office of Solid Waste and Emergency Response.
- Van, T. K., Kang, Y. M., Fukui, T., Sakurai, K., Iwasaki, K., Aikawa, Y., & Phuong, N. M. (2006). Arsenic and heavy metal accumulation by *Athyrium yokoscense* from contaminated soils. *Soil Science and Plant Nutrition*, 52(6), 701–710. doi:10.1111/j.1747-0765.2006.00090.x
- Vélez, D., Ybáñez, N., & Montoro, R. (1997). Migration of arsenobetaine from canned seafood to brine. *J. Agric. Food Chem*, 45, 449–453.
- Walkley, A., & Black, T. A. (1934). An examination of the Degtjareff methods for determining of soil organic matter, and a proposed modification of the chromic acid titration method. *Soil Science*, 37, 29–38.
- Wang, S., & Mulligan, C. N. (2006). Effect of natural organic matter on arsenic release from soils and sediments into groundwater. *Environmental Geochemistry and Health*, 28(3), 197–214. doi:10.1007/s10653-005-9032-y
- Ware, G. W. (2005). *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology* 184. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology* (p. 156). Springer. Retrieved from <http://books.google.cl/books?id=Ovw1EMzq94AC>
- Welch, A. H., Westjohn, D., Helsel, D. R., & Wanty, R. B. (2000). Arsenic in Ground Water of the United States: Occurrence and Geochemistry. *Ground Water*, 38(4), 589–604. doi:10.1111/j.1745-6584.2000.tb00251.x
- Wilkie, J. A., & Hering, J. G. (1996). Adsorption of arsenic onto hydrous ferric oxide: effects of adsorbate/adsorbent ratios and co-occurring solutes. *Colloids and Surfaces A*:

Physicochemical and Engineering Aspects, 107(0), 97–110. Retrieved from <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927775795033688>

Wilkie, J. A., & Hering, J. G. (1998). Rapid Oxidation of Geothermal Arsenic(III) in Streamwaters of the Eastern Sierra Nevada. *Environmental Science & Technology*, 32(5), 657–662. doi:10.1021/es970637r

Wolfe-Simon, F., Blum, J. S., Kulp, T. R., Gordon, G. W., Hoefft, S. E., Pett-Ridge, J., ... Oremland, R. S. (2011). A Bacterium That Can Grow by Using Arsenic Instead of Phosphorus. *Science*, 332(6034), 1163–1166.

World Health Organization. (1993). *Guidelines for drinking-water quality*. WHO (Vol. Volume 1:).

Wysocki R., Chéry C.C., Wawrzycka D., Van Hulle M., Cornelis R., Thevelein J.M., & M.J., T. (2001). The glycerol channel Fps1p mediates the uptake of arsenite and antimonite in *Saccharomyces cerevisiae*. *Mol Microbiol*, 40(6), 1391–1401.

Xu, H., Allard, B., & Grimvall, A. (1988). Influence of pH and organic substance on the adsorption of As(V) on geologic materials. *Water, Air, and Soil Pollution*, 40(3-4), 293–305. doi:10.1007/BF00163734

Xu, H., Allard, B., & Grimvall, A. (1991). Effects of acidification and natural organic materials on the mobility of arsenic in the environment. *Water, Air, & Soil Pollution*, 57-58(1), 269–278. doi:10.1007/bf00282890

Zaman, K., & Pardini, R. S. (1996). An overview of the relationship between oxidative stress and mercury and arsenic. *Toxic Substance Mechanisms*, 15(3), 151. Retrieved from <http://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&db=a9h&AN=9701172812&lang=en&site=ehost-live>

Zheng, J., Hintelmann, H., Dimock, B., & Dzurko, M. S. (2003). Speciation of arsenic in water, sediment, and plants of the Moira watershed, Canada, using HPLC coupled to high resolution ICP-MS. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 377(1), 14–24. doi:10.1007/s00216-003-1920-3

**ANEXO: PUBLICACIÓN ISI EN SCIENCE OF THE TOTAL
ENVIRONMENT**

**DIFFERENTIAL ARSENIC BINDING IN THE SEDIMENTS OF TWO
SITES IN CHILE'S LOWER LOA RIVER BASIN**

*Manuel P. Bugueño^{1,2}, Sara E. Acevedo¹, Carlos A. Bonilla¹, Gonzalo E. Pizarro¹ and
Pablo A. Pasten¹*

1 Pontificia Universidad Católica de Chile

Departamento de Ingeniería Hidráulica y Ambiental

Av. Vicuña Mackenna 4860, Macul

Código Postal 6904411

Santiago, CHILE

2 Servicio de Evaluación Ambiental de Chile

Miraflores 222, piso 19, Santiago

Código Postal 8320198

Santiago, CHILE

Corresponding author:

Pablo A. Pasten

Av. Vicuna Mackenna 4860, Macul

Código Postal 6904411

Santiago, CHILE

Fax: +56-2 354 5876 Telephone: +56-2 354 4219

e-mail: ppasten@ing.puc.cl

Abstract

We compared the fluvial sediments from two lower Loa River basin sites in northern Chile to probe the effects of vegetation and organic matter (OM) on As accumulation in fluvial environments. The two sites were the Sloman dam, which lacks macrophytes and has a low OM content (2.4%) in sediments, and the Quillagua Oasis, which is 23 km downstream from the Sloman and has a higher OM (6.2%) in sediments and abundant aquatic plant life. The Quillagua site had preferential As enrichment with a co-occurrence pattern that differed from that of the Sloman site, which had a lower As concentration (1,528 vs. 262 mg/kg d.w., respectively). At the Quillagua site, As concentration was strongly correlated with Mn and OM ($r=0.91$ and 0.85 , respectively); while at the Sloman site, As concentration in sediments was significantly correlated with Ca and Sr ($r=0.63$ and 0.54 , respectively). Sequential extraction analyses showed that the Sloman site had higher percentage of easily exchangeable As within the surface sediment (12%, 45 mg/kg d.w.) compared with the Quillagua site (3%, 40 mg/kg d.w.). These contrasting results suggest that both vegetation and OM control the immobilization and accumulation of As in the arid Loa River basin.

Keywords: Arsenic, Fluvial sediments, Loa River, Chile

1. Introduction

Arsenic (As) from natural and anthropogenic sources can be found in soils and aquatic environments. Arsenic is a toxic metalloid that limits the activities of most living organisms in aquatic systems. Moreover, it has been estimated that more than 100 million people are exposed to health risks from unsafe As concentrations in drinking water in countries like India, Bangladesh, Argentina, Chile, China, Mexico, Mongolia, Germany, and the United States (Bhattacharya et al., 2007; Hossain, 2006).

Previous research has focused on the occurrence of As in subsurface environments due to a larger population exposed to high levels of As in groundwater in Southeast Asia. Comparatively, little attention has been given to the factors controlling the dynamics of As in rivers. To further improve our understanding of the behavior of As in aquatic environments it is necessary to understand the factors and processes that control As mobility in rivers. This understanding is critical for rivers located in arid regions where water sources are scarce and evaporation processes increase the aqueous concentrations of toxic metals and metalloids originated from natural and anthropogenic sources. Furthermore, arid conditions highlight the role of fluvial sediments as potential repositories of As, scavenging or releasing this toxic element depending on biogeochemical factors.

Sorption and desorption of As into inorganic and organic phases within sediments are the key processes that control the mobility and concentration of As in rivers. Among of

the inorganic phases associated with As in aquatic environments, hydrous ferric oxides (HFO) and manganese oxides are the most prominent and frequently studied sorbents (Deschamps et al., 2003; Li et al., 2009; Raven et al., 1998). Among the organic components, As has been associated with plants, microorganisms, or directly with organic matter (OM).

Previous research has shown that plants can control As bioavailability with two main strategies: i) sorbing aqueous As onto Fe oxides coating the surfaces of their roots, thus creating a shielding effect (Blute et al., 2004; Hansel et al., 2002; Hu et al., 2005) and ii) incorporating As and later metabolizing or storing it in different tissues (Aldrich et al., 2007; Favas et al., 2012; Ma et al., 2001; Meharg and Macnair, 1991).

The OM in natural waters and sediments may also control As mobility. For example, OM can modulate the complexation of As with hematite, goethite or ferrihydrite by promoting its desorption and increasing its mobility (Bauer and Blodau, 2006; Buschmann et al., 2006; Redman et al., 2002; Wang and Mulligan, 2006). Studies in sediments with high As content have found a strong correlation between As content and OM (Anawar et al., 2003; Meharg et al., 2006; Wang et al., 2010), with biological activity being a strong mediator for its mobilization from sediments (Guo et al., 2008).

The extent of As association to minerals and OM can also be controlled by the environmental geochemical conditions, such as pH, redox potential or the presence of other minerals and ions (Cheng et al., 2009; Masscheleyn et al., 1991). The

concentration of protons on the water (expressed as pH or $-\log_{10}[\text{H}^+]$) plays an important role in determining the speciation of inorganic or organic components in water that may serve as either sorbents or desorbents. For inorganic phases such as metals exposed to oxidizing conditions at $\text{pH} < 7$, As is immobilized by co-precipitation/sorption with Fe and Mn oxy-hydroxides. Conversely, when Fe and Mn oxy-hydroxides are exposed to basic environments, As desorption is favored (Smedley and Kinniburgh, 2002). Under acidic sulphate reducing conditions As can be accumulated in form of stable sulfur minerals (Harvey et al., 2002; Masscheleyn et al., 1991; O'Day et al., 2004). Biological components such as macrophytes can induce oxygenated micro-environments around their roots in surface sediments, inducing favorable conditions for the formation of Fe oxides (Foster et al., 2011; Gault et al., 2011; Harrington et al., 1998). The extent of the association of As with different solid phases is regulated by the ionic composition. For example, it has been shown that $\text{Ca/As molar ratio} > 1$ and low dissolved Fe and Mn concentrations favor the association of As with calcite or kaolinite minerals (Di Benedetto et al., 2006; Moon et al., 2004). Similarly, silicates can control the potential of As co-precipitation with iron oxy-hydroxides (Ruiping et al., 2007). Thus, previous work in laboratory and natural environments has shown that a suite of biogeochemical processes control the mobility of As in fluvial environments. Within this body of knowledge, processes governing As mobility in arid fluvial environments have received less attention.

The Loa River in northern Chile (Figure 1) crosses the Atacama Desert from the east to the west and its main tributaries provide water for domestic, industrial and irrigation uses in this arid region. The water withdrawal along the river is $\sim 3.4 \text{ m}^3/\text{s}$, including irrigation of $\sim 1000 \text{ ha}$ of agriculture in the valley of the Loa and Salado rivers (Aravena and Suzuki, 1990). Besides agriculture, mining (e.g., the Chuquicamata copper mine) and the chemical industry (saltpeter industry) are relevant users. The estimated water use is: 1.77 and $0.24 \text{ m}^3/\text{s}$, respectively (Mondaca et al., 1994), causing the river flow to be lower than $1 \text{ m}^3/\text{s}$ in sections with high water extraction rate. Therefore, the Loa River is a critical water resource in a water-scarce region with an intense water usage pattern.

The flow of water in the Loa River usually shows seasonal variations in the range of $0.5\text{--}3 \text{ m}^3/\text{s}$ (GARHIN, 1994). During heavy-rain events occurring during the Altiplano Winter (storm events concentrating annual rainfall between December through March, also known as Bolivian Winter), the flow of the Loa River may exceptionally increase up to four orders of magnitude. Recent important storm events occurred in March 1997, and February of 2000, 2001, 2011 and 2012 and were related to the El Niño Southern Oscillation (ENSO) climatic phenomenon. Due to geomorphological and hydrological conditions along the riverbed, high sediment transport events may be observed from high-flow high-velocity events.

Along the Loa watershed, three sections with distinct chemical properties can be defined: Upper, Middle and Lower Loa. The upper Loa comprises the zone between the

origin of the river (at the foot of the Miño Volcano) and the confluence with the Salado River, near the Chiu-Chiu village (Figure 1). The upper Loa has an average flow of $1.2 \text{ m}^3/\text{s}$, $\text{pH}=7.7$, conductivity= 2.8 mS/cm and an As concentration of 0.2 mg/L . The Middle Loa comprises the zone between the confluence Loa-Salado near the Chiu-Chiu village and the confluence of Loa-San Salvador River in the Chacance village, with an average flow of $0.25 \text{ m}^3/\text{s}$, $\text{pH}=7.9$, conductivity= 8.2 mS/cm and an As concentration of 1.4 mg/L . Finally, the Lower Loa comprises the zone between the Chacance village and the discharge of the Loa River to the Pacific Ocean, with an average flow of $0.44 \text{ m}^3/\text{s}$, $\text{pH}=8.0$, conductivity= 14.1 mS/cm and an As concentration of 2.2 mg/L (Hamamé, 2002; Romero et al., 2003). The presence of As in the upper Loa River water is attributed to natural sources, notably the contribution from El Tatio Geothermal field to the Salado River ($0.7 \text{ m}^3/\text{s}$) in the Upper Loa, causing an average As concentration of 21 mg/L (Hamamé, 2002; Romero et al., 2003),

The As concentration in waters along the Middle and Lower Loa sections remain high due to several factors. Extreme desert climate favor high evaporation rates, high salinity, and the lack of surface tributaries and fresh groundwater contributions impedes dilution, while the neutral to alkaline pH of water hinders the sorption of As on solid phases. On the other hand, the contribution of As from mining activities and wastes has not been discarded (Romero et al., 2003; Smedley and Kinniburgh, 2002). The hydromorphology of the Lower Loa has been altered significantly since the early 1900's due to the construction of three dams: Sloman, Santa Fe and Santa Teresa (Figure 1), altering the

natural sediment flux from the Andes to the Pacific Ocean. Arroyo et al. (1999) reported that in February 1997, a temporary increase of the concentration of As and OM in sediments upstream from the Sloman dam was detected. Consequently, hydrological factors may play a significant role in the distribution of sediment repositories.

The Lower Loa River shows heterogeneity in vegetation coverage along the streambed, possibly linked to local geomorphological factors. Abundant vegetation is found in some reaches, while in other places, plants do not grow, particularly in reservoirs. This heterogeneity offers a unique opportunity to investigate how biotic and abiotic factors modulate the association and accumulation of As in sediments in different sections of the river.

The Quillagua oasis and the Sloman dam are two sites, located in the Lower Loa River (Figure 1). While the Quillagua oasis is a natural wetland with abundant aquatic life, where *Scirpus americanus* (cattail) nearly covers the river bed and banks, the Sloman dam is a reservoir 23 km upstream from the Quillagua oasis lacking almost completely of macrophytes. The Sloman dam was built between 1905-1911 to provide hydroelectricity to saltpeter mines.

The absence of macrophytes in the Sloman dam may be attributed to two factors: (i) the colonization of plants is constrained by the water depth and steep banks, because cattail grows generally at depths less than 0.7 m (Squires and Van der Valk, 1992). Another

factor, may be attributed to the fine granulometry of the sediment which does not allow good oxygenation of the roots (Ewing, 1986).

Sediment analyses from the Sloman and Quillagua sites showed average As concentrations of ~400 mg/kg and ~2,000 mg/kg, respectively. The As concentrations in Quillagua sediments rank among the highest concentration of As known in the Loa River basin sediments (Romero et al., 2003). To date, the factors underlying the large differences between the two sites remain unknown.

The purpose of this work is to investigate the role of vegetation and OM as influential factors for the enrichment and distribution of As in the lower Loa River basin sediments. We based this study on the sediment sampling and analyses of two close sites with similar climatic conditions, where changes in the water chemistry due to contributions along the riverbed are marginal, but with contrasting vegetation and OM contents. These natural conditions are ideal for the comparative *in situ* study of the effects of abiotic and biotic factors on the As enrichment and mobility in fluvial systems.

2. Materials and Methods

2.1. Description of the Sites

The Sloman and Quillagua sites are located in the Lower basin of the Loa River (Figure 1). The Sloman site (920 masl) has a surface area of 0.1 km² and it extends from

21°51'26.8''S, 69°31'4.6''W to 21°51'13.1''S, 69°30'52.0''W. The Quillagua site (806 masl) is located 23 km downstream from the Sloman site. It has a surface area of 3 km² encompassing from 21°41'6.0''S, 69°31'41.7''W to 21°38'29.5''S, 69°32'49.6''W.

2.2. *In Situ* Sampling and Measurement Methods

Sediment description and sampling campaigns were conducted at each site over three years (June 2007, July 2008 and December 2009). The values of pH, conductivity, temperature and dissolved oxygen in the flowing water were measured for each campaign using a multiparameter probe (HACH HQ40d, Hach Company, CO, USA) for 24 hours lapses. Water and sediment samples were collected from five points at each site (Figure 1). Water samples were filtered on-site using a 0.45 µm cellulose acetate filter (Millipore Corporation, MA, USA). Water samples were acidified to pH <2 with HNO₃ (Suprapure, Merck, Germany) and stored at 4°C in polypropylene bottles until laboratory analyses were performed. Five sediment core samples at each site were collected using a Plexiglas cylindrical manual corer (3.2 cm diameter; 40 cm length). Sediment cores were sectioned *in situ* every 3 cm and stored in plastic containers at <4°C in the dark. Sediment samples were brought to the laboratory and were frozen until chemical analyses were performed. Core sections were grouped in surface and deeper sediments. Surface sediments considered two sections per sediment core for depths of 0-6 cm while deeper sediments considered at least six sections per core collected at depths of 6-50 cm. Overall, 20 and 29 sediment sections were analyzed from the Sloman and Quillagua sites, respectively. Aquatic plant samples of *Scirpus americanus* were collected from

five points at the Quillagua site (Figure 1). Once collected, the plants were washed in river water to remove excess sediment from the roots. Plant samples were stored at 4°C in plastic bags until chemical analyses were performed.

2.3. Preparation and Analysis

Pore Water and Sediments

Each sediment section was divided into two sub-samples. The first sub-sample was oven dried at 40°C for 2 days to eliminate moisture excess. A portion of this dried sample was used to measure the total water content (1 g of dry sediment at 105°C for 16 h) and the remainder was sieved through a 2 mm mesh to remove roots and large sand particles before OM and elemental analyses were performed. OM was measured with the Walkley and Black's method (1934) and elemental composition was characterized with Total Reflection X-ray Fluorescence (TXRF) spectrometry. The second sub-sample underwent interstitial water extraction by centrifugation at 6,000 rpm for 10 min. The extracted water was filtered through a 0.2 µm pore diameter nylon membrane for TXRF analysis.

XRD analysis

Sediment mineralogy was characterized using powder X-Ray diffraction (D2 Phaser, Bruker AXS, Germany) in a silicon low-background sample carrier. Samples were dried at 40 °C, sieved through a 2 mm mesh and were micronized using an agate mechanical mill. The XRD measurement was performed at 30 kV and 10 mA using Cu-K α

radiation. Data analysis was performed using the EVA software (Bruker AXS, Germany).

Sequential Extractions

The method of sequential extractions is often used to probe metal speciation and contaminant mobility in soils and sediments. The step-wise chemical treatment and analysis of extracted solutions from the solid phase operationally define contaminant associations with specific chemical compartments in the solid (e.g., exchangeable fraction, carbonates, Fe/Mn oxides, organic matter, residual). Despite their limitations, sequential extraction procedure are widely used, including Tessier (1979) and BCR (Baig et al., 2009). To estimate the association of As with OM in the Sloman and Quillagua sediments, a slightly modified Tessier sequential extraction procedure was implemented using the EPA3050B digestion method (USEPA, 1986) for the final step. Tessier's method was chosen because unlike other alternatives, one of its steps specifically targets OM and the procedure is still used (Koretsky et al., 2008; Luo et al., 2012; Milačič et al., 2012). For the extraction analysis, 1 g of each dried (at 40°C) sediment sub-sample was used. The chemical extractants and corresponding target phases are shown in Table 1. To confirm the recovery rate of the total extracted As in the five extraction steps, the original sample was treated by using the EPA3051A method (USEPA, 1997).

Plants

The *Scirpus americanus* samples collected at the Quillagua site were cut in the laboratory to separate the roots from the stems (leaves included). These samples were carefully washed in distilled water and then dried at room temperature. A portion of the root and stem was dried at 70°C for 2 days to estimate the dry weight (d.w.). Another portion was ground using an agate mortar and pestle. Approximately 3 g of the ground material was incinerated in a muffle furnace with an ascending temperature ramp of 250°C to 500°C over a 2 h period. A 20 mg aliquot of the resulting ash was used for elemental analysis with TXRF.

TXRF Analysis

TXRF measurements were made with a Bruker S2 PICOFOX TXRF (Bruker AXS, Germany). The excitation parameters were 50 kV and 750 mA. All of the samples were measured for 300 s at least in triplicate. The spectra were evaluated using the Spectra software. (Bruker AXS, Germany). TXRF was deemed a convenient technique because it has been successfully used for water and sediment analysis (Stosnach, 2005; Stosnach, 2006), it needs small sample amounts, and it requires minimal sample preparation. Furthermore, a clear advantage in sediment analysis is that TXRF measurements are not biased by the presence of refractory phases during acid digestions. Since measurements are done over a very thin layer of the sample, matrix effects found in X-ray fluorescence are negligible in TXRF measurements.

The quantitative TXRF analysis was conducted by addition of an internal Ga standard of known concentration. For solid samples (sediment and plant samples), 20 mg of finely ground material ($< 75 \mu\text{m}$) was dispersed in 1 mL of Triton X-100 (Calbiochem) solution at 1%. A variable volume of standard Ga solution (1,000 mg/L, Merck) was added to each dilution. For aqueous samples, 500 μL of the sample was mixed with 500 μL of HPLC quality water (Merck). A variable volume of standard Ga solution was added to each diluted solution (100 mg/L). Finally, 10 μL of each solid sample in suspension or a diluted aqueous sample was taken and placed in the center of the TXRF sample holder, where it was dried on a heating plate at 40°C for later analysis. We confirmed our TXRF measurements by using traditional acid digestion + ICP-OES on a subset of our samples. Additional information of the validation of TXRF protocol is given in the Supplementary Information.

ICP-OES

Inductively coupled plasma optical spectrometry (ICP-OES) was performed (iCAP 6300; Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA, USA) in selected water samples and to confirm the results from TXRF analysis on digested water and sediment samples.

2.4. Statistical Analysis

The metal concentrations in plants, sediments, water and the parameters pH, conductivity, temperature, flow data, depth and MO were statistically evaluated by correlation analysis with the MINITAB[®] software (version 14) or by statistical non-parametric Kruskal–Wallis analysis of variance. Cluster analysis was conducted with the

R statistical software (Team, 2009). The Pearson coefficient was used with a 95% confidence threshold ($p < 0.05$) for both analyses.

3. Results and Discussion

The dissolved metal concentrations in the surface water at the Sloman and Quillagua sites (such as, Ca, Fe, Mg, Sr, Br, B, K, Na and Cl) were not significantly different from one another (Table 2), while dissolved oxygen (DO) and pH differed between the two sites. The concentration of oxygen at the Sloman site (11.6 mg/L) was greater than that at the Quillagua site (6 mg/L). The continuous measurements taken over 24 hours at each site showed that the oxygen concentrations measured by the luminescent probe varied throughout the day with higher values at the Sloman site (mean=11.6, min=7.9 and max=14.8 mg/L) compared to those at the Quillagua site (mean=6.0 mg/L), where the DO levels fluctuated with the lowest reading during the night (1.2 mg/L) and highest reading at noon (11.5 mg/L) well above saturation. The measured DO concentrations above saturation values point to the role of photosynthetic activity at both sites. The dissolved organic carbon (DOC) at the Sloman site was 18.7 mg/L while it was significantly lower at the Quillagua site (undetected), which can be attributed to a predominant phytoplankton biomass role at the Sloman site and cyclic photosynthetic activity of macrophytes at the Quillagua site.

Table 2 shows the averages of relevant water quality parameters ($n=21$, 2003-2011) and annual mean flow data ($n=128$, 1998-2011) reported by the Chilean Water Agency

(DGA) for the monitoring station near Quillagua. Considering Sloman and Quillagua, typical ranges of reported parameters are As: 1.8-2.1 mg/L; Fe: 0.23-0.28 mg/L; Mn: 0.04 mg/L; K: 151-177 mg/L; Na: 2413-2659 mg/L; and Ca: 306-339 mg/L. These values are consistent with previous measurements (Romero et al., 2003), although As shows slightly higher concentrations. This difference may be attributed to either different sampling times or because Romero et al. (2003) reported values for filtered samples while the DGA measurements are conducted on unfiltered samples.

To identify elemental associations in the flowing water and their relationship with the river flow, we analyzed the monthly averages over 2003-2011 from the DGA data set. The correlation analysis between average flows and elemental concentrations (Table 3) suggested a dilution effect for high flows (e.g., Cl, Mg behavior), while higher flows are positively correlated with higher As and Fe concentrations, pointing to mobilization of As, Fe rich sediments during high flow events. Further, the concentration of Fe and As are strongly correlated ($r=0.88$, $p<0.001$), suggesting Fe-As association, presumably as bound to HFO in the suspended solids.

The XRD analysis of the sediments from the Sloman and Quillagua sites showed similar mineralogical compositions, including quartz, calcite, birnessite, phyllosilicate minerals (e.g., muscovite, illite), and feldspars, (view supporting information XRD). We did not find evidence of As-bearing minerals within the collected XRD, suggesting that if As

solid phases were present in the sediment, they were either XRD-amorphous or they were in such a small quantity that rendered them non detectable.

Quantitative analysis showed heterogeneity in the concentrations and vertical distribution of metals and OM in sediments of Sloman and Quillagua sites (Table 4). Considering all the strata in the cores, the Sloman sediments have an average As concentration of 292 ± 28 mg/kg d.w., a value almost one half of that measured at Quillagua (534 ± 156 mg/kg d.w.). The Sloman site was found to contain similar As concentrations in the surface strata (0 to 6 cm; 262 ± 35 mg/kg d.w.) compared to the deeper strata (6 to 50 cm; 335 ± 46 mg/kg d.w.). In contrast, the average As concentrations in surface strata at Quillagua was 1528 ± 395 mg/kg d.w., meanwhile ~ 10 times lower As concentrations were found in deeper strata (155 ± 11 mg/kg d.w.). A similar pattern was found with OM distribution in sediments. Considering all the strata in the cores, the Sloman sediments have an average OM concentration of $2.2 \pm 0.3\%$, a value similar to that measured at Quillagua ($2.3 \pm 0.6\%$). The Sloman site was found to contain similar OM concentrations in the surface strata ($2.4 \pm 0.6\%$) compared to the deeper strata ($1.9 \pm 0.2\%$). In contrast, the average OM concentrations in surface strata at Quillagua were $6.2 \pm 1.4\%$, while ~ 6 times lower OM concentrations were found in deeper strata ($0.9 \pm 0.1\%$). Consequently, Quillagua (the site with abundant macrophytes) shows a marked surface enrichment for As and OM.

A similar occurrence pattern to that of As and OM was observed for Fe, Mn, and Br, as shown in Table 4. At Sloman, Fe concentrations in surface and deep strata were $24,555 \pm 2,219$ mg/kg d.w. and $17,256 \pm 4,447$ mg/kg d.w., respectively; while for Quillagua they were $21,028 \pm 3,390$ and $12,956 \pm 593$ mg/kg d.w., respectively. The average Mn concentrations in Sloman and Quillagua sediments were comparable (561 ± 32 mg/kg d.w. and 409 ± 78 mg/kg d.w. of Mn, respectively). At Sloman, Mn concentrations were similar in surface and deeper strata (559 ± 33 mg/kg d.w. vs. 563 ± 67 mg/kg d.w. of Mn, respectively), while Mn concentrations at Quillagua were ~4 times higher in the surface strata compared to the deeper strata (864 ± 216 mg/kg d.w. vs. 235 ± 10 mg/kg d.w. of Mn, respectively). Similarly, Sloman and Quillagua had comparable average Br concentrations (9.7 ± 2.1 mg/kg d.w. vs. 11.7 ± 3.6), but Quillagua had ~12 times higher Br concentrations in the surface strata (34.8 ± 9.1 mg/kg d.w.) compared to the deeper strata (2.8 ± 0.4 mg/kg d.w.).

Ca and Sr showed a completely different occurrence pattern compared to As, OM, Fe, Mn, and Br. Ca and Sr concentrations were higher in Sloman sediments compared to Quillagua sediments and showed different distribution patterns. The Sloman site contained $67,096 \pm 7,563$ mg/kg d.w. of Ca and 801 ± 74 mg/kg d.w. of Sr, roughly twice the average concentrations measured at Quillagua ($37,742 \pm 1,713$ and 384 ± 24 mg/kg d.w., respectively).

Consistent findings were obtained from the cluster dendrogram and correlation analysis performed on the results of the chemical analyses of all sediment samples from Sloman (n=20) and Quillagua (n=29) (Table 5 and Figure 2). At Quillagua As clustered and was correlated with Mn, OM, Br, and Fe, while at Sloman As clustered and was correlated with Ca, Sr, OM and Br. These results suggest differential As binding and associations at both sites with a strong As enrichment on surface sediments at Quillagua.

The As distribution at the Sloman site was correlated with Ca ($r=0.63$, $p<0.001$) and Sr ($r=0.54$, $p<0.05$) concentrations. In contrast, the As distribution at the Quillagua site was correlated with Mn ($r=0.91$, $p<0.001$), OM ($r=0.85$, $p<0.001$), Br ($r=0.83$, $p<0.001$) and Fe ($r=0.72$, $p<0.001$) concentrations. At Sloman a negative correlation between the distribution of As and S ($r=-0.49$, $p<0.05$) was observed, which was not found at Quillagua ($r=0.25$, $p>0.05$). The negative correlation between As and S in sediments and the high As concentration in pore water in shallow Sloman sediments (1.4 ± 0.6 mg/L) may be an indication of the oxidation of sulfide minerals and a limited sorption capacity towards As compared to Quillagua, where the Fe and Mn oxides in the solid phase strongly bind As from the pore waters. Despite Sloman showing a similar content of Fe in sediments compared to Quillagua, the correlation of Fe with As at Sloman was negative and not significant ($r=-0.37$, $p=0.104$), implying that the driving conditions necessary to allow their association are absent. Instead, in Sloman As co-occurs with Ca and Sr. The more alkaline conditions at Sloman (pH=8.4) compared to Quillagua (pH=8) tend to limit the affinity of As towards sorption sites on the Fe oxy-hydroxides

(Smedley and Kinniburgh, 2002). Conversely, under calcareous and alkaline environments carbonate can become important As sorbents (Sadiq, 1997). Goldberg and Glaubig (1988) and Sørensen (2008) showed that calcite adsorbs As (V) under oxic alkaline laboratory conditions. Thus, the significant correlation between Ca and Sr with As at the Sloman site could result from adsorption and coprecipitation with carbonates. In contrast, at the Quillagua site, the strong correlation between As and Mn, OM, Br and Fe and the enrichment of these elements in the surface strata strongly suggests that Fe oxyhydroxides associated to plant roots within an OM rich setting controls As partition. These macroscopic observations are consistent with scanning electron micrographs and energy dispersive spectroscopic analyses performed on plant roots found at Quillagua (data not shown).

Our results regarding the As-OM association are consistent with previous findings that highlight its role in the geochemical cycling of As. Meharg (2006) reported that organic carbon performs a role in the co-accumulation of As in the Bengal Delta (India). Wang et al. (2010) found a positive correlation between As and OM and Fe in sediment from the Pearl River (China). Similarly, García-Sánchez et al. (2010) reported that the presence of OM in soils from mining areas impacted As distribution. The enrichment of As associated with Fe oxides and OM is likely to occur in the presence of aquatic vegetation and Fe. This mechanism competes with As and Fe release under reducing conditions due to organic carbon oxidation catalyzed by microbial activity (Ahmann et al., 1997; Cosgrove, 1970; Islam et al., 2004). Consequently, the processes driving As

enrichment and release at these two Loa River sites show similarities with those described for the Bengal Delta.

The strong correlation between OM and Br for Sloman (0.869, $p < 0.01$) and Quillagua (0.932, $p < 0.01$) sediments is consistent with previous works that observed that Br is associated with detrital OM (Kabata-Pendias and Pendias, 2001; Rao et al., 2008). Br reacts quickly with natural organic matter to form bromide and organo-bromine species (Song et al., 1996). Thus Br clustering with As is likely the result of Br association with OM.

The metal analysis of pore water (Table 6) from both sites indicated that the Sloman site had a higher dissolved concentration of As (1.4 ± 0.6 mg/L), Ca (805 ± 90 mg/L), Sr (38.7 ± 8.1 mg/L), S (676 ± 56 mg/L) and Br (9.8 ± 2.5 mg/L) than that of the Quillagua site, corresponding to 0.5 ± 0.1 mg/L of As, 612 ± 49 mg/L of Ca, 23.2 ± 1.4 mg/L of Sr, 567 ± 50 mg/L of S and 3.5 ± 0.1 mg/L of Br, respectively.

The results from Tessier sequential extractions (Table 7) were consistent with the cluster and correlation analyses at both sites. Sloman and Quillagua sediments contained similar proportions of the total extracted As associated with the exchangeable (step E1; 3%) and carbonate (step E2; 7%) fractions, although the Sloman sediments contained higher concentrations of exchangeable As compared to the Quillagua sediments, corresponding

to 42 mg/kg d.w. of total As (that is $13 \pm 2.7 + 29 \pm 4.2$ mg/kg d.w.) and 35 mg/kg (that is $13 \pm 1.8 + 22 \pm 1.3$ mg/kg d.w.), respectively.

The results of the last As extractions steps associated to Fe-Mn oxides (step E3) and OM (step E4) are consistent with the As association patterns with OM, Mn, Fe and Br described earlier (Table 4). For step E3, considering all profiles and strata the average of As associated to Fe and/or Mn in Sloman and Quillagua was very similar (360 ± 101 mg/kg d.w. and 332 ± 117 mg/kg d.w, respectively). When the surface and the deeper sediment strata were compared, for Sloman, the As in step E3 had the same order of magnitude in the surface strata vs. the deeper strata (339 ± 211 vs. 376 ± 116 mg/kg d.w, respectively). At Quillagua, the As concentration extracted in step E3 was ~3 times higher in the surface samples compared to the deeper strata (943 ± 31 vs. 157 ± 20 mg/kg d.w, respectively).

For step E4 (the step that targets As associated with OM), Quillagua showed ~10 times higher As concentrations being extracted from the upper strata compared to Sloman (257 ± 101 vs. 26 ± 5.7 mg/kg d.w.) and at the same time this fraction represented a higher proportion of the total As that was extracted from the sediments ($17 \pm 5.3\%$ vs. $7 \pm 1.6\%$, respectively).

Finally, a greater As concentration associated with more recalcitrant minerals (step E5) was observed at the Quillagua site compared to the Sloman site (113 ± 18.4 vs. 68 ± 11.7

mg/kg d.w.) which represented a similar proportion (26 ± 2.5 vs. $20 \pm 6.1\%$, respectively) of the total extracted As. The total extracted As from all Tessier steps (E1 to E5) agreed with the total digestion results (using the EPA3051A method) with a variability of less than 22%.

Consequently, the sequential extraction analyses suggest that the As concentration in the sediments was driven by different chemical and biological mechanisms at each site. These differences resulted in a higher proportion of As leachable by neutral and acid solutions at the Sloman site compared to the Quillagua site (steps E1+E2). At Sloman, the relative As binding affinity to different phases based on the total content is: Fe/Mn > residual > carbonates > OM > exchangeable, while at Quillagua the order is: Fe/Mn > residual > OM > carbonates > exchangeable. For the surface strata in Quillagua, the As extractions follows: Fe/Mn > OM > residual > exchangeable > carbonates, which is consistent with the clustering analysis. This suggests that OM is a key factor for the accumulation and distribution of As in the surface sediments in Quillagua. Comparatively, we expect based on our results that OM contributes more effectively to As immobilization at Quillagua, than carbonates do at Sloman.

However, there is an inconsistency respect to the association between As and Fe when comparing the results from sequential extractions with the cluster and correlation analysis. While the cluster analysis and correlation analyses suggest greater As co-occurrence with Ca at Sloman, the sequential extraction shows greater association of As with Fe/Mn oxides. This discrepancy is likely due to the rapid oxidation of Fe during the

manipulation process (Chen et al., 2005), despite the steps were taken to minimize this potential source of error. The rapid oxidation of Fe in the sequential extraction can create misleading results. Thus, the Tessier sequential extractions are likely to overestimate the As binding to Fe/Mn oxides. Although sequential extraction procedures like Tessier and BCR (the European Community Bureau of Reference three-step sequential extraction procedure) have extensively been used and evaluated to analyze metal speciation in solid phases, further insights and resolution could be gained from other sequential extraction techniques like Keon et al. (2001) or synchrotron-based spectroscopic techniques (e.g., x-ray absorption spectroscopy).

Chemical analyses of roots and stem from macrophytes collected at the Quillagua site (Table 8) revealed that *Scirpus americanus* absorbs As mainly in its roots (128 mg/kg d.w.) compared to stems (21.4 mg/kg d.w.). A high correlation between Fe and As in the roots was found ($r=0.99$), which points to As binding with the root's Fe plaque. This mechanism has been observed for other plants in previous studies (Blute et al., 2004; Chen et al., 2005; Hansel et al., 2002). The Biological Adsorption Coefficient (BAC) is a parameter used as a primary reference for quantifying the potential use of a plant as a remediation tool for a polluted soil. The BAC is the ratio of the target metal concentration in the plant foliage to that of the soil. Baker (1981) proposed that plants coping with metal toxicity through exclusion mechanisms are those with a $BAC \ll 1$. Based on our data, the estimated BAC for As of *Scirpus americanus* was 0.04, which places this plant among those using exclusion according to Baker (1981). Consequently,

the iron plaque associated to the macrophytes plays a key role both as a process driving As enrichment in the surface sediment strata and also as a mechanism that helps the plants to lessen bioavailable As.

4. Conclusions

Fluvial sediments in the Loa River in northern Chile are enriched with As, a toxic element that constrain water uses in an extremely arid region. Quillagua and Sloman are two sites in the lower Loa watershed that have contrasting vegetation coverage, despite their proximity and similar water chemistries. Abundant vegetation in Quillagua is connected with differential As binding in the sediments compared to Sloman, highlighting a key factor that drives As mobility in fluvial systems.

Where plants are abundant (*Scirpus americanus* in this case) the occurrence of As in sediments is chiefly associated to Mn, OM, and Fe. In that case, a preferential enrichment of As in surface sediments occurs likely due to an oxygenic environment that favors the formation an Fe-Mn plaque with high affinity towards As. However, where vegetation is absent, lower and more uniform As concentrations are found in sediments, mainly associated to Ca and Sr, likely in the form of carbonates under this arid alkaline environment. Consequently, the differential As binding at these two sites is driven by contrasting biotic and abiotic processes.

Differential As binding implies different outcomes regarding As mobility: As associated to the coatings on the roots of the macrophytes is less mobile during the seasonal high flow events compared to the As in the fine sediments in Sloman. Furthermore, the establishment of thriving macrophyte populations are likely to form As repositories along rivers. Nevertheless, the role of plants playing a significant role as As barriers to

constrain As transport in this fluvial system is still debatable. Further studies determining As fluxes need to be conducted and key processes need to be carefully evaluated, including the dynamics of As association with plant surfaces during the plant cycle, or the fate of fine As-rich particles transported by the flowing water.

5. Acknowledgements

This research was funded by FONDECYT 1100943/2010. MB acknowledges funding by CONICYT Grant No. 21060598/2006. PP acknowledges funding by CONICYT/FONDAP 15110020. We thank the Chilean Water Agency (DGA) for water quality data from the national monitoring network.

References

- Ahmann D, Krumholz LR, Hemond HF, Lovley DR, Morel FMM. Microbial Mobilization of Arsenic from Sediments of the Aberjona Watershed. *Environ. Sci. Technol.* 1997; 31: 2923-2930.
- Aldrich MV, Peralta-Videa JR, Parsons JG, Gardea-Torresdey JL. Examination of arsenic(III) and (V) uptake by the desert plant species mesquite (*Prosopis* spp.) using X-ray absorption spectroscopy. *Sci. Total Environ.* 2007; 379: 249-255.
- Anawar HM, Akai J, Komaki K, Terao H, Yoshioka T, Ishizuka T, et al. Geochemical occurrence of arsenic in groundwater of Bangladesh: sources and mobilization processes. *J. Geochem. Explor.* 2003; 77: 109-131.
- Aravena R, Suzuki O. Isotopic Evolution of River Water in the Northern Chile Region. *Water Resour. Res.* 1990; 26: 2887-2895.
- Arroyo A, Alonso H, Vera L, Ortega P. Análisis de los eventos ocurridos en Río Loa Marzo de 1997. XIII Congreso de Ingeniería Sanitaria y Ambiental AIDIS CHILE. 1999.
- Baker AJM. Accumulators and excluders - strategies in the response of plants to heavy metals. *J. Plant. Nutr.* 1981; 3: 643-654.
- Baig JA, Kazi TG, Arain MB, Shah AQ, Sarfraz RA, Afridi HI, et al. Arsenic fractionation in sediments of different origins using BCR sequential and single extraction methods. *J. Hazard. Mater.* 2009; 167: 745-751.
- Bauer M, Blodau C. Mobilization of arsenic by dissolved organic matter from iron oxides, soils and sediments. *Sci. Total Environ.* 2006; 354: 179-190.
- Bhattacharya P, Welch AH, Stollenwerk KG, McLaughlin MJ, Bundschuh J, Panaullah G. Arsenic in the environment: Biology and Chemistry. *Sci. Total Environ.* 2007; 379: 109-120.
- Blute NK, Brabander DJ, Hemond HF, Sutton SR, Newville MG, Rivers ML. Arsenic sequestration by ferric iron plaque on cattail roots. *Environ. Sci. Technol.* 2004; 38: 6074-6077.
- Buschmann J, Kappeler A, Lindauer U, Kistler D, Berg M, Sigg L. Arsenite and Arsenate Binding to Dissolved Humic Acids: Influence of pH, Type of Humic Acid, and Aluminum. *Environ. Sci. Technol.* 2006; 40: 6015-6020.
- Chen Z, Zhu YG, Liu WJ, Meharg AA. Direct evidence showing the effect of root surface iron plaque on arsenite and arsenate uptake into rice (*Oryza sativa*) roots. *New Phytol.* 2005; 165: 91-97.
- Cheng H, Hu Y, Luo J, Xu B, Zhao J. Geochemical processes controlling fate and transport of arsenic in acid mine drainage (AMD) and natural systems. *J. Hazard. Mater.* 2009; 165: 13-26.

- Cosgrove ME. Iodine in the bituminous Kimmeridge Shales of the Dorset Coast, England. *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1970; 34: 830-836.
- Deschamps E, Ciminelli VST, Weidler PG, Ramos AY. Arsenic sorption onto soils enriched in Mn and Fe minerals. *Clays Clay Miner*. 2003; 51: 197-204.
- Di Benedetto F, Costagliola P, Benvenuti M, Lattanzi P, Romanelli M, Tanelli G. Arsenic incorporation in natural calcite lattice: Evidence from Electron Spin Echo spectroscopy. *Earth Planet. Sci. Lett*. 2006; 246: 458-465.
- Ewing K. Plant growth and productivity along complex gradients in a Pacific northwest brackish intertidal marsh. *Estuar. Coast*. 1986; 9: 49-62.
- Favas PJC, Pratas J, Prasad MNV. Accumulation of arsenic by aquatic plants in large-scale field conditions: Opportunities for phytoremediation and bioindication. *Sci. Total Environ*. 2012; 433: 390-397.
- Foster A, Ashley R, Rytuba J. Arsenic species in weathering mine tailings and biogenic solids at the Lava Cap Mine Superfund Site, Nevada City, CA. *Geochem. Trans*. 2011; 12: 1.
- García-Sánchez A, Alonso-Rojo P, Santos-Francés F. Distribution and mobility of arsenic in soils of a mining area (Western Spain). *Sci. Total Environ*. 2010; 408: 4194-4201.
- GARHIN. Programa Gestión Ambiental de Recursos Hídricos en Zonas Áridas y su Litoral, Evaluación de Recursos Hídricos de la II Región. Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Católica del Norte, Antofagasta, Chile. 1994.
- Gault AG, Ibrahim A, Langley S, Renaud R, Takahashi Y, Boothman C, et al. Microbial and geochemical features suggest iron redox cycling within bacteriogenic iron oxide-rich sediments. *Chem. Geol*. 2011; 281: 41-51.
- Goldberg S, Glaubig RA. Anion Sorption on a Calcareous, Montmorillonitic Soil Arsenic. *Soil Sci. Soc. Am. J*. 1988; 52: 1297-1300.
- Guo H, Tang X, Yang S, Shen Z. Effect of indigenous bacteria on geochemical behavior of arsenic in aquifer sediments from the Hetao Basin, Inner Mongolia: Evidence from sediment incubations. *Appl. Geochem*. 2008; 23: 3267-3277.
- Hamamé M. Regional Risk Assessment in Northern Chile. *Environmental Systems Analysis*. Chalmers University of Technology, Gothenburg, Sweden 2002: pp 52
- Hansel CM, La Force MJ, Fendorf S, Sutton S. Spatial and temporal association of As and Fe species on aquatic plant roots. *Environ. Sci. Technol*. 2002; 36: 1988-1994.
- Harrington JM, Fendorf SE, Rosenzweig RF. Biotic Generation of Arsenic(III) in Metal(loid)-Contaminated Freshwater Lake Sediments. *Environ. Sci. Technol*. 1998; 32: 2425-2430.

- Harvey CF, Swartz CH, Badruzzaman ABM, Keon-Blute N, Yu W, Ali MA, et al. Arsenic mobility and groundwater extraction in Bangladesh. *Science* 2002; 298: 1602-1606.
- Hossain MF. Arsenic contamination in Bangladesh - An overview. *Agr. Ecosyst. Environ.* 2006; 113: 1-16.
- Hu Y, Li JH, Zhu YG, Huang YZ, Hu HQ, Christie P. Sequestration of As by iron plaque on the roots of three rice (*Oryza sativa* L.) cultivars in a low-P soil with or without P fertilizer. *Environ. Geochem. Health.* 2005; 27: 169-176.
- Islam FS, Gault AG, Boothman C, Polya DA, Charnock JM, Chatterjee D, et al. Role of metal-reducing bacteria in arsenic release from Bengal delta sediments. *Nature* 2004; 430: 68-71.
- Kabata-Pendias A, Pendias H. Trace elements in soils and plants. NY: CRC Press, 2001.
- Keon NE, Swartz CH, Brabander DJ, Harvey C, Hemond HF. Validation of an arsenic sequential extraction method for evaluating mobility in sediments. *Environ. Sci. Technol.* 2001; 35: 2778-2784.
- Koretsky CM, Cuellar A, Haveman M, Beuving L, Shattuck T, Wagner M. Influence of *Spartina* and *Juncus* on saltmarsh sediments. II. Trace element geochemistry. *Chem. Geol.* 2008; 255: 100-113.
- Li Y, Wang XL, Huang GH, Zhang BY, Guo SH. Adsorption of Cu and Zn onto Mn/Fe Oxides and Organic Materials in the Extractable Fractions of River Surficial Sediments. *Soil Sediment Contam.* 2009; 18: 87-101.
- Luo X-s, Yu S, Zhu Y-g, Li X-d. Trace metal contamination in urban soils of China. *Science of The Total Environment* 2012; 421-422: 17-30.
- Ma LQ, Komar KM, Tu C, Zhang WH, Cai Y, Kennelley ED. A fern that hyperaccumulates arsenic. *Nature* 2001; 409: 579.
- Masscheleyn PH, Delaune RD, Patrick WH. Effect of redox potential and pH on arsenic speciation and solubility in a contaminated soil. *Environ. Sci. Technol.* 1991; 25: 1414-1419.
- Meharg AA, Macnair MR. Uptake, Accumulation and Translocation of Arsenate in Arsenate-Tolerant and Nontolerant *Holcus-Lanatus* L. *New Phytol.* 1991; 117: 225-231.
- Meharg AA, Scrimgeour C, Hossain SA, Fuller K, Cruickshank K, Williams PN, et al. Codeposition of Organic Carbon and Arsenic in Bengal Delta Aquifers. *Environ. Sci. Technol.* 2006; 40: 4928-4935.
- Milačič R, Zuliani T, Ščančar J. Environmental impact of toxic elements in red mud studied by fractionation and speciation procedures. *Sci. Total Environ.* 2012; 426: 359-365.

- Mondaca J, Galvez ME, Otarola L, Ferrera A, Gutierrez H. Informacion Basica sobre Recursos Hídricos y Residuos en la Minería de la Segunda Región. Informe Final. Programa Gestión Ambiental de Recursos Hídricos en Zonas Áridas y su Litoral (GARHIN). Facultad de Ingeniería y Ciencias Geológicas. Universidad Católica del Norte. 57 p. 1994.
- Moon DH, Dermatas D, Menounou N. Arsenic immobilization by calcium-arsenic precipitates in lime treated soils. *Sci. Total Environ.* 2004; 330: 171-185.
- O'Day PA, Vlassopoulos D, Root R, Rivera N. The influence of sulfur and iron on dissolved arsenic concentrations in the shallow subsurface under changing redox conditions. *PNAS.* 2004; 101: 13703-13708.
- Rao C, Sahuquillo A, Lopez Sanchez J. A Review of the Different Methods Applied in Environmental Geochemistry For Single and Sequential Extraction of Trace Elements in Soils and Related Materials. *Water Air Soil Poll* 2008; 189: 291-333.
- Raven KP, Jain A, Loeppert RH. Arsenite and Arsenate Adsorption on Ferrihydrite: Kinetics, Equilibrium, and Adsorption Envelopes. *Environ. Sci. Technol.* 1998; 32: 344-349.
- Redman AD, Macalady DL, Ahmann D. Natural Organic Matter Affects Arsenic Speciation and Sorption onto Hematite. *Environ. Sci. Technol.* 2002; 36: 2889-2896.
- Romero L, Alonso H, Campano P, Fanfani L, Cidu R, Dadea C, et al. Arsenic enrichment in waters and sediments of the Rio Loa (Second Region, Chile). *Appl. Geochem.* 2003; 18: 1399-1416.
- Ruiping L, Xing L, Shengji X, Yanling Y, Rongcheng W, Guibai L. Calcium-Enhanced Ferric Hydroxide Co-Precipitation of Arsenic in the Presence of Silicate. *Water Environ. Res.* 2007; 79: 2260-2264.
- Sadiq M. Arsenic chemistry in soils: An overview of thermodynamic predictions and field observations. *Water Air Soil Poll.* 1997; 93: 117-136.
- Smedley PL, Kinniburgh DG. A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Appl. Geochem.* 2002; 17: 517-568.
- Sø HU, Postma D, Jakobsen R, Larsen F. Sorption and desorption of arsenate and arsenite on calcite. *Geochim. Cosmochim. Acta* 2008; 72: 5871-5884.
- Song R, Westerhoff P, Minear Roger A, Amy Gary L. Interactions Between Bromine and Natural Organic Matter. *Water Disinfection and Natural Organic Matter.* 649. ACS. 1996, pp. 298-321.
- Squires L, Van der Valk AG. Water-depth tolerances of the dominant emergent macrophytes of the Delta Marsh, Manitoba. *Can. J. Bot.* 1992; 70: 1860-1867.
- Stosnach H. Environmental Trace-Element Analysis Using a Benchtop Total Reflection X-Ray Fluorescence Spectrometer. *Anal. Sci.* 2005; 21: 873-876.

Stosnach H. On-site analysis of heavy metal contaminated areas by means of total reflection X-ray fluorescence analysis (TXRF). *Spectrochim Acta Part B At Spectrosc.* 2006; 61: 1141-1145.

Team RDC. R: A Language and Environment for Statistical Computing, 2009.

Tessier A, Campbell, P.G.C. and Bisson, M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.* 1979; 51: 844-851.

USEPA. Atomic absorption methods: test methods for evaluating solid waste. SW846, method 3050B. Washington, DC: USEPA, Office of Solid Waste and Emergency Response 1986.

USEPA. Method 3051a: Microwave assisted acid dissolution of sediments, sludge, soils, and oils, 2nd ed. U.S. Washington, DC: USEPA, Office of Solid Waste and Emergency Response 1997.

Walkley A, Black TA. An examination of the Degtjareff methods for determining of soil organic matter, and e proposed modification of the chromic acid titration method. *Soil Sci.* 1934; 37: 29-38.

Wang S, Cao X, Lin C, Chen X. Arsenic content and fractionation in the surface sediments of the Guangzhou section of the Pearl River in Southern China. *J. Hazard. Mater.* 2010; 183: 264-270.

Wang S, Mulligan CN. Natural attenuation processes for remediation of arsenic contaminated soils and groundwater. *J. Hazard. Mater.* 2006; 138: 459-470.

Figure 1. The Loa River Basin, Northern Chile, Sloman and the Quillagua study sites. The point S1 to S5 and Q1 to Q5 correspond to collection of sediments cores, plants (only for Quillagua) and water.

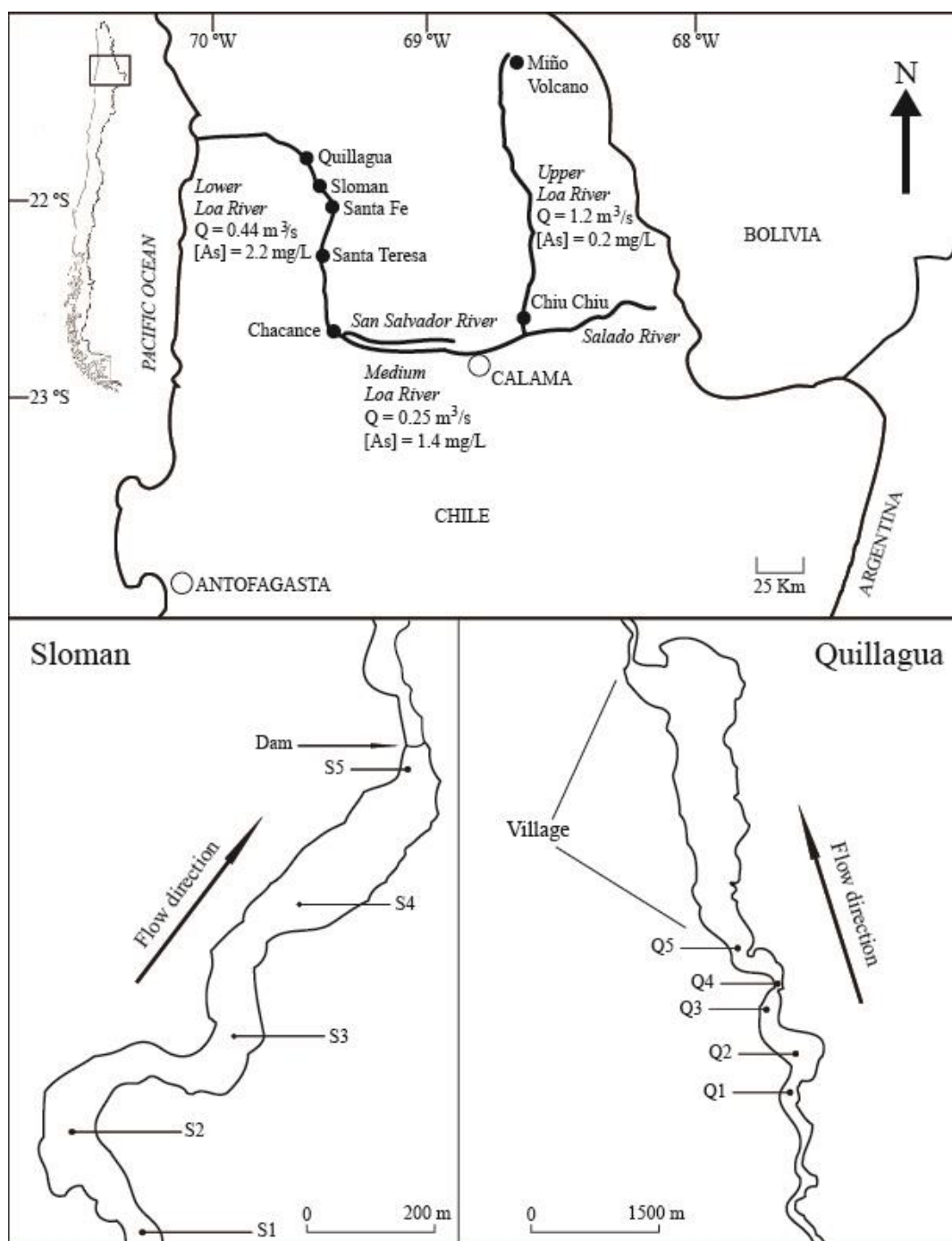


Table 1. The modified Tessier sequential extraction.

Step	Extractant	Target phase
E1	8 ml, 1 M of MgCl ₂ , pH 7, 25 °C	Exchangeable
E2	8 ml, 1 M of NaAc/HAc, pH 5, 25 °C	Bound to carbonates
E3	20 ml, 0.04 M of NH ₂ OH·HCl to 25% HAc, pH 2, 96° C	Bound to Fe and/or Mn
E4	a) 3 ml 0.02 M of HNO ₃ + 5 ml H ₂ O ₂ 30%, pH 2, 2 h, 85° C b) 3 ml of H ₂ O ₂ 30%, pH 2, 3 h, 85 °C c) Followed in cold, add 5 ml of 3.2 M NH ₄ Ac in HNO ₃ 20%, dilute to 20 ml in water, 0.5 h, 25 °C	Bound to OM
E5	EPA3050B	Residual

Table 2. Parameters and metals in the water column from the Sloman and the Quillagua from this study (2007-2009), and the DGA monitoring station (2003-2011). The metal concentration of DGA station corresponds to unfiltered samples.

Site	Author (Sampling period)	n	Q (m ³ /s)	Temp. (°C)	pH	Cond. (mS/cm)	Oxygen	As	Ca	Fe	Mg	Mn	Sr	SO ₄	Br	B	COD	K	Na	Cl
							(mg/L)													
Sloman (920 masl)	This Study (2007-2009)	6	-	16.2*	8.4*	15.4*	11.6*	2.11	306	0.23	227	0.04	11.82	-	1.91	29.0	18.7	151	2413	-
	Romero et al. 2003 (1999-2000)	2	-	16.0	8.1	14.4	-	2.40	410	-	240	-	10.2	815	-	35.5	-	-	2200	4300
Quillagua (806 masl)	This Study (2007-2009)	30	-	14.3*	8.0*	16.4*	6.0*	1.82	339	0.28	271	0.04	12.26	-	1.81	32.3	N.D.	177	2659	-
	Romero et al. 2003 (1999-2000)	2	-	18.0	8.1	14.4	-	2.35	410	-	255	-	10.3	885	-	38.0	-	-	2350	4600
	DGA Station (2003-2011). Annual mean	21	0.49*	15.4	7.7	17.2	8.0	2.40	472	0.30	304	N.D.	-	1102	-	39.8	58.6	246	3103	5281

N.D. Not detected, - Not measured, * The n for these parameters was n=65 in This Study and in DGA Station n=128 (1998-2011).

1 **Table 3. Correlation analysis on water quality parameter for Quillagua. The value of the correlation coefficient r is**
 2 **reported for the available DGA monitoring station data (2003-2011).**

	Q	Temp.	pH	Cond.	Oxygen	As	Ca	Fe	Mg	SO ₄	B	COD	K	Na
Temp.	-0.174													
pH	0.061	0.080												
Cond.	-0.276	0.251	-0.092											
Oxygen	0.014	-0.293	0.013	0.356										
As	0.762**	0.188	0.242	-0.188	-0.221									
Ca	-0.180	0.267	-0.108	0.497*	-0.276	0.134								
Fe	0.702*	0.031	0.064	-0.179	-0.406	0.879**	0.131							
Mg	-0.621*	0.504*	-0.082	0.782**	-0.046	-0.289	0.566*	-0.245						
SO ₄	-0.208	0.259	-0.036	0.644*	-0.043	-0.005	0.541*	0.061	0.738**					
B	-0.446	0.522*	0.009	0.635*	-0.054	-0.07	0.483*	-0.184	0.808**	0.445				
COD	-0.246	0.531*	0.056	0.385	-0.435	0.157	0.496*	0.213	0.753**	0.808**	0.490*			
K	-0.311	0.323	-0.007	0.542*	-0.116	-0.184	0.326	-0.057	0.736**	0.792**	0.362	0.823**		
Na	-0.436	0.498*	-0.203	0.754**	0.014	-0.168	0.478*	-0.147	0.812**	0.364	0.824**	0.56*	0.536*	
Cl	-0.590*	0.497*	-0.151	0.815**	-0.008	-0.27	0.642*	-0.226	0.968**	0.704*	0.865**	0.679*	0.626*	0.833**

4 * p < 0.05.

5 ** p < 0.001.

Figure 2. Cluster dendrogram analysis for metals and organic matter in all sediment samples from the Sloman (n=20) and the Quillagua (n=29) sites.

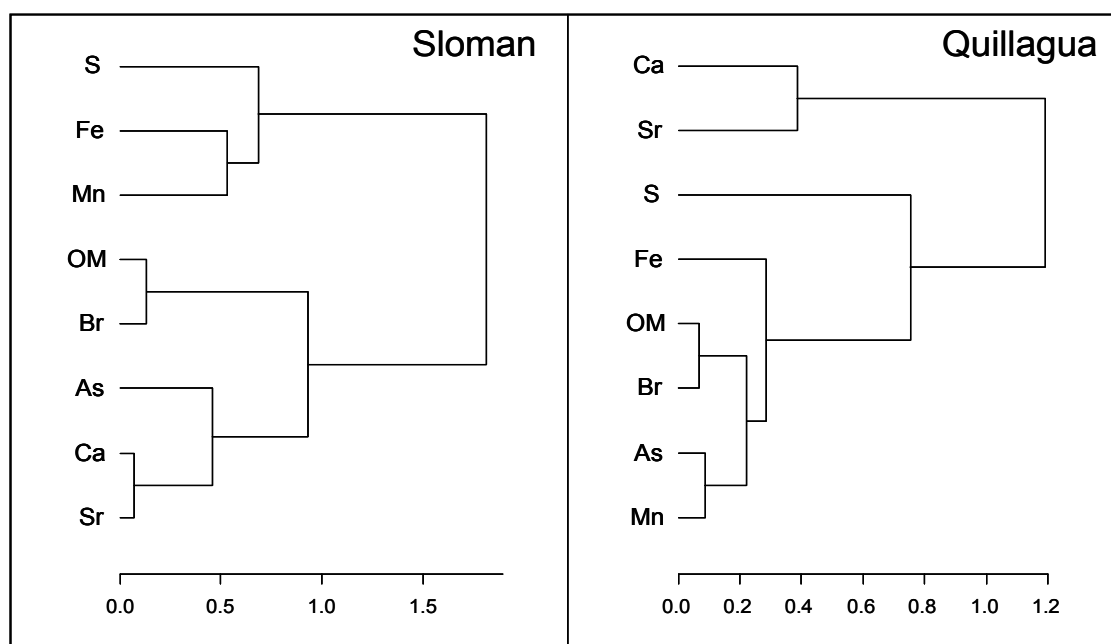


Table 4. Average and standard error of metal concentrations and %OM in sediments from Sloman and the Quillagua sites are shown below. The “0-6”, “6-50”, and “Total” labels correspond to the surface sample, the deep sample, and the total sample (surface + deep) averages, respectively. Measurement uncertainties are a smaller component of the standard error compared to spatial heterogeneity as a source of variability.

Site	n	Depth (cm)	OM (%)	As	Ca	Sr	Fe	Mn	S	Br
				mg/kg d.w.						
Sloman	12	0-6	2.4±0.6	262±35	56873±7744	756±85	24555±2119	559±33	5558±1701	11.4±3.5
	8	6-50	1.9±0.2	335±46	82429±13813	870±137	17256±4447	563±67	1255±219	7.3±0.8
	20	Total	2.2±0.3	292±28	67096±7563	801±74	21636±2269	561±32	3837±1116	9.7±2.1
Quillagua	8	0-6	6.2±1.4	1528±395	36636±3048	492±52	21028±3390	864±216	1587±539	34.8±9.1
	21	6-30	0.9±0.1	155±11	38163±2098	342±19	12956±593	235±10	1176±293	2.8±0.4
	29	Total	2.3±0.6	534±156	37742±1713	384±24	15183±1200	409±78	1290±257	11.7±3.6

Table 5. Correlation analysis of selected metals and depth from all sediments samples. Correlation coefficients r are shown.

	Depth	OM	As	Ca	Sr	Fe	Mn	S
Sloman								
OM	-0.303							
As	0.172	0.278						
Ca	0.186	0.303	0.633**					
Sr	-0.072	0.468*	0.540*	0.932**				
Fe	-0.139	-0.283	-0.374	-0.813**	-0.715**			
Mn	0.149	-0.189	0.188	-0.107	-0.090	0.465*		
S	-0.160	-0.129	-0.491*	-0.302	-0.179	0.409	0.312	
Br	-0.410	0.869**	0.069	0.125	0.342	-0.189	-0.227	-0.110
Quillagua								
OM	-0.569**							
As	-0.611**	0.852**						
Ca	-0.092	-0.015	-0.047					
Sr	-0.524**	0.755**	0.677**	0.614**				
Fe	-0.337	0.819**	0.715**	-0.191	0.540**			
Mn	-0.539**	0.875**	0.912**	0.005	0.736**	0.842**		
S	-0.176	0.341	0.245	-0.182	0.187	0.285	0.320	
Br	-0.601**	0.932**	0.834**	0.075	0.764**	0.722**	0.778**	0.252

* $p < 0.05$.

** $p < 0.001$.

Table 6. Metal concentrations in the sediment pore-water.

Site	n	Depth (cm)	As	Ca	Sr	Fe	Mn	S	Br
			mg/L						
Sloman	9	0-50	1.4±0.6	805±90	38.7±8.1	1.4±0.7	0.2±0.1	676±56	9.8±2.5
Quillagua	16	0-30	0.5±0.1	612±49	23.2±1.4	1.9±0.6	0.8±0.3	567±50	3.5±0.1

Table 7. Tessier's sequential extraction of As on cores S5 and Q3 of Sloman and Quillagua respectively. The values shows average and standard deviations.

Depth (cm)	n	Ionic		Carbonates		Ox. Fe/Mn		Organic matter		Residual		Totals	EPA3051A
		E1	(%)	E2	(%)	E3	(%)	E4	(%)	E5	(%)		
Sloman													
S5 (0-6)	3	14±6.4	3±1.3	31±9.9	9±3.9	339±211	58±16	26±5.7	7±1.6	71±4.0	23±9.7	483±227	690±350
S5 (6-50)	4	11±2.0	3±0.6	26±3.6	6±0.6	376±116	68±11	26±4.0	6±0.9	65±21.6	18±8.9	505±102	622±143
Total	7	13±2.7	3±0.6	29±4.2	7±1.6	360±101	64±9	26±3.0	6±0.8	68±11.7	20±6.1	495±102	651±153
Quillagua													
Q3 (0-6)	2	22±0.4	2±0.2	18±1.7	1±0.2	943±31	66±4	257±101	17±5.3	207±13	14±0.5	1446±143	2056±358
Q3 (6-30)	7	10±0.6	3±0.2	23±1.3	8±1.1	157±20	52±3	18±1.8	6±0.3	86±5.7	30±1.5	295±25	373±35
Total	9	13±1.8	3±0.3	22±1.3	7±1.4	332±117	55±3	71±39	9±1.9	113±18.4	26±2.5	551±172	747±256

Table 8. Correlations of As and Fe content in *Scirpus americanus* samples from the Quillagua site.

<i>S. americanus</i>	n	As (mg/kg d.w.)		Fe (mg/kg d.w.)		Correlation	
		Mean	Range	Mean	Range	r	p-values
Roots	9	128	22 - 436	3628	728 - 11556	0.99	0.000
Stems	9	21	16 - 27	108	133 - 430	0.95	0.014