PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATOLICA DE CHILE
ESCUELA DE INGENIERIA

CARACTERIZACIÓN GEOQUÍMICA DEL HUMEDAL DE BATUCO: DISTRIBUCIÓN DE METALES EN PERFILES DE SEDIMENTOS

PAMELA EUGENIA ZENTENO RIVERA

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

Profesor Supervisor:
PABLO ARTURO PASTÉN GONZÁLEZ

Santiago de Chile, (agosto, 2010)

© 2010, Pamela Zenteno Rivera

PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATOLICA DE CHILE
ESCUELA DE INGENIERIA

CARACTERIZACIÓN GEOQUÍMICA DEL HUMEDAL DE BATUCO: DISTRIBUCIÓN DE METALES EN PERFILES DE SEDIMENTOS

PAMELA EUGENIA ZENTENO RIVERA

Tesis presentada a la Comisión integrada por los profesores:

PABLO PASTÉN GONZÁLEZ

GONZALO PIZARRO PUCCIO

JAIME PIZARRO KONCZAK

HECTOR JORQUERA GONZÁLEZ

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

Santiago de Chile, agosto, 2010

A mis hijas Sofía e Isidora, por su eterno amor e infinita paciencia.

A mis padres por su amor incondicional.

A mi abuela y a Roberto por su protección.

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer de todo corazón a todas aquellas personas que creyeron en mí y me acompañaron en este capítulo de mi vida tan lleno de matices.

En especial, le agradezco a mi profesor guía Pablo Pastén por haberme estimulado a terminar este trabajo y por transformarse en mi guía intelectual y mi apoyo.

A la Comisión Nacional del Medio Ambiente y a la Beca Presidente de la República, por darme la oportunidad de perfeccionarme. A la I.M. de Lampa por la entrega de información, y en especial a Jaime Contreras por sus gestiones humanas y profesionales.

A Álvaro Sapag y Paulina Urtásun por su confianza, su entereza y su paciencia.

A mis amigos del postgrado Mafer, Vicky, Marco, Euclides, Manuel y Alejandra, por su cariño, su apoyo, su sabiduría, sus buenos consejos y su confidencia.

A Mauricio Pérez, Sara Acevedo, Paulina Ríos y Angie por su optimismo y apoyo. A Claudia Mellado por su amistad, su apoyo y por pavimentarme el camino de este trabajo. A Marcelo Rocco por devolverme la esperanza. A mis compañeros Karina, Maru, Alejandra, Alejandro, Lina, Marycarmen y Boris, por recordarme las cosas simples de la vida.

A Álvaro Soto por su ayuda a toda prueba. A Marcia, Lissette, Sandra Miethke y Sandra Binder, por su estímulo de cada día, su calidez y su comprensión. A Leticia, Verónica, Diego, Marianne, Ximena y Fabiola por sus buenas vibras. A Paola Cofré y Pablo Fernandois por acogerme.

Y a mis amigos de siempre Carol, Jaime, Sandra, Cayoya, Mónica y Jimena por ser mi fiel compañía en los momentos de alegría y también en los de dolor.

Esta investigación fue financiada gracias al aporte del proyecto Fondecyt 1100943/2010.

INDICE GENERAL

Pág.

DEDICATORIA ..... **II**

AGRADECIMIENTOS ..... **VI**

INDICE GENERAL ..... **VII**

INDICE DE TABLAS **10**

INDICE DE FIGURAS **12**

RESUMEN **15**

ABSTRACT **17**

1. INTRODUCCIÓN **19**

1.1 ¿Qué es un humedal? 19

1.2 Funciones e importancia de los humedales 21

1.1.1. Factor hidrológico *21*

1.1.2. Factor biogeoquímico *22*

1.1.3. Factor de hábitat *23*

1.3 Motivación de este trabajo 25

1.4 Hipótesis 31

1.5 Objetivos 31

1.1.4. Objetivo general *31*

1.1.5. Objetivos específicos *31*

2. ANTECEDENTES **32**

2.1 Ubicación del área de estudio 32

2.2 Características generales del sitio 33

2.2.1 Características físicas de la laguna *33*

2.2.2 Clima e hidrología *35*

2.2.3 Geología y geomorfología *36*

2.2.4 Hidrogeología y vulnerabilidad de los acuíferos *37*

2.3 Calidad del agua y del sedimento 41
2.3.1 Calidad del agua *41*
2.3.2 Calidad de sedimentos *44*

3. METODOLOGÍA 47
3.1 Elección de los puntos de muestreo 47
3.2 Recolección y análisis de muestras de agua 48
3.2.1 TXRF S2 PICOFOX (Espectroscopía de reflexión total de fluorescencia) *50*
3.3 Muestreo y análisis de sedimentos 51
3.3.1 Análisis de difracción de rayos X en polvo (XRD) *54*
3.4 Estadística 55
3.5 Modelación geoquímica 57

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN 58
4.1 Análisis comparativo de diferentes humedales 58
4.2 Caracterización físico química del agua 59
4.2.1 Análisis TXRF para columna de agua *66*
4.2.2 ACP y CJA para columna de agua *71*
4.3 Caracterización del sedimento 76
4.3.1 ACP y CJA para resultados de sedimentos *78*
4.3.2 Resultados análisis de sedimentos con TXRF *81*
4.3.3 Análisis de difracción de rayos X en polvo *85*
4.3.4 Resultados modelación PHREEQC *89*
4.3.5 Diferencia espacial, estacional y estratigráfica *92*

5. CONCLUSIONES 94

BIBLIOGRAFÍA 99

A N E X O S 103

Anexo A: Modelacion en Phreeqc. Indices de saturación para columna de agua en la laguna de Batuco para metales en A1 en otoño. 104

Anexo B: Modelacion en Phreeqc. Indices de saturación para columna de agua en la laguna de Batuco para metales en A1 en invierno. 104

Anexo C: Modelacion en Phreeqc. Indices de saturación para columna de agua en la laguna de Batuco para metales en A1 en primavera. 106

Anexo D: Modelacion en Phreeqc. Indices de saturación para columna de agua en la laguna de Batuco para metales en A1 en verano. 108

Anexo E: Modelacion en Phreeqc. Indices de saturación para columna de agua en la laguna de Batuco para metales en LC en otoño. 109

Anexo F: Modelacion en Phreeqc. Indices de saturación para columna de agua en la laguna de Batuco para metales en LC en invierno. 109

Anexo G: Modelacion en Phreeqc. Indices de saturación para columna de agua en la laguna de Batuco para metales en LC en primavera. 110

Anexo H: Modelacion en Phreeqc. Indices de saturación para columna de agua en la laguna de Batuco para metales en LC en verano. 112

Anexo I: Modelacion en Phreeqc. Indices de saturación para columna de agua en la laguna de Batuco para metales en E1 en otoño. 113

Anexo J: Modelacion en Phreeqc. Indices de saturación para columna de agua en la laguna de Batuco para metales en E1 en invierno. 113

Anexo K: Modelacion en Phreeqc. Indices de saturación para columna de agua en la laguna de Batuco para metales en E1 en primavera. 114

Anexo L: Modelacion en Phreeqc. Indices de saturación para columna de agua en la laguna de Batuco para metales en E1 en verano. 116

Anexo M: Modelacion en Phreeqc. Simulación día/noche para Indices de saturación en columna de agua para la laguna de Batuco en A1 en primavera. 118

INDICE DE TABLAS

Pág.

Tabla 1-1 Clasificación general de humedales en base a factores, funciones, efectos, valor social e indicadores. 24

Tabla 1-2: Lista de sitios RAMSAR en Chile. 26

Tabla 2-1: Características físicas de la laguna de Batuco 35

Tabla 2-2: Presencia de metales 2008-2009 en columna de agua mg*L^{-1}. 42

Tabla 2-3: Carga de nutrientes en la entrada y salida de la laguna en diferentes meses. En abril se observa un efecto asimilador de Ntot y Ptot, mientras que en septiembre el efecto es inverso 43

Tabla 2-4: Presencia de metales pesados en sedimentos de la laguna de diferentes fuentes de información. 45

Tabla 3-1: Resumen de técnicas, métodos y equipos analíticos empleados. 50

Tabla 4-1: Comparación de parámetros de la laguna de Batuco (sitio LC) con humedales agrícolas y urbanos del Estado de Minnesota, 1999 (Gernes & Helgen, 2002). 59

Tabla 4-2: Comparación de valores promedios de sedimentos en la laguna de Batuco (sitio LC) y laguna Carén (Pizarro *et al*, 2009). 59

Tabla 4-3: Comparación del promedio de Chl-*a* de los tres sitios (n=3) con un valor de referencia promedio considerando el peor caso. Se destaca la concentración de LC con niveles de hipereutrofía. 62

Tabla 4-4: Contribuciones porcentuales de los elementos a la variabilidad en la fracción total del agua en los tres sitios. 71

Tabla 4-5: Resultados de análisis TXRF para columna de agua fracción total (mg*L^{-1}) 75

Tabla 4-6: Matriz de correlación de Pearson para muestras de agua fracción total en los 3 sitios (mg*L^{-1}) 75

Tabla 4-7: Contribuciones porcentuales de los elementos en los sedimentos de los tres sitios. 79

Tabla 4-8: Resultados TXRF para sedimentos A1 (mg*Kg^{-1}) 81

Tabla 4-9: Resultados TXRF para sedimentos LC (mg*Kg^{-1})..... 81

Tabla 4-10: Resultados TXRF para sedimentos E1 (mg*Kg^{-1}) 82

Tabla 4-11: Matriz de correlación de Pearson para sedimentos en los tres sitios (mmoles*Kg^{-1})..... 82

Tabla 4-12: Resumen de índices de saturación para metales en A1. En la tabla se evidencia la predominancia de fases precipitadas de oxihidróxidos de Fe y Mn en invierno y primavera. Los guiones significan ausencia de fase en ese periodo. 90

Tabla 4-13: Resumen de índices de saturación para metales en LC. En esta estación solo es posible evidenciar fases precipitadas para aragonita y calcio. 90

Tabla 4-14: Resumen de índices de saturación para metales en E1. En esta estación solo es posible evidenciar fases precipitadas para aragonita y calcio. 90

Tabla 4-15: Simulación día/noche para A1 en primavera. En ella se destaca de noche la disolución de las fases precipitadas durante el día..... 91

INDICE DE FIGURAS

Pág.

Figura 1-1 Agua, suelo y biota son los factores que caracterizan un humedal. Estos factores son controlados de manera externa e independientemente por el clima y la geomorfología. Las líneas continuas y discontinuas destacan las diferentes interacciones directas e indirectas entre estos factores. El agua es el medio de transporte y a través del cual ocurren las reacciones físicas y químicas. El suelo es el sustrato reactivo que atrapa y libera nutrientes, elementos, disueltos o particulados, orgánicos e inorgánico, y por último la biota que metaboliza estos compuestos o elementos modificando su especiación y expresando estos cambios en última instancia, a través de la productividad primaria del ecosistema.. Fuente: Traducción libre de (Mitsch & Gosselink, 2000). 25

Figura 1-2: Principales fuentes contaminantes del área de estudio e intervenciones en la laguna de Batuco. Se aprecian los pretiles de la laguna, la PTAS La Cadellada que descargó hasta 2008 sus aguas tratadas a través de canales de regadío y la Planta de almacenaje de Pet coke. Fuente: Elaboración propia en base a Google Earth. 28

Figura 1-3: Tendencia de proyectos de interés científico y aplicado desarrollados en el humedal en los últimos tiempos. Fuente: Elaboración propia. 29

Figura 2-1: Localización geográfica de la zona de estudio que corresponde a la laguna de Batuco y su entorno, la cual se ubica al interior del humedal del mismo nombre, en la comuna de Lampa, Provincia de Chacabuco, en la Región Metropolitana. Fuente: CONAMA RM. 32

Figura 2-2: Subdivisiones laguna de Batuco..... 34

Figura 2-3: Propuesta de situación hidrogeológica del humedal de Batuco. La línea amarilla señala la profundidad del acuífero y las flechas negras señalan la dirección del flujo del agua subterránea. Fuente: (Aguirre, 2005). 38

Figura 2-4: Mapa geológico del área de estudio. El área de la laguna de Batuco se caracteriza por depósitos lacustres (QI) compuestos por limo, arcillas y arena fina; depósitos coluviales (Qc) con sedimentos no consolidados y depósitos aluviales (Qa) con grava, arena, limo y arcilla Fuente: Adaptado de (Wall *et al*, 1999). Mapa geológico N°11. Area Tiltil-Santiago, Región Metropolitana. 39

Figura 2-5: Muestra un sistema de flujos provenientes eminentemente del sector Este a través del canal de regadío Sta. Sara y otros flujos estacionales.

La laguna descarga E1 para seguir a través del canal Lo Fontecilla rumbo al sur. Fuente: Gentileza CONAMA RM a partir de información www.sectra.cl (2008). Ortofotos escala 1:20.000, año 2007. 40

Figura 2-6: Carga de nutrientes en A1 y E1 en otoño y primavera de 2006. En abril se destaca un efecto asimilador de Ntot y Ptot por el ecosistema, mientras que en septiembre el efecto es inverso. Fuente: modificado de Mellado (2008). 44

Figura 3-1: Localización de los sitios de muestreo de agua y sedimento. Las denominaciones de los sitios corresponden a las realizadas por Mellado (2008). A1 es el curso superficial principal y permanente de entrada de agua a la laguna y se compone eminentemente de excesos de riego. E1 es la principal descarga de la laguna y está ubicado en el extremo sur de la misma, bajo la línea férrea. LC corresponde a la laguna central, con un área abierta y un patrón constante de sedimento saturado. Fuente cartográfica: Gentileza de CONAMA RM en base información de www.sectra.cl. 49

Figura 3-2: Esquema de diseño y fotografía del dispositivo para obtener perfiles de sedimentos. 52

Figura 3-3: Perfiles de sedimento de cada sitio muestreado e interpretación subjetiva de estratos por colores y texturas. A1 presenta tres estratos compuestos predominantemente por arena. (e1) materia orgánica + arena (e2) arena + materia orgánica y (e3) arena +arcilla+ mat.org. LC presenta tres estratos con predominancia de arcilla (e1) mat. Org + arcilla, (e2) arcilla y mat.org.(e3) arcilla. E1 presenta tres estratos con predominancia de arcilla (e1) materia orgánica + arcilla, (e2) arcilla + materia orgánica y (e3) arcilla + detritus. Fuente: Elaboración propia. 53

Figura 4-1: Parámetros de calidad del agua del área de estudio. pH ligeramente alcalino, con fluctuaciones de ORP entre -70mV en verano (E1) hasta 250 mV el resto del tiempo. OD con sobresaturación en primavera y verano para LC. Chl-a con valores en hipereutrofía en primavera para LC y T° con rangos entre 7 y 29 °C. Simbología. A1 (□); LC(●), E1 (△). 63

Figura 4-2: Parámetros de calidad del agua del área de estudio. Alta niveles de dureza, CE, cloruros, sulfatos, AT. A1 (□); LC(●), E1 (△). 64

Figura 4-3: Parámetros de calidad del agua del área de estudio. PO_4^{-3} y NO_3^- presenta similitudes en concentraciones entre los sitios y patrones estacionales similares. DQO y DBO5 presentan concentraciones

relativamente bajas entre los años 2008 y 2009. Nitrato y fosfato se correlacionan bien con Chl-*a*, destacando su relación con la productividad primaria. 65

Figura 4-4: Áreas de interés potencial minero. (Carrasco *et al*, 2004). Se destaca la presencia de yacimientos de caliza ($CaCO_3$) en las cercanías del humedal de Batuco probablemente asociadas con Ca de origen superficial en la laguna. 69

Figura 4-5: Resultados Espectroscopia de Reflexión Total de Fluorescencia TXRF para fracción total en columna de agua en 3 sitios. Fuente: Elaboración propia. 70

Figura 4-6: CJA para fracción total en los tres sitios ($mg*L^{-1}$) 72

Figura 4-7: Perfil de sedimento del sitio LC en primavera. Se aprecia el gradiente de concentración vertical que disminuye hacia el estrato más profundo, exceptuando para Al el cual se explica por la mayor concentración de arcillas del estrato 3 (aluminosilicatos). 77

Figura 4-8: Perfil de sedimento del sitio LC en primavera para Ca. Se destacan las altas concentraciones de Ca y su gradiente desde concentración. 77

Figura 4-9: CJA general para sedimento ($mmoles*Kg^{-1}$) 83

Figura 4-10: CJA para sedimento en A1 ($mmoles*Kg^{-1}$) 83

Figura 4-11: CJA para sedimento en LC ($mmoles*Kg^{-1}$) 84

Figura 4-12: CJA para sedimento en E1 ($mmoles*Kg^{-1}$) 84

Figura 4-13: Difractogramas de las muestras analizadas. Se observan patrones similares, de modo que la mineralogía para los distintos sitios y estratos es bastante similar. Los difractogramas son consistentes con la presencia de calcita, alumninosilicatos (e.g., albita, andesina, anortita), cuarzo, birnessita (un óxido de manganeso), hematita (un óxido de hierro), y posiblemente pseudomalaquita (un carbonato básico de cobre). 87

Figura 4-14: Asignación de los peaks a los distintos minerales en XRD. 88

RESUMEN

El humedal periurbano de Batuco tiene un gran valor ambiental por su riqueza biológica y ubicación en las cercanías de la ciudad de Santiago, unas de las áreas más densamente pobladas e intervenidas de Chile. En la última década, el humedal de Batuco ha despertado interés público y científico por episodios de mortandad de aves y de peces debido a modificación de cauces y fluctuaciones sustanciales en sus niveles de agua por actividades humanas, y también por la resiliencia[1] que ha demostrado tener frente a dichas presiones.

Esta tesis investiga aspectos geoquímicos claves que pueden explicar en parte esta resiliencia, enfocándose en la caracterización de los sedimentos del humedal y su relación con los procesos biogeoquímicos observados en la columna de agua. Para cumplir este propósito: (i) se sintetiza críticamente la información biogeoquímica, hidrológica, e hidrogeológica disponible; (ii) se seleccionan tres estaciones de monitoreo, cuya columna de agua y perfil de sedimentos fueron muestreados en primavera, verano, otoño e invierno; (iii) se emplean técnicas tradicionales y avanzadas para caracterizar las matrices acuáticas y sólidas recolectadas; (iv) se emplea prueba de hipótesis, análisis de componentes principales y clasificación jerárquica ascendente para analizar la variación espacio-temporal de la composición de los sedimentos, y (v) se discute y propone una relación con otras variables y procesos biogeoquímicos que ocurren en este sistema a través del uso de la modelación geoquímica de día y de noche.

La elevada resiliencia de este humedal estaría determinada por sedimentos caracterizados por una matriz arcillosa con presencia de carbonatos que le otorgan un carácter alcalino y un poder tamponante hacia descargas que involucren adiciones ácidas. El pH del sistema favorece la precipitación de hidróxidos y carbonatos que mantienen en niveles bajos o no detectables la concentración de metales tales como Cu, Cr, Ni, As. Asimismo, el sistema favorece la formación de fases particuladas de oxihidróxidos de hierro (~30 -60 $g*Kg^{-1}$) y manganeso (~0,6 -2 $g*Kg^{-1}$). Estas fases tienen una alta capacidad sorbente, manteniendo en un nivel bajo la concentración de metales disueltos en la columna de agua, y enriqueciendo los sedimentos con estos oxihidróxidos y sus especies sorbidas. Dadas las condiciones hipereutróficas de este

sistema, se puede esperar la ocurrencia de condiciones reductoras y de bajas de pH nocturno que disuelvan los oxihidróxidos y liberen los iones asociados, aumentando así la toxicidad en la columna de agua. Sin embargo, el humedal de Batuco tiene una alta capacidad tamponante respecto de la concentración de metales y es rico en fases arcillosas que tienen una afinidad importante hacia esos iones, que evitarían una liberación detectable hacia la columna de agua, manteniéndolos en el sedimento. Lo señalado aquí se mantendrá toda vez que el humedal mantenga su condición de cero descarga de residuos líquidos.

Los efectos no controlados de una condición de trofía como la descrita arriba podría revestir cierta peligrosidad en sistemas donde convivan ecosistemas acuáticos con descargas de riles con alto contenido de metales, tales como cauces lénticos o tranques de relave. En estos sistemas en particular debieran monitorearse al menos el pH y las condiciones redox de día como de noche y modelar episodios críticos como los predichos en este trabajo, para prevenir que en estos ecosistemas acuáticos se generen condiciones biogeoquímicas que favorezcan la biodisponibilidad de especies tóxicas.

Finalmente, es relevante que se tomen medidas de conservación pertinentes para evitar que el humedal de Batuco se seque durante los meses de primavera y verano, y que se alteren las características que le otorgan una cierta resiliencia, de modo de evitar su acelerada transformación en un pantano.

Esta tesis busca ser un aporte más al conocimiento sobre el funcionamiento de los humedales en Chile. Esta información será relevante como herramienta de análisis para prevenir eventos de contaminación y mejorará los criterios técnicos para la toma de decisiones, sobretodo en temas de generación de políticas públicas y de gestión de los recursos hídricos del país.

Palabras Claves: Humedal, Batuco, resiliencia, hipereutrofía, metales, modelación geoquímica.

[1] De acuerdo a la Real Academia Española, la resiliencia es la capacidad de un material elástico para absorber y almacenar energía de deformación. En este contexto tambien se entiende resiliencia como la capacidad para recuperarse.

ABSTRACT

The peri-urban Batuco's wetland has a great environmental value due to its biological Diversity and proximity to Santiago, a densely populated and intervened area in Chile. In the last decade, this wetland has attracted public and scientific interest because of several events related to the death of birds and fish, probably linked to stream feeding systems and important water levels fluctuations due to human activities. Despite these pressings, the Batuco´s wetland has shown resilience, a characteristic that is not fully understood.

This research investigates key geochemical aspects that may partly explain this resilience, focusing on the characterization of the wetland sediments and their relation to biogeochemical processes observed in the water column. To fulfill this purpose this thesis: (i) presents a critical review of the biogeochemical, hydrological and hydrogeological information available, (ii) selects three monitoring sites for water column and sediment analysis for spring, summer, autumn and winter; (iii) applies traditional and advanced techniques to characterize the water and solid matrices collected, (iv) uses hypothesis testing, principal component analysis and ascending hierarchical classification to analyze the spatial and temporal variation of sediment composition, and (v) evaluates and reveals relationships between geochemical and physical variables. This work finds that the high resilience of this wetland is probably determined by sediments characterized by a clay giving an alkaline buffering to acidic discharges and a metal buffering capacity.

The pH of the system favors the precipitation of hydroxides and carbonates that remain at low or undetectable concentrations of metals such as Cu, Cr, Ni, As. The system also favors the formation of particulate phases of iron oxyhydroxides (~30 -60 g*Kg-1) and manganese (~0,6 -2 g*Kg-1). These phases have a high sorbent capacity, keeping dissolved metals in the water column at low concentrations while enriching the

sediments with metals. Although reducing conditions and low pH may bemodifiedduring the night, due to the hypertrophic status of Batuco, the dissolution of oxyhydroxides is buffered by clay phases, that have a significant affinity toward these ions.

This work emphasizes the need for careful monitoring and protection to avoid biogeochemical processes that induce contaminant release from the sediments.

If no appropriate measures are taken to prevent the drying of the Batuco´s wetland during spring and summer, the system will accelerate its transformation into a swamp.

This thesis aims to contribute to the knowledge of biogeochemical processes of wetlands in Chile. This information is relevant as a tool to prevent contamination events and to improve the technical criteria for decision making and policy making, on issues of environmental regulation and water resource management in Chile.

Keywords: Wetland, Batuco, resilience, hypereutrofic, metals, geochemical modeling.

1. INTRODUCCIÓN

Esta investigación busca mejorar el conocimiento geoquímico del humedal de Batuco a través de: (a) una síntesis crítica de la información biogeoquímica, hidrológica, e hidrogeológica disponible; (b) una caracterización de la distribución de metales en sus sedimentos basada en campañas a terreno y mediciones de laboratorio; y (c) el análisis de la variación espacio-temporal de la composición de los sedimentos y su relación con a otras variables y procesos que ocurren en este sistema.

Este capítulo propone una definición del concepto "humedal", luego identifica las funciones que cumplen los humedales, y explica la relevancia de entender mejor el humedal de Batuco, identificando aspectos en los cuales se requiere mayor información. A continuación, se propone una hipótesis de trabajo y objetivos de la investigación.

1.1 ¿Qué es un humedal?

El término “Humedal” o “Wetland” fue utilizado por primera vez en el año 1956 por la Fish and Wildlife Service (FWS) de los EEUU. La definición se usó en un reporte referido a terrenos bajos con una columna de agua poco profunda o de aguas intermitentes tales como pantanos, ciénagas, turberas y vegas, pozones, fangos y tierras anegadas. También fueron incluidas en esta definición los lagos poco profundos y pozas con vegetación emergente y de conspicuas características, sin embargo, los cursos de agua permanentes, reservas de agua y lagos profundos no estaban incluidos en esta definición (Wetlands, 1995).

En el año 1995, el Comité sobre Caracterización de Humedales de EEUU desarrolló una amplia definición de Humedal:

Un humedal es un ecosistema que depende de la inundación constante o saturación recurrente sobre o cerca de la superficie del suelo. Las características mínimas esenciales de un humedal son inundación o una saturación recurrente o sostenida sobre o cerca de la superficie y la presencia de características físicas, químicas y biológicas inherentes a la inundación o saturación recurrente. Las características comunes al diagnóstico de los humedales son suelos hídricos y vegetación hidrófita. Estas características estarán presentes excepto donde los factores fisicoquímicos específicos, bióticos o antropogénicos las hayan eliminado o prevengan su desarrollo. Traducción libre de (Wetlands, 1995).

Una definición más internacional sobre humedales proviene de la Convención de Humedales realizada en Ramsar el año 1971, la que señala:

Los humedales son las extensiones de marismas, pantanos y turberas, o superficies cubiertas de aguas, sean éstas de régimen natural o artificial, permanentes o temporales, estancadas o corrientes, dulces, salobres o saladas, incluidas las extensiones de agua marina cuya profundidad en marea baja no exceda de seis metros (Ramsar, 1971).

De esta manera se propone una definición práctica de humedal que destaca la particular interacción entre el medio biótico y el abiótico sobre la base de tres características básicas: agua, sustrato y biota. El agua es el medio primordial de transporte para que las interacciones entre el sustrato mineral y la biota ocurran; el suelo es la matriz altamente reactiva que retiene y libera entre otros, nutrientes y metales; y por último la biota que metaboliza estos compuestos o elementos modificando su especiación y expresando estos cambios en última instancia a través de la productividad primaria del ecosistema.

1.2 Funciones e importancia de los humedales

Los humedales ocurren en zonas bajas y suelos saturados permanentes o transitorios, con un flujo de agua lento que permite la difusión, el transporte, la transformación y la acumulación de estos elementos en el sustrato y su incorporación posterior a la biota como biomasa. Los factores más relevantes en un humedal son tres: el hidrológico, el biogeoquímico y el de hábitat.

1.1.1. Factor hidrológico

El factor hidrológico es probablemente el más determinante e importante en el establecimiento y mantención de los diferentes tipos de humedales y de sus procesos. La hidrología varía con los cambios de profundidad de las aguas, con el flujo, tiempo de retención, duración y frecuencia de la escorrentía (Mitsch & Gosselink, 2000).

Una **función** del humedal respecto de su factor hidrológico es la de **almacenar** agua a corto y largo plazo, lo que permite generar reservas de agua y control de inundaciones aguas abajo. Parámetros relacionados con esta función son la tasa de residencia y el hidroperiodo. La tasa de residencia es el tiempo en que el agua se renueva en el sistema y el hidroperiodo es el tiempo en que un humedal alcanza una condición de equilibrio (Mitsch & Gosselink, 2000).

Además de la función descrita anteriormente, el agua cumple con la **función de transportar e intercambiar** nutrientes, elementos, compuestos orgánicos e inorgánicos, toxinas, exceso de sedimentos y detritus desde y hacia el humedal. De esta manera, si la tasa de residencia es alta[2], el agua permanece por mucho tiempo en el cuerpo de agua y la carga de compuestos, la transformación, la acumulación y la sedimentación de los compuestos es alta. Asimismo, el hidroperiodo también puede generar situaciones que

[2] Normalmente la tasa de residencia es un parámetro que se sobreestima, pues no se consideran las mezclas no uniformes.

propicien el transporte, difusión, transformaciones químicas y biológicas, sedimentación y acumulación de elementos y compuestos. Los principales medios que permiten la función de transporte son la precipitación, la escorrentía superficial y subterránea, así como las mareas, para el caso de humedales costeros (Mitsch & Gosselink, 2000).

1.1.2. Factor biogeoquímico

Un factor relevante en los humedales es el **factor biogeoquímico** que cumple la **función** de **descontaminar las aguas.** Esta función se logra a través de los sedimentos los que retienen/liberan nutrientes, elementos, compuestos orgánicos e inorgánicos desde y hacia la columna de agua (Mitsch & Gosselink, 2000), manifestándose en último término en la productividad primaria del ecosistema, en la actividad microbiana y en la de microorganismos descomponedores (Du Laing *et al*, 2009).

Por esta función es que los humedales son llamados popularmente como los "riñones" de los ecosistemas, en directa asociación con el órgano humano que cumple la vital función de purificar la sangre. Ejemplos de ciclos biogeoquímicos son el del carbono, del nitrógeno y del azufre.

En esta última década, las investigaciones en humedales se han focalizado en describir y analizar los factores físicos, y los procesos químicos y biológicos que gobiernan la movilidad y disponibilidad de metales, haciéndose patente la variabilidad y especificidad de cada respuesta con las características físicas y químicas del sedimento (Mitsch & Gosselink, 2000) y con las características ecológicas de cada humedal. Procesos químicos preponderantes de estas transformaciones son el sistema ácido base, el potencial de oxido reducción, la precipitación/disolución, la sorción y la complejación, (Du Laing *et al*, 2009).

La evidencia científica señala que en ambientes acuáticos, los nutrientes, la productividad primaria y las condiciones de óxido reducción del sedimento juegan un

rol preponderante en la amplificación y movilidad de elementos traza desde el sedimento a la columna de agua. En ambientes oligotróficos, la disponibilidad de oxígeno del primer estrato del sedimento es más grande que en ambientes eutroficados, donde la capa es pequeña y la disponibilidad de oxígeno es escasa o nula, lo que genera condiciones anaerobias propicias para movilizar y liberar elementos potencialmente tóxicos hacia la columna de agua (Martin & Pedersen, 2004) generando toxicidad en la biota.

1.1.3. Factor de hábitat

Una tercera **función** dice relación con el **mantenimiento de comunidades vegetales** características del humedal. La mantención de estas comunidades vegetales se traduce en condiciones de **hábitat** propicias para el albergue y protección de una gran diversidad de especies de animales donde las más evidentes suelen ser las aves, los peces y los mamíferos que en general encuentran en estos ecosistemas lugares para el descanso, para la reproducción y para el crecimiento. De allí su gran valor en biodiversidad y paisaje.

Estas tres funciones características de un humedal lo hacen ser objeto de un alto interés turístico y científico. La Tabla 1-1 resume las funciones más importantes descritas para los humedales y la Figura 1-1 presenta un esquema de los componentes o factores más relevantes.

Tabla 1-1 Clasificación general de humedales en base a factores, funciones, efectos, valor social e indicadores.

Funciones	Efectos	Valor social	Indicador
		Factor hidrológico	
Almacenaje de agua de corto periodo	Reducción de inundaciones aguas abajo	Reducción del daño por efecto de la inundación	Presencia de llanuras de inundación a lo largo corredor del río
Almacenaje de agua de largo periodo	Mantención del caudal base, distribución del caudal estacional.	Mantención de hábitat de peces durante periodos secos	Relieves tipográficos en la llanura de inundación
Mantención del nivel de la columna de agua	Mantención de comunidades hidrófitas	Mantención de la biodiversidad	Presencia de vegetación hidrófita
		Factor biogeoquímico	
Transformación , ciclo de los elementos	Mantención del stock de nutrientes dentro del humedal	Producción de madera	Crecimiento de árboles
Retención, remoción de compuestos disueltos	Disminución del transporte de nutrientes aguas abajo.	Mantención de la calidad del agua	Nutrientes en la salida son menores que la entrada
Acumulación de turba	Retención de nutrientes, metales y otros compuestos	Mantención de la calidad del agua	Incremento del espesor de la turba
Acumulación de sedimentos inorgánicos	Retención de sedimentos y nutrientes	Mantención de la calidad del agua	Aumento del espesor del sedimento
		Factor hábitats y mantención de tramas tróficas	
Mantenimiento de comunidades vegetales características	Alimentación, anidación, cobertura para los animales	Mantención de mamíferos y aves acuáticas	Vegetación desarrollada de los humedales
Mantenimiento del flujo de energía característico	Mantenimiento de poblaciones de vertebrados	Mantención de la biodiversidad	Alto nivel de biodiversidad de vertebrados

Fuente: Wetlands: Characteristics and Boundaries.
http://www.nap.edu/catalog/4766.html

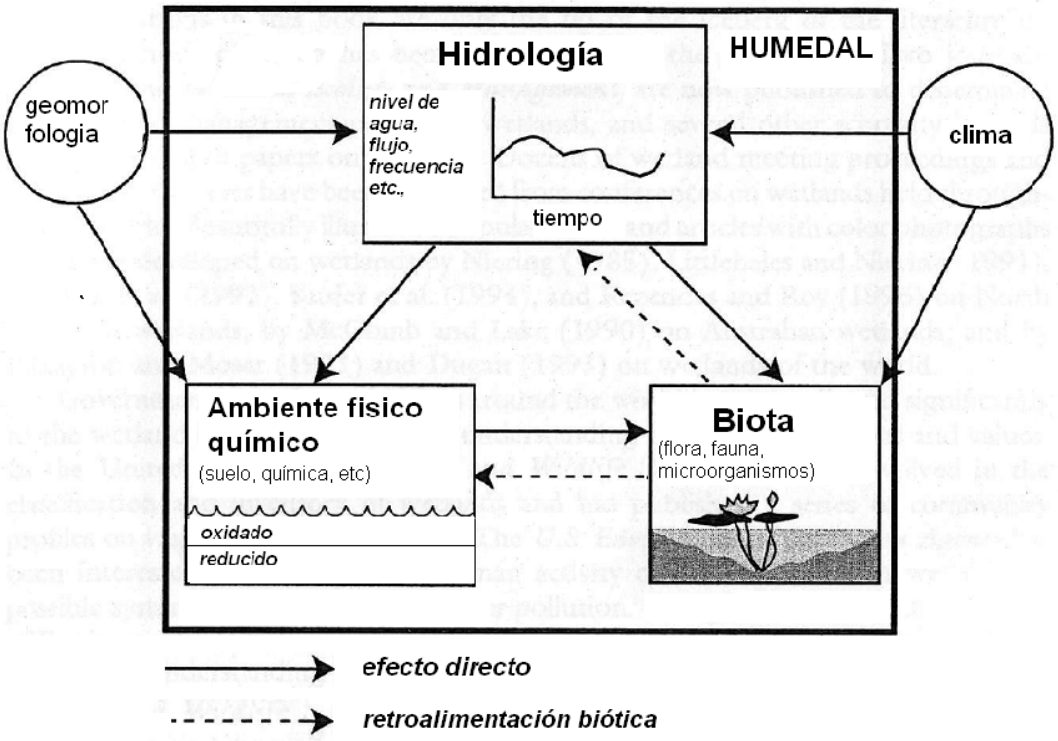


Figura 1-1 Agua, suelo y biota son los factores que caracterizan un humedal. Estos factores son controlados de manera externa e independientemente por el clima y la geomorfología. Las líneas continuas y discontinuas destacan las diferentes interacciones directas e indirectas entre estos factores. El agua es el medio de transporte y a través del cual ocurren las reacciones físicas y químicas. El suelo es el sustrato reactivo que atrapa y libera nutrientes, elementos, disueltos o particulados, orgánicos e inorgánico, y por último la biota que metaboliza estos compuestos o elementos modificando su especiación y expresando estos cambios en última instancia, a través de la productividad primaria del ecosistema.. Fuente: Traducción libre de (Mitsch & Gosselink, 2000).

1.3 Motivación de este trabajo

La información de humedales en Chile es dispersa, poco sistemática, diversa y con una notable diferencia en los esfuerzos de investigación y caracterización realizados en las distintas regiones (CEA, 2006). Un catastro realizado el año 1999 por CONAMA y CONAF (CONAMA-CONAF-BIRF, 1999) reportó la existencia de cerca de 4,5 millones de hectáreas de humedales en el país, equivalentes al 6% del territorio de Chile.

Aunque la diversidad y la abundancia de humedales son altas, es discutible que sólo se cuente con 9 declaraciones bajo la convención RAMSAR. La Tabla 1-2 muestra la lista de sitios RAMSAR en Chile, donde se advierte que la Región Metropolitana, pese a contar con un humedal declarado ícono del patrimonio ecológico y ambiental de la región, no cuenta con representación en el SNASPE ni en RAMSAR.

Tabla 1-2: Lista de sitios RAMSAR en Chile.

Nombre	Región	Superficie (há.)	Tipo de humedal
Salar de Surire	Tarapacá	15.858	Lacustre, estacional. Salar altiplánico seco y laguna salina.
Salar de Huasco	Tarapacá	6.000	Lacustre, permanente. Salar altiplánico intermitente.
Salar de Tara	Antofagasta	5.443	Lacustre, permanente. Salar altiplánico.
Sistema hidrológico de Soncor	Antofagasta	5.016	Lagunas salobres permanentes.
Complejo lacustre laguna Negro Francisco y laguna Santa Rosa	Atacama	62.460	Lacustre, permanente. Salares altiplánicos.
Laguna Conchalí	Coquimbo	34	Laguna costera de agua salobre.
Humedal El Yali	Valparaíso	520	Ribereño, perenne con bañados intermareales.
Santuario de la Naturaleza Carlos Anwandter	Los Lagos	4.877	Ribereño, perenne con bañados intermareales.
Bahía Lomas	Magallanes	58.946	Playa de escasa pendiente con inmensa influencia de las mareas.

Fuente: (CONAMA, 2005a)

En el año 1994, el Plan Regulador Metropolitano de Santiago (PRMS) (MINVU, 1994) declaró a la zona del humedal de Batuco como *Área de Preservación Ecológica*, restringiendo su uso de suelo para fines científico, cultural, educativo, recreacional, deportivo y turístico. Adicionalmente, dicha zona fue considerada *Área de Protección Oficial* para efectos del Sistema de Evaluación de Impacto Ambiental (SEIA), lo que implica que cualquier proyecto o actividad que se realice en dicha área, debe someterse previamente a una evaluación ambiental. En el año 1995, el Servicio Agrícola y

Ganadero de la Región Metropolitana (SAG-RM), estableció un *período de veda*[3] de conservación para anfibios, reptiles, aves y mamíferos silvestres en la cuenca hidrográfica de la laguna Batuco, por un período de 30 años. El año 2004 el humedal fue declarado *Sitio Prioritario Nº6 en la Estrategia para la Conservación de la Biodiversidad de la Región Metropolitana* (CONAMA, 2004), en 2005 se dio inicio a un *Plan de Acción "Humedal Batuco" para la Implementación de la Estrategia para la Conservación de la Biodiversidad en la Región Metropolitana de Santiago"*(CONAMA, 2005b), y en marzo de 2009 el área fue declarada *Zona de Interés Turístico* (ZOIT)[4] por el Servicio Nacional de Turismo (SERNATUR) relevando el gran el valor paisajístico que ofrece el humedal.

Además de lo anterior, en la última década se ha presenciado un creciente interés por estudiar el humedal, lo que lo ha transformado de manera real en un área de interés científica, ya sea por los fundamentos ecológicos que subyacen a los instrumentos de conservación y gestión presentados anteriormente, como también por lo atractivo de contar con un humedal urbano, muy cercano a la capital, con una planta de tratamiento de aguas servidas (PTAS) que descargó sus aguas durante casi 20 años al humedal, con una planta de empaquetado de Pet coke en uno de sus costados, con muerte masivas de aves en los años 2003 y 2005, con modificación de sus cauces como pretiles, con dos intervenciones del Consejo de Defensa del Estado por Daño Ambiental5,6, y con el interés de saber si el humedal está siendo afectado de un modo u otro por la contaminación atmosférica que caracteriza a la capital de nuestro país. La imagen siguiente muestra las actividades antrópicas que han puesto en riesgo a la laguna del humedal. La Figura 1-2 muestra las principales fuentes contaminantes del área y las intervenciones antrópicas en la laguna.

3 El Decreto Nº 23 SAG, publicado en el D.O el 24/04/95.
4 Resolución N° 342 del 30/03/09 de SERNATUR.
5 Transacción Consejo de Defensa del Estado versus Cerámica Santiago, 2004
6 Transacción Consejo de Defensa del Estado versus Pedro Rojas Oyarce, 2006

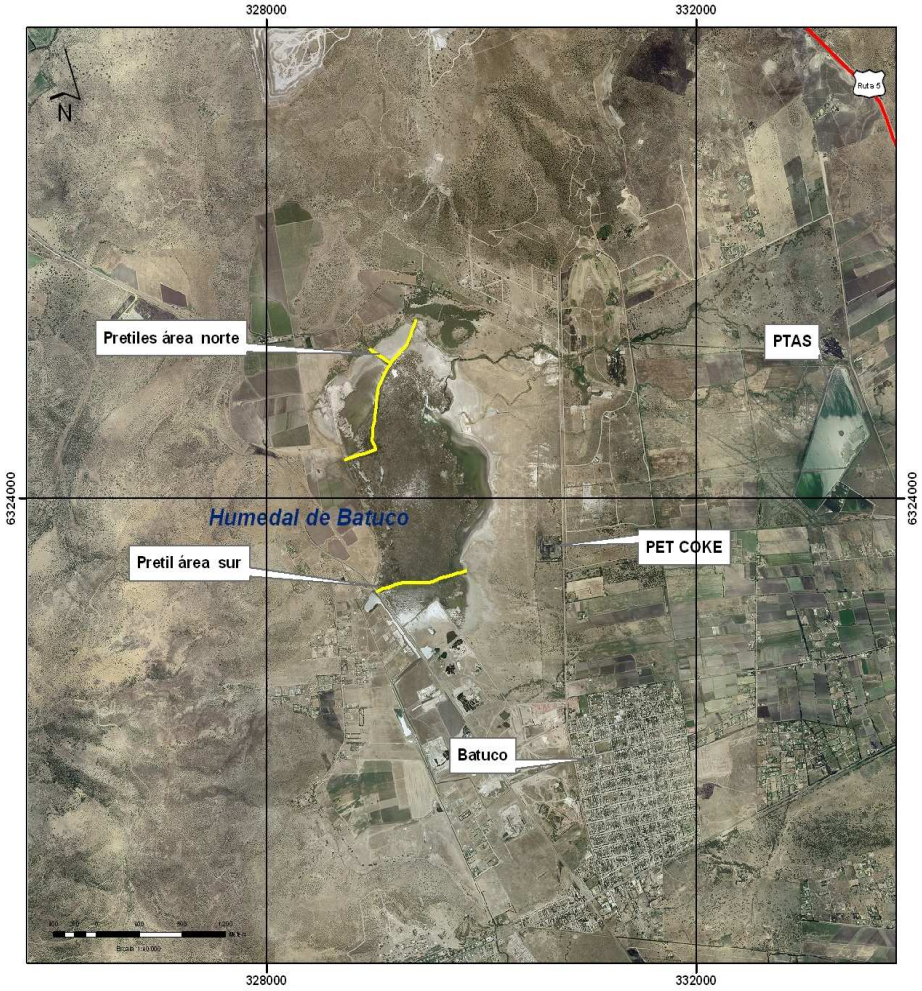


Figura 1-2: Principales fuentes contaminantes del área de estudio e intervenciones en la laguna de Batuco. Se aprecian los pretiles de la laguna, la PTAS La Cadellada que descargó hasta 2008 sus aguas tratadas a través de canales de regadío y la Planta de almacenaje de Pet coke. Fuente: Elaboración propia en base a Google Earth.

Los estudios científicos de diversas disciplinas que han sido desarrollados en la última década en el humedal son los siguientes: (Sotomayor, 1964); (Del Campo, 2000), (Del Campo, 2005); (Carrillo, 2003); (Miranda & Dávila, 2005); (Cox, 2007); (Mellado, 2008); (Cortéz, 2009); (OTERRA, 2009) y (Rocco & Rubio, 2010). Los estudios aplicados son: (CerámicaSantiago, 2004); (Aguirre, 2005); (U.deChile, 2006);

(U.deChile, 2007) y (QUANTITATIVA, 2008). La Figura 1-3 muestra la tendencia de estudios científicos y aplicados desarrollados en el humedal desde 1964.

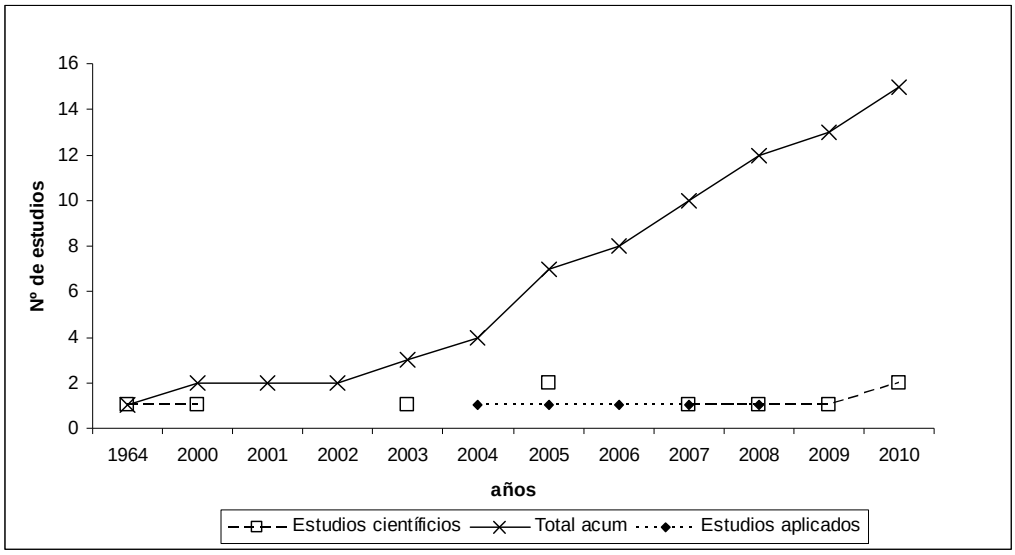


Figura 1-3: Tendencia de proyectos de interés científico y aplicado desarrollados en el humedal en los últimos tiempos. Fuente: Elaboración propia.

A pesar de los eventos negativos a los que ha sido sometido este ecosistema, sorprende su capacidad para absorber los impactos y volver rápidamente a su estado normal, concepto que es conocido en ingeniería como resiliencia y como alta capacidad de carga en ecología, lo que motiva aun más a investigar los mecanismos por los cuales dicha propiedad estaría operando en el sistema. Sotomayor (1964) y Mellado (2008) realizaron aportes al conocimiento del ecosistema al caracterizar la hidrogeología del área (1964) y realizar una completa línea base y balance hídrico (2008). Estos autores coinciden en caracterizar las aguas de la laguna como duras (>400 $mg*L^{-1}$), de pH alcalino (7 - 9), OD (5,9 $mg*L^{-1}$), con una alta conductividad eléctrica (1.000 - 2.000 $\mu S*cm^{-1}$) explicable en parte por la alta concentración de cloruros (274,4 $mg*L^{-1}$) y predominancia de sulfatos. Mellado (2008) agrega información sobre DBO_5 (5 - 20 $mg*L^{-1}$); nutrientes (A1: Nitrógeno total (Ntot) aprox. 286-1.799 $Kg*día^{-1}$ y Fósforo total (Ptot) aprox. 83 $Kg*día^{-1}$) y E1 (Ntot aprox 400 $Kg*día^{-1}$ y Ptot aprox. 10 -156

$Kg*día^{-1}$) y sobre el tiempo de retención hidráulico de aprox. de 30 días, tiempo suficiente para producir cualquier transformación física, química y biológica.

Respecto de metales pesados en los sedimentos de la laguna, Mellado (2008) y Rocco & Rubio (2010) reportaron la presencia de Cr; Ni; Cu; Zn; As; Cd; Pb; Fe; Mn y Mo. En estos trabajos se destaca la dominancia de Fe, Mn en concentraciones de $g*Kg^{-1}$; la alta concentración de Ptot ($g*Kg^{-1}$) y la presencia de niveles traza ($mg*Kg^{-1}$) para Cr; Ni; Cu; Zn; As; Cd; Pb.

No obstante el aporte de estos trabajos, sus objetivos no estaban centrados en analizar la reactividad de los sedimentos, en la variabilidad espacial, temporal y estratigráfica de la componente elemental y mineralógica de los mismos, en las interacciones de la materia orgánica y el nivel de trofía, ni en cómo todas estas variables podrían explicar los mecanismos de resiliencia del sistema.

Por consiguiente, esta tesis aborda el análisis de las características físicas y químicas de la laguna en su matriz agua y sedimento, a través de su variación temporal, espacial y estratigráfica, que permitan explicar los mecanismos por los cuales la resiliencia podría estar operando en el sistema.

El análisis espacio temporal de la composición de la columna de agua y estratigráfica de los sedimentos permitirá evaluar la disponibilidad de contaminantes relacionándolos con el nivel de trofía y la materia orgánica, mientras que el análisis de la composición mineralógica y elemental del sedimento permitirá definir sus principales asociaciones.

De acuerdo a lo anterior, se presenta un modelo conceptual que permitirá proponer los mecanismos antes dichos y evaluar escenarios futuros que prevengan futuros eventos de contaminación. La información entregada en este trabajo será un aporte a la línea base del lugar y permitirá mejorar los criterios técnicos para la toma de decisiones y de gestión ambiental de los recursos hídricos del país.

1.4 Hipótesis

El análisis de la composición de la columna de agua y de los sedimentos del humedal de Batuco refleja la interacción de factores naturales y antrópicos que determinan la capacidad del sistema a resistir presiones ambientales, entregando una herramienta de diagnóstico ambiental.

1.5 Objetivos

1.1.4. Objetivo general

Caracterizar geoquímicamente la distribución de metales en los sedimentos del humedal Laguna de Batuco y a partir de esta información, discutir los procesos que podrían controlar la movilidad de los metales.

1.1.5. Objetivos específicos

- ✓ Analizar y sintetizar críticamente los antecedentes de interés para la geoquímica del humedal.
- ✓ Caracterizar la distribución de metales en los sedimentos del humedal de Batuco y determinar si existen diferentas espaciales, temporales y estratigráficas.
- ✓ Relacionar la disponibilidad de metales en los sedimentos con factores, condiciones y procesos que ocurren en el humedal.
- ✓ Discutir los procesos geoquímicos que ocurren o que podrían ocurrir en la laguna, utilizando como herramienta de apoyo la modelación geoquímica.

2. ANTECEDENTES

2.1 Ubicación del área de estudio

La Figura 2-1 muestra la zona donde se desarrolla este trabajo, el que corresponde a la laguna de Batuco y su entorno, la cual se ubica al interior del humedal del mismo nombre, en la comuna de Lampa, Provincia de Chacabuco, en la Región Metropolitana.

Geográficamente, el área de estudio se extiende entre las coordenadas UTM norte 6.320.004 a 6.328.173 m y entre las coordenadas UTM este 325.017 a 337.237 m, (DATUM PSAD 1969, HUSO 19), aproximadamente. La altitud media de esta zona corresponde a 481 m.s.n.m.

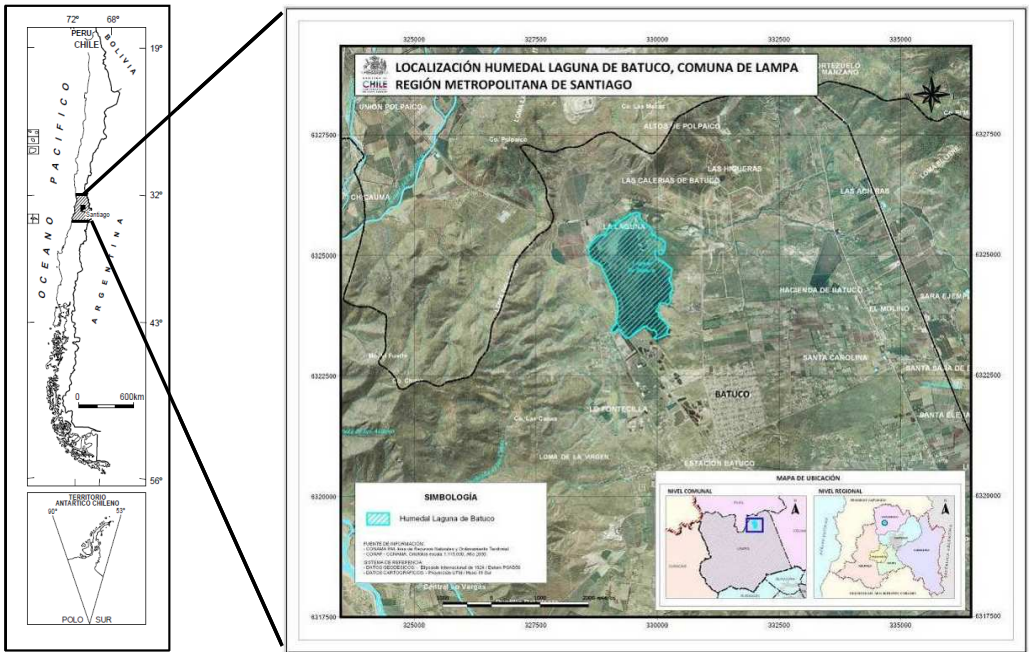


Figura 2-1: Localización geográfica de la zona de estudio que corresponde a la laguna de Batuco y su entorno, la cual se ubica al interior del humedal del mismo nombre, en la comuna de Lampa, Provincia de Chacabuco, en la Región Metropolitana. Fuente: CONAMA RM.

La Laguna de este humedal es de aguas *someras y salinas*. Posee una extensión aproximada de 250 hectáreas y en años lluviosos alcanza una superficie de 350 hectáreas (Del Campo, 2000). La Laguna se encuentra en el corazón del sitio prioritario Nº6 Humedal de Batuco que tiene aproximadamente 14.788 hectáreas de terrenos dentro de los cuales se pueden encontrar otras áreas inundables y pantanos.

2.2 Características generales del sitio

2.2.1 Características físicas de la laguna

Mellado (2008) realiza una buena caracterización física del área de estudio señalando que la laguna es un cuerpo de agua de muy baja profundidad, con zonas de aguas corrientes y otras de aguas detenidas. El área total medida corresponde a 2.8 km2, de los cuales un 59% (1.66 km^2) están cubiertos por totora y el 41% restante (1.14 km^2) corresponde al espejo de agua descubierto.

La laguna presenta 4 sub-lagunas, divididas por pretiles, tal como se presenta en la Tabla 2-2. Las cuatro sub-lagunas fueron nominadas por (Cox, 2007) y Mellado (2008) como Laguna Central (LC), Laguna Norte (LN), Laguna Noroeste (LNO) y Laguna Sur (LS). LN y LNO no presentan conexión hidráulica superficial con las restantes lagunas, mientras que LC y LS si presentan conexión mediante 3 zanjas observadas al oriente del pretil sur.

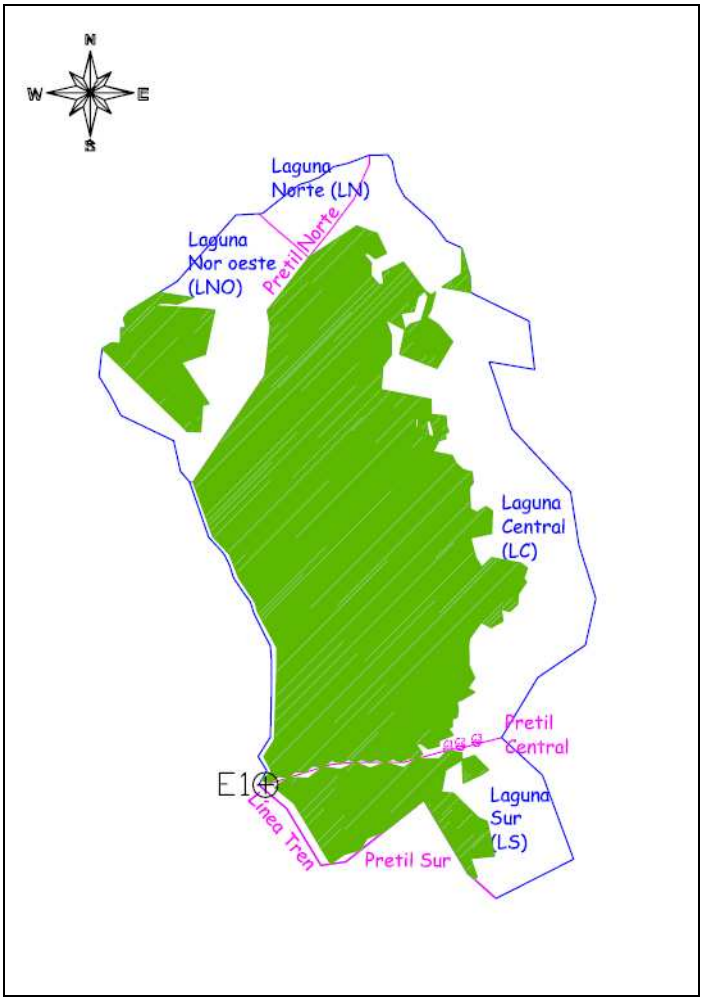


Figura 2-2: Subdivisiones laguna de Batuco
Fuente: Mellado, 2008

La Tabla 2-1, presenta un resumen con las principales dimensiones que caracterizan físicamente a la Laguna de Batuco, aportadas por Mellado (2008) de acuerdo a mediciones realizadas en septiembre del 2006.

Tabla 2-1: Características físicas de la laguna de Batuco

Sub-Laguna		LN	LNO	LC	LS
Profundidad (cm)	**mínima**	0	0	0	0
	media	31	40	46	45
	máxima	36	56	84	80
Superficie (m^2)	**agua**	65.274	260.725	647.511	169.421
	vegetación	0	112.282	1.375.169	174.012
	sub-total	65.274	373.007	2.022.680	343.433
	Total (m^2)	**2.804.394**			
Volumen (m^3)	**volumen de agua**	15.654	111.601	682.163	150.517
	Total (m^3)	**959.935**			

Fuente: Mellado (2008)

NOTA: LN (laguna Norte); LNO (Laguna nororiente); LC (Laguna central) y LS (Laguna sur).

De ésta, se observa que las profundidades promedio de la laguna son del orden de los 40 cm, alcanzando máximos cercanos a 80 cm. En cuanto al volumen de agua almacenado, éste es cercano a 1 millón de m^3, en el periodo de máximo almacenamiento observado (septiembre 2006).

De acuerdo a los resultados reportados por Mellado (2008) en su balance hídrico, el tiempo de retención hidráulico de la laguna de Batuco es de aproximadamente de 30 días.

2.2.2 Clima e hidrología

De acuerdo al mapa hidrográfico de la Dirección General de Aguas, la cuenca del humedal de Batuco forma parte de microcuenca *del estero Lampa, entre estero Tiltil y estero Colina,* con una superficie aproximada de 26.409 há. Esta microcuenca se ubica en la subcuenca del río Mapocho bajo, entre estero Las Rosas y río Mapocho.

El lugar tiene un clima templado cálido con lluvias invernales entre mayo y agosto, donde cae el mayor porcentaje de lluvia del año, y una estación seca prolongada en los meses restantes. La humedad relativa de la región es de aprox. 70% como promedio anual, mientras que las diferencias térmicas entre los meses de invierno y verano alcanzan los 13ºC aprox. (DMC-Chile, 2009).

De acuerdo a Mellado (2008), entre los años 1994 y 2005 las estaciones de la DGA, Huechún Andina y Rungue Embalse, ubicadas al norte del área de la zona de estudio, registraron una temperatura máxima promedio de 23°C en enero, una mínima media mensual de 8 °C en los meses de junio y julio y un promedio anual de 15,6 ºC. En el periodo de años comprendidos entre 2000 y2006, los meses de mayor precipitación correspondieron a los meses de junio y julio con registros de 100 mm. de agua caída, aproximadamente.

De acuerdo al Balance Hídrico de Chile 1987 (DGA, 1987), la isolínea de evaporación de tanque U.S.W.B clase A para la ciudad de Colina corresponde a 1.500 mm/año y la isolínea de temperatura registra un valor promedio de 14 °C. De acuerdo al mapa de Precipitaciones Máximas en 1,2 y 3 días de la Dirección General de Aguas, las isolíneas de precipitación máximas diarias para un periodo de retorno de 10 años corresponden a 70 mm en la estación pluviométrica de Colina. Los registros indican que en la zona de estudio la evaporación sería un mecanismo que puede ayudar a la concentración de sales.

2.2.3 Geología y geomorfología

De acuerdo la Figura 2-4, mapa N°11 "Área Tiltil – Santiago, Región Metropolitana" en el área circundante a la laguna de Batuco, cercana a los cerros se encuentran *rocas sedimentarias y volcánicas de la formación Las Chilcas,* como también *intrusivos cretácicos*. Cerca de la laguna se encuentran sedimentos *aluviales y coluviales*

asociados al abanico del estero Lampa constituidos principalmente *por grava, arena con limo y arcilla en menor proporción y depósitos lacustres donde predominan sedimentos de menor granulometría como arcilla, limo y arena fina* (Wall *et al*, 1999). Luego, el humedal de Batuco debería estar dominado por arcilla, limo y arena fina, lo que determinaría bajas permeabilidades entre $1*10^{-5}$ a $5*10^{-5}$ $m*s^{-1}$.

2.2.4 Hidrogeología y vulnerabilidad de los acuíferos

De acuerdo al mapa N°4 de "Vulnerabilidad a la contaminación de los acuíferos de la cuenca de Santiago: Región Metropolitana de Santiago" (Iriarte, 2003), en la zona de estudio se ubican dos tipos de acuíferos, uno somero de vulnerabilidad alta y uno profundo de vulnerabilidad variable que va cambiando desde una vulnerabilidad baja a una alta a medida que se va alejando del área de la laguna. La vulnerabilidad de los acuíferos está relacionada con la facilidad con que los contaminantes podrían llegar a la napa freática, de modo que un acuífero más somero es más vulnerable que uno profundo y un acuífero cubierto con material permeable (por ejemplo gravas) es más vulnerable que uno cubierto por un material más impermeable (por ejemplo arcillas). La vulnerabilidad de un acuífero determina recomendaciones de actividades que podrían generar riesgos de contaminación del acuífero como vertederos, plantas de tratamiento de aguas servidas, plantas industriales de químicos y zonas de riego. De esta manera, una alta vulnerabilidad recomienda no instalar este tipo de actividades productivas en la zona, mientras que la baja recomienda un control mínimo en las instalaciones de estas mismas, cumplimento con la legislaron vigente (Iriarte, 2003).

De acuerdo a la información de la Dirección General de Aguas (DGA, 2000), el sistema de acuíferos del área de estudio posee distintas capas de granulometría. Los sedimentos de superficie son de mayor tamaño y se encuentran en las cabeceras de los esteros Lampa y Colina, y van disminuyendo su tamaño hacia el centro de la cuenca donde se ubica la laguna. El tamaño de los sedimentos de la laguna disminuye de Este a Oeste,

encontrándose los más finos en el lado Oeste.

De acuerdo a la información de Iriarte (2003), Aguirre (2005) propone que la laguna de Batuco sería una *zona de descarga de aguas subterráneas*. La recarga de agua ocurriría en las cabeceras de los cerros que delimitan la cuenca y que por estar constituidos por *sedimentos de mayor permeabilidad como gravas y arenas*, permitirían el ingreso y escurrimiento subterráneo de las aguas que serían transportadas hacia el punto más bajo y más impermeable de la zona hasta aflorar en la laguna (ver Figura 2-3).

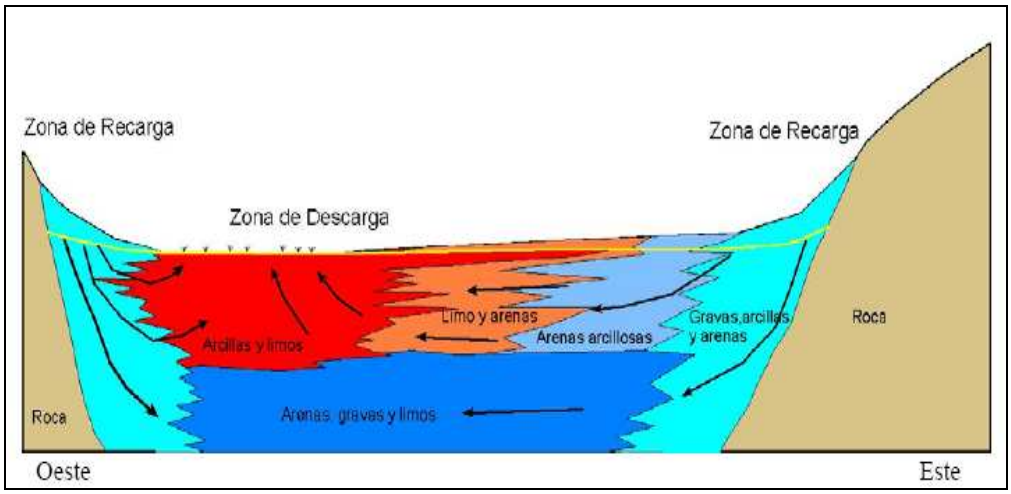
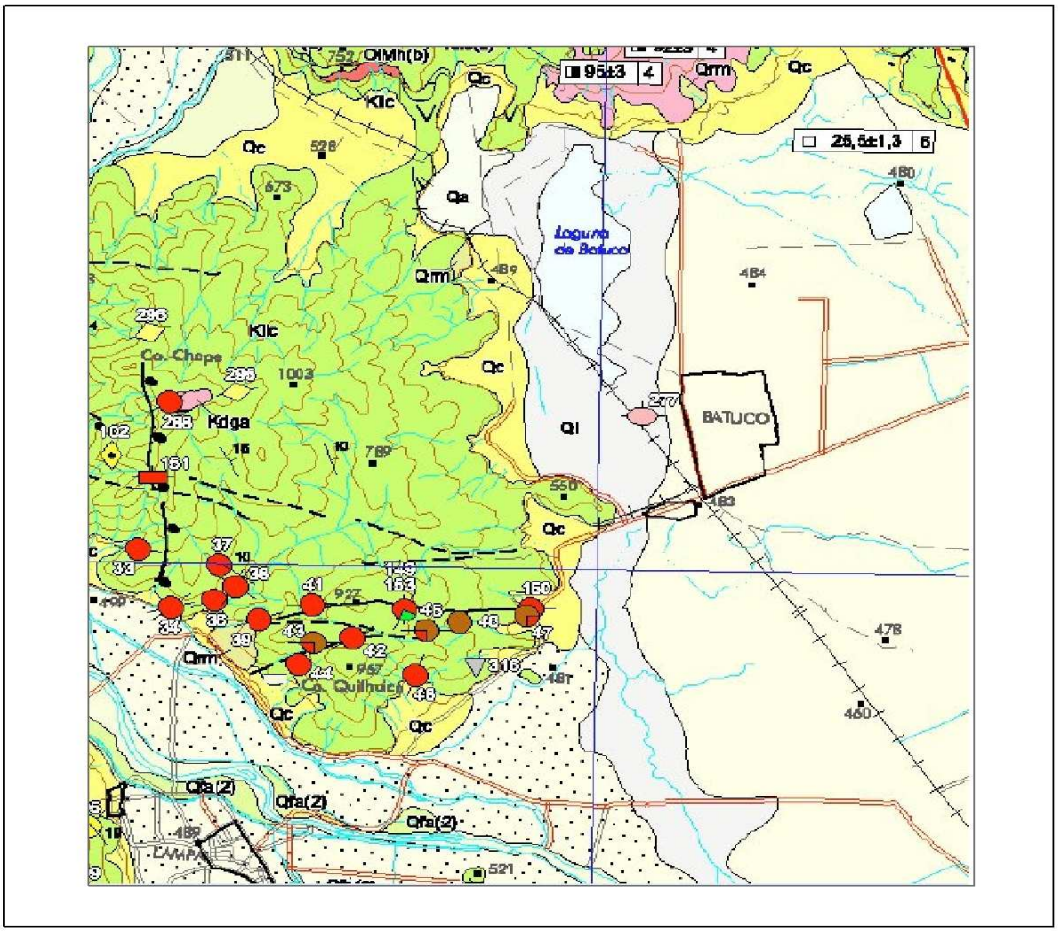


Figura 2-3: Propuesta de situación hidrogeológica del humedal de Batuco. La línea amarilla señala la profundidad del acuífero y las flechas negras señalan la dirección del flujo del agua subterránea. Fuente: (Aguirre, 2005).

Los aportes más importantes de agua superficial a la laguna de Batuco provienen del sector Este donde se observan varios flujos permanentes como el canal de regadío Sta. Sara y flujos estacionales producto de la escorrentía superficial y excesos de riego (Figura 2-5).



Qa Depósitos aluviales (grava, arena, con limo y arcilla)

Qc Depósitos coluviales (sedimentos no consoli-dados)

Qm Depósitos de remoción en masa. Flujos de barro y deslizamientos entre otros, suspendidos en una matriz areno limosa

Ql Depósitos lacustres arcilla, limo y arena fina.

Qaco Depósitos aluviales estero Colina. Sedimentos no consolidados

Kdga Formación Lo Valle. Monzonitas y monzodioritas cuarcíferas con tendencia a granodioritas y a dioritas cuarcíferas de anfíbola y piroxeno, granodioritas de biotita y anfíbola (53-66% SiO2).

Figura 2-4: Mapa geológico del área de estudio. El área de la laguna de Batuco se caracteriza por depósitos lacustres (QI) compuestos por limo, arcillas y arena fina; depósitos coluviales (Qc) con sedimentos no consolidados y depósitos aluviales (Qa) con grava, arena, limo y arcilla Fuente: Adaptado de (Wall *et al*, 1999). Mapa geológico N°11. Area Tiltil-Santiago, Región Metropolitana.

Figura 2-5: Muestra un sistema de flujos provenientes eminentemente del sector Este a través del canal de regadío Sta. Sara y otros flujos estacionales. La laguna descarga E1 para seguir a través del canal Lo Fontecilla rumbo al sur. Fuente: Gentileza CONAMA RM a partir de información www.sectra.cl (2008). Ortofotos escala 1:20.000, año 2007.

2.3 Calidad del agua y del sedimento

2.3.1 Calidad del agua

Las mediciones de calidad de aguas son limitadas y acotadas a eventos de muestreo ocasionales. El monitoreo permanente que se realizó tras el estudio de Mellado (2008) fue realizado por la Ilustre Municipalidad de Lampa, pero consistió sólo en el registro de datos y no en un análisis crítico ni en la publicación de la información. Para ambos registros no se cuenta con la información sobre tipo o forma de muestreo y tampoco sobre la preservación de las muestras. Respecto de la cobertura de parámetros, tanto Mellado (2008) como los registros de la I.M. de Lampa a los que tuvo acceso este estudio, no incluyeron datos de dureza y alcalinidad.

No obstante lo anterior, Sotomayor (1964) y Mellado (2008) reportan para las aguas de la laguna pH entre 7 y 9, una dureza sobre 400 $mg*L^{-1}$, un promedio de OD de 5,9 $mg*L^{-1}$, una CE entre 1.000 y 2.000 $\mu S*cm^{-1}$, un nivel de cloruros aproximado de 274 $mg*L^{-1}$ y predominancia de sulfatos. Mellado (2008) agrega valores de DBO_5 entre 5 y 20 $mg*L^{-1}$, una carga de nutrientes en el afluente principal de la laguna de Ntot entre 286-1.799 $Kg*día^{-1}$ y Ptot de aprox. 83 $Kg*día^{-1}$, y un tiempo de retención hidráulico de aprox. de 30 días.

Rocco y Rubio (2010) reportan la presencia de aniones y metales en la columna de agua utilizando Cromatografía de Intercambio Iónico y Espectroscopía Atómica de Emisión por Plasma Inducido (ICP-AES). Estos datos de calidad físico química son coincidentes con los reportados por Mellado (2010). Los reportes de metales presentados en la Tabla 2-2 dan cuenta de la presencia de Cr, Fe, Mn, Pb, Zn y Mo en cantidades traza en muestras de agua sin filtrar.

Tabla 2-2: Presencia de metales 2008-2009 en columna de agua mg*L^{-1}.

	Parámetro/ referencia	Cr	Fe	Mn	Pb	Zn	Mo
Junio 2008	A1	0,00197	0,0082	0,129	0,0097	0,0445	b.l.d.
	LC	0,0021	0,047	0,128		0,279	0,0011
	E1	0,0041	0,056	0,143	0,0089	0,0651	0,0013
Sept. 2008	A1	b.l.d.	0,0015	0,158	0,0018	b.l.d.	b.l.d.
	LC	b.l.d.	b.l.d.	0,21	0,0095	0,00766	b.l.d.
	E1	b.l.d.	0,049	0,104	0,097	0,00955	b.l.d.
Enero 2009	A1	b.l.d.	b.l.d.	0,0379	b.l.d.	b.l.d.	b.l.d.
	LC	b.l.d.	b.l.d.	0,0899	b.l.d.	b.l.d.	b.l.d.
	E1	b.l.d.	0,0099	0,182	b.l.d.	b.l.d.	b.l.d.

Nota: b.l.d. bajo límite de detección. Los datos no incluyen varianza.
Fuente: Rocco & Rubio (2010)

La Tabla 2-3 y Figura 2-6 muestran la presencia de nutrientes en la laguna en términos de Ntot y Ptot reportados por Mellado (2008) y su marcada diferencia estacional. En el mes de abril correspondiente a la estación de otoño se produce una alta carga de Ntot a través del afluente, disminuyendo notablemente en el efluente. En primavera (septiembre), la situación es inversa a la descrita en otoño para Ntot, ya que la carga que entra por el afluente es inferior a la carga registrada en el efluente. Para el caso del Ptot la situación observada es la misma, mayor carga de Ptot en otoño (abril) que disminuye a la salida del efluente y la situación inversa en septiembre, donde la carga es menor en el afluente que en efluente. No se cuenta con registros de nutrientes en la columna de agua para las estaciones de verano e invierno.

El aumento en la carga de Ntot y Ptot en el afluente (A1) y su baja carga en el efluente (E1) en el mes de abril registrados deberían explicarse por tres situaciones. La primera debido al aumento del caudal producto de las lluvias y a una posible sobrecarga en la operación de la PTAS La Cadellada, la cual descargaba hasta 2008 a dicho afluente. Esta mala operación estaría relacionada con posibles fallas en el aporte de oxígeno al sistema de tratamiento secundario.

La baja carga de Ntot y Ptot en ese mismo periodo en el efluente (E1) estaría relacionada con los patrones estacionales y funciones de transformación, retención/liberación y acumulación de nutrientes y elementos al interior de un humedal, tal como se señala en la tabla 1-1, extraída de Wetlands, 1995.

En primavera la situación descrita anteriormente se revertiría debido a la disminución de las lluvias y baja en la carga de la PTAS, situación que se traduciría en una baja en la carga de nutrientes en el afluente de la laguna. El aumento de la carga en la salida de la laguna en este mismo periodo estaría dando cuenta de un proceso de mayor productividad primaria y/o asociado a las funciones y patrones estacionales de liberación de nutrientes, tal como se señala en Wetlands, 1995.

Tabla 2-3: Carga de nutrientes en la entrada y salida de la laguna en diferentes meses. En abril se observa un efecto asimilador de Ntot y Ptot, mientras que en septiembre el efecto es inverso

mes/carga	**Abril 2006 Kg/día**		**Septiembre 2006 Kg/día**	
Sitio/nutriente	**A1**	**E1**	**A1**	**E1**
Ntot	1.799	444	286	408
Ptot	86	10	83	156
Q (L/s)	646	144	257	319

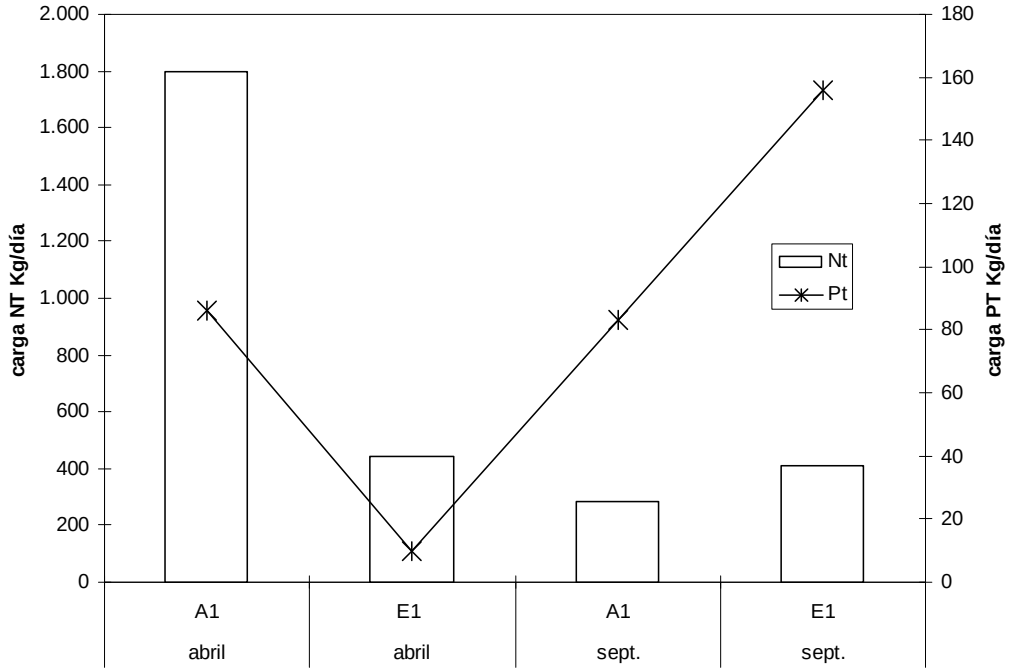


Figura 2-6: Carga de nutrientes en A1 y E1 en otoño y primavera de 2006. En abril se destaca un efecto asimilador de Ntot y Ptot por el ecosistema, mientras que en septiembre el efecto es inverso. Fuente: modificado de Mellado (2008).

2.3.2 Calidad de sedimentos

Los sedimentos del área de estudio han sido poco estudiados. Las mediciones históricas corresponden a las realizadas por Mellado (2008) a aquellos registros entregados por la Ilustre Municipalidad de Lampa y a los publicados por Rocco & Rubio (2010) los que se resumen en la Tabla 2-4. Estos registros no informan en sus trabajos o bases de datos sobre el método de muestreo del sedimento ni el método de extracción y técnica de determinación de los elementos, situación relevante y necesaria de tener en cuenta para el análisis y comparación de información.

Rocco & Rubio (2010) reportan presencia de metales en sedimentos y también la mineralogía del mismo. El artículo no reporta la profundidad ni tipo de extracción de la muestra del sedimento, pero si reporta el tipo pre tratamiento del sedimento previo a la digestión ácida para el análisis de metales por ICP-AES y para el análisis por XRD.

Tabla 2-4: Presencia de metales pesados en sedimentos de la laguna de diferentes fuentes de información.

Parámetro/ referencia	Mellado (2008) $mg*Kg^{-1}$ datos 2006	Prom. I.M. Lampa $mg*Kg^{-1}$ 2007-2008	Rocco & Rubio(2010) $mg*Kg^{-1}$ datos 2008
Al	Nd	31.024	Nd
As	27	21	Nd
Ba	361	Nd	Nd
Cd	2	0,4	Nd
Cr	98	17	3,1
Cu	123	69	Nd
Fe	Nd	34.260	32.438
Mn	Nd	827	525
Mo	Nd	Nd	198
Ni	26	14,5	Nd
Pb	23	12	b.l.d.
Ptot	1.191	1.381	Nd
Se	Nd	<0,5	Nd
Zn	107	66	65
Técnica	Desconocida	Desconocida	ICP-AES

NOTA: Los valores están redondeados
Nd (No determinado), b.l.d. (bajo el límite de detección).

La Tabla 2-4 presenta los resultados de los trabajos de Mellado (2008), Rocco & Rubio (2010) y los datos entregados por la I.M. de Lampa. En ellos se advierte que existe una alta dispersión de concentraciones para los elementos Cd, Cr, Cu, Ni y Zn, situación generada al menos por la ubicación de puntos de muestreo dentro de la laguna, a la estacionalidad y a la técnica analítica empleada. Cd, Cr, Cu, Ni y Zn se encuentran en concentraciones traza si se les compara con Fe, Al y Mn, cuyos niveles se encuentran órdenes de magnitud por encima de los otros, marcando su dominancia en estos sedimentos. No obstante lo anterior, las magnitudes de las concentraciones de los elementos predominantes es más estable que la de los elementos traza. En esta tabla también se destaca la presencia de fósforo total (Ptot), un nutriente que se encuentra con niveles superiores a 1 $g*Kg^{-1}$.

Respecto de los resultados de XRD aportados por Rocco & Rubio (2010), éstos reportan patrones similares en los difractogramas e indican la presencia de Hematita (Fe_2O_3), cuarzo y feldespato. Por otra parte, de acuerdo a cálculos estimados por los autores a través de Phreeqc (Parkhust, 1999), se reporta sobresaturación de ferrihydrita (Fe(OH)3), hematita (Fe_2O_3) y goetita (FeOOH). De acuerdo a estas observaciones, los autores infieren que estas fases son las responsables de la presencia de otros elementos traza como Cr, Mo y Zn.

3. METODOLOGÍA

3.1 Elección de los puntos de muestreo

Dada las limitaciones de tiempo y presupuesto asociadas al proyecto se consideró tres puntos de muestreo. La elección de los sitios de muestreo de agua y sedimento fue hecha en base a los patrones de escurrimiento y ambientes biogeoquímicos representativos. Con el fin de asegurar su comparabilidad y por su idoneidad en relación a los criterios considerados, los puntos seleccionados concuerdan con los puntos y denominaciones realizados por Cox (2007) y Mellado (2008). Estos se presentan en la Figura 3-1.

- A1: afluente principal y permanente de la laguna ubicado en el sector nororiente de la misma y se compone principalmente de excesos de riego y hasta 2008 también recibía la carga de residuos domésticos tratados proveniente de la PTAS La Cadellada. La vegetación de A1 está compuesta predominantemente por juncos y totora y sus aguas son de color verde oscuro. Sus coordenadas UTM son 330.718 m E y 6.325.193 m N.

- E1: efluente de descarga de la laguna ubicado en el extremo sur de la misma, bajo la línea férrea, donde destaca una obra de arte. Su vegetación es muy abundante y espesa y las aguas que descargan al canal contiguo son claras. Sus coordenadas UTM son 329.018 m E y 6.323.221 m N.

- LC: laguna central, con una gran área cubierta de macrófitas, en especial de totora y un espejo de agua claro habitado por aves. Sus coordenadas UTM son 329.774 m E y 6.323.603 m N.

Considerando las limitaciones de tiempo y presupuesto, se realizaron cuatro campañas de terreno: (1) agosto 2008, (2) diciembre de 2008 (3) enero de 2009, y (4) abril de 2009, correspondiendo a las estaciones de invierno, primavera, verano y otoño, respectivamente.

3.2 Recolección y análisis de muestras de agua

Se monitorearon parámetros in-situ a través de técnicas instrumentales y se recolectaron y preservaron muestras para análisis en el laboratorio. Este proceso se realizó de acuerdo a técnicas estandarizadas (SMWW, 1999). Los análisis instrumentales fueron realizados luego de calibrar los instrumentos esperando entre 10-15 min. para registrar la primera lectura. Cuando se detectó flujo, los análisis se realizaron en contracorriente. Se midió los siguientes parámetros: pH, temperatura (T°), conductividad eléctrica (CE), turbidez, potencial de óxido reducción (ORP) y oxígeno disuelto (OD), fueron medidos *in situ* con un registro continuo, utilizando una sonda multiparámetro TROLL 9.500 previamente calibrada (In-situ Inc., Ft. Collins; CO, EE.UU.). El OD fue corregido automáticamente por el equipo respecto de la CE. La medición de OD se realizó con un sensor luminiscente, previniendo los errores típicos asociados a los sensores de membrana.

Se recolectaron muestras de agua para la determinación de dureza, clorofila a (Chl-a), alcalinidad total (AT), cloruro (Cl^-), nitrato (NO_3^-), fosfato (PO^{-3}_4), demanda química de oxígeno (DQO), sulfato (SO^{-2}_4), fósforo total (Ptot) y azufre total (Stot), cationes mayores y metales en su fracción total y disuelta. Para la determinación de metales disueltos las muestras fueron filtradas en terreno en filtros de celulosa de 0,45 μm. Las muestras de la fracción total y disuelta fueron acidificadas a pH<2 con HNO_3 y preservadas en botellas de polipropileno previamente lavadas con medio ácido, de acuerdo con el

Método 1060-B (SMWW, 1999) . La Tabla 3-1 muestra un resumen de métodos y equipos utilizados en la determinación físico química del agua.

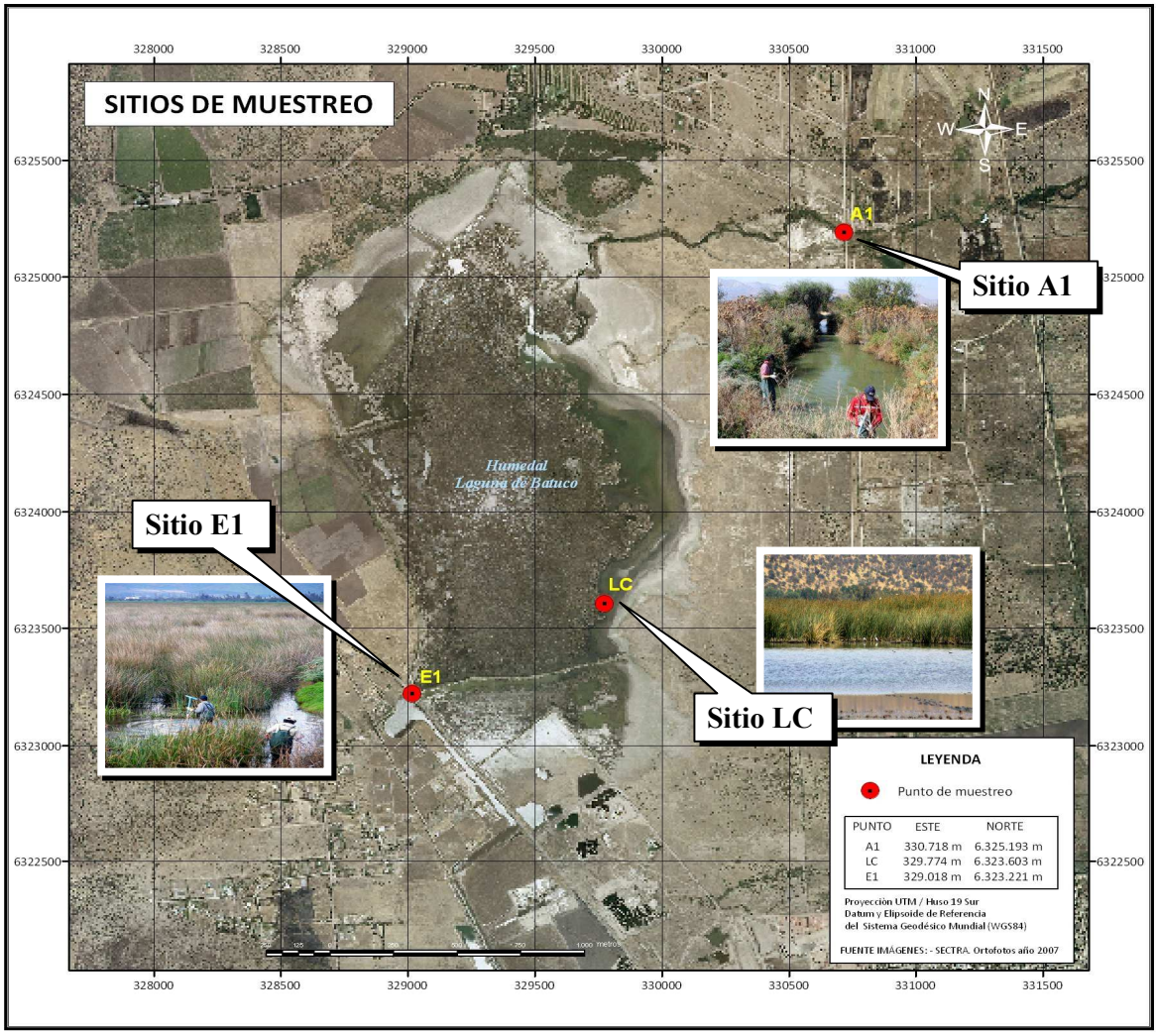


Figura 3-1: Localización de los sitios de muestreo de agua y sedimento. Las denominaciones de los sitios corresponden a las realizadas por Mellado (2008). A1 es el curso superficial principal y permanente de entrada de agua a la laguna y se compone eminentemente de excesos de riego. E1 es la principal descarga de la laguna y está ubicado en el extremo sur de la misma, bajo la línea férrea. LC corresponde a la laguna central, con un área abierta y un patrón constante de sedimento saturado. Fuente cartográfica: Gentileza de CONAMA RM en base información de www.sectra.cl.

Tabla 3-1: Resumen de técnicas, métodos y equipos analíticos empleados.

Parámetro	Método	Equipo	Control de calidad
pH, CE, OD, Tº, Turbidez, ORP	ISE	Sonda multiparámetro Troll 9500	Registros continuos cada seg. durante de 15 min.
Cl^-	ISE	ISE Thermo Orion	Adición de estándares
Chl-a	Standard Methods, 2da. Edición, Método 10200H.	Thermo Spectronic Helios Gamma	Duplicados
Dureza	Titulación alcalimétrica	pHmetro Thermo Orion	Triplicados
Alcalinidad total	Titulación alcalimétrica	pHmetro Thermo Orion	Triplicados
NO_3^-	HACH N° 8039 (rango 0 a 30 $mg*L^{-1}$)	Espectrofotómetro HACH DR/2010	Duplicados
DQO	HACH N° 849 (rango 0-1.500)	Espectrofotómetro HACH DR/2010	Duplicados
SO^{-2}_4	HACH Nº 8051	Espectrofotómetro HACH DR/2010	Duplicados
PO_4^{-3}	HACH N° 8000 (rango 0-45 $mg*L^{-1}$)	Espectrofotómetro HACH DR/2010	Duplicados

Fuente: Elaboración propia

Las muestras de agua para la determinación de cationes mayores, metales totales, Ptot y ST fueron digeridas de acuerdo al método 3010A de la USEPA (USEPA, 1996) adaptado por el Laboratorio de Calidad de Aguas y Riles de DICTUC S.A.

3.2.1 TXRF S2 PICOFOX (Espectroscopía de reflexión total de fluorescencia)

La lectura de cationes mayores, metales totales, Ptot y ST para muestras de agua y sedimento fue realizada por Espectroscopia de Reflexión Total de Fluorescencia TXRF "S2 PICOFOX (Bruker AXS Microanalysis, Berlin, Germany). Este método se ha desarrollado y validado para uso en matrices sólidas como sedimentos, de acuerdo al trabajo de (Stosnach & Mages, 2009). Fueron medidos los siguientes parámetros en su fracción total: As, Al, Ca, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Ni, P, S, V y Zn.

Las especificaciones técnicas del equipo TXRF "S2 PICOFOX" son las siguientes:

Tubo de rayos X	Mo, microfoco, 50 kV, 0,75 mA
Rango de elementos detectados	Al a Y, Pd to U
Óptica	monocromador, 17,5 keV
Detector	Si drift chamber, 30 mm2, b160 eV resolution at Mn Kα
Detector	Detector de "Silicon drift" de alta eficiencia, 160 eV resolution at Mn Kα

3.3 Muestreo y análisis de sedimentos

Las muestras de sedimento fueron extraídas usando un pistón con tubos de acrílico intercambiables de 5 cm de diámetro y 20 cm de largo, tal como se muestra en la Figura 3-2. Las muestras fueron después de 10 minutos para disminuir el error por resuspensión de sedimento. 3 perfiles de sedimento en cada sitio fueron extraídos por cada estación del año con una profundidad promedio de 18 cm. Las muestras contenidas en cada tubo de acrílico fueron selladas con parafilm en sus extremos y mantenidas en terreno a 4ºC. Tras el arribo al laboratorio fueron mantenidas durante 12 hrs. máximo a 4º C y posteriormente seccionadas de manera operativa en 3 estratos, considerando color y textura. Cada estrato fue mezclado homogéneamente con su triplicado generando una muestra compuesta, la cual fue secada, triturada, tamizada y digerida para la subsecuente determinación de metales totales. La Figura 3-3 muestra los perfiles de sedimentos extraídos de cada sitio y la estratificación interpretada a través de la observación de los perfiles. En ésta, es posible distinguir arenas finas, ubicadas por lo general en el primer estrato, materia orgánica descompuesta de color negro intenso, arcilla y/o limo y materia orgánica en vías de descomposición donde se pueden distinguir restos de raíces, tallos y hojas en general. Si bien es cierto es posible que en terreno se encuentren gradientes espaciales pronunciados en la estratigrafía y consecuentemente en la concentración elemental, se consideró que para los objetivos de este estudio las muestras compuestas permitirían disminuir el número de muestras analíticas a un nivel aceptable para los

recursos disponibles. No obstante lo anterior, la aplicación de herramientas estadísticas para la determinación de diferencias espaciales, temporales y estratigráficas permitiría robustecer los resultados.

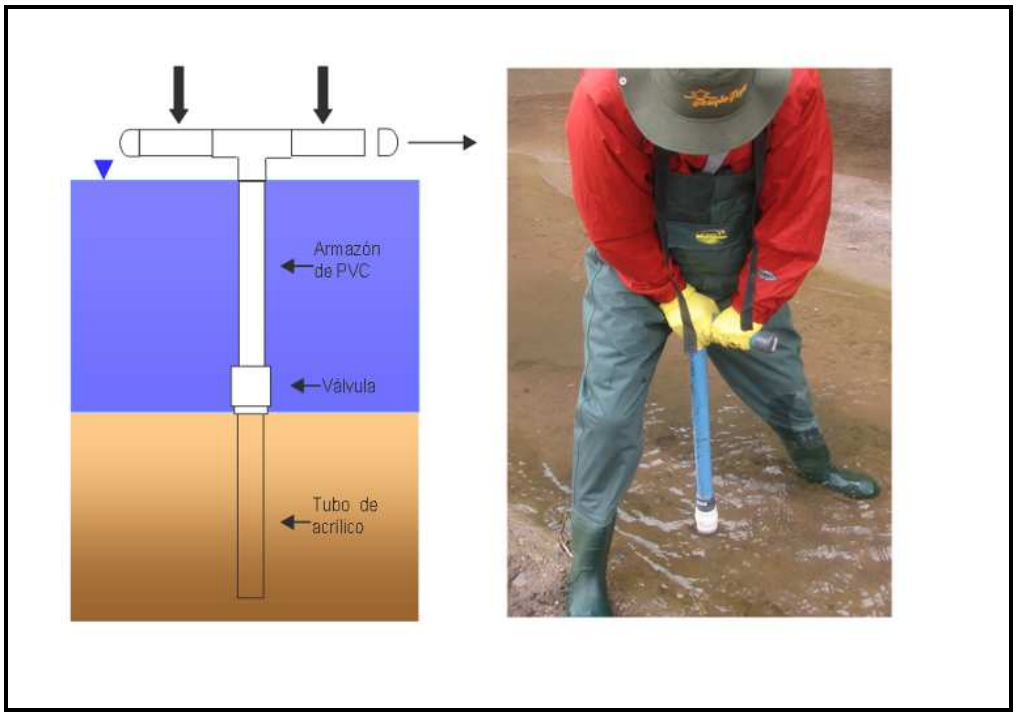


Figura 3-2: Esquema de diseño y fotografía del dispositivo para obtener perfiles de sedimentos.

La extracción de metales totales, cationes mayores, Ptot y ST de las muestras de sedimentos fue realizada a través de un procedimiento de digestión adaptado del método 3050B USEPA (USEPA, 1996) por el Laboratorio de Calidad de Aguas y Riles de DICTUC S.A.

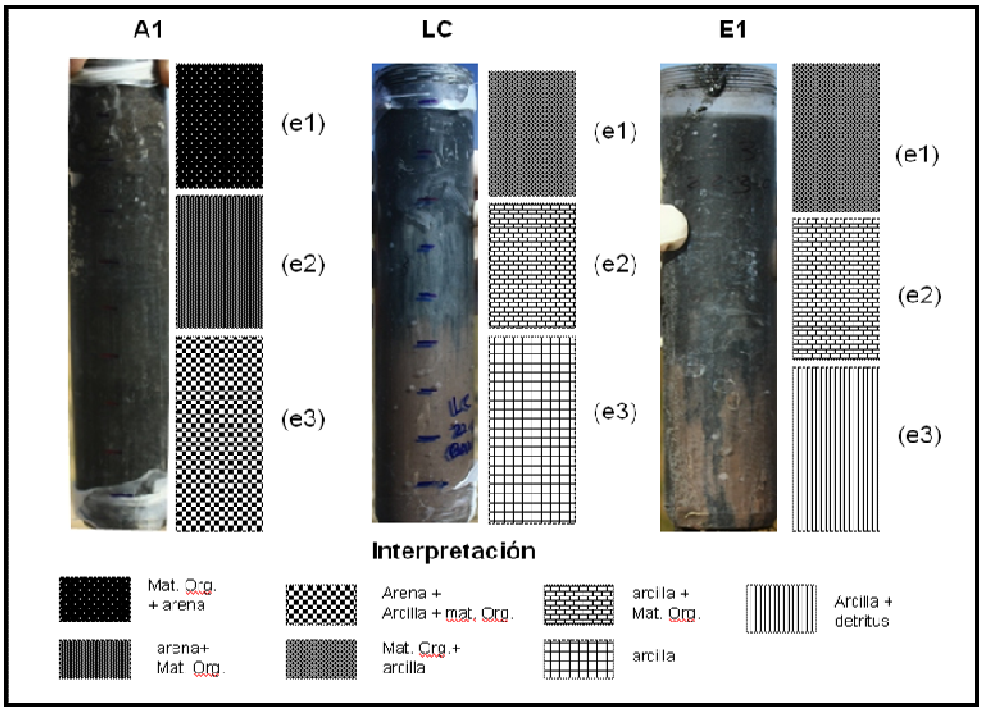


Figura 3-3: Perfiles de sedimento de cada sitio muestreado e interpretación subjetiva de estratos por colores y texturas. A1 presenta tres estratos compuestos predominantemente por arena. (e1) materia orgánica + arena (e2) arena + materia orgánica y (e3) arena +arcilla+ mat.org. LC presenta tres estratos con predominancia de arcilla (e1) mat. Org + arcilla, (e2) arcilla y mat.org.(e3) arcilla. E1 presenta tres estratos con predominancia de arcilla (e1) materia orgánica + arcilla, (e2) arcilla + materia orgánica y (e3) arcilla + detritus. Fuente: Elaboración propia.

Adicionalmente se determinó el porcentaje de materia orgánica (%MO) contenida en el sedimento. Para ello se utilizó el Método HACH N°8097 (rango 0-5% MO) con un espectrofotómetro Modelo HACH DR/2010. Las muestras se determinaron por duplicado.

3.3.1 Análisis de difracción de rayos X en polvo (XRD)

La difracción de rayos X en polvo (XRD) permite identificar las fases cristalinas (ordenamientos moleculares de largo alcance) presentes en el sedimento. La mineralogía del sedimento responde a la mineralogía de los geomateriales del sitio, a los arrastrados por los afluentes a través del sedimento en suspensión, como también a la formación y transformación *in situ* (diagénesis). Para matrices hidratadas es importante tener en consideración que al realizarse los análisis de XRD sobre muestras secas y pulverizadas, es posible que algunas fases amorfas puedan oxidarse y cambiar de mineralogía. En particular existen fases como los óxidos de hierro y manganeso que son altamente reactivas y afines a los metales y que carecen de ordenamiento de largo alcance, de modo que no se pueden identificar en forma precisa con las técnicas tradicionales de XRD. Sin perjuicio de lo anterior, la identificación de minerales a través de XRD es una herramienta poderosa ya que la identidad mineralógica condiciona esencialmente la reactividad de los sedimentos.

Las muestras de sedimento fueron secadas a 40°C y pulverizadas en un mortero de ágata antes de disponerlas sobre los portamuestras de XRD. Se empleó un difractómetro D2 Phaser (Bruker AXS, Berlin, Alemania) con radiación de Cu-Ka usando un detector Lynxeye (silicon strip detector depediente de la posición). Las muestras fueron medidas en un rango 2thetha de 5 a 90° por 2h15min. El análisis de las muestras se realizó con el software EVA (Bruker AXS, Berlin, Alemania) usando la base de datos PDF2.

3.4 Estadística

A los resultados del análisis del TXRF para agua y sedimento les fue aplicada las herramientas estadísticas de análisis de componentes principales (ACP), clasificación jerárquica ascendente (CJA). La herramienta prueba de hipótesis fue evaluada para los resultados correspondientes a la matriz de sedimento.

El ACP es una útil herramienta estadística que sirve para reducir la dimensionalidad y manejo de los datos perdiendo la menor cantidad de información. Permite determinar el número de factores que subyacen a simple vista en un conjunto de datos y que pueden explicar la variabilidad analizada.

Una de las representaciones del ACP es una matriz de correlaciones entre las variables y los componentes principales. La matriz tiene tantas columnas como componentes principales y tantas filas como variables. La elección de los factores o componentes más relevantes se realiza de tal manera que el primer factor recoja la mayor proporción de la variabilidad original; el segundo la máxima variabilidad no recogida por el primero, y así sucesivamente. Del total de factores presentados se seleccionan aquellos que recogen el mayor porcentaje de variabilidad que se considere suficiente.

La CJA permite representar gráficamente las similitudes o diferencias de los grupos de interés encontrados al aplicar el ACP. En este caso, la CJA fue realizada seleccionando los factores que recogieron el mayor porcentaje de variabilidad del sistema (F_1, F_2…..F_n) a partir de la matriz de vectores propios.

La utilización de una prueba de hipótesis permitió establecer diferencias significativas o similitudes espaciales, temporales y estratigráficas. Fue elegida la *prueba de hipótesis de Friedman (1937) para k muestras relacionadas* que cumplía con los requerimientos de este trabajo de contar con una muestra pequeña $n<30$ ($n=4$ por sitio) y con una

relación o factor temporal de las mismas dada por la estacionalidad. El estadístico de Friedman se distribuye según el modelo de probabilidad de *chi-cuadrado* con j-1 grados de libertad y un $\alpha<0.05$.

- *Análisis de Componentes Principales*

ACP fue aplicado a las tablas generales de resultados del análisis TXRF para sedimento y columna de agua. El ACP se basó en la matriz de correlación de Pearson, con un cálculo de varianza de 1/n-1; una opción de visualización gráfica de Biplot de correlación, con un coeficiente de n/p, y vectores de verdadera longitud.

- *Clasificación Jerárquica Ascendente (CJA)*

La CJA aplicada fue en base a una clasificación de similaridad aplicando el coeficiente de Pearson con agregación de enlace medio y clasificación por filas.

- *Prueba de hipótesis de Friedman para k muestras apareadas*

Para responder a la pregunta sobre diferencias significativas entre espaciales (entre los sitios), temporales (estaciones del año) y estratigráficas al interior de cada sitio, fue aplicado el test de Friedman para k muestras apareadas.

3.5 Modelación geoquímica

Para discutir los procesos geoquímicos que podrían ocurrir en la laguna de día y de noche, se utilizó como herramienta de apoyo el programa Phreeqc versión 2.15.0.2697 de la USGS (Parkhust, 1999).

La discusión de los resultados se hizo en base al índice de saturación (IS) de la fracción total de las muestras de agua de los tres sitios en las diferentes estaciones del año. El índice de saturación se define como $SI = Log\left(\frac{IAP}{Ksp}\right)$, donde IAP es el producto de la actividad iónica y Ksp corresponde al producto de solubilidad. Para los cálculos termodinámicos se utilizó la base de datos wateq4.dat, fijando pH y pe.

La modelación diurna fue realizada con datos reales para todos los sitios y todas las estaciones del año, mientras la modelación de nocturna fue realizada sólo para el sitio A1 durante primavera considerando los nieveles de productividad primaria y la presencia y nieveles de metales, especialmemnte de Fe. La selección de primavera se debio a la elevada productividad encontrada durante esta estación del año. La modelación fue realizada asumiendo una depleción total de oxigeno disuelto y una disminución de pH de 0,7 unidades respecto del día. De la misma mamnera, fue asumida una disminuión de la temperatura de 8 grados respecto del día.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Análisis comparativo de diferentes humedales

La Tabla 4-1 presenta la comparación de sedimentos y columna de agua del sitio LC del humedal de Batuco con un estudio que presenta valores característicos para humedales agrícolas y urbanos del Estado de Minessota, realizado por Gernes & Helgen en el año 1999 (Gernes & Helgen, 2002). En dicho estudio se evaluaron 44 humedales midiendo aquellos metales que más afectan a la biota acuática, como Ni, Cu, Zn, Pb, más Chl-a, Cl^-, Turbidez, Ptot y Ntot.

Según los valores promedio presentados en este estudio, la laguna de Batuco supera considerablemente todas las concentraciones características de un humedal urbano de Minnesota. Destacan en esta superación Cu con más del triple, Chl-*a* el séxtuple y Zn casi el doble. Cl^- y Ni también son superados pero alcanzan a el doble del valor de referencia. Sin embargo, cuando se comparan los sedimentos de Batuco con los de la laguna Carén (Tabla 4-2), una laguna urbana de baja profundidad ubicada a 20 Km de la ciudad de Santiago en la Región Metropolitana, la comparación revela muchas similitudes respecto de varios metales, excepto para el cobre que en la laguna Carén están aumentados casi 4 veces respecto de Batuco, debido al alto grado de impacto que la actividad minera cuprífera ha ejercido en la zona durante 30 años (Pizarro *et al*, 2009).

De acuerdo a lo anterior, la laguna de Batuco estaría tipificada como un humedal impactado por la actividad agrícola (Gernes & Helgen, 2002), pero con características físicas y geográficas (Pizarro *et al*, 2009) similares a otras lagunas de la región, lo cual también es apoyado por Rocco y Rubio (2010).

Tabla 4-1: Comparación de parámetros de la laguna de Batuco (sitio LC) con humedales agrícolas y urbanos del Estado de Minnesota, 1999 (Gernes & Helgen, 2002).

Parámetros /unidades	**Agrícola**	**Urbano**	**BATUCO LC***
Chl-*a* ($mg*m^{-3}$)	12,1	32,0	188,3
Cl^- ($mg*L^{-1}$)	4,8	56,9	89,7
Cu ($mg*Kg^{-1}$)	14,3	50,8	175,7
Ni ($mg*Kg^{-1}$)	14,9	17,1	26,6
Zn ($mg*Kg^{-1}$)	50,0	95,9	174,6

* promedio n=4

Tabla 4-2: Comparación de valores promedios de sedimentos en la laguna de Batuco (sitio LC) y laguna Carén (Pizarro *et al*, 2009).

Parámetros /unidades $mg*Kg^{-1}$	**Laguna Carén** n=8	**BATUCO LC** n=4
Fe	42.325	52.413,5
Mn	1.269	1.708,1
Cu	642	175,7
Zn	121	174,6
Mo	7.0	-
Sb	15.9	-

4.2 Caracterización físico química del agua

La Figura 4-1, Figura 4-2 y la Figura 4-3 presentan información de calidad de agua recolectada, los que incluyen datos entregados por la I. M. de Lampa[7]. Las aguas presentan un pH ligeramente alcalino, destacándose una alta concentración de sales representados por registros elevados de CE (1 - 4,5 $mS*cm^{-1}$), con predominancia de sulfatos (300 - 800 $mg*L^{-1}$), y alta concentración de cloruros que superan los 70 $mg*L^{-1}$.

[7] Datos no publicados con anterioridad a este trabajo.

Estos patrones son similares en los tres sitios y son consistentes con la calidad característica descrita por (Mellado, 2008) y (Sotomayor, 1964).

El potencial de óxido reducción presenta para los tres sitios fluctuaciones entre -72,3 mV para E1 en verano y 250 mV en invierno. Este valor negativo es consistente con las reportado por Rocco & Rubio (2010) en verano de 2009 (-308 mV). El OD presenta bajas concentraciones en los meses de otoño e invierno (promedio de 2 $mg*L^{-1}$ para los 3 sitios). La estación LC presenta concentraciones para OD con sobresaturación en primavera y verano de 2009 (~100-160%), los que podrían estar relacionados con el nivel de productividad de la laguna, registrada como clorofila *a*. OD no presenta un gradiente de concentración en la columna de agua (dato no mostrado).

Los nutrientes en la columna de agua de la laguna, representados por Fosfato y Nitrato, poseen un comportamiento similar en las distintas estaciones del año y en los distintos sitios. Las concentraciones de los tres sitios registradas entre el invierno de 2008 y el otoño de 2009 varían de acuerdo a A1 (3 - 0,3 $mg*L^{-1}$); LC (2,7 - 0,3 $mg*L^{-1}$) y E1 (0,4 - 0,3 $mg*L^{-1}$).

La Tabla 4-3 presenta un resumen de los promedios de concentración de clorofila a (Chl-a) para los tres sitios. El promedio encontrado en la laguna fue de 188,3 $mg*m^{-3}$, lo que supera en un orden de magnitud el peor escenario hipereutrófico al que hace referencia Wetzel (2001) y que corresponde a 42,6 $mg*m^{-3}$. Este nivel ubica a la laguna en un nivel hipereutrófico. Se presenta la correlación de clorofila a con nitrato y fosfato para LC y la correlación entre los nutrientes para el mismo sitio. Los tres parámetros se correlacionan muy bien entre sí destacando la relación que tienen estos nutrientes en la productividad primaria de la laguna.

La AT y la dureza merecen un punto destacado de esta caracterización. No se cuenta con registros de AT anteriores a este trabajo, y los altos valores registrados en todos los sitios muestreados (250 - 450 $mg*L^{-1}$), dan cuenta de una alta capacidad tamponante de

la columna de agua. La presencia de Ca y S y ausencia de Mg en la columna de agua, sumados a la alta dureza (400 - 700 $mg*L^{-1}$ de $CaCO_3$) dan cuenta de un agua con dureza cálcica y una dureza permanente otorgada por los altos niveles de sulfatos y calcio y cloruros en el agua.

Otra característica muy relevante es la capacidad complejante del sustrato arcilloso (Mabrouk & Mourad, 2010), (Kehew, 2001) y (Deutsch, 1997) presente en la laguna, sobretodo cuando se conjuga con la presencia de aguas someras y un alto tiempo de retención hidráulico.

El pH del agua ligeramente alcalino también estaría aportando el grado de resiliencia amortiguando la concentración de iones disueltos en el agua haciéndolos precipitar.

La elevada capacidad tamponante, complejante y el pH del sistema, sumada a su alto tiempo de retención hidráulico debieran ser los mecanismos predominantes por los cuales este sistema posee una alta resiliencia o alta capacidad de carga.

Adicionalmente a los objetivos de esta tesis se pudo constatar que las concentraciones observadas en la columna de agua dan cuenta de un agua no apta para riego debido a los niveles de SO_4^- si se les compara con la NCh 1.333/78 modificada en 1987. En ella se establece como límite máximo para SO_4^- 250 $mg*L^{-1}$ y los valores registrados en este trabajo arrojan niveles para SO_4^- entre 400-900 $mg*L^{-1}$.

Un tema no desarrollado en este trabajo, pero que se deduce de la presencia de materia orgánica de lenta degradación en los tres sitios, debiera ser la presencia de ligandos orgánicos disueltos o particulados los que por su naturaleza también estarían aportando con su alta capacidad complejante.

Tabla 4-3: Comparación del promedio de Chl-*a* de los tres sitios (n=3) con un valor de referencia promedio considerando el peor caso. Se destaca la concentración de LC con niveles de hipereutrofía.

mg*m^{-3}	**A1**	**LC**	**E1**	**Referencia nivel eutrófico***
Chl-a	25,7	188,3	52,7	42,6*

* Wetzel, 2001. Fuente: Elaboración propia

La DBO_5 y DQO, presenta valores relativamente bajos (DBO_5 5 - 20 mg*L^{-1}) y una DQO con valor máximo de 120 mg*L^{-1} el año 2007, disminuyendo su concentración hacia el 2009 (20 mg*L^{-1}). Este descenso puede ser debido al desvío de las descargas de aguas tratadas de la PTAS hacia otro lugar, situación que se produjo a fines de 2008.

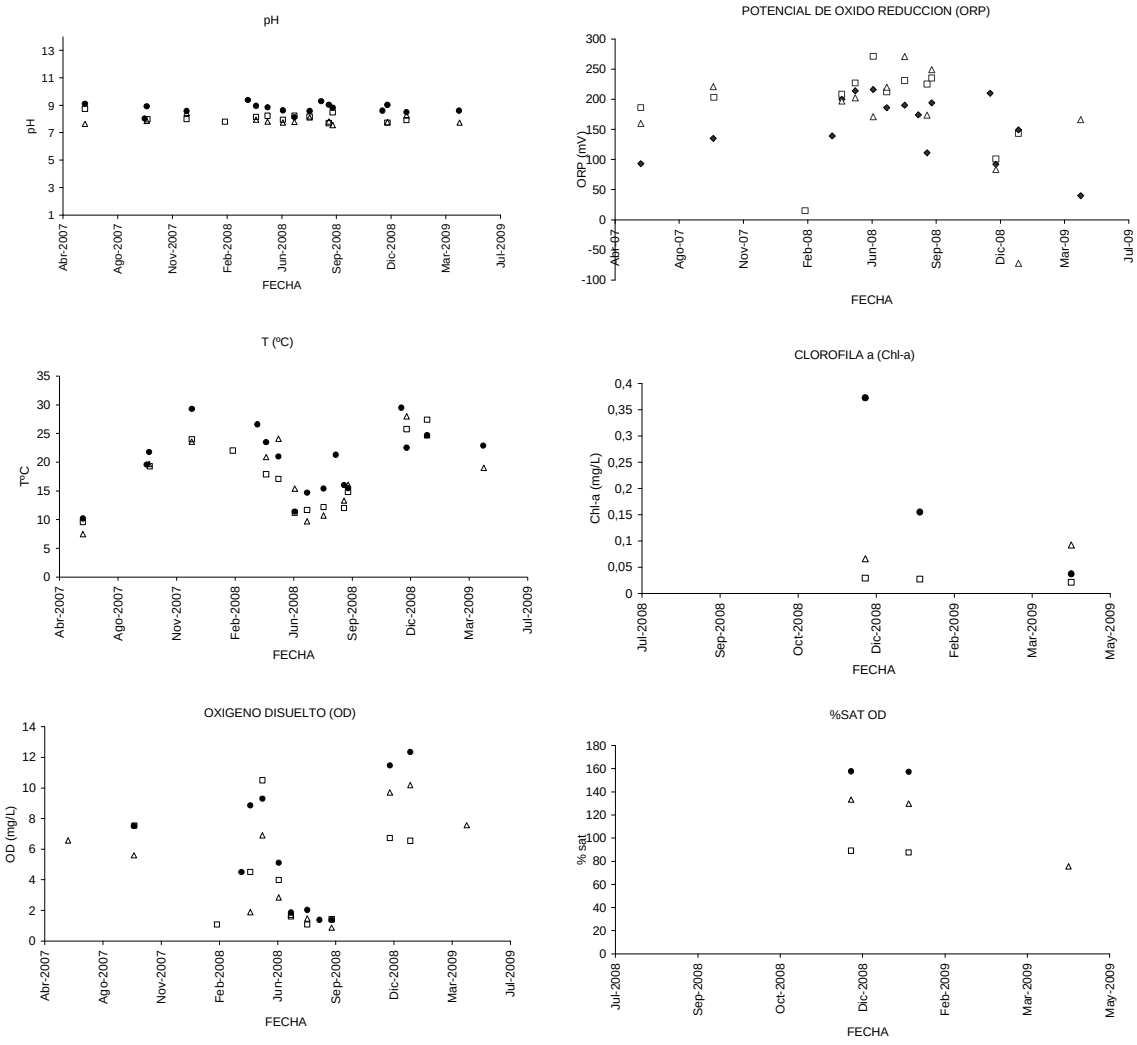


Figura 4-1: Parámetros de calidad del agua del área de estudio. pH ligeramente alcalino, con fluctuaciones de ORP entre -70mV en verano (E1) hasta 250 mV el resto del tiempo. OD con sobresaturación en primavera y verano para LC. Chl-a con valores en hipereutrofía en primavera para LC y T° con rangos entre 7 y 29 °C. Simbología. A1 (□); LC(●), E1 (△).

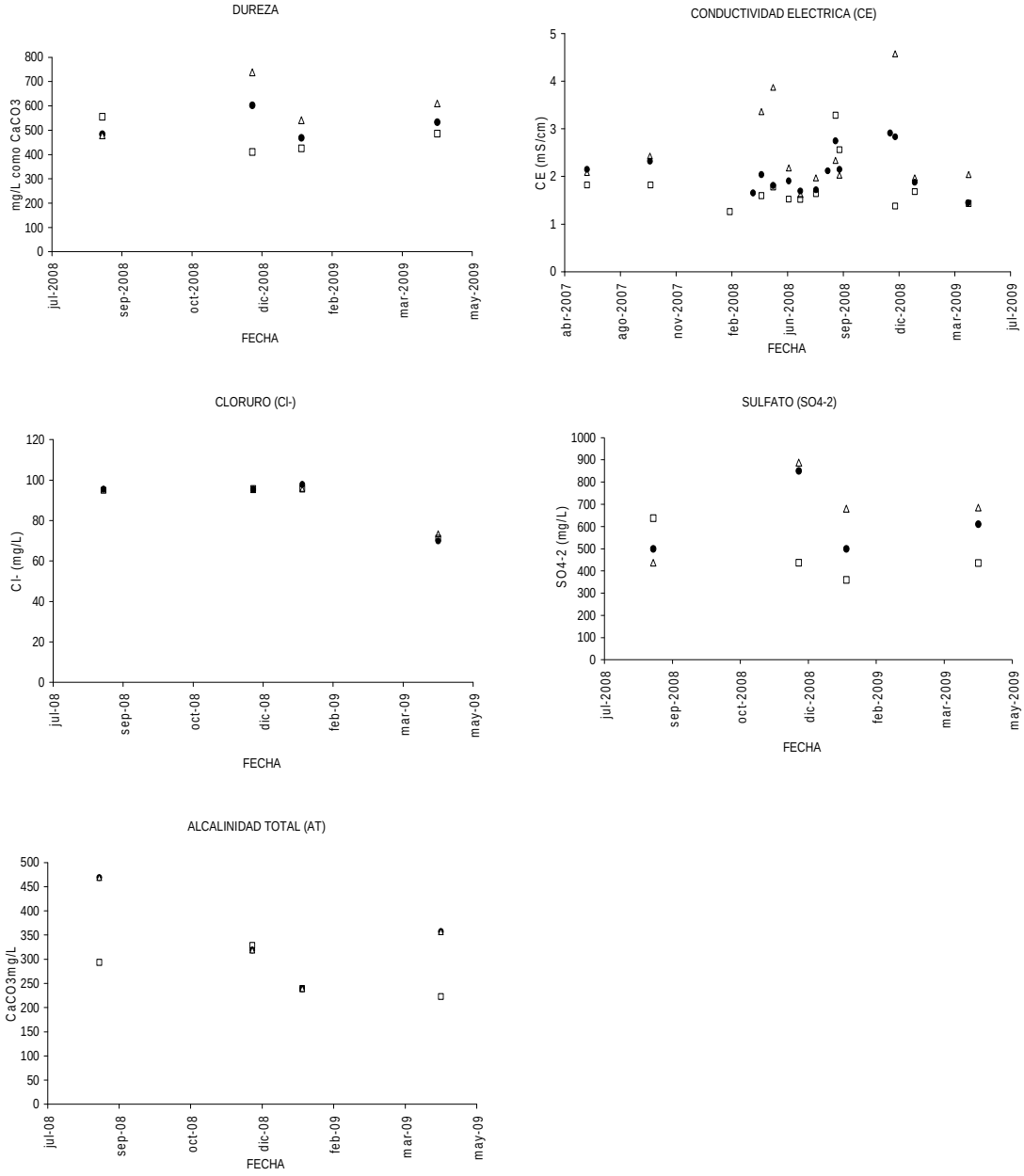


Figura 4-2: Parámetros de calidad del agua del área de estudio. Alta niveles de dureza, CE, cloruros, sulfatos, AT. A1 (□); LC(●), E1 (△).

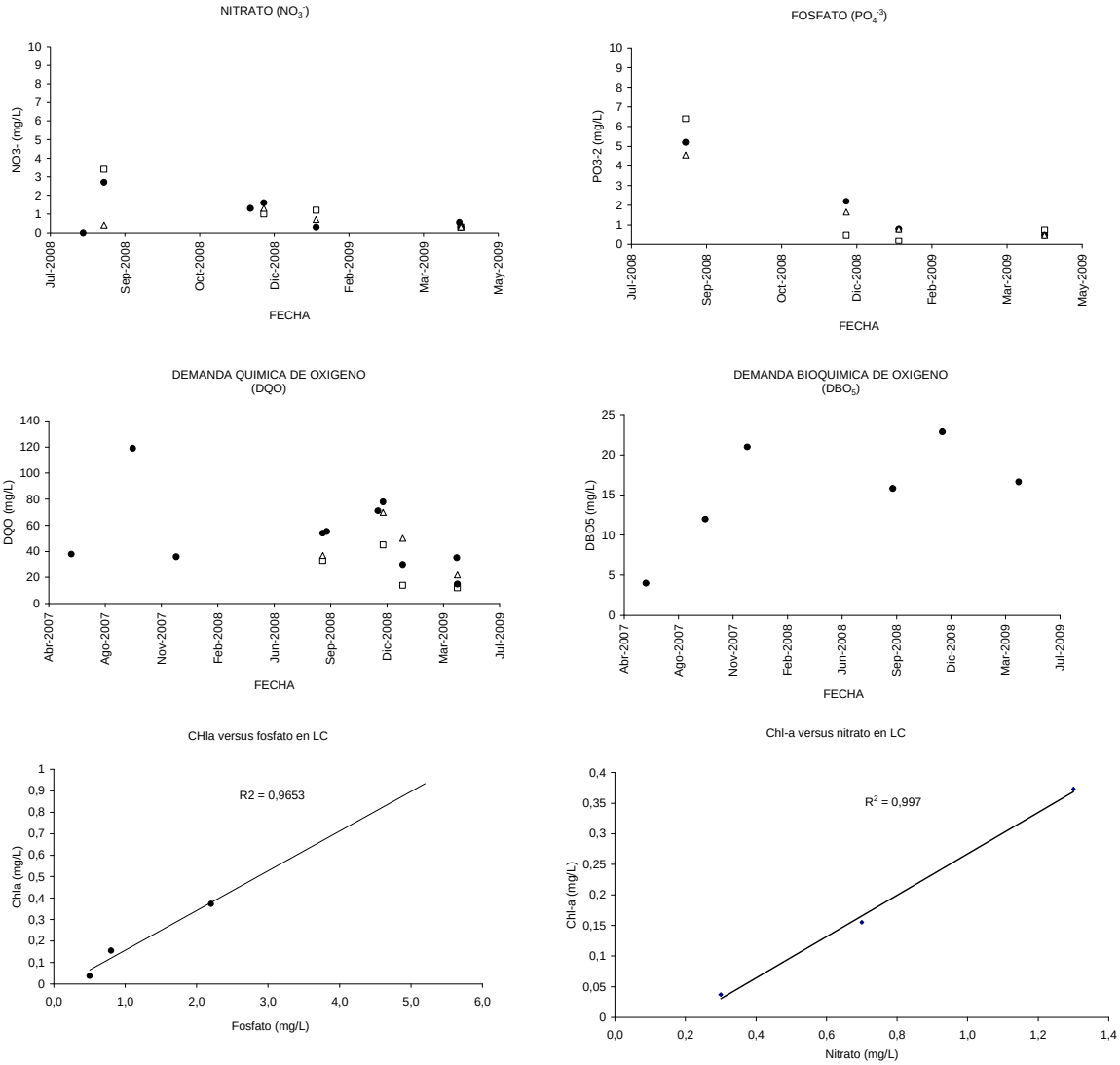


Figura 4-3: Parámetros de calidad del agua del área de estudio. PO_4^{-3} y NO_3^- presenta similitudes en concentraciones entre los sitios y patrones estacionales similares. DQO y DBO5 presentan concentraciones relativamente bajas entre los años 2008 y 2009. Nitrato y fosfato se correlacionan bien con Chl-*a*, destacando su relación con la productividad primaria.

4.2.1 Análisis TXRF para columna de agua

Los resultados del TXRF para muestras de agua permiten caracterizar el comportamiento de las concentraciones totales de P, S, K, Ca, Fe y Cr, Mg, K, V, Mn, Ni, Cu, Zn y As, en su fracción total. Los datos son presentados en la Figura 4-5 y fueron generados a partir de los datos de la Tabla 4-5.

De manera general se aprecia que Ca y S se encuentran en concentraciones muy superiores respecto de P, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn y AS que se encuentran en concentraciones traza.

A1: S y Ca están siempre presentes en los tres sitios para cada estación del año. En otoño Ca (1,4 $mg*L^{-1}$) y S (0,97 $mg*L^{-1}$) presentan las concentraciones más pequeñas del año. Las concentraciones más altas corresponden a verano para S (17,42 $mg*L^{-1}$) e invierno para Ca (11,08 $mg*L^{-1}$). Se destaca la presencia de elementos traza en este sitio para P, Fe, P, Mn, Zn y As. P en otoño presenta una concentración de 0,03 $mg*L^{-1}$ y en verano 0,33 $mg*L^{-1}$, mientras que Fe en primavera presenta una concentración de 0,337 $mg*L^{-1}$ y en invierno 0,007 $mg*L^{-1}$. La presencia de Mn se advierte en otoño (0,003 $mg*L^{-1}$), invierno (0,044 $mg*L^{-1}$) y primavera (0,022 $mg*L^{-1}$) y para Zn y As es en invierno (Zn 0,035 $mg*L^{-1}$, As 0,005 $mg*L^{-1}$), primavera (Zn 0,010 $mg*L^{-1}$; As 0,001 $mg*L^{-1}$) y verano (Zn 0,030 $mg*L^{-1}$, As 0,005 $mg*L^{-1}$).

LC: Las menores concentraciones de S y Ca corresponden a otoño (S 1,45 $mg*L^{-1}$, Ca 1,96 $mg*L^{-1}$) y las mayores a invierno (S 8,43 $mg*L^{-1}$, Ca 7,68 $mg*L^{-1}$). Respecto de la presencia de elementos traza se destaca Mn en todas las estaciones del año, siendo la más baja en invierno (0,001 $mg*L^{-1}$) y la más elevada en primavera (0,003 $mg*L^{-1}$). Sólo se advierte presencia de Ni y Cu en primavera con la misma concentración para ambos de 0,003 $mg*L^{-1}$. Para la presencia de Zn las menores concentraciones corresponden a verano (0,007 $mg*L^{-1}$) y las mayores a primavera

(0,018 mg*L^{-1}). Para la presencia de As las menores concentraciones corresponden a invierno (0,001 mg*L^{-1}) y las mayores a verano (0,002 mg*L^{-1}).

E1: Las menores concentraciones de S y Ca son en otoño (S 0,91 mg*L^{-1}, Ca 0,98 mg*L^{-1}) y las mayores a verano (S 20,63 mg*L^{-1}) y primavera (Ca 12,06 mg*L^{-1}). Respecto de la presencia de elementos traza se destaca P, Mn, Cu, Ni, Zn y As. Mn está presente en todas las estaciones del año con una concentración mínima en otoño e invierno (0,002 mg*L^{-1}) y una concentración máxima en primavera (0,032 mg*L^{-1}). Ni solo está presente en primavera (0,004 mg*L^{-1}), mientras que Cu sólo está en primavera (0,003 mg*L^{-1}) y verano (0,005 mg*L^{-1}). Zn y As están presentes en invierno (Zn 0,047 mg*L^{-1}, As 0,003 mg*L^{-1}), primavera (Zn 0,020 mg*L^{-1}, As 0,0013 mg*L^{-1}) y verano (Zn 0,041 mg*L^{-1}, As 0,002 mg*L^{-1}).

En invierno las concentraciones de S y Ca son más elevadas que en otoño, probablemente debido a la escorrentía superficial ya que dado el pH ligeramente alcalino de la laguna que favorece la precipitación de los iones, es poco probable que la recarga de S y Ca se realice a través de la recarga subterránea. S es un elemento esencial para la vida y uno de los 10 elementos más abundantes de la naturaleza. Está ampliamente distribuido en la tierra (Ramesh & DeLaume, 2008). La concentración máxima de S se produce en verano donde probablemente la descomposición orgánica de la materia que proviene del detritus de vegetación, fitoplancton y materia orgánica del suelo (Ramesh & DeLaume, 2008) y la evaporación juegan un rol preponderante al concentrar los iones en la laguna. La disponibilidad de S dependerá de la mineralización de la materia orgánica, la cual está relacionada a su vez con actividad microbiana que utiliza S como fuente de carbono (Ramesh & DeLaume, 2008). No se descarta la posibilidad que parte del S encontrado en la laguna provenga también de fertilizantes utilizados en los periferia del humedal.

Excepto en E1, Ca tiende a disminuir de invierno a verano. Esta disminución parece estar relacionada con la precipitación de Ca. La Figura 4-8 muestra un gradiente de concentración de Ca en el perfil del sedimento del sitio LC que disminuye con la profundidad. Por otro lado, la Figura 4-4 muestra las áreas de interés potencial minero (Carrasco et al, 2004) donde se reportan yacimientos de minerales carbonatados 60-90% de $CaCO_3$. La presencia de yacimientos de caliza ($CaCO_3$) en las cercanías del humedal de Batuco sumado a lo señalado en la Figura 4-4, demostrarían que el Ca de la laguna provendría de escurrimientos superficiales más que subterráneos. Aunque no es materia de este trabajo, no se descarta la posibilidad que un porcentaje no despreciable del Ca presente en la laguna sea de origen biogénico ya que el mismo es un constituyente esencial de los seres vivos (Wetzel, 2001).

Respecto de la presencia/ausencia de metales traza tales como Zn, Cu, Ni, Zn, Cr y As, éstos parecieran estar relacionados con la precipitación/disolución de oxihidróxidos de Fe y Mn (Rocco & Rubio, 2010), pero al parecer este no sería el único mecanismo de control de metales traza, ya que las contribuciones porcentuales presentadas en la Tabla 4-4 y las correlaciones reportadas en la Tabla 4-6 señalan tambien al ca como un elemento relevante en esta relación.

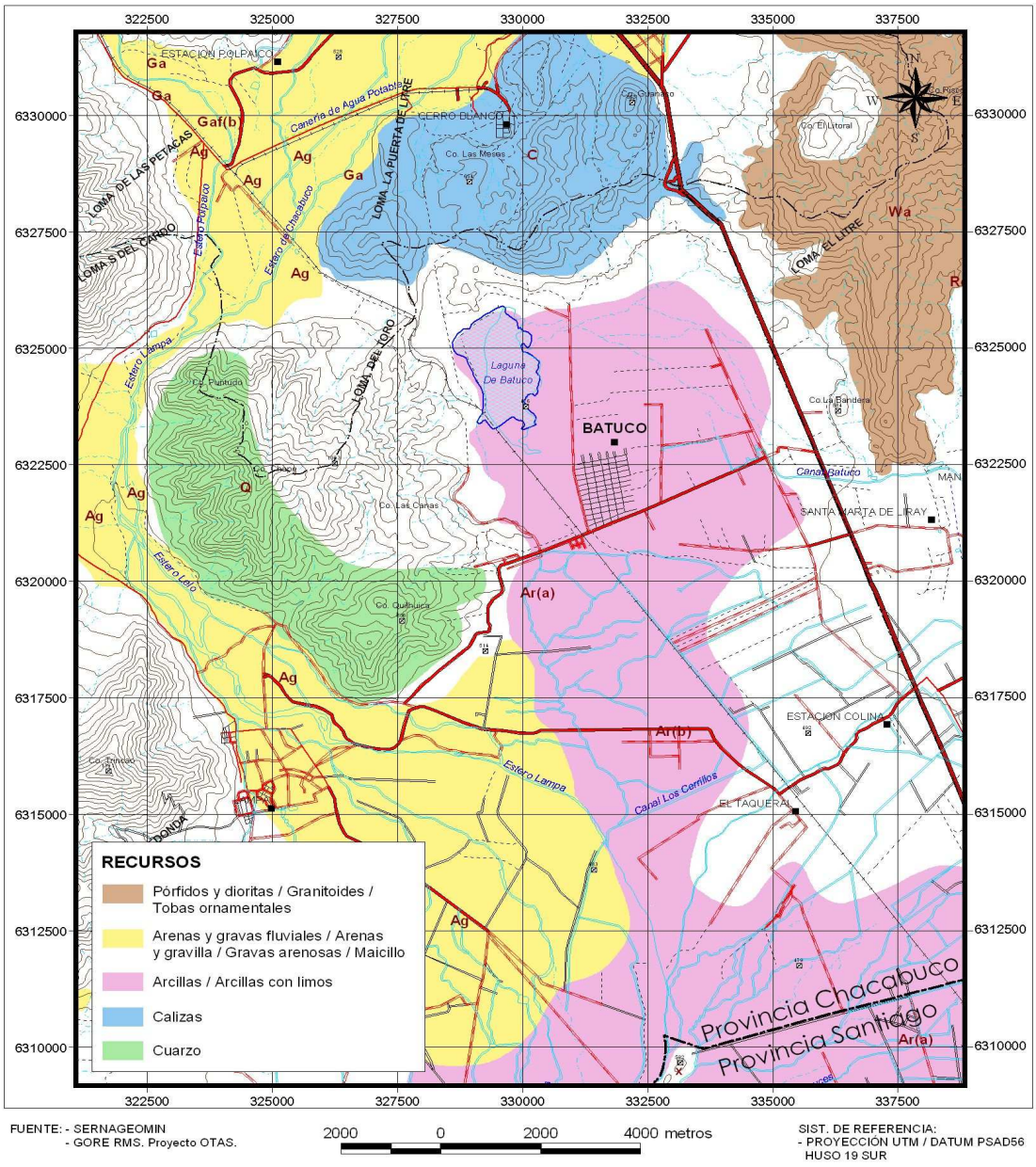


Figura 4-4: Áreas de interés potencial minero. (Carrasco *et al*, 2004). Se destaca la presencia de yacimientos de caliza ($CaCO_3$) en las cercanías del humedal de Batuco probablemente asociadas con Ca de origen superficial en la laguna.

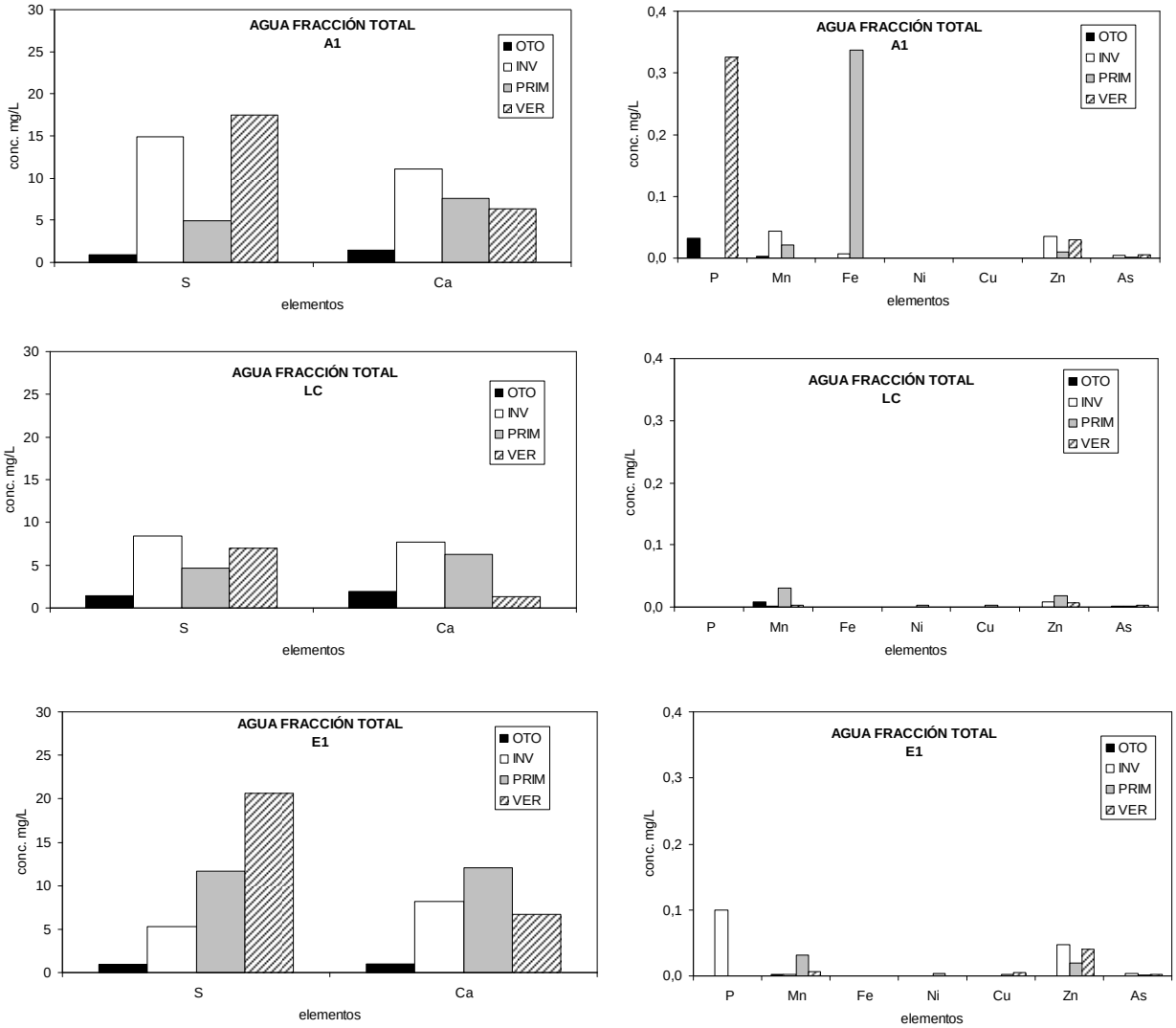


Figura 4-5: Resultados Espectroscopia de Reflexión Total de Fluorescencia TXRF para fracción total en columna de agua en 3 sitios. Fuente: Elaboración propia.

4.2.2 ACP y CJA para columna de agua

Las tablas Tabla 4-4 presentan las contribuciones porcentuales de los iones a la variabilidad de la fracción total de la columna de agua, mientras que la Tabla 4-6 presenta las correlaciones encontradas para columna de agua para la misma fracción.

Para la Tabla 4-4, F1 a F5 fueron los factores seleccionados que contribuyen a explicar el 90% de la variabilidad encontrada. Dentro de este rango, los elementos y sitios que aportan mayores contribuciones porcentuales a las variables en los distintos componentes se destacan en negrita.

Tabla 4-4: Contribuciones porcentuales de los elementos a la variabilidad en la fracción total del agua en los tres sitios.

	F1	F2	F3	F4	F5
P	2,35	**14,89**	3,68	**14,95**	**20,33**
S	**16,92**	0,83	8,12	**11,04**	8,65
K	4,97	8,18	**12,33**	7,15	**33,64**
Ca	**19,51**	1,92	7,25	0,32	0,47
Cr	3,80	**17,84**	0,61	**18,54**	2,60
Mn	6,46	11,92	12,88	0,90	0,29
Fe	0,28	0,11	**40,42**	**11,35**	**15,07**
Ni	3,48	**23,01**	0,72	**11,59**	0,03
Cu	6,19	6,54	**13,80**	**23,45**	5,95
Zn	**20,41**	4,47	0,00	0,66	8,72
As	**15,63**	10,29	0,18	0,05	4,25

Las contribuciones porcentuales de K podrían estar relacionadas con la formación y precipitación de albita (un aluminosilicato) en el sistema, situación que se constata con la presencia de aluminosilicatos en el difractograma de la Figura 4-13. La presencia de Fe con un alto peso porcentual en F3 puede tener relación con la formación de oxihidróxidos de hierro cuya presencia se advierte en el difractograma de la Figura 4-13 y en la Tabla 4-12 de la modelación en Phreeqc.

La sorción que se lleva a cabo sobre estos oxihidróxidos cumple una función relevante al capturar metales pesados disminuyendo su biodisponibilidad y su toxicidad, cumpliendo con ello con una de las funciones básicas de los humedales de retener, remover y acumular compuestos (Wetlands, 1995).

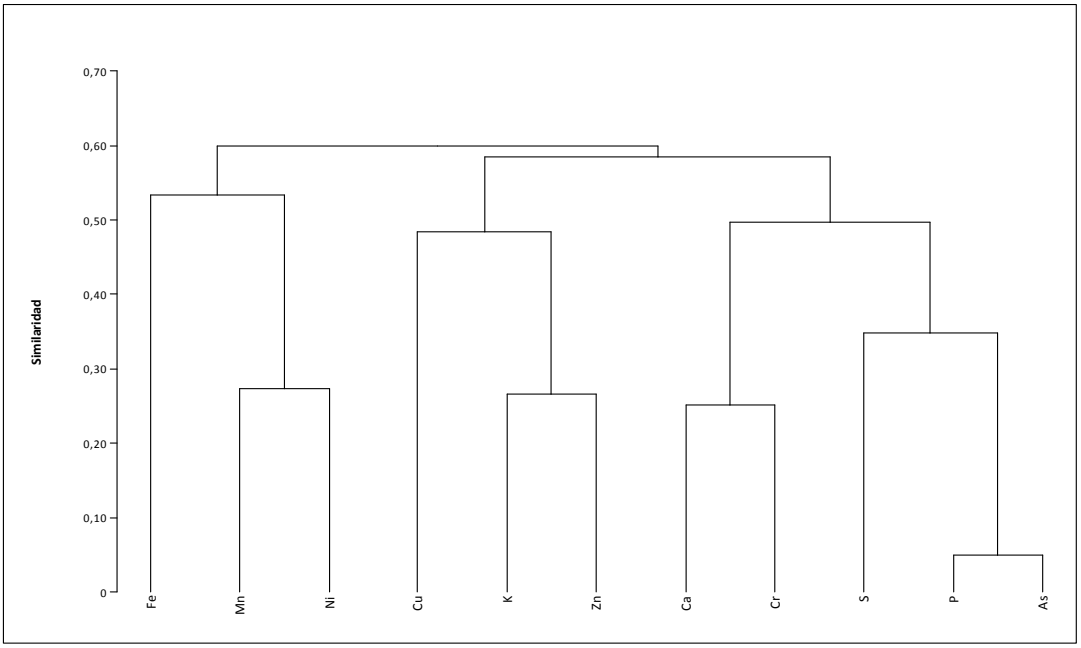


Figura 4-6: CJA para fracción total en los tres sitios (mg*L^{-1})

La Figura 4-6 y la Tabla 4-6 son complementarias en su información. En la Tabla 4-6 se destacan en negrita las mejores correlaciones en la fracción total que también se pueden visualizar en la Figura 4-6. Las correspondencias destacables son S/Zn (0,70), S/As (0,73), Ca/Zn (0,64), As/P (0,62) y Zn/As (0,79). De acuerdo al índice de saturación y a la distribución de especies de Phreeqc, Zn, As Cu, Cr y Ni podrían estar relacionados con la alta capacidad de sorción que poseen estos los oxihidróxidos de hierro, adsorbiendo especies positivas como Cr, Cu,Ni, Cr y Zn y aniones complejos con presencia de As (Ramesh & DeLaume, 2008).

Zn/S podría sugerir la presencia de $ZnSO_4$ ó $Zn(SO_4)_2^{-2}$, $Zn_3O(SO_4)^{2;}$ $Zn_4(OH)_6SO_4$; mientras que Zn/Ca podría deberse a la coprecipitación de carbonatos de Ca y carbonatos de Zn ($ZnCO_3$; $Zn(CO_3)_2^{-2}$; $CaCO_3$; $CaHCO_3^+$). De la misma forma, S/As podría sugerir la presencia de especies acuosas de As y S o bien coprecipitación con oxihidróxidos de Fe y especies complejas de As tales como $H_2AsO_4^-$ y AsO_4^{3-}; H_4AsO^{3+}, $HAsO_3^{-2}$; AsO_3^{-3}; $HAsO_4^{-2}$.

As/P también debiera estar relacionado con la coprecipitación de oxihidróxidos de Fe y con la coprecipitación de $CaCO_3$. Interacciones bióticas y abióticas del P orgánico y el inorgánico son fundamentales en las funciones de los humedales. Como interacción biótica, el PO_4^{-3} es fácilmente asimilable por las plantas y las algas y retorna nuevamente al sistema a través de la descomposición por muerte celular. Respecto de las interacciones abióticas, en situaciones de pH alcalino o neutro, el PO_4^{-3} podría coprecipitar con $Fe_3(PO_4)_2$ y $FeCO_3$ generando $CaPO_4$ (Ramesh & DeLaume, 2008). En ambientes aeróbicos el PO_4^{-3} podría precipitar de manera estable con óxidos de Fe formando $FePO_4$ amorfo, con Mn formando $MnHPO_4$ o durante periodos de alta actividad fotosintética (Ramesh & DeLaume, 2008)[8] junto a Ca formando hydroxiapatita $Ca_5(PO_4)_3OH$ como lo reportado en la modelación de Phreeqc para A1 (Anexo A).

Bajo condiciones anóxicas el PO_4^{-3} contenido en $FePO_4$ podría ser liberado al medio quedando el PO_4^{-3} disponible para ser usado por las plantas y algas generando mayor biomasa pero a su vez mayor eutroficación, proceso denominado autofertilización.

La situación de liberación de PO_4^{-3} contenido en $FePO_4$ en ambientes sin oxígeno podría ser una situación factible de suceder en la laguna de Batuco donde el nivel de trofia es muy elevado (hipereutrófico) y por ende, al finalizar la noche podría ocurrir la depleción

[8] La sorción abiótica de P inorgánico ha sido sugerida como un efectivo mecanismos de remoción de P desde la columna de agua.

total de oxígeno producto de la respiración celular de las algas (Wetzel, 2001) y subsecuente baja de pH producto de la liberación de CO_2 al medio.

Tabla 4-5: Resultados de análisis TXRF para columna de agua fracción total (mg*L^{-1})

Matriz	EST	Sitio	Fracción	ID	P	S	K	Ca	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	As
W	OTO	A1	Total	A1SF	0,03	0,97	0,00	1,40	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
W	OTO	LC	Total	LCSF	0,00	1,45	0,00	1,96	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
W	OTO	E1	Total	E1SF	0,00	0,91	0,00	0,98	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
W	INV	A1	Total	A1SF	0,00	14,86	0,31	11,08	0,00	0,00	0,04	0,01	0,00	0,00	0,03	0,00
W	INV	LC	Total	LCSF	0,00	8,43	0,01	7,68	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00
W	INV	E1	Total	E1SF	0,10	5,27	1,00	8,22	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,05	0,00
W	PRIM	A1	Total	A1SF	0,00	4,89	0,16	7,63	0,00	0,00	0,02	0,34	0,00	0,00	0,01	0,00
W	PRIM	LC	Total	LCSF	0,00	4,68	0,12	6,30	0,00	0,00	0,03	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00
W	PRIM	E1	Total	E1SF	0,00	11,70	0,03	12,06	0,00	0,00	0,03	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00
W	VER	A1	Total	A1SF	0,33	17,42	0,12	6,41	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,01
W	VER	LC	Total	LCSF	0,00	6,98	0,04	1,31	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00
W	VER	E1	Total	E1SF	0,00	20,66	0,10	6,70	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	0,04	0,00

Tabla 4-6: Matriz de correlación de Pearson para muestras de agua fracción total en los 3 sitios (mg*L^{-1})

	P	S	K	Ca	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	As
P	1										
S	0,36	1									
K	0,23	0,03	1								
Ca	0,05	0,57	0,36	1							
Cr	-0,13	0,17	-0,15	0,50	1						
Mn	-0,35	0,19	0,00	**0,65**	0,40	1					
Fe	-0,13	-0,15	0,01	0,15	-0,09	0,20	1				
Ni	-0,18	0,04	-0,15	0,44	**0,79**	0,57	-0,14	1			
Cu	-0,23	0,53	-0,14	0,30	0,29	0,26	-0,17	0,47	1		
Zn	0,36	**0,70**	**0,70**	**0,64**	0,03	0,19	-0,15	0,02	0,41	1	
As	**0,62**	**0,73**	0,48	0,53	-0,09	0,20	-0,08	-0,15	0,01	**0,79**	1

4.3 Caracterización del sedimento

Los resultados de TXRF en $mg*Kg^{-1}$ para sedimentos se presentan en la Tabla 4-8, Tabla 4-9,Tabla 4-10. En ellas se destaca la concentración de Fe, Ca, Mg y Al para todos los sitios, lo que es coherente con los resultados del los difractogramas presentados en la Figura 4-13, donde se advierte la presencia de aluminosilicatos (e.g., albita, andesina, anortita), hematita (óxido de hierro), calcita y posiblemente pseudomalaquita (un carbonato de Cu básico).

La Figura 4-7 muestra el perfil de sedimento del sitio LC en primavera. En este se aprecia el gradiente de concentración vertical que disminuye hacia el estrato más profundo, excepto para aluminio (Al) el que se explica por la mayor concentración de arcillas del estrato 3 relacioandos con aluminosilicatos observables en la Figura 4-13. De la misma forma, la Figura 4-8 muestra el perfil de sedimento del sitio LC en primavera sólo para Ca, donde se destaca la elevada concentración de Ca en el estrato superficial (80.000 $mg*Kg^{-1}$), el cual estaría relacionado con la recarga superficial del sistema y de su geología.

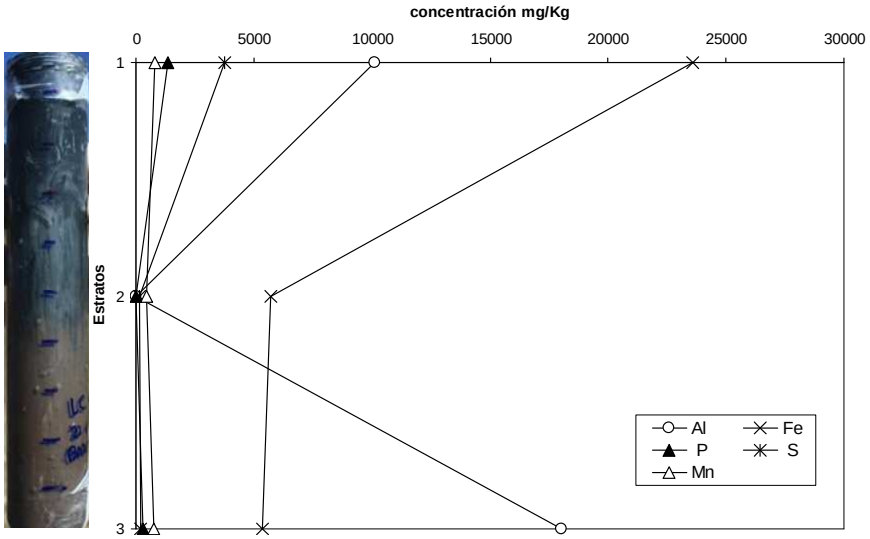


Figura 4-7: Perfil de sedimento del sitio LC en primavera. Se aprecia el gradiente de concentración vertical que disminuye hacia el estrato más profundo, exceptuando para Al el cual se explica por la mayor concentración de arcillas del estrato 3 (aluminosilicatos).

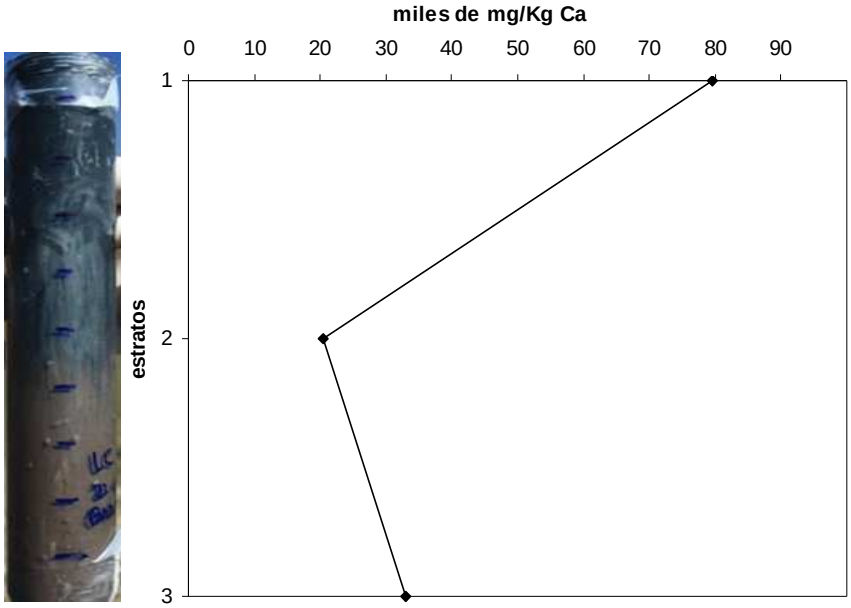


Figura 4-8: Perfil de sedimento del sitio LC en primavera para Ca. Se destacan las altas concentraciones de Ca y su gradiente desde concentración.

4.3.1 ACP y CJA para resultados de sedimentos

La Tabla 4-7 destaca en negrita las mayores contribuciones porcentuales de los elementos en los sedimentos en los tres sitios. El ACP señala que los factores F1 a F5 son los aquellos que contribuyen a explicar el 90,4% de la variabilidad encontrada. Dentro de este porcentaje, los mayores aportes estarian dados en su primer factor por Ca, Fe y Mn, Cu y Zn, como segundo factor se ubiocarían V, Ni, As y %MO y en tercer, cuarto y quinto lugar P, S, Cu, Zn, Mg y Cr.

La Figura 4-9 muestra una clasificación jerárquica ascendente para los tres sitios donde se destaca con un cículo las similitudes y correlaciones presentadas en la Tabla 4-11. En esta figura se aprecia una similitud entre V/Ni/As; Mn con Cu y Zn, mientras que Ca y Fe no queda muy clara la relación pero de acuerdo a la Tabla 4-11 podrían estar realcionados con Cu, Zn y As.

La Tabla 4-11 muestra en negrita los valores significativos de la correlación general para los metales en el sedimento para los 3 sitios (α=0,05). Las correlaciones de mayor interés corresponden a las de Ca con As (0,62); Zn (0,71); Cu (0,75); Fe (0,77); Mn (0,80) y P (0,80); a las de Fe con Cu (0,63); Zn (0,53) y As (0,61) y las de Mn con Cu (0,97), Zn (0,94) y As (0,62). Tambien se destaca la correlación entre V y Ni (0,99).

De la Tabla 4-7, la Tabla 4-11 y la Figura 4-9 podemos señalar que Ca, Fe y Mn son los elementos que estarían realcionados con Cu, Zn y As. La relación que podría existir entre estos elementos ya ha sido discutida en el análisis de la columna de agua y tendría relacion con la presencia de oxihidróxidos de Fe y Mn y coprecipitación con carbonatos de calcio.

Tabla 4-7: Contribuciones porcentuales de los elementos en los sedimentos de los tres sitios.

	F1	F2	F3	F4	F5
Mg	0,980	2,512	4,741	**49,455**	**14,410**
Al	**11,321**	0,860	5,783	6,361	1,044
P	**10,274**	0,002	**10,392**	0,107	0,000
S	8,835	0,121	**16,155**	1,429	5,482
Ca	**13,553**	0,089	1,310	0,038	0,010
V	0,328	**36,780**	0,025	2,674	0,226
Cr	0,851	0,082	8,439	10,213	**73,530**
Mn	**12,706**	0,268	7,580	0,353	0,338
Fe	**10,732**	0,278	2,227	0,042	1,255
Ni	0,348	**36,696**	0,001	2,974	0,072
Cu	**11,356**	0,291	**13,797**	0,192	0,406
Zn	**10,064**	0,002	**17,030**	1,170	0,294
As	8,610	**11,637**	0,303	3,264	2,774
%MO	0,043	**10,382**	12,214	21,728	0,160

De manera más detallada, la Tabla 4-8, la Tabla 4-9 y Tabla 4-10 presentan los resultados de TXRF para A1, LC y E1 respectivamente. La Figura 4-10, la Figura 4-11 y la Figura 4-12 presentan la CJA para A1, LC y E1 respectivamente, destacándose en un círculo la similaridad entre Mn/Ca/Zn y V/Fe para A1, entre Mn/Cu/Zn/Ca y V/Ni/As para LC y entre Mn/Cu/Zn, S/Ca y Cr/Ni para E1.

Como se discutió en el análisis de la columna de agua, la elevada alcalinidad y los oxihidroxidos de Fe y Mn juegan un rol relevante en esta laguna controlando la contaminación de las aguas. El difractograma de la Figura 4-13 muestra la presencia de calcita y otras fases carbonatadas y los resultados de la modelación en Phreeqc (Tabla 4-12, Tabla 4-13, Tabla 4-14 y tablas del anexo) permiten comprender que las contribuciones porcentuales presentadas en la Tabla 4-7 y las correlaciones encontradas en la Tabla 4-11 podrian ser la evidencia de la presencia de especies carbonatadas de Zn, Cu, Fe, Mn, de especies como $CaPO_4^{-3}$ y de As como $Ca_3(AsO_4)_2{:}4H_2O$. De la misma forma, la presencia/ausencia de elementos traza como As, Zn, Cu, Ni, Cr con

oxihidróxidos de Fe y Mn es una situación muy probable que se evidencia en el difractograma de la Figura 4-13 con la presencia de hematita y ferrihidrita y se constata en la Tabla 4-12 de la modelación en Phreeqc donde se predice la presencia de hematita, goetita, magnetita, maghemita, ferrita cúprica, ferrita cuprosa y $MnHPO_4$.

4.3.2 Resultados análisis de sedimentos con TXRF

Tabla 4-8: Resultados TXRF para sedimentos A1 (mg*Kg^{-1})

Estacion	ID	Estrato	Mg	Al	P	S	K	Ca	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	As
OTO	A1e1	-1	0,0	16.163,6	744,0	2.922,4	2.059,0	34.795,6	73,6	13,6	668,0	31.685,6	3,6	59,0	70,8	1,4
OTO	A1e2	-2	0,0	13.081,6	647,2	1.698,0	3.343,8	84.770,0	0,0	183,2	664,0	27.718,8	107,6	159,4	140,0	0,0
OTO	A1e3	-3	7.130,0	22.290,0	748,8	3.258,8	3.404,2	50.990,4	19,2	14,8	770,8	23.760,8	6,8	82,6	98,8	0,0
PRIM	A1e1	-1	14.089,7	21.434,2	1.348,7	1.449,0	2.432,1	44.188,5	114,3	26,8	905,1	41.365,7	6,2	69,8	60,6	0,0
PRIM	A1e2	-2	11.811,7	24.590,5	965,2	3.191,3	3.586,7	49.691,2	109,9	26,9	838,9	41.998,7	6,0	78,1	53,8	0,0
PRIM	A1e3	-3	13.055,4	23.269,7	1.187,6	2.297,7	3.263,5	35.452,2	104,2	21,8	768,5	41.163,9	5,8	80,6	145,3	0,0
VER	A1e1	-1	0,0	15.255,5	1.524,0	2.143,0	5.686,8	142.214,1	124,5	24,6	2.192,4	63.543,3	38,6	215,9	280,8	12,7
VER	A1e2	-2	0,0	38.054,2	1.739,1	4.696,7	8.362,2	151.306,2	111,1	21,6	2.458,0	55.239,4	42,7	282,5	305,5	14,4
VER	A1e3	-3	0,0	30.449,7	1.755,6	3.481,9	7.225,6	129.325,6	406,6	94,3	2.449,4	151.623,4	38,5	289,7	209,6	23,7

Tabla 4-9: Resultados TXRF para sedimentos LC (mg*Kg^{-1})

Estacion	ID	Estrato	Mg	Al	P	S	K	Ca	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn
OTO	LCe1	1	0,0	11.679,6	1.701,6	3.444,8	4.001,0	51.163,6	35,6	0,0	700,0	37.714,0	0,0	63,4	45,6
OTO	LCe2	2	0,0	18.244,0	1.120,8	1.384,0	4.438,6	37.684,0	52,4	216,4	638,8	36.450,8	33,2	55,8	38,8
OTO	LCe3	3	7.473,0	15.395,5	374,7	779,6	4.267,1	17.397,0	61,8	14,7	446,5	22.894,8	6,0	47,5	36,5
INV	LCe1	1	0,0	2.849,2	1.089,6	183,3	1.791,0	21.508,5	0,0	0,0	416,4	11.725,0	3,9	45,0	2,7
INV	LCe2	2	0,0	3.689,0	0,0	305,7	2.142,4	19.105,1	0,0	0,0	470,9	15.108,1	0,0	45,0	35,4
INV	LCe3	3	6.704,1	19.069,9	672,4	115,8	3.701,6	18.735,5	70,8	21,5	739,7	35.747,7	6,0	66,1	43,2
PRIM	LCe1	1	10.135,1	26.314,6	1.329,5	3.770,9	5.085,3	79.593,8	11,1	13,1	822,6	23.572,8	8,4	75,0	68,7
PRIM	LCe2	2	0,0	1.629,5	0,0	129,9	1.519,6	20.531,0	0,0	0,0	460,7	5.722,2	6,3	46,4	25,4
PRIM	LCe3	3	18.018,3	21.936,2	304,7	219,6	5.046,7	32.946,8	0,0	0,0	764,5	5.383,9	11,6	71,6	61,3
VER	LCe1	1	0,0	19.504,5	1.206,4	2.954,7	12.206,4	125.218,3	34,9	23,4	2.515,0	43.349,8	45,5	250,3	256,1
VER	LCe2	2	0,0	17.625,9	688,8	-222,8	12.937,0	90.243,6	40,3	0,0	2.490,0	38.651,8	52,2	333,1	329,9

Tabla 4-10: Resultados TXRF para sedimentos E1 (mg*Kg^{-1})

Estacion	ID	Estrato	Mg	Al	P	S	K	Ca	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	As
OTO	E1e1	-1	0,0	24.105,6	1134	5705,2	5817	60.019,6	80,8	17,6	880,4	39862,4	12,8	83,8	68,4	17,8
OTO	E1e2	-2	0,0	19.410,8	2650,8	1432,4	7011,8	35.852,4	84,8	-5,2	1234,4	56736,4	20,8	111,0	89,2	16,2
OTO	E1e3	-3	0,0	18.766,4	472	488,8	5867	23.824,0	93,2	30,4	925,6	48558,4	9,6	103,0	64	13
INV	E1e1	-1	0,0	7.605,2	1351,4	3491,35	2941,1	34.516,9	59,6	20,4	570,8	28267,3	6,1	50,0	22,65	8,5
INV	E1e2	-2	0,0	5.654,2	359,9	753,85	3113,2	16.133,7	0,0	10	548,6	4584,9	10,0	58,1	32,25	0
INV	E1e3	-3														
PRIM	E1e1	-1	0,0	7.594,6	591,2	2490,85	2540,8	30.601,6	0,0	25	549,5	14681	8,1	59,5	31,05	0
PRIM	E1e2	-2	0,0	7.377,6	0	1559,85	3384,7	18.561,3	0,0	0	480,3	32975,7	10,9	41,1	3,95	7,7
PRIM	E1e3	-3	0,0	0,0	697,6	0	911,5	5.961,2	0,0	0	359,6	7436,8	7,4	34,3	17,15	1,6
VER	E1e1	-1	0,0	72.248,6	5658,4	33062,55	20801,1	318.282,9	235,2	56,3	3500	143571,5	64,1	321,0	283,15	59,9
VER	E1e2	-2	0,0	19.938,4	1428,1	9122,75	14073,4	88.195,5	41,2	725	2651,5	36137,3	610,5	290,3	288,85	15,9
VER	E1e3	-3	0,0	33.731,7	1.024,9	1.149,6	19.539,3	92.997,0	54,3	37,1	3.758,5	65.622,5	78,9	381,1	390,2	39,3

Tabla 4-11: Matriz de correlación de Pearson para sedimentos en los tres sitios (mmoles*Kg^{-1})

	Mg	Al	P	S	Ca	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	As	%MO
Mg	1													
Al	0,143	1												
P	-0,148	**0,761**	1											
S	-0,115	**0,780**	**0,806**	1										
Ca	-0,202	**0,831**	**0,801**	**0,809**	1									
V	0,165	-0,032	-0,126	-0,061	-0,163	1								
Cr	-0,132	0,084	0,071	0,217	0,134	0,015	1							
Mn	-0,271	**0,682**	**0,590**	**0,479**	**0,800**	-0,214	0,253	1						
Fe	-0,197	**0,753**	**0,703**	**0,620**	**0,774**	-0,191	0,077	**0,691**	1					
Ni	0,161	-0,041	-0,134	-0,064	-0,170	**0,999**	0,038	-0,214	-0,208	1				
Cu	-0,310	**0,601**	**0,503**	**0,378**	**0,754**	-0,199	0,285	**0,971**	**0,637**	-0,197	1			
Zn	-0,226	**0,573**	**0,458**	0,318	**0,715**	-0,109	0,267	**0,940**	**0,532**	-0,106	**0,966**	1		
As	-0,255	**0,684**	**0,640**	**0,623**	**0,626**	**0,415**	0,129	**0,621**	**0,616**	**0,410**	**0,550**	**0,522**	1	
%MO	-0,229	-0,092	0,086	0,127	0,031	-0,306	-0,023	-0,116	0,050	-0,306	-0,150	-0,233	-0,227	1

En negrita, valores significativos (fuera diagonal) al umbral alfa=0,050 (prueba bilateral)

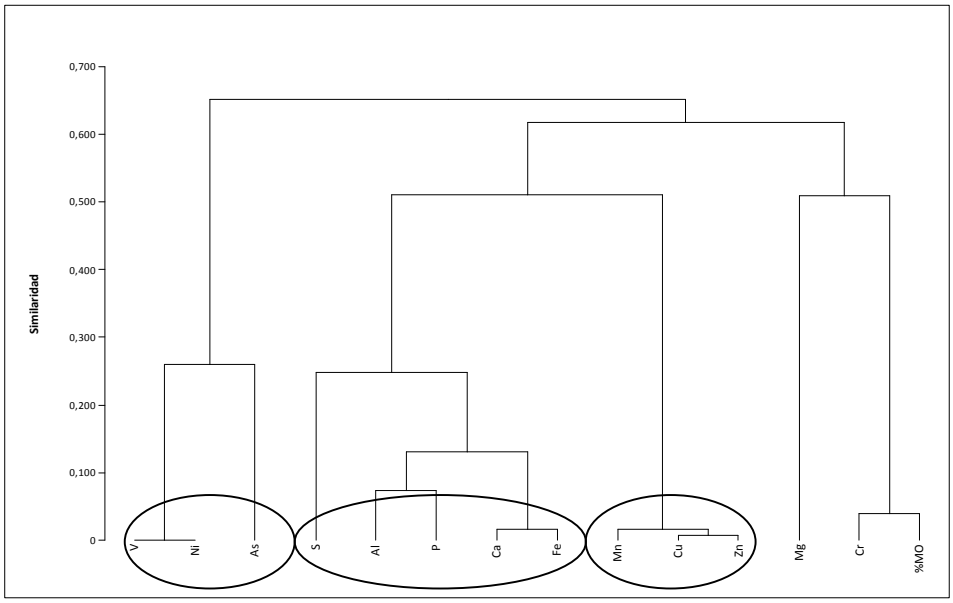


Figura 4-9: CJA general para sedimento (mmoles*Kg^{-1})

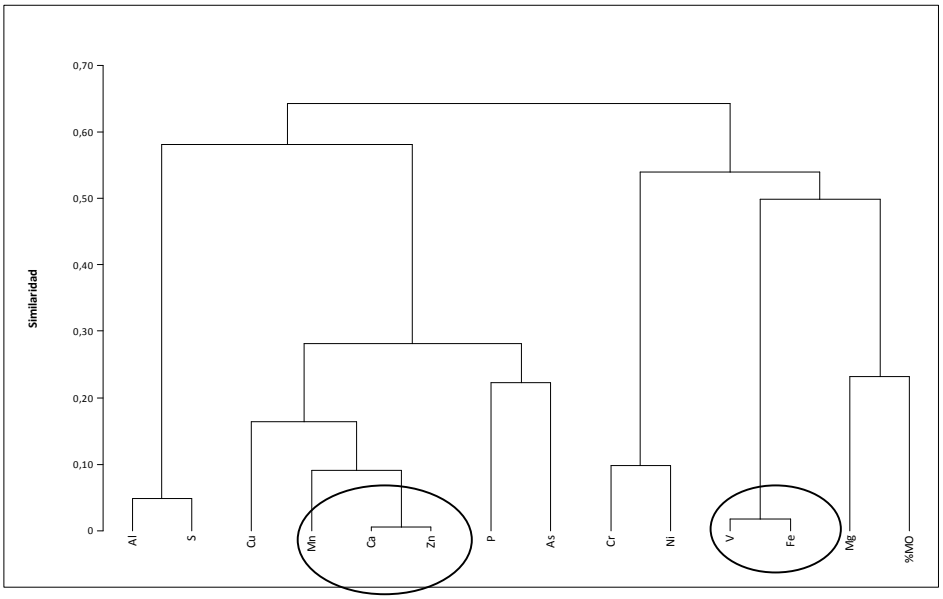


Figura 4-10: CJA para sedimento en A1 (mmoles*Kg^{-1})

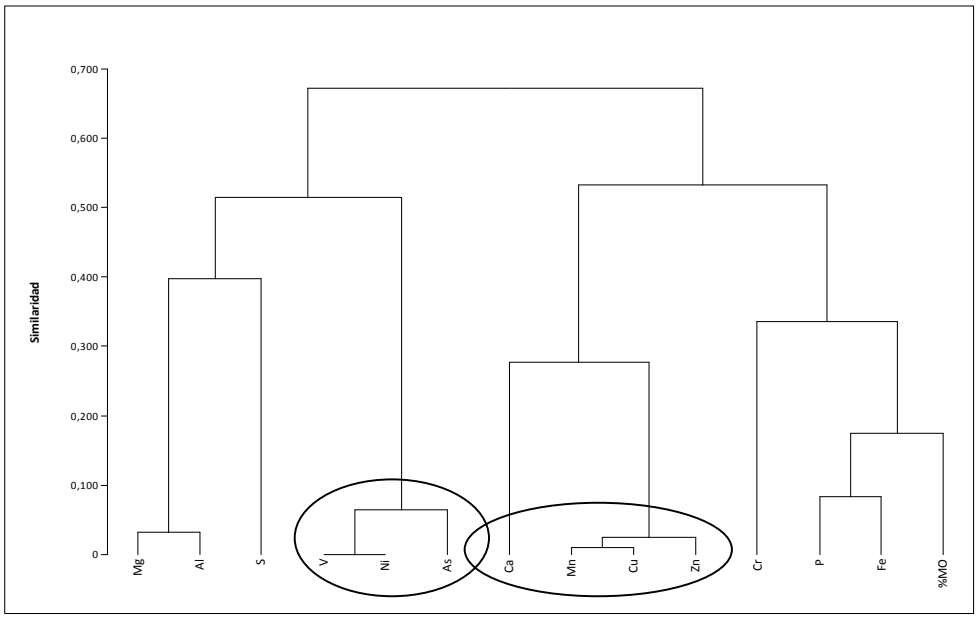


Figura 4-11: CJA para sedimento en LC (mmoles*Kg^{-1})

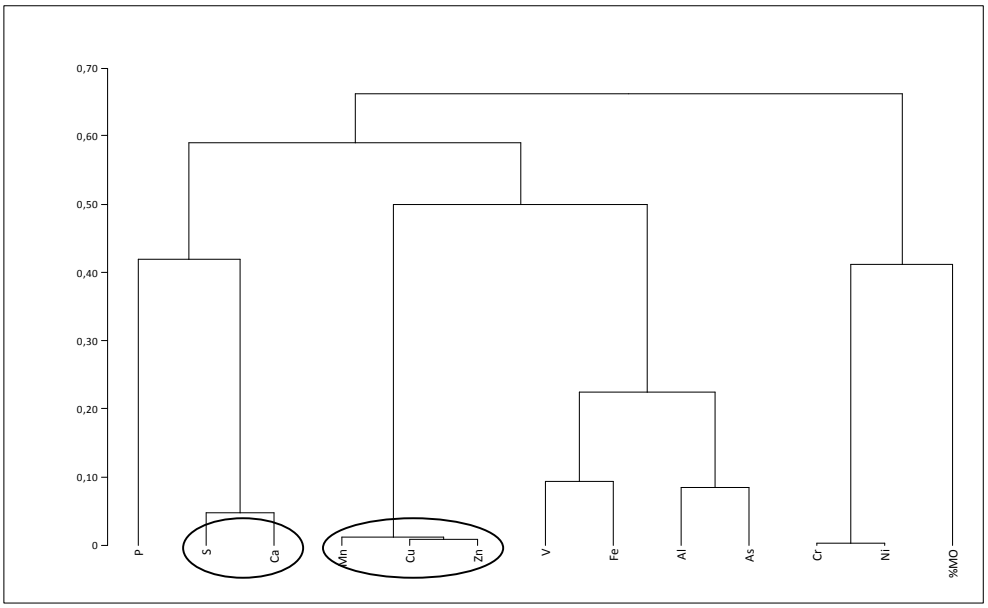


Figura 4-12: CJA para sedimento en E1 (mmoles*Kg^{-1})

4.3.3 Análisis de difracción de rayos X en polvo

La Figura 4-13 presenta los difractogramas de las muestras analizadas, las que presentan patrones muy similares entre si, de modo que la mineralogía para los distintos sitios y estratos es bastante similar. Cabe destacar sin embargo, que esta técnica no permite identificar cambios menores en la mineralogía, como puede ser el cambio de fases amorfas o la aparición de minerales minoritarios.

La Figura 4-14 presenta una asignación preliminar de los peaks de uno de los difractogramas. La presencia de peaks anchos implica la posible presencia de fases desordenadas. La presencia de hematita supone la presencia de ferrihidrita, reportada por Rocco y Rubio (2010). Éste es un oxihidróxido de hierro amorfo que luego de un tiempo comienza a tener un ordenamiento de mayor alcance, convirtiéndose eventualmente en minerales como la hematita. Esta fase es relevante porque asocia metales como especies sorbidas sobre su superficie.

Estos difractogramas son consistentes con la presencia de calcita ($CaCO_3$), que está relacionada con el pH, Ca, y la eventual alcalinidad del sistema frente a posibles adiciones de ácidos. También se observan alumninosilicatos (e.g., albita, andesina, anortita), cuarzo, birnessita (un óxido de manganeso), hematita (un óxido de hierro), y posiblemente pseudomalaquita (un carbonato básico de cobre). Los aluminosilicatos están asociados con la matriz arcillosa las que tienen la capacidad de sorción de metales en sus superficie y los pueden asociar entre sus capas. La presencia de hematita es consistente con lo reportado por Rocco & Rubio (2010).

Respecto de la presencia de oxihidróxidos de Fe, como ya se mencionó, éstos tienen una alta capacidad de sorción. La reducción de los oxihidróxidos puede implicar una liberación de metales desde los sedimentos, pero dado el pH alcalino registrado, es posible que esto no tenga mayor efecto debido a la precipitación en medio básico. Sin

embargo si el medio disminuye su pH, el evento poco probable se tornaría es un hecho factible que podría desajustar en términos ecológicos el sistema.

No obstante lo anterior, respecto de coprecipitación de metales traza con carbonatos y oxihidróxidos de Fe y Mn, disminuciones de pH en la noche producto de la respiración celular de las algas en un medio hipereutrófico y por ende un ambiente anaeróbico en ese mismo periodo, serían dos indicadores relevantes que podrían estar apuntando a episodios críticos y agudos donde el sistema de tornaría adverso desde el punto de vista ecosistémico, pero dicha situación se revertiría durante el día.

Esta hipótesis si bien en este humedal no tiene implicancias graves dada la concentración baja de metales traza, si reviste incalculada peligrosidad si se extrapola a cuerpos de agua que por sucesión ecológica se han convertido en humedales y por ende su nivel de trofía debiera ser motivo de control periódico y también nocturno. Tal es el caso de tranques de relave mineros donde, dada su función industrial, la concentración de metales pesados en los sedimentos es altísima y el pH es controlado con cal. En estos nuevos ecosistemas conviven flora y fauna que en su mayoría se nutre de los primeros 5 cm de sedimento (aves filtradoras).

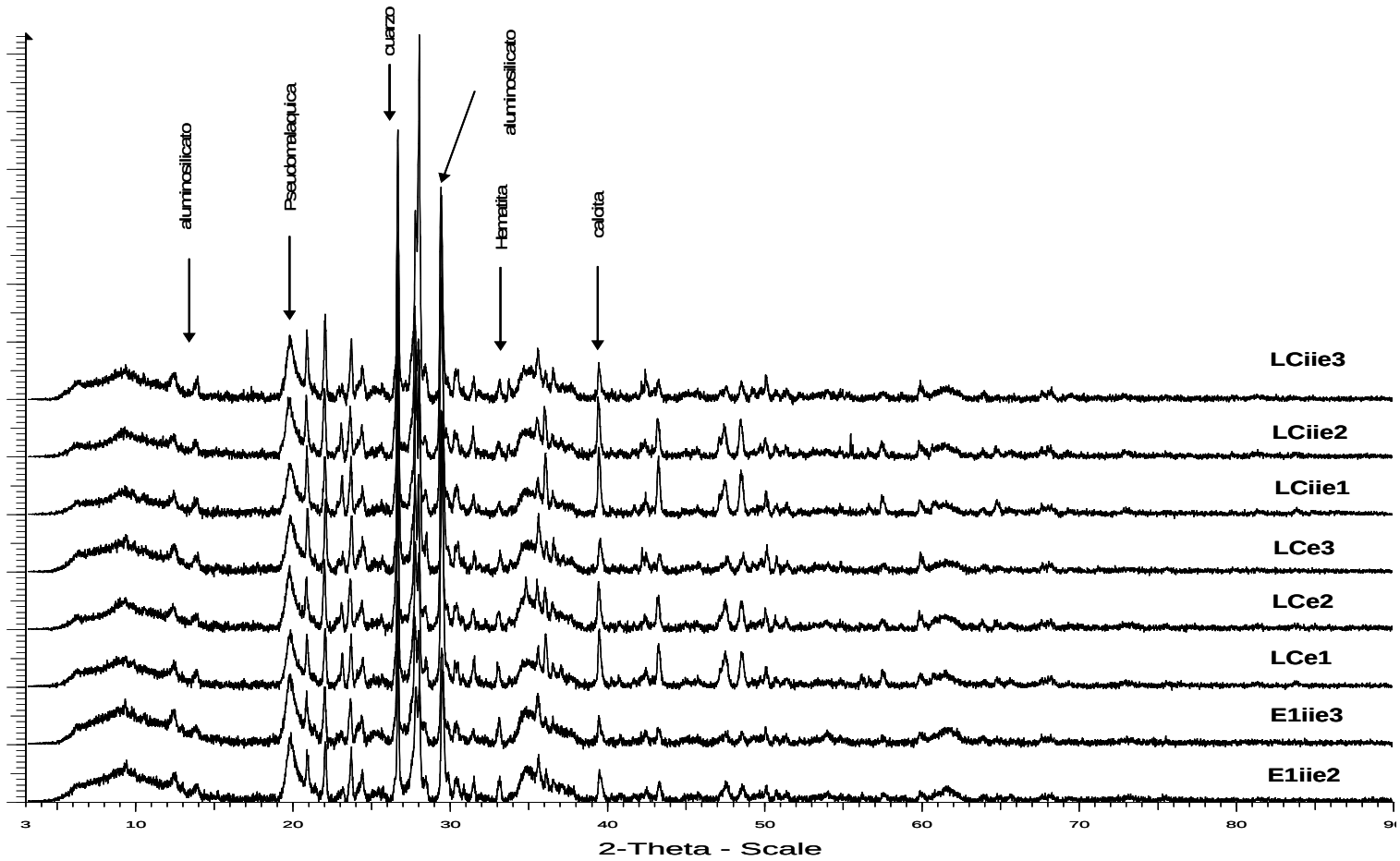


Figura 4-13: Difractogramas de las muestras analizadas. Se observan patrones similares, de modo que la mineralogía para los distintos sitios y estratos es bastante similar. Los difractogramas son consistentes con la presencia de calcita, alumninosilicatos (e.g., albita, andesina, anortita), cuarzo, birnessita (un óxido de manganeso), hematita (un óxido de hierro), y posiblemente pseudomalaquita (un carbonato básico de cobre).

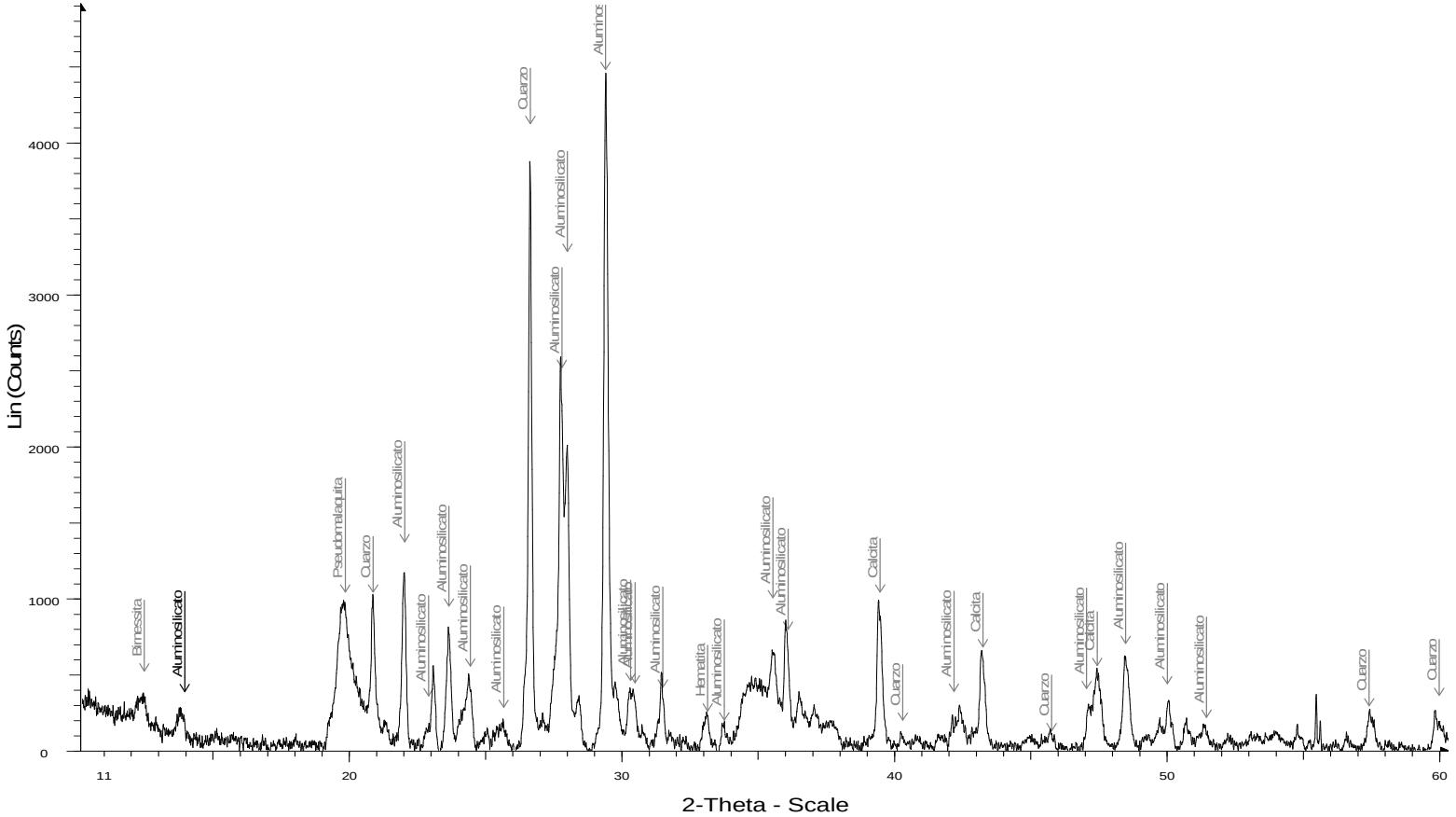


Figura 4-14: Asignación de los peaks a los distintos minerales en XRD.

4.3.4 Resultados modelación PHREEQC

Las siguientes tablas muestra un resumen de los resultados de la modelación en Phreeqc donde se destacan en negrita y celdas grises las fases sobresaturadas. Con guiones se reporta la ausencia del compuesto en ese periodo. Los resultados completos de la modelación se presentan en los anexos.

Respecto de la modelación dia/noche realizada para A1 en primavera (Tabla 4-15 y **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**), considerando la presencia de aguas someras, un alto tiempo de retención hidráulico de aproximadamente 30 días (Mellado, 2008), un ambiente de altamente productivo (primavera), donde las algas en la fase nocturna consumen totalmente el oxígeno disuelto liberando al medio CO_2 que es transformado en H_2CO_3 produciendo la acidificación del medio, los resultados muestran una sobresaturación de oxihidróxidos de Fe durante el dia. Sin embargo, durante la noche la condición de sobresaturación se revierte disolviendo las fases minerales y liberando los metales pesados sorbidos a estas fases pudiendo eventualmente producir, dependiendo del tiempo en que este fenómeno ocurra, un aumento en la toxicidad del agua. Con esto se afirma que los sedimentos pueden actuar como sumidero o como fuente de metales hacia la columna de agua (Pizarro *et al*, 2009).

Aunque no se descarta la posibilidad que un evento de efectos negativos de este estilo pueda darse en el futuro en este humedal si no se toman las medidas de resguardo, a pesar de ser este un evento factible de suceder, los efectos de toxicidad presumiblemente se verían disminuídos por la capacidad complejante del sustrato arcilloso y la elevada alcalinidad de la columna de agua.

Tabla 4-12: Resumen de índices de saturación para metales en A1. En la tabla se evidencia la predominancia de fases precipitadas de oxihidróxidos de Fe y Mn en invierno y primavera. Los guiones significan ausencia de fase en ese periodo.

Sitio	Fases	OTO	INV	PRIM	VER	
A1	Aragonite	-1.51	-0.69	-0.56	-0.45	CaCO3
	Calcite	-1.46	-0.53	-0.42	-0.31	CaCO3
	CupricFerrite	-	**10.95**	-	-	CuFe2O4
	CuprousFerrite	-	**8.50**	-	-	CuFeO2
	Fe(OH)3(a)	-	**1.48**	**2.30**	-	Fe(OH)3
	Fe3(OH)8	-	-2.46	**1.64**	-	Fe3(OH)8
	Fe(OH)2.7Cl.3	-	**6.32**	-	-	Fe(OH)2.7Cl.3
	Hematite	-	**15.72**	**18.46**	-	Fe2O3
	Goethite	-	**6.89**	**8.22**	-	FeOOH
	Maghemite	-3.02	**6.36**	**7.99**	-	Fe2O3
	Magnetite	-	**12.34**	**18.25**	-	Fe3O4
	MnHPO4	-	-	-	**1.03**	MnHPO4

Tabla 4-13: Resumen de índices de saturación para metales en LC. En esta estación solo es posible evidenciar fases precipitadas para aragonita y calcio.

Sitio	Fases	OTO	INV	PRIM	VER	
LC	Aragonite	-0.37	**0.61**	**0.34**	**0.01**	CaCO3
	Calcite	-0.23	**0.76**	**0.49**	**0.16**	CaCO3

Tabla 4-14: Resumen de índices de saturación para metales en E1. En esta estación solo es posible evidenciar fases precipitadas para aragonita y calcio.

Sitio	Fases	OTO	INV	PRIM	VER	
E1	Aragonite	-0.37	**0.61**	**0.34**	**0.01**	CaCO3
	Calcite	-0.23	**0.76**	**0.49**	**0.16**	CaCO3

Tabla 4-15: Simulación día/noche para A1 en primavera. En ella se destaca de noche la disolución de las fases precipitadas durante el día.

Sitio	Fases	DIA	NOCHE	
A1 PRIM	pH	7.7	7.0	
	pe	5	-7.0	
	OD (mg/L)	6.7	0.0	
	T°	23	15	
	Aragonite	-0.56	-1.41	CaCO3
	Calcite	-0.42	-1.26	CaCO3
	Fe(OH)3(a)	**2.30**	-9.81	Fe(OH)3
	Fe3(OH)8	**1.64**	-21.72	Fe3(OH)8
	Goethite	**8.22**	-4.29	FeOOH
	Maghemite	**7.99**	-16.23	Fe2O3
	Manganite	-4.22	-18.18	MnOOH
	Hematita	**18.46**	-6.62	Fe2O3
	Magnetite	**18.25**	-6.52	Fe3O4

4.3.5 Diferencia espacial, estacional y estratigráfica

El test de Friedman fue aplicado a las medias de los tres grupos (A1, LC y E1) para todos los elementos evaluados por TXRF. Los resultados arrojaron que existen diferencias significativas entre los sitios en cada estación del año, con un umbral de significancia de $\alpha<0.05$.

De la misma manera, la aplicación de dicho test a las medias de cada sitio en particular, agrupadas por estación del año, arrojaron diferencias significativas en la estacionalidad para cada uno de los sitios, con un umbral de significancia de $\alpha<0.05$.

No obstante lo anterior, al probar si existen diferencias en la estratificación vertical de cada uno de los sitios en cada estación del año, los resultados son diferentes para cada sitio. A1 no presenta diferencias significativas en la estratificación geoquímica en ninguna de las estaciones del año, con un umbral de significancia de $\alpha<0.05$. Este resultado parece estar asociado a la mayor cantidad de arenas encontradas en todo el perfil de sedimento, las cuales no presentan mayor reactividad si se les compara con arcilla. LC presenta diferencias significativas en la estratificación geoquímica del perfil para invierno y primavera, mientras que en verano las diferencias no son significativas, con un umbral de significancia de $\alpha<0.05$.

Asimismo, para E1 existen diferencias significativas en la estratificación geoquímica del perfil sólo en primavera, situación que no se da en las estaciones del año restantes, donde las diferencias no son significativas, con un umbral de significancia de $\alpha<0.05$.

Las diferencias estadísticas encontradas son aceptables ya que es necesario recordar que los perfiles de sedimento corresponden a muestras compuestas de tres perfiles y por ende ya existe un promedio de varios puntos de referencia.

En resumen, podemos concluir que existen diferencias espaciales significativas entre los tres sitios en todas las estaciones del año y existen diferencias significativas estacionales al interior de cada sitio, pero dicha variación estacional no da cuenta de una diferencia estratigráfica significativa para todos los sitios, situación no cuestionable para A1 dada la alta cantidad de arena encontrada en sus tres estratos. No obstante lo anterior, **LC** presenta una variación vertical significativa en invierno y primavera, mientras que **E1** presenta una variación estratigráfica significativa solo en primavera.

El beneficio de utilizar herramientas estadísticas como las utilizadas en este trabajo permitió reducir considerablemente el tiempo de análisis de datos, robusteciendo los resultados y conclusiones y haciendo más eficiente y eficaz el trabajo del investigador.

5. CONCLUSIONES

Esta investigación permitió mejorar el conocimiento geoquímico del humedal de Batuco a través de una síntesis crítica de la información biogeoquímica, hidrológica, e hidrogeológica disponible, una caracterización de la distribución de especies químicas en aguas y sedimentos basada en campañas de terreno y mediciones de laboratorio, un análisis de la variación espacio-temporal de la composición de los sedimentos y su relación con otras variables y procesos que ocurren en este sistema, y finalmente una discusión sobre procesos biogeoquímicos que ocurrirían en el sistema utilizando como herramienta de apoyo la modelación geoquímica .

Se realizó una comparación de la laguna de Batuco con un estudio internacional que presenta valores característicos para humedales agrícolas y urbanos del Estado de Minessota (Gernes & Helgen, 2002) y con un estudio nacional de la laguna Carén ubicada en Santiago de Chile (Pizarro *et al*, 2009). De acuerdo al estudio de Gernes & Helgen (2002), la laguna de Batuco se clasificaría como un humedal agrícola. Sin embargo, cuando la comparación se realiza con la laguna Carén (Pizarro *et al*, 2009), las similitudes entre estas lagunas son mayores lo que hace que adquieran relevancia la condición natural y geológica de los cuerpos lacustres de la Región Metropolitana, lo cual también es apoyado por Rocco y Rubio (2010).

Las concentraciones de calidad de agua reportadas en este trabajo son similares a las reportadas por Sotomayor (1964) y Mellado (2008), las que en conjunto incluyendo este estudio caracterizan las aguas de la laguna de Batuco como duras (>400 $mg*L^{-1}$), de pH alcalino (7 - 9), OD (5,9 $mg*L^{-1}$), con una alta conductividad eléctrica (1.000 - 2.000 $\mu S*cm^{-1}$), alta concentración de cloruros (274,4 $mg*L^{-1}$) y predominancia de sulfatos (300-800 $mg*L^{-}$), lo cual indicaría una prolongada estabilidad de ecosistema desde 1964 hasta la fecha de este estudio.

A los registros reportados anteriormente, este trabajo agregó información relevante sobre el tipo de sustrato mineral de la laguna cuya predominancia corresponde a arcillas y limos, siendo las primeras un sustrato altamente reactivo y de elevada capacidad complejante (Mabrouk & Mourad, 2010), (Kehew, 2001) y (Deutsch, 1997). Además este estudio incorporó información significativa respecto de la calidad del agua al describirla de elevada alcalinidad total (200-450 $mg*L^{-1}$) y valores de potencial de óxido reducción entre -75 y 205 mV. Respecto de metales en la columna de agua, se pudo constatar que éstos no presentan niveles riesgosos para efectos de riego (NCh 1.333/78 modificada en 1987).

En relación al nivel de trofía de la laguna, esta tesis entregó información que clasifica a la laguna como un ecosistema hipereutrófico (Wetzel, 2001), con un índice promedio para la laguna de central de Chl-*a* de 188,3 $mg*m^{-3}$. Esta situación es consistente con la sobresaturación para oxígeno disuelto reportada en primavera y verano (~100-160%), y con la buena correlación entre Chl-*a*/nitrato (0,997) y Chl-*a*/fosfato (0,96). La condición de trofía pudo haber sido propiciada por la gran carga de nutrientes (Ntot y Ptot) que durante años la PTAS La Cadellada descargó al sistema, los que ingresaron directamente al humedal al menos hasta el año 2008 (Mellado, 2008).

Respecto de la caracterización geoquímica y la distribución de metales en sedimentos del humedal, esta tesis entregó evidencia química (TXRF), física (XRD) y predictiva (Phreeqc) que señala que la presencia/ausencia de metales de Fe y Mn estaría relacionada con la precipitación/disolución de oxihidróxidos de Fe y Mn, los cuales poseen un gran poder de **sorción** para metales pesados (Ramesh & DeLaume, 2008) como los reportados en este estudio. Por ende, la movilidad de los metales y su biodisponibilidad/toxicidad en la columna de agua de la laguna estaría relacionada con procesos de precipitación/disolución de oxihidróxidos en su gran mayoría de Fe y algunos de Mn y a la sorción a fases arcillosas.

De la misma forma, esta tesis entrega evidencia geológica, química (TXRF), física (XRD) y predictiva (Phreeqc) que propone que otra forma natural de controlar la movilidad de los metales en la interfase agua/sedimento en la laguna de Batuco estaría dada por la **coprecipitación** con carbonatos de calcio (~250-500 $mg*L^{-1}$), la que a su vez le otorgaría una alta capacidad **tamponante** dada por su elevada AT, lo cual sumado al pH alcalino (7-9) favorecería la **coprecipitación** de $CaCO_3$ y fases minerales carbonatadas de metales pesados y favoreciendo los procesos de formación de oxihidróxidos de Fe y Mn y consecuente sorción de metales pesados a estas fases minerales. La formación de oxihidróxidos de Fe y la presencia de fases carbonatadas de metales pesados han sido reportados también por Rocco y Rubio (2010).

Los procesos descritos aquí serian consistentes con una de las funciones básicas de los humedales de retener, remover y acumular compuestos, favoreciendo la descontaminación de las aguas (Wetlands, 1995) y serían los mecanismos y procesos por los cuales este humedal posee una gran capacidad de resiliencia.

Respecto de nutrientes, las interacciones bióticas y abióticas del P orgánico y el inorgánico son fundamentales en las funciones de los humedales. Como interacción abiótica, en ambientes aeróbicos el PO_4^{-3} podría precipitar de manera estable con óxidos de Fe formando $FePO_4$ amorfo, con Mn formando $MnHPO_4$ o coprecipitar con $CaCO_3$ durante periodos de alta actividad fotosintética (Ramesh & DeLaume, 2008)[9] formando hydroxiapatita $Ca_5(PO_4)_3OH$.

Dependiendo de las condiciones físico químicas del medio y de la cinética de reacción asociada a cada elemento, los sedimentos pueden actuar como sumidero o como fuente de metales hacia la columna de agua. Considerando la presencia de aguas someras y un alto tiempo de retención hidráulico como el reportado por Mellado (2008), de

[9] La sorción abiótica de P inorgánico ha sido sugerida como un efectivo mecanismos de remoción de P desde la columna de agua.

aproximadamente 30 días, si el pH disminuyera y/o las condiciones redox cambiaran de un ambiente oxidante a uno altamente reductor con ausencia de oxígeno, los mecanismos de coprecipitación y sorción descritos en este trabajo y que favorecen la retención de metales pesados podrían revertirse. Así, los metales y nutrientes retenidos en el sedimento se disolverían a la columna de agua, pudiendo generar episodios críticos de contaminación y condiciones adversas o poco favorables para la biota acuática.

La situación adversa descrita en el párrafo anterior podría ocurrir tambien en Batuco en horas de la noche, preferentemente en las estaciones de primavera y verano, donde la elevada concentración de algas (Chl-*a)* podrían consumir por completo el oxígeno disuelto del agua a través de la respiración celular, liberando el CO_2 al medio el que se transformaría en H_2CO_3 acidificando el agua. Sin embargo, los efectos de este proceso se verían disminuídos por la capacidad complejante del sustrato arcilloso y su elevada alcalinidad.

La simulación en Phreeqc representando la situación descrita en el párrafo anterior (Tabla 4-15 y Anexo M), predijo que cambios leves de pH (7.7 a 7) y condiciones reductoras (OD= 0 $mg*L^{-1}$) favorecerían la disolución de fases minerales liberando los iones atrapados en ellas a la columna de agua, aumentando por ende su biodisponibilidad.

Procesos biogeoquimicos como los descritos anteriormente podrian explicar episodios de mortandad de peces y aves para otros cursos o cuerpos de agua de baja profundidad y lento flujo, que reciben diariamente una alta carga contaminante, puntual o difusa, como es el caso de los tranques de relave mineros, donde se conjugan ecosistemas acuáticos y una elevada concentración de metales pesados en los sedimentos. Los hallazgos de esta tesis resaltan la importancia de considerar análisis geoquímicos en la formulación de normativas ambientales específicas y políticas públicas que involucren humedales.

Respecto de diferencias espaciales, temporales y estratigráficas en los tres sitios muestreados, se puede concluir que existen diferencias espaciales y estacionales significativas entre los tres sitios en cada estación del año. Existen diferencias significativas estratigráficas al interior de cada sitio, pero dicha variación no da cuenta de una diferencia significativa para todos los sitios. LC presenta una variación vertical significativa sólo en primavera y otoño, mientras que E1 presenta una variación estratigráfica significativa solo en primavera.

Respecto de perspectivas futuras de investigación en este sitio, es aconsejable realizar muestreos sistemáticos más acabados y con mayor número de réplicas, considerando además de los parámetros medidos históricamente, alcalinidad total, dureza, nutrientes totales, disueltos y clorofila *a*. Asimismo, es necesario un monitoreo integrado de caudales y de calidad del agua de los distintos aportes que llegan a la laguna.

BIBLIOGRAFÍA

Aguirre, I., (2005). Antecedentes medio ambientales relativos al humedal de Batuco. Depto. de Geología Aplicada. SERNAGEOMIN.

Carrasco, R. *et al.*, (2004). Yacimientos de rocas y minerales industriales de la Región Metropolitana de Santiago. Carta Geológica de Chile serie recursos minerales y energéticos. N°13. Escala 1:500.000. Servicio Nacional de Geología y Minería. Santiago de Chile.

Carrillo, (2003). Estrategias cognitivas para la conservación del humedal de Batuco. Ing. en Ejec. en Medio Ambiente. Depto. de Geografía. Universidad de Santiago de Chile. Santiago de Chile.

CEA, (2006). Protección y manejo sustentable de humedales integrados a la cuenca hidrográfica. Comisión Nacional del Medio Ambiente CONAMA.

CerámicaSantiago, (2004). Estudio de Impacto Ambiental: Restauración Ambiental del sector Humedal de Batuco. CONAMA RM, Santiago de Chile.

CONAMA-CONAF-BIRF, (1999). Catastro y evaluación de los recursos vegetacionales nativos de Chile. Informe nacional con variables ambientales. CONAMA.

CONAMA, (2004). Estrategia para la Conservación de la Biodiversidad en la Región Metropolitana de Santiago. CONAMA METROPOLITANA.

CONAMA, (2005a). Estrategia Nacional para la Conservación y Uso Racional de los Humedales en Chile. CONAMA.

CONAMA, (2005b). Plan de Acción "Humedal Batuco 2005-2010 para la Implementación de la Estrategia para la Conservación de la Biodiversidad en la Región Metropolitana de Santiago".

Cortéz, (2009). Propuesta de gestión para la conservación del acuífero de la subcuenca de Batuco, comuna de Lampa. Ing. en Recursos Naturales. Escuela de Agronomía. Fac. de Cs. Agronómicas. U. de Chile. Santiago de Chile.

Cox, (2007). Metodología de diseño de una red de monitoreo de recursos hídricos para humedales: aplicación en la laguna de Batuco. Memoria para optar al título de Ingeniero

Civil. Fac. de Ciencias Físicas y Matemáticas. Depto. de Ingeniería Civil. Universidad de Chile. Santiago de Chile.

Del Campo, P., (2000). Antecedentes Florísticos y Vegetacionales del Humedal "Laguna de Batuco". Monografía presentada a la Escuela de Ecología y Paisajismo de la fac. de Arquitectura y Bellas Artes de la Universidad Central de Chile para aoptar al grado Académico de Licenciado en Ciencias y Artes Ambientales. Universidad Central de Chile.

Del Campo, P.F.L.y.S.T., (2005). Asociaciones vegetales de la laguna de Batuco. Región Metropolitana. Chile. *Chloris Chilensis. Revista chilena de flora y vegetación. http://www.chlorischile.cl*. Año 8, (Nº1), s/p.

Deutsch, W.J., (1997). *Groundwater geochemistry. Fundamentals and Applications to Contamination*. Lewis publishers.

DGA, (1987). Balance hídrico de Chile. Dirección General de Aguas. Ministerio de Obras Públicas. Santiago de Chile, Santiago de Chile.

DGA, (2000). Modelo de simulación hidrológico operacional de la cuenca de los ríos Maipo y Mapocho. S.I.T. 62. Ayala y Cabrera consultores.

DMC-Chile, (2009). Climas de Chile. www.meteochile.cl. Dirección Meteorológica de Chile.

Du Laing, J. *et al.*, (2009). Trace metal behavior in estuarine and riverine floodplain soils and sediments: A review. *Science of the Total Environment,* 407, 3972-3985.

Gernes, M. & Helgen, J., (2002). Indexes of Biological Integrity (IBI) for Large Depressional Wetlands in Minnesota. Final Report to US EPA. Minnesota Pollution Control Agency.

Iriarte, S., (2003). Impact of urban recharge on long-term management of Santiago Norte aquifer, Santiago-Chile. A project presented to the University of Waterloo in fulfillment of the thesis requirement for the degree of Master of Science. Waterloo, Ontario, Canada, 2003.

Kehew, A., (2001). *Applied Chemical Hydrogeology*. Prentice Hall, 365.

Mabrouk & Mourad, (2010). Efficiency of natural and acid-activated clays in the removal of Pb(II) from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials,* 178, 753-757.

Martin, A.J. & Pedersen, T.F., (2004). Alteration to lake trophic status as a means to control arsenic mobility in a mine-impacted lake. *Water Research,* 38, (20), 4415-4423.

Mellado, C., (2008). Caracterización Hídrica y Gestión Ambiental del Humedal de Batuco. Tesis para optar al grado de Magíster en Ciencias de la Ingeniería, Mención Recursos y Medio Ambiente Hídrico. Departamento de Ingeniería Civil. Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas. Universidad de Chile.

MINVU, (1994). Plan Regulador Metropolitano de Santiago.

Miranda & Dávila, (2005). Propuesta de conservación bajo estándares de la convención Ramsar para el ecosistema humedal "Laguna de Batuco". Fac. de Ingeniería. Departamento de Ingeniería Geográfica. USACH. comuna de Lampa, Región Metropolitana, Chile.

Mitsch, W. & Gosselink, J., (2000). *Wetlands*. Third Edition, John Wiley and Sons, Inc.

OTERRA, (2009). Plan de ordenamiento territorial para la conservación y uso sustentable de la laguna de Batuco. Universidad Mayor, Santiago de Chile.

Parkhust, D.L., Appelo, C.A.J., (1999). User's guide to Phreeqc (version 2) - A computer program for speciation, bach-reaction, one-dimensional transport, and the inverse geochemical calculations. Water -Resources Investigation Report 99-4259. Denver: U.S. Geological Survey.

Pizarro, J. *et al.*, (2009). Difussion of Fe, Mn, Mo and Sb in the sediment-water interface of a shallow lake, laguna Carén, Santiago (Chile). *Fresenius Environmental Bulletin,* 18, (12), 2336-2344.

QUANTITATIVA, (2008). Dinámica espacial de las aves en la provincia de Chacabuco. CODELCO CHILE.

Ramesh, K. & DeLaume, R.D., (2008). *Biogeochemistry of Wetlands. Science and applications*. Taylor & Frabncis Group. CRC Press, Boca Raton. New York.

Ramsar, (1971). Manual de la Convención de Ramsar. Guía a la Convención sobre los Humedales. 4a. edición. Secretaría de la Convención de Ramsar - 2006, Irán, 1971.

Rocco, M. & Rubio, M.A., (2010). Chemical behavior of chromium, iron, lead, molybdenum, manganese and zinc in the surface water of two urban lagoons in Santiago, Chile. *Fresenius Environmental Bulletin,* 19, (N°3), 438-446.

SMWW, (1999). *Standard Methods for the Examination of Water an Wastewater. 20th edition*. APHA.

Sotomayor, (1964). Estudio y prospección geofísica de aguas subterráneas en la cuenca de Batuco. Memoria de Título. Departamento de Ingeniería Civil, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, Universidad de Chile.

Stosnach, H. & Mages, M., (2009). Analysis of nutrition-relevant trace elements in human blood and serum by means of total reflection X-ray fluorescence (TXRF) spectroscopy. *Spectrochimica Acta,* 64, 354-356.

U.deChile, (2006)**.** "Zonificación para la Conservación de la Biodiversidad en el Sitio Prioritario N°6, Humedal de Batuco, de la Región Metropolitana de Santiago". CONAMA RM.

U.deChile, (2007)**.** Plan Indicativo para el Sitio Prioritario Nº 6, Humedal de Batuco. CONAMA RM.

USEPA, (1996). METHOD 3050B. Acid digestion of sediments, sludges and soils.

Wall, R. *et al.*, (1999). Mapa geológico N°11. Area Tiltil-Santiago, Región Metropolitana. Escala 1:100.000. Servicio Nacional de Geología y Minería. Santiago de Chile.

Wetlands, C.o.C.o., (1995). *Wetlands: Characteristics and Boundaries.* NAP, 308, Washington, D.C.

Wetzel, R., (2001). *Limnology: Lake and River Ecosystems.* 3th Edition, Elsevier Academy Press.

A N E X O S

Anexo A: Modelacion en Phreeqc. Indices de saturación para columna de agua en la laguna de Batuco para metales en A1 en otoño.

Phase	SI	
Anhydrite	-3.00	CaSO4
Aragonite	-1.61	CaCO3
Birnessite	-6.58	MnO2
Bixbyite	-7.13	Mn2O3
Calcite	-1.46	CaCO3
Gypsum	-2.75	CaSO4:2H2O
Hausmannite	-10.81	Mn3O4
Hydroxyapatite	-9.37	Ca5(PO4)3OH
Manganite	-3.02	MnOOH
Mn2(SO4)3	-56.32	Mn2(SO4)3
Mn3(PO4)2	-21.49	Mn3(PO4)2
MnCl2:4H2O	-15.64	MnCl2:4H2O
MnHPO4	-1.13	MnHPO4
MnSO4	-13.30	MnSO4
Nsutite	-5.55	MnO2
Portlandite	-12.82	Ca(OH)2
Pyrochroite	-7.58	Mn(OH)2
Pyrolusite	-5.68	MnO2
Rhodochrosite	-1.78	MnCO3
Rhodochrosite(d)	-2.50	MnCO3

Anexo B: Modelacion en Phreeqc. Indices de saturación para columna de agua en la laguna de Batuco para metales en A1 en invierno.

Phase	SI	
Anhydrite	-1.97	CaSO4
Antlerite	-9.98	Cu3(OH)4SO4
Aragonite	-0.69	CaCO3
Arsenolite	-43.48	As2O3
As2O5(cr)	-35.48	As2O5
As_native	-53.20	As
Atacamite	-7.55	Cu2(OH)3Cl
Azurite	-8.64	Cu3(OH)2(CO3)2
Bianchite	-7.68	ZnSO4:6H2O
Birnessite	-5.44	MnO2
Bixbyite	-5.71	Mn2O3
Brochantite	-11.66	Cu4(OH)6SO4
Ca3(AsO4)2:4w	-16.05	Ca3(AsO4)2:4H2O
Calcite	-0.53	CaCO3
Chalcanthite	-9.75	CuSO4:5H2O
Claudetite	-43.54	As2O3

Continuación Anexo B: Modelacion en Phreeqc. Indices de saturación para columna de agua en la laguna de Batuco para metales en A1 en invierno.

Phase	SI	
Cu(OH)2	-3.78	Cu(OH)2
Cu2(OH)3NO3	-11.06	Cu2(OH)3NO3
Cu2SO4	-29.34	Cu2SO4
Cu3(AsO4)2:6w	-18.21	Cu3(AsO4)2:6H2O
CuCO3	-5.45	CuCO3
CuMetal	-12.03	Cu
CuOCuSO4	-19.78	CuO:CuSO4
CupricFerrite	10.95	CuFe2O4
Cuprite	-11.57	Cu2O
CuprousFerrite	8.50	CuFeO2
CuSO4	-16.05	CuSO4
Fe(OH)2.7Cl.3	6.32	Fe(OH)2.7Cl0.3
Fe(OH)3(a)	1.48	Fe(OH)3
Fe3(OH)8	-2.46	Fe3(OH)8
Goethite	6.89	FeOOH
Goslarite	-7.37	ZnSO4:7H2O
Gypsum	-1.72	CaSO4:2H2O
Hausmannite	-8.70	Mn3O4
Hematite	15.72	Fe2O3
Jarosite-K	-5.79	KFe3(SO4)2(OH)6
JarositeH	-12.94	Fe3(SO4)2(OH)6
Langite	-14.43	Cu4(OH)6SO4:H2O
Maghemite	6.36	Fe2O3
Magnetite	12.34	Fe3O4
Malachite	-5.05	Cu2(OH)2CO3
Manganite	-1.88	MnOOH
Melanothallite	-19.42	CuCl2
Melanterite	-10.41	FeSO4:7H2O
Mn2(SO4)3	-54.83	Mn2(SO4)3
Mn3(AsO4)2:8H2O	-14.45	Mn3(AsO4)2:8H2O
MnCl2:4H2O	-14.02	MnCl2:4H2O
MnSO4	-12.23	MnSO4
Nantokite	-9.90	CuCl
Nsutite	-4.40	MnO2
Portlandite	-12.34	Ca(OH)2
Pyrochroite	-6.44	Mn(OH)2
Pyrolusite	-5.39	MnO2
Rhodochrosite	-0.60	MnCO3
Rhodochrosite(d)	-1.29	MnCO3
Scorodite	-8.10	FeAsO4:2H2O
Siderite	-4.62	FeCO3

Continuación Anexo B: Modelacion en Phreeqc. Indices de saturación para columna de agua en la laguna de Batuco para metales en A1 en invierno.

Phase	SI	
Siderite(d)(3)	-4.98	FeCO3
Smithsonite	-2.23	ZnCO3
Tenorite	-2.76	CuO
Zincite(c)	-3.50	ZnO
Zincosite	-13.09	ZnSO4
Zn(NO3)2:6H2O	-18.84	Zn(NO3)2:6H2O
Zn(OH)2-a	-4.08	Zn(OH)2
Zn(OH)2-b	-3.38	Zn(OH)2
Zn(OH)2-c	-3.83	Zn(OH)2
Zn(OH)2-e	-3.13	Zn(OH)2
Zn(OH)2-g	-3.34	Zn(OH)2
Zn2(OH)2SO4	-8.57	Zn2(OH)2SO4
Zn2(OH)3Cl	-8.79	Zn2(OH)3Cl
Zn3(AsO4)2:2.5w	-16.80	Zn3(AsO4)2:2.5H2O
Zn3O(SO4)2	-31.60	ZnO:2ZnSO4
Zn4(OH)6SO4	-12.73	Zn4(OH)6SO4
Zn5(OH)8Cl2	-17.31	Zn5(OH)8Cl2
ZnCl2	-19.90	ZnCl2
ZnCO3:H2O	-1.82	ZnCO3:H2O
ZnMetal	-48.02	Zn
ZnO(a)	-2.94	ZnO
ZnSO4:H2O	-9.22	ZnSO4:H2O

Anexo C: Modelacion en Phreeqc. Indices de saturación para columna de agua en la laguna de Batuco para metales en A1 en primavera.

Phase	SI	
Anhydrite	-2.22	CaSO4
Aragonite	-0.56	CaCO3
Arsenolite	-38.72	As2O3
As2O5(cr)	-36.04	As2O5
As_native	-45.67	As
Bianchite	-8.46	ZnSO4:6H2O
Birnessite	-9.78	MnO2
Bixbyite	-8.00	Mn2O3
Ca3(AsO4)2:4w	-17.08	Ca3(AsO4)2:4H2O
Calcite	-0.42	CaCO3
Claudetite	-38.75	As2O3
Fe(OH)3(a)	**2.30**	**Fe(OH)3**
Fe3(OH)8	**1.64**	**Fe3(OH)8**

Continuación Anexo C: Modelacion en Phreeqc. Indices de saturación para columna de agua en la laguna de Batuco para metales en A1 en primavera.

Phase	SI	
Goethite	8.22	FeOOH
Goslarite	-8.27	ZnSO4:7H2O
Gypsum	-2.01	CaSO4:2H2O
Hausmannite	-10.12	Mn3O4
Hematite	**18.46**	**Fe2O3**
Jarosite-K	-2.78	KFe3(SO4)2(OH)6
JarositeH	-8.78	(H3O)Fe3(SO4)2(OH)6
Maghemite	**7.99**	**Fe2O3**
Magnetite	**18.25**	**Fe3O4**
Manganite	-4.22	MnOOH
Melanterite	-8.25	FeSO4:7H2O
Mn2(SO4)3	-56.65	Mn2(SO4)3
Mn3(AsO4)2:8H2O	-16.06	Mn3(AsO4)2:8H2O
MnSO4	-12.15	MnSO4
Nsutite	-8.74	MnO2
Portlandite	-11.38	Ca(OH)2
Pyrochroite	-6.78	Mn(OH)2
Pyrolusite	-7.40	MnO2
Rhodochrosite	-0.70	MnCO3
Rhodochrosite(d)	-1.44	MnCO3
Scorodite	-7.58	FeAsO4:2H2O
Siderite	-1.87	FeCO3
Siderite(d)(3)	-2.32	FeCO3
Smithsonite	-2.53	ZnCO3
Zincite(c)	-3.38	ZnO
Zincosite	-13.19	ZnSO4
Zn(OH)2-a	-4.74	Zn(OH)2
Zn(OH)2-b	-4.04	Zn(OH)2
Zn(OH)2-c	-4.49	Zn(OH)2
Zn(OH)2-e	-3.79	Zn(OH)2
Zn(OH)2-g	-4.00	Zn(OH)2
Zn2(OH)2SO4	-10.02	Zn2(OH)2SO4
Zn3(AsO4)2:2.5w	-19.36	Zn3(AsO4)2:2.5H2O
Zn3O(SO4)2	-31.61	ZnO:2ZnSO4
Zn4(OH)6SO4	-15.49	Zn4(OH)6SO4
ZnCO3:H2O	-2.28	ZnCO3:H2O
ZnMetal	-43.36	Zn
ZnO(a)	-3.60	ZnO
ZnSO4:H2O	-9.63	ZnSO4:H2O

Anexo D: Modelacion en Phreeqc. Indices de saturación para columna de agua en la laguna de Batuco para metales en A1 en verano.

Phase	SI	
Anhydrite	-2.26	CaSO4
Aragonite	-0.45	CaCO3
Arsenolite	-43.29	As2O3
As2O5(cr)	-35.64	As2O5
As_native	-51.62	As
Bianchite	-8.05	ZnSO4:6H2O
Birnessite	-6.67	MnO2
Bixbyite	-4.01	Mn2O3
Ca3(AsO4)2:4w	-15.38	Ca3(AsO4)2:4H2O
Calcite	-0.31	CaCO3
Claudetite	-43.33	As2O3
Goslarite	-7.87	ZnSO4:7H2O
Gypsum	-2.05	CaSO4:2H2O
Hausmannite	-5.33	Mn3O4
Hydroxyapatite	-0.66	Ca5(PO4)3OH
Manganite	-2.31	MnOOH
Mn2(SO4)3	-54.04	Mn2(SO4)3
Mn3(AsO4)2:8H2O	-13.52	Mn3(AsO4)2:8H2O
Mn3(PO4)2	-15.55	Mn3(PO4)2
MnHPO4	**1.03**	**MnHPO4**
MnSO4	-11.87	MnSO4
Nsutite	-5.63	MnO2
Portlandite	-10.87	Ca(OH)2
Pyrochroite	-6.07	Mn(OH)2
Pyrolusite	-4.13	MnO2
Rhodochrosite	-0.31	MnCO3
Rhodochrosite(d)	-1.06	MnCO3
Smithsonite	-1.96	ZnCO3
Zincite(c)	-2.44	ZnO
Zincosite	-12.73	ZnSO4
Zn(OH)2-a	-3.85	Zn(OH)2
Zn(OH)2-b	-3.15	Zn(OH)2
Zn(OH)2-c	-3.60	Zn(OH)2
Zn(OH)2-e	-2.90	Zn(OH)2
Zn(OH)2-g	-3.11	Zn(OH)2
Zn2(OH)2SO4	-8.72	Zn2(OH)2SO4
Zn3(AsO4)2:2.5w	-16.30	Zn3(AsO4)2:2.5H2O
Zn3(PO4)2:4w	-8.94	Zn3(PO4)2:4H2O
Zn3O(SO4)2	-29.75	ZnO:2ZnSO4
Zn4(OH)6SO4	-12.42	Zn4(OH)6SO4
ZnCO3:H2O	-1.72	ZnCO3:H2O
ZnMetal	-44.78	Zn
ZnO(a)	-2.71	ZnO
ZnSO4:H2O	-9.19	ZnSO4:H2O

Anexo E: Modelacion en Phreeqc. Indices de saturación para columna de agua en la laguna de Batuco para metales en LC en otoño.

Phase	SI	
Anhydrite	-2.79	CaSO4
Aragonite	-0.37	CaCO3
Birnessite	-9.11	MnO2
Bixbyite	-6.96	Mn2O3
Calcite	-0.23	CaCO3
Gypsum	-2.56	CaSO4:2H2O
Hausmannite	-8.46	Mn3O4
Manganite	-3.45	MnOOH
Mn2(SO4)3	-60.83	Mn2(SO4)3
MnCl2:4H2O	-16.05	MnCl2:4H2O
MnSO4	-13.07	MnSO4
Nsutite	-8.07	MnO2
Portlandite	-10.48	Ca(OH)2
Pyrochroite	-5.91	Mn(OH)2
Pyrolusite	-7.21	MnO2
Rhodochrosite	-0.76	MnCO3
Rhodochrosite(d)	-1.49	MnCO3

Anexo F: Modelacion en Phreeqc. Indices de saturación para columna de agua en la laguna de Batuco para metales en LC en invierno.

Phase	SI	
Anhydrite	-2.30	CaSO4
Aragonite	**0.61**	**CaCO3**
Arsenolite	-43.97	As2O3
As2O5(cr)	-41.98	As2O5
As_native	-48.60	As
Bianchite	-10.55	ZnSO4:6H2O
Birnessite	-8.53	MnO2
Bixbyite	-7.79	Mn2O3
Ca3(AsO4)2:4w	-15.44	Ca3(AsO4)2:4H2O
Calcite	**0.76**	**CaCO3**
Claudetite	-44.02	As2O3
Goslarite	-10.28	ZnSO4:7H2O
Gypsum	-2.05	CaSO4:2H2O
Hausmannite	-10.11	Mn3O4
Manganite	-3.27	MnOOH
Mn2(SO4)3	-64.75	Mn2(SO4)3
Mn3(AsO4)2:8H2O	-20.03	Mn3(AsO4)2:8H2O
MnCl2:4H2O	-16.49	MnCl2:4H2O
MnSO4	-14.45	MnSO4

Continuación Anexo F: Modelacion en Phreeqc. Indices de saturación para columna de agua en la laguna de Batuco para metales en LC en invierno.

Phase	SI	
Nsutite	-7.49	MnO2
Portlandite	-9.64	Ca(OH)2
Pyrochroite	-6.13	Mn(OH)2
Pyrolusite	-7.79	MnO2
Rhodochrosite	-1.38	MnCO3
Rhodochrosite(d)	-2.08	MnCO3
Smithsonite	-3.46	ZnCO3
Zincite(c)	-3.45	ZnO
Zincosite	-15.76	ZnSO4
Zn(NO3)2:6H2O	-22.03	Zn(NO3)2:6H2O
Zn(OH)2-a	-4.26	Zn(OH)2
Zn(OH)2-b	-3.56	Zn(OH)2
Zn(OH)2-c	-4.01	Zn(OH)2
Zn(OH)2-e	-3.31	Zn(OH)2
Zn(OH)2-g	-3.52	Zn(OH)2
Zn2(OH)2SO4	-11.63	Zn2(OH)2SO4
Zn2(OH)3Cl	-10.45	Zn2(OH)3Cl
Zn3(AsO4)2:2.5w	-23.84	Zn3(AsO4)2:2.5H2O
Zn3O(SO4)2	-36.88	ZnO:2ZnSO4
Zn4(OH)6SO4	-16.15	Zn4(OH)6SO4
Zn5(OH)8Cl2	-20.81	Zn5(OH)8Cl2
ZnCl2	-22.49	ZnCl2
ZnCO3:H2O	-3.10	ZnCO3:H2O
ZnMetal	-44.41	Zn
ZnO(a)	-3.12	ZnO
ZnSO4:H2O	-11.99	ZnSO4:H2O

Anexo G: Modelacion en Phreeqc. Indices de saturación para columna de agua en la laguna de Batuco para metales en LC en primavera.

Phase	SI	
Anhydrite	-2.27	CaSO4
Antlerite	-9.56	Cu3(OH)4SO4
Aragonite	**0.34**	**CaCO3**
Arsenolite	-48.59	As2O3
As2O5(cr)	-41.27	As2O5
As_native	-54.33	As
Atacamite	-6.37	Cu2(OH)3Cl
Azurite	-7.49	Cu3(OH)2(CO3)2
Bianchite	-9.69	ZnSO4:6H2O
Birnessite	-5.17	MnO2
Bixbyite	-1.88	Mn2O3
Brochantite	-10.26	Cu4(OH)6SO4

Continuación Anexo G: Modelacion en Phreeqc. Indices de saturación para columna de agua en la laguna de Batuco para metales en LC en primavera.

Phase	SI	
Ca3(AsO4)2:4w	-15.31	Ca3(AsO4)2:4H2O
Calcite	**0.49**	**CaCO3**
Chalcanthite	-11.31	CuSO4:5H2O
Claudetite	-48.63	As2O3
Cu(OH)2	-2.37	Cu(OH)2
Cu2(OH)3NO3	-10.22	Cu2(OH)3NO3
Cu2SO4	-28.26	Cu2SO4
Cu3(AsO4)2:6w	-21.10	Cu3(AsO4)2:6H2O
CuCO3	-5.68	CuCO3
CuMetal	-10.10	Cu
CuOCuSO4	-19.32	CuO:CuSO4
Cuprite	-8.30	Cu2O
CuSO4	-17.06	CuSO4
Goslarite	-9.48	ZnSO4:7H2O
Gypsum -	2.04	CaSO4:2H2O
Hausmannite	-2.24	Mn3O4
Langite	-11.91	Cu4(OH)6SO4:H2O
Malachite	-3.87	Cu2(OH)2CO3
Manganite	-0.91	MnOOH
Melanothallite	-20.71	CuCl2
Mn2(SO4)3	-57.81	Mn2(SO4)3
Mn3(AsO4)2:8H2O	-15.26	Mn3(AsO4)2:8H2O
MnCl2:4H2O	-15.46	MnCl2:4H2O
MnSO4	-12.62	MnSO4
Nantokite	-9.77	CuCl
Nsutite	-4.13	MnO2
Portlandite	-9.27	Ca(OH)2
Pyrochroite	-4.77	Mn(OH)2
Pyrolusite	-3.27	MnO2
Rhodochrosite	-0.11	MnCO3
Rhodochrosite(d)	-0.84	MnCO3
Smithsonite	-2.83	ZnCO3
Tenorite	-1.35	CuO
Zincite(c)	-2.40	ZnO
Zincosite	-14.56	ZnSO4
Zn(NO3)2:6H2O	-21.74	Zn(NO3)2:6H2O
Zn(OH)2-a	-3.60	Zn(OH)2
Zn(OH)2-b	-2.90	Zn(OH)2
Zn(OH)2-c	-3.35	Zn(OH)2
Zn(OH)2-e	-2.65	Zn(OH)2
Zn(OH)2-g	-2.86	Zn(OH)2
Zn2(OH)2SO4	-10.11	Zn2(OH)2SO4
Zn2(OH)3Cl	-9.14	Zn2(OH)3Cl
Zn3(AsO4)2:2.5w	-21.17	Zn3(AsO4)2:2.5H2O
Zn3O(SO4)2	-33.39	ZnO:2ZnSO4

Continuación Anexo G: Modelacion en Phreeqc. Indices de saturación para columna de agua en la laguna de Batuco para metales en LC en primavera.

Phase	SI	
Zn4(OH)6SO4	-13.31	Zn4(OH)6SO4
Zn5(OH)8Cl2	-17.53	Zn5(OH)8Cl2
ZnCl2	-21.54	ZnCl2
ZnCO3:H2O	-2.55	ZnCO3:H2O
ZnMetal	-45.09	Zn
ZnO(a)	-2.46	ZnO
ZnSO4:H2O	-10.94	ZnSO4:H2O

Anexo H: Modelacion en Phreeqc. Indices de saturación para columna de agua en la laguna de Batuco para metales en LC en verano.

Phase	SI	
Anhydrite	-2.21	CaSO4
Aragonite	**0.01**	**CaCO3**
Arsenolite	-48.49	As2O3
As2O5(cr)	-38.80	As2O5
As_native	-55.90	As
Bianchite	-8.61	ZnSO4:6H2O
Ca3(AsO4)2:4w	-15.11	Ca3(AsO4)2:4H2O
Calcite	**0.16**	**CaCO3**
Claudetite	-48.53	As2O3
Goslarite	-8.42	ZnSO4:7H2O
Gypsum	-1.99	CaSO4:2H2O
Portlandite	-9.88	Ca(OH)2
Smithsonite	-2.13	ZnCO3
Zincite(c)	-2.02	ZnO
Zincosite	-13.38	ZnSO4
Zn(NO3)2:6H2O	-22.03	Zn(NO3)2:6H2O
Zn(OH)2-a	-3.33	Zn(OH)2
Zn(OH)2-b	-2.63	Zn(OH)2
Zn(OH)2-c	-3.08	Zn(OH)2
Zn(OH)2-e	-2.38	Zn(OH)2
Zn(OH)2-g	-2.59	Zn(OH)2
Zn2(OH)2SO4	-8.76	Zn2(OH)2SO4
Zn2(OH)3Cl	-8.07	Zn2(OH)3Cl
Zn3(AsO4)2:2.5w	-17.89	Zn3(AsO4)2:2.5H2O
Zn3O(SO4)2	-30.65	ZnO:2ZnSO4
Zn4(OH)6SO4	-11.42	Zn4(OH)6SO4
Zn5(OH)8Cl2	-15.12	Zn5(OH)8Cl2

Continuación Anexo H: Modelacion en Phreeqc. Indices de saturación para columna de agua en la laguna de Batuco para metales en LC en verano.

Phase	SI	
ZnCl2	-20.12	ZnCl2
ZnCO3:H2O	-1.87	ZnCO3:H2O
ZnMetal	-45.64	Zn
ZnO(a)	-2.19	ZnO
ZnSO4:H2O	-9.80	nSO4:H2O

Anexo I: Modelacion en Phreeqc. Indices de saturación para columna de agua en la laguna de Batuco para metales en E1 en otoño.

Phase	SI	
Anhydrite	-3.15	CaSO4
Aragonite	-1.59	CaCO3
Birnessite	-8.86	MnO2
Bixbyite	-9.33	Mn2O3
Calcite	-1.44	CaCO3
Gypsum	-2.91	CaSO4:2H2O
Hausmannite	-13.12	Mn3O4
Manganite	-4.30	MnOOH
Mn2(SO4)3	-57.93	Mn2(SO4)3
MnCl2:4H2O	-15.98	MnCl2:4H2O
MnSO4	-13.34	MnSO4
Nsutite	-7.82	MnO2
Portlandite	-12.98	Ca(OH)2
Pyrochroite	-7.86	Mn(OH)2
Pyrolusite	-7.62	MnO2
Rhodochrosite	-1.72	MnCO3
Rhodochrosite(d)	-2.44	MnCO3

Anexo J: Modelacion en Phreeqc. Indices de saturación para columna de agua en la laguna de Batuco para metales en E1 en invierno.

Phase	SI	
Anhydrite	-2.24	CaSO4
Aragonite	-0.62	CaCO3
Arsenolite	-44.74	As2O3
As2O5(cr)	-36.14	As2O5
As_native	-54.19	As
Birnessite	-6.37	MnO2
Bixbyite	-7.61	Mn2O3
Ca3(AsO4)2:4w	-16.52	Ca3(AsO4)2:4H2O

Continuación Anexo J: Modelacion en Phreeqc. Indices de saturación para columna de agua en la laguna de Batuco para metales en E1 en invierno.

Phase	SI	
Calcite	-0.47	CaCO3
Claudetite	-44.80	As2O3
Gypsum	-1.99	CaSO4:2H2O
Hausmannite	-11.64	Mn3O4
Hydroxyapatite	-4.12	Ca5(PO4)3OH
Manganite	-2.91	MnOOH
Mn2(SO4)3	-57.67	Mn2(SO4)3
Mn3(AsO4)2:8H2O	-18.52	Mn3(AsO4)2:8H2O
Mn3(PO4)2	-20.96	Mn3(PO4)2
MnCl2:4H2O	-15.39	MnCl2:4H2O
MnHPO4	-0.84	MnHPO4
MnSO4	-13.66	MnSO4
Nsutite	-5.34	MnO2
Portlandite	-12.19	Ca(OH)2
Pyrochroite	-7.57	Mn(OH)2
Pyrolusite	-6.15	MnO2
Rhodochrosite	-1.74	MnCO3
Rhodochrosite(d)	-2.44	MnCO3

Anexo K: Modelacion en Phreeqc. Indices de saturación para columna de agua en la laguna de Batuco para metales en E1 en primavera.

Phase	SI	
Anhydrite	-1.91	CaSO4
Antlerite	-8.04	Cu3(OH)4SO4
Aragonite	-0.44	CaCO3
Arsenolite	-39.43	As2O3
As2O5(cr)	-36.53	As2O5
As_native	-46.27	As
Atacamite	-5.68	Cu2(OH)3Cl
Azurite	-5.74	Cu3(OH)2(CO3)2
Bianchite	-8.01	ZnSO4:6H2O
Birnessite	-9.25	MnO2
Bixbyite	-7.31	Mn2O3
Brochantite	-9.04	Cu4(OH)6SO4
Ca3(AsO4)2:4w	-16.77	Ca3(AsO4)2:4H2O
Calcite	-0.30	CaCO3
Chalcanthite	-9.20	CuSO4:5H2O
Claudetite	-39.47	As2O3
Cu(OH)2	-2.59	Cu(OH)2
Cu2(OH)3NO3	-9.69	Cu2(OH)3NO3

Continuación Anexo K: Modelacion en Phreeqc. Indices de saturación para columna de agua en la laguna de Batuco para metales en E1 en primavera.

Phase	SI	
Cu2SO4	-24.00	Cu2SO4
Cu3(AsO4)2:6w	-17.26	Cu3(AsO4)2:6H2O
CuCO3	-4.72	CuCO3
CuMetal	-8.07	Cu
CuOCuSO4	-17.32	CuO:CuSO4
Cuprite	-6.51	Cu2O
CuSO4	-14.85	CuSO4
Goslarite	-7.82	ZnSO4:7H2O
Gypsum	-1.69	CaSO4:2H2O
Hausmannite	-9.18	Mn3O4
Langite	-10.49	Cu4(OH)6SO4:H2O
Malachite	-3.12	Cu2(OH)2CO3
Manganite	-3.79	MnOOH
Melanothallite	-18.55	CuCl2
Mn2(SO4)3	-55.88	Mn2(SO4)3
Mn3(AsO4)2:8H2O	-15.57	Mn3(AsO4)2:8H2O
MnCl2:4H2O	-14.83	MnCl2:4H2O
MnSO4	-11.81	MnSO4
Nantokite	-7.71	CuCl
Nsutite	-8.22	MnO2
Portlandite	-11.18	Ca(OH)2
Pyrochroite	-6.45	Mn(OH)2
Pyrolusite	-7.03	MnO2
Rhodochrosite	-0.52	MnCO3
Rhodochrosite(d)	-1.26	MnCO3
Smithsonite	-2.28	ZnCO3
Tenorite	-1.57	CuO
Zincite(c)	-3.02	ZnO
Zincosite	-12.78	ZnSO4
Zn(NO3)2:6H2O	-20.41	Zn(NO3)2:6H2O
Zn(OH)2-a	-4.34	Zn(OH)2
Zn(OH)2-b	-3.64	Zn(OH)2
Zn(OH)2-c	-4.09	Zn(OH)2
Zn(OH)2-e	-3.39	Zn(OH)2
Zn(OH)2-g	-3.60	Zn(OH)2
Zn2(OH)2SO4	-9.16	Zn2(OH)2SO4
Zn2(OH)3Cl	-9.40	Zn2(OH)3Cl
Zn3(AsO4)2:2.5w	-18.64	Zn3(AsO4)2:2.5H2O
Zn3O(SO4)2	-30.45	ZnO:2ZnSO4
Zn4(OH)6SO4	-13.83	Zn4(OH)6SO4

Continuación Anexo K: Modelacion en Phreeqc. Indices de saturación para columna de agua en la laguna de Batuco para metales en E1 en primavera.

Phase	SI	
Zn5(OH)8Cl2	-18.79	Zn5(OH)8Cl2
ZnCl2	-19.78	ZnCl2
ZnCO3:H2O	-2.02	ZnCO3:H2O
ZnMetal	-43.24	Zn
ZnO(a)	-3.19	ZnO
ZnSO4:H2O	-9.20	ZnSO4:H2O

Anexo L: Modelacion en Phreeqc. Indices de saturación para columna de agua en la laguna de Batuco para metales en E1 en verano.

Phase	SI	
Anhydrite	-2.13	CaSO4
Antlerite	-7.56	Cu3(OH)4SO4
Aragonite	-0.20	CaCO3
Arsenolite	-30.95	As2O3
As2O5(cr)	-38.06	As2O5
As_native	-34.53	As
Atacamite	-5.13	Cu2(OH)3Cl
Azurite	-5.42	Cu3(OH)2(CO3)2
Bianchite	-8.19	ZnSO4:6H2O
Birnessite	-14.09	MnO2
Bixbyite	-11.99	Mn2O3
Brochantite	-8.04	Cu4(OH)6SO4
Ca3(AsO4)2:4w	-15.70	Ca3(AsO4)2:4H2O
Calcite	-0.05	CaCO3
Chalcanthite	-9.77	CuSO4:5H2O
Claudetite	-30.99	As2O3
Cu(OH)2	-2.07	Cu(OH)2
Cu2(OH)3NO3	-9.46	Cu2(OH)3NO3
Cu2SO4	-19.05	Cu2SO4
Cu3(AsO4)2:6w	-17.22	Cu3(AsO4)2:6H2O
CuCO3	-4.82	CuCO3
CuMetal	-2.55	Cu
CuOCuSO4	-17.37	CuO:CuSO4
Cuprite	-0.47	Cu2O
CuSO4	-15.42	CuSO4
Goslarite	-7.99	ZnSO4:7H2O
Gypsum	-1.91	CaSO4:2H2O
Hausmannite	-13.71	Mn3O4
Langite	-9.49	Cu4(OH)6SO4:H2O
Malachite	-2.70	Cu2(OH)2CO3

Continuación Anexo L: Modelacion en Phreeqc. Indices de saturación para columna de agua en la laguna de Batuco para metales en E1 en verano.

Phase	SI	
Manganite	-6.13	MnOOH
Melanothallite	-19.02	CuCl2
Mn2(SO4)3	-63.83	Mn2(SO4)3
Mn3(AsO4)2:8H2O	-16.62	Mn3(AsO4)2:8H2O
MnCl2:4H2O	-15.66	MnCl2:4H2O
MnSO4	-12.74	MnSO4
Nantokite	-5.18	CuCl
Nsutite	-13.06	MnO2
Portlandite	-10.32	Ca(OH)2
Pyrochroite	-6.29	Mn(OH)2
Pyrolusite	-11.87	MnO2
Rhodochrosite	-0.98	MnCO3
Rhodochrosite(d)	-1.72	MnCO3
Smithsonite	-1.99	ZnCO3
Tenorite	-1.05	CuO
Zincite(c)	-2.11	ZnO
Zincosite	-12.96	ZnSO4
Zn(NO3)2:6H2O	-21.13	Zn(NO3)2:6H2O
Zn(OH)2-a	-3.42	Zn(OH)2
Zn(OH)2-b	-2.72	Zn(OH)2
Zn(OH)2-c	-3.17	Zn(OH)2
Zn(OH)2-e	-2.47	Zn(OH)2
Zn(OH)2-g	-2.68	Zn(OH)2
Zn2(OH)2SO4	-8.42	Zn2(OH)2SO4
Zn2(OH)3Cl	-8.07	Zn2(OH)3Cl
Zn3(AsO4)2:2.5w	-17.42	Zn3(AsO4)2:2.5H2O
Zn3O(SO4)2	-29.89	ZnO:2ZnSO4
Zn4(OH)6SO4	-11.27	Zn4(OH)6SO4
Zn5(OH)8Cl2	-15.21	Zn5(OH)8Cl2
ZnCl2	-19.86	ZnCl2
ZnCO3:H2O	-1.73	ZnCO3:H2O
ZnMetal	-37.33	Zn
ZnO(a)	-2.28	ZnO
ZnSO4:H2O	-9.38	ZnSO4:H2O

Anexo M: Modelacion en Phreeqc. Simulación día/noche para Indices de saturación en columna de agua para la laguna de Batuco en A1 en primavera.

Phase	SI	
Anhydrite	-2.23	CaSO4
Aragonite	-1.41	CaCO3
Arsenolite	-13.84	As2O3
As2O5(cr)	-64.04	As2O5
As_native	5.53	As
Bianchite	-8.15	ZnSO4:6H2O
Birnessite	-36.44	MnO2
Bixbyite	-37.79	Mn2O3
Ca3(AsO4)2:4w	-49.20	Ca3(AsO4)2:4H2O
Calcite	-1.26	CaCO3
Claudetite	-13.89	As2O3
Fe(OH)3(a)	-9.81	Fe(OH)3
Fe3(OH)8	-21.72	Fe3(OH)8
Goethite	-4.29	FeOOH
Goslarite	-7.86	ZnSO4:7H2O
Gypsum	-1.98	CaSO4:2H2O
Hausmannite	-42.11	Mn3O4
Hematite	-6.62	Fe2O3
Jarosite-K	-37.87	KFe3(SO4)2(OH)6
JarositeH	-43.85	(H3O)Fe3(SO4)2(OH)6
Maghemite	-16.23	Fe2O3
Magnetite	-6.52	Fe3O4
Manganite	-18.18	MnOOH
Melanterite	-5.85	FeSO4:7H2O
Mn2(SO4)3	-82.89	Mn2(SO4)3
Mn3(AsO4)2:8H2O	-47.82	Mn3(AsO4)2:8H2O
MnSO4	-12.43	MnSO4
Nsutite	-35.40	MnO2
Portlandite	-13.62	Ca(OH)2
Pyrochroite	-8.04	Mn(OH)2
Pyrolusite	-35.88	MnO2
Rhodochrosite	-1.40	MnCO3
Rhodochrosite(d)	-2.11	MnCO3
Scorodite	-33.68	FeAsO4:2H2O
Siderite	-0.49	FeCO3
Siderite(d)(3)	-0.86	FeCO3
Smithsonite	-3.14	ZnCO3
Zincite(c)	-5.07	ZnO
Zincosite	-13.40	ZnSO4
Zn(OH)2-a	-5.82	Zn(OH)2
Zn(OH)2-b	-5.12	Zn(OH)2

Continuación Anexo M: Modelacion en Phreeqc. Simulación día/noche para Indices de saturación en columna de agua para la laguna de Batuco en A1 en primavera.

Phase	SI	
Zn(OH)2-c	-5.57	Zn(OH)2
Zn(OH)2-e	-4.87	Zn(OH)2
Zn(OH)2-g	-5.08	Zn(OH)2
Zn2(OH)2SO4	-10.78	Zn2(OH)2SO4
Zn3(AsO4)2:2.5w	-50.58	Zn3(AsO4)2:2.5H2O
Zn3O(SO4)2	-33.78	ZnO:2ZnSO4
Zn4(OH)6SO4	-18.42	Zn4(OH)6SO4
ZnCO3:H2O	-2.77	ZnCO3:H2O
ZnMetal	-20.06	Zn
ZnO(a)	-4.68	ZnO
ZnSO4:H2O	-9.61	ZnSO4:H2O