

Presenta antecedentes Anteproyecto PPDA Rio Maipo: pdcuencariomaipo - Outlook - Google Chrome

about:blank

Eliminar Archivar Informar Mover a Responder Responder a todos Reenviar Zoom ...

Presenta antecedentes Anteproyecto PPDA Rio Maipo

Comenta...52025.pdf Paper 3 (1).pdf Paper 1.pdf Paper 2.pdf 2025012...92025.pdf

Friás Ossandón, Hugo Ignacio [REDACTED]
Para: pdcuencariomaipo
CC: oficina de partes; [REDACTED]

Responder Responder a todos Reenviar Mar 20/05/2025 0:56

Marcado Comienza el 20/05/2025. Finaliza el día 20/05/2025.

Comentarios Anteproyecto P... 6 MB Paper 3 (1).pdf 726 KB Paper 1.pdf 690 KB Paper 2.pdf 974 KB 20250128_AAS_Reducción_A... 2 MB

5 archivos adjuntos (10 MB) Guardar todo en OneDrive - Ministerio Del Medio Ambiente Descargar todo

[OFFICIAL]

Buenas tardes,

Junto con saludarles cordialmente, adjunto acompaña antecedentes respecto de la elaboración del anteproyecto del PPDA del Río Maipo:

- Carta conductora con informe técnico elaborado por hidrólica consultores.
- Paper *The role of local geochemical and mineralogical backgrounds as essential information to build efficient sediment quality guidelines at high-mountainous hydrothermally-altered basins (Mapocho basin, Chile)* 2021
- Estudio *"Hidrología y química de aguas en la cuenca alta del río Mapocho"*
- Paper *"An integrated modeling approach for mineral and metal transport in acidic rivers at high mountain porphyry Cu systems"* (2020).
- Escritura pública donde consta mi personería.

Atentos saludos,

[REDACTED]

Group Legal
Regulatory and Sustainable Development Specialist

AngloAmerican

viernes, 13 de junio de 2025

0:45

Santiago, [REDACTED]

Señores
Ministerio del Medio Ambiente
[REDACTED]

Mat.: Participación Consulta Ciudadana
Anteproyecto sobre Plan de Prevención y
Descontaminación cuenca del Río Maipo.

De mi consideración,

[REDACTED]
[REDACTED], ambos domiciliados para estos efectos [REDACTED] en Av. Isidora Goyeneche N°6666, piso 10, local 1001, Santiago, Región Metropolitana, por este acto,
[REDACTED] atención al proceso de Consulta Pública del anteproyecto sobre el Plan de Prevención y Descontaminación cuenca del Río Maipo, respetuosamente acompaña informe “MONITOREOS EN RECURSOS HIDRICOS Y GLACIARES” confeccionado por Hídrica Consultores.
[REDACTED]

En este sentido, es pertinente que el PPDA resultante distinga adecuadamente las diferentes fuentes de contaminación que se identifiquen y las subcuenca contaminantes, reconociendo correctamente la preexistencia aquas arriba de las condiciones hidroquímicas afectadas, considerando, como mínimo, obligaciones razonables, debidamente justificadas, basadas en información técnica correcta, proporcionales, objetivas, realistas, justas y con exigencias cumplibles, teniendo en cuenta especialmente la situación de instalaciones ubicadas fuera del área de vigilancia, como la mina Los Bronces cuya influencia es objetivamente mínima conforme con lo que se despr

Sin otro particular, le s

MONITOREOS LBI EN RECURSOS HIDRICOS Y GLACIARES (CONTRATO P2401211)

MONITOREO CALIDAD DE AGUAS ÁREA DE VIGILANCIA MP-1 DE NSCA
RÍO MAIPO
HID-25-08

REV. B

Preparado para:



Mayo 2025

CONTENIDO

CONTENIDO	I	
FIGURAS	II	
TABLAS	IV	
CAPÍTULO 1	INTRODUCCIÓN	5
1.1	GENERAL	5
1.2	OBJETIVO	6
CAPÍTULO 2	REVISION DEL ESTADO DE LA CALIDAD DEL AGUA EN CUENCA MAPOCHO ALTO	7
2.1	REVISIÓN DE ANTECEDENTES	7
2.2	REVISIÓN DE LA NSCA DEL RÍO MAIPO	14
2.3	REVISIÓN DE MONITOREOS EN AREA DE VIGILANCIA MP-1	18
2.4	REVISIÓN DE MONITOREOS SECTORES AFLUENTES DE AREA DE VIGILANCIA MP-1	26
CAPÍTULO 3	CONCLUSIONES	32
CAPÍTULO 4	REFERENCIAS	34

FIGURAS

Figura 2-1 Resumen de evolución de datos históricos de parámetros medidos en Red de Control periodo 2015-2023	8
Figura 2-2 Niveles de calidad ambiental por Área de Vigilancia	9
Figura 2-3 Red de Control de la NSCA Cuenca Río Maipo	9
Figura 2-4 Ubicación puntos de monitoreo calidad de aguas superficiales del PAT.....	11
Figura 2-5 Hidrograma de caudales medios mensuales estaciones fluviométricas DGA	13
Figura 2-6 Síntesis metodológica para definición de niveles de calidad en la NSCA del río Maipo	16
Figura 2-7 SO ₄ ²⁻ en punto de monitoreo Río Mapocho en Los Almendros (RM-LA).....	20
Figura 2-8 Zn Total en punto de monitoreo Río Mapocho en Los Almendros (RM-LA).....	20
Figura 2-9 CE en punto de monitoreo Río Mapocho en Los Almendros (RM-LA).....	21
Figura 2-10 Cl ⁻ en punto de monitoreo Río Mapocho en Los Almendros (RM-LA).....	21
Figura 2-11 pH en punto de monitoreo Río Mapocho en Los Almendros (RM-LA)	22
Figura 2-12 N-NO ₃ ⁻ en punto de monitoreo Río Mapocho en Los Almendros (RM-LA)	22
Figura 2-13 P-PO ₄ ³⁻ en punto de monitoreo Río Mapocho en Los Almendros (RM-LA).....	23
Figura 2-14 OD en punto de monitoreo Río Mapocho en Los Almendros (RM-LA).....	23
Figura 2-15 SO ₄ ²⁻ en punto de monitoreo Estero San Francisco antes Estero Yerba Loca (SF-AYL)	26
Figura 2-16 Zn en punto de monitoreo Estero San Francisco antes Estero Yerba Loca (SF-AYL)	27
Figura 2-17 pH en punto de monitoreo Estero San Francisco antes Estero Yerba Loca (SF-AYL)	27
Figura 2-18 SO ₄ ²⁻ en punto de monitoreo Estero Yerba Loca antes Estero San Francisco (YL-ASF)	28
Figura 2-19 Zn en punto de monitoreo Estero Yerba Loca antes Estero San Francisco (YL-ASF)	29
Figura 2-20 pH en punto de monitoreo Estero Yerba Loca antes Estero San Francisco (YL-ASF)	29
Figura 2-21 SO ₄ ²⁻ en punto de monitoreo Río Molina antes San Francisco (RM-ASF)	30

[OFFICIAL]



Figura 2-22 Zn en punto de monitoreo Río Molina antes San Francisco (RM-ASF)	31
Figura 2-23 pH en punto de monitoreo Río Molina antes San Francisco (RM-ASF)	31

[OFFICIAL]



TABLAS

Tabla 2-1 Puntos de muestreo de calidad de aguas superficiales del PAT.	10
Tabla 2-2 Resumen de evolución de datos históricos de parámetros medidos en Red de Control periodo 1991-2023	25

CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN

1.1 GENERAL

Anglo American Sur (AAS) ha solicitado a Hídrica WRC la revisión del Decreto Supremo 21 del 28 de junio de 2023 (del Ministerio del Medio Ambiente), donde se declara Zona Saturada por Oxígeno Disuelto (OD), Conductividad Eléctrica (CE), Potencial de Hidrógeno (pH), Cloruro (Cl^-), Sulfato, (SO_4^{2-}), Nitrato (N-NO_3^-), Ortofósfato (P-PO_4^{3-}), Zinc disuelto (Zinc_{dis}), y Zona Latente por Demanda Biológica de Oxígeno (DBO_5) a la cuenca del río Maipo.

En este proceso, es recomendable hacer seguimiento y participar en la tramitación del PPDA (Plan de Prevención y/o Descontaminación Ambiental) de la cuenca del río Maipo, a través de las etapas de consulta de anteproyecto y demás establecidas. Esto con el objetivo de distinguir las fuentes de contaminación que se identifiquen y las subcuencas contaminantes, representar correctamente la preexistencia aguas arriba de las condiciones hidroquímicas afectadas y que las obligaciones que se dispongan en el PPDA sean razonables, debidamente justificadas, basadas en información técnicamente correcta, proporcionales, objetivas, realistas, justas y con exigencias cumplibles, considerando apropiadamente la situación de las instalaciones ubicadas fuera del área de vigilancia, como la mina Los Bronces, cuya influencia es mínima.

De manera posterior, el 6 de enero de 2025 a través de la Resolución Exenta N°33 el Ministerio del Medio Ambiente dio inicio al proceso de elaboración del PPDA para los parámetros referidos en el primer párrafo en la cuenca de río Maipo, dejando como fecha límite el 19 de mayo de 2025 para que cualquier persona, natural o jurídica, pueda aportar antecedentes técnicos, científicos, sociales y económicos sobre las zonas latentes y saturadas declaradas.

Antes esto, se ha desarrollado la siguiente Minuta Técnica, donde se expone la información base recopilada desde antecedentes públicos y de propiedad de AAS, la cual permite caracterizar actual e históricamente el estado de la calidad de las aguas en el área en que AAS cuenca con injerencia de algún tipo, la cual es monitoreada por medio de un Plan de Alerta Temprana de monitoreo de calidad de aguas superficiales comprometido en la RCA N°3159/2007.

[OFFICIAL]



1.2 OBJETIVO

Los objetivos y alcances de la presente minuta son:

- Presentar antecedentes técnico-científicos sobre la calidad de las aguas en cursos de agua que descargan o forman parte del área de vigilancia de la NSCA del río Maipo.
- Revisar la idoneidad de los límites establecidos en la NSCA del río Maipo para el sector MP-1.



CAPÍTULO 2 REVISIÓN DEL ESTADO DE LA CALIDAD DEL AGUA EN CUENCA MAPOCHO ALTO

2.1 REVISIÓN DE ANTECEDENTES

Para un correcto análisis del estado de la calidad de las aguas en una cuenca, se debe tener en consideración las distintas condiciones que pueden darse en toda su extensión, como puede ser la variabilidad hidrológica espacial y temporal (precipitación y escorrentía) y la cantidad de extracciones y descargas de agua que puedan ejecutar los usuarios de agua. Para incorporar estas diferencias, la NSCA de la cuenca del río Maipo ha separado la cuenca en distintas áreas de vigilancia, las cuales se presentan en la Figura 2-3, y para las cuales se han determinado distintos límites de los parámetros considerados para el cumplimiento de la norma.

Además, si bien el Decreto Supremo 21 del 28 de junio de 2023 declara como ZLS (Zona Latente y Saturada) toda la cuenca del río Maipo, en el presente informe solo se considerará analizar el área de vigilancia MP-1, ya que donde AAS cuenta con monitoreos históricos y actuales en puntos ubicados en su interior y en sus afluentes, las cuales se ha denominado en la red de control de la NSCA de la cuenca del río Maipo como áreas de observación (EYL-obs, FRA-obs y MOL-obs). En esta área de vigilancia (MP-1), el DS 21 identificó a partir del periodo de monitoreo 2017-2019 una condición de excedencia por saturación en los parámetros Oxígeno Disuelto (OD), Cloruro (Cl^-), Sulfato (SO_4^{2-}) y Zinc disuelto (Zn_{dis}), y una condición de excedencia por latencia en el parámetro Conductividad Eléctrica (CE).

Asimismo, revisado el ultimo “INFORME TÉCNICO DE CUMPLIMIENTO DE NORMAS DE CALIDAD DEL AGUA NORMAS SECUNDARIAS DE CALIDAD AMBIENTAL PARA LA PROTECCIÓN DE LAS AGUAS DE LA CUENCA DEL RIO MAIPO” (SMA, 2024) código DFZ-2024-2917-XIII-NC de diciembre de 2024, se constata de acuerdo a la Figura 2-1 que para el último trienio analizado (2021-2023), se ha mantenido el incumplimiento con saturación de los parámetros Oxígeno Disuelto (OD), Sulfato (SO_4^{2-}) y Zinc disuelto (Zn_{dis}) y Conductividad Eléctrica (CE), a los cuales se ha sumado el pH, Nitrato (N-NO_3^-) y Demanda Biológica de Oxígeno en 5 días (DBO_5).

[OFFICIAL]

Parámetro	2015-2017	2016-2018	2017-2019	2018-2020	2019-2021	2020-2022	2021-2023
	MP-1						
pH							
C. Eléctrica	Yellow	Yellow	Yellow	Orange	Orange	Orange	Orange
O. Disuelto	Yellow	Orange	Orange	Orange	Orange	Orange	Orange
Cloruro	Orange	Yellow	Orange	Yellow			
Sulfato	Green	Orange	Orange	Orange	Orange	Orange	Orange
Cromo total							
Níquel disuelto	Green				Yellow		
Plomo disuelto	Green						
Zinc disuelto	Orange						
Nitrato							
Ortofosfato							
DBO5	Green	Green			Orange	Orange	Orange

Fuente: INFORME TÉCNICO DE CUMPLIMIENTO DE NORMAS DE CALIDAD DEL AGUA NORMAS SECUNDARIAS DE CALIDAD AMBIENTAL PARA LA PROTECCIÓN DE LAS AGUAS DE LA CUENCA DEL RÍO MAIPO (SMA, 2024)

Figura 2-1 Resumen de evolución de datos históricos de parámetros medidos en Red de Control periodo 2015-2023

En la Figura 2-2 se presentan los niveles de calidad por área de vigilancia de la cuenca río Maipo.

[OFFICIAL]

Nº	Parámetro	Unidad	MA-1	MA-2	MA-3	MA-4	MA-5	MP-1	MP-2	AN-1	LA-1	PU-1	PU-2
1	Oxígeno disuelto	mg/l	8	8	8	8	6	8	6	6	5	8	5
2	Conductividad eléctrica	µS/cm	1900	1900	1900	1600	1600	400	1600	1600	1900	400	1750
3	pH	-	6,5-8,7	6,5-8,7	6,5-8,7	6,5-8,7	6,5-8,7	6,5-8,5	6,5-8,5	6,5-8,5	6,5-8,5	6,5-8,5	6,5-8,5
4	Cloruro	mg/l	300	240	240	180	180	30	240	180	240	30	240
5	Sulfato	mg/l	430	380	380	380	380	150	380	380	480	150	380
6	Demanda biológica de oxígeno	mg/l	8	8	8	8	8	5	10	10	10	5	10
7	Nitrato	mg/l N-NO ₃ -	0,5	0,5	0,5	4	8	1,5	10	4	4	1,5	10
8	Ortofósfato	mg/l P-PO ₄ -	0,08	0,08	0,08	0,15	1	0,08	2,5	0,15	0,6	0,6	2,5
9	Pbomo disuelto	mg/l	0,007	0,007	0,007	0,007	0,007	0,007	0,007	0,007	0,007	0,007	0,007
10	Níquel disuelto	ng/l	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
11	Zinc disuelto	ng/l	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03
12	Cromo total	mg/l	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05

Fuente: MMA (2013)

Figura 2-2 Niveles de calidad ambiental por Área de VigilanciaFuente: Sitio web www.biodiversidadrm.mma.gob.cl**Figura 2-3 Red de Control de la NSCA Cuenca Río Maipo**

[OFFICIAL]

Los puntos de monitoreo que cuenta AAS se presentan en la Tabla 2-1 y en la Figura 2-4. De ellos, tres forman parte del PAT de aguas superficiales de Proyecto PDLB (RCA N°3159/2007), los cuales son Río Mapocho en Los Almendros (RM-LA, ubicada en el área de vigilancia MP-1), Estero San Francisco antes Junta con el Estero Yerba Loca (SF-AYL, ubicada en el área de observación FRA-obs), Estero Yerba Loca antes Junta con Estero San Francisco (YL-ASF, ubicada en el área de observación EYL-obs), lo cual es complementado con los datos de la estación DGA Río Molina antes Junta con Estero San Francisco (RM-ASF, ubicada en el área de observación MOL-obs). Los reportes de monitoreos de AAS que cubren el periodo 2011-2024 fueron obtenidos directamente del sitio web de SNIFA (sitio web: <https://snifa.sma.gob.cl/UnidadFiscalizable/Ficha/229>), mientras que los reportes de monitoreo de la DGA cubren el periodo anterior 1991-2010 (1991-2023 para RM-ASF), junto con su registro de caudal para todo el horizonte temporal analizado (<https://snia.mop.gob.cl/BNAConsultas/reportes>).

Tabla 2-1 Puntos de muestreo de calidad de aguas superficiales del PAT.

Cuenca	Nombre	Ubicación	Coordinada UTM WGS84		Monitoreo PAT AAS	Monitoreo DGA
			Este (m)	Norte (m)		
Estero San Francisco	SF-AYL	Estero San Francisco antes de la junta con estero Yerba Loca	373.058	6.310.089	2011-2024	1991-2010
Estero Yerba Loca	YL-ASF	En la desembocadura del estero Yerba Loca antes de junta con el estero San Francisco	373.067	6.309.680	2011-2024	1991-2010
Río Molina	RM-ASF	En el río Molina antes de su junta con el estero San Francisco	370.093	6.306.418	-	1991-2023
Río Maipo	RM-LA	Río Mapocho en Los Almendros, aguas arriba del estero Arrayán	369.942	6.306.389	2011-2024	1991-2010

Fuente: Reporte Estaciones DGA y Reportes SNIFA AAS

[OFFICIAL]

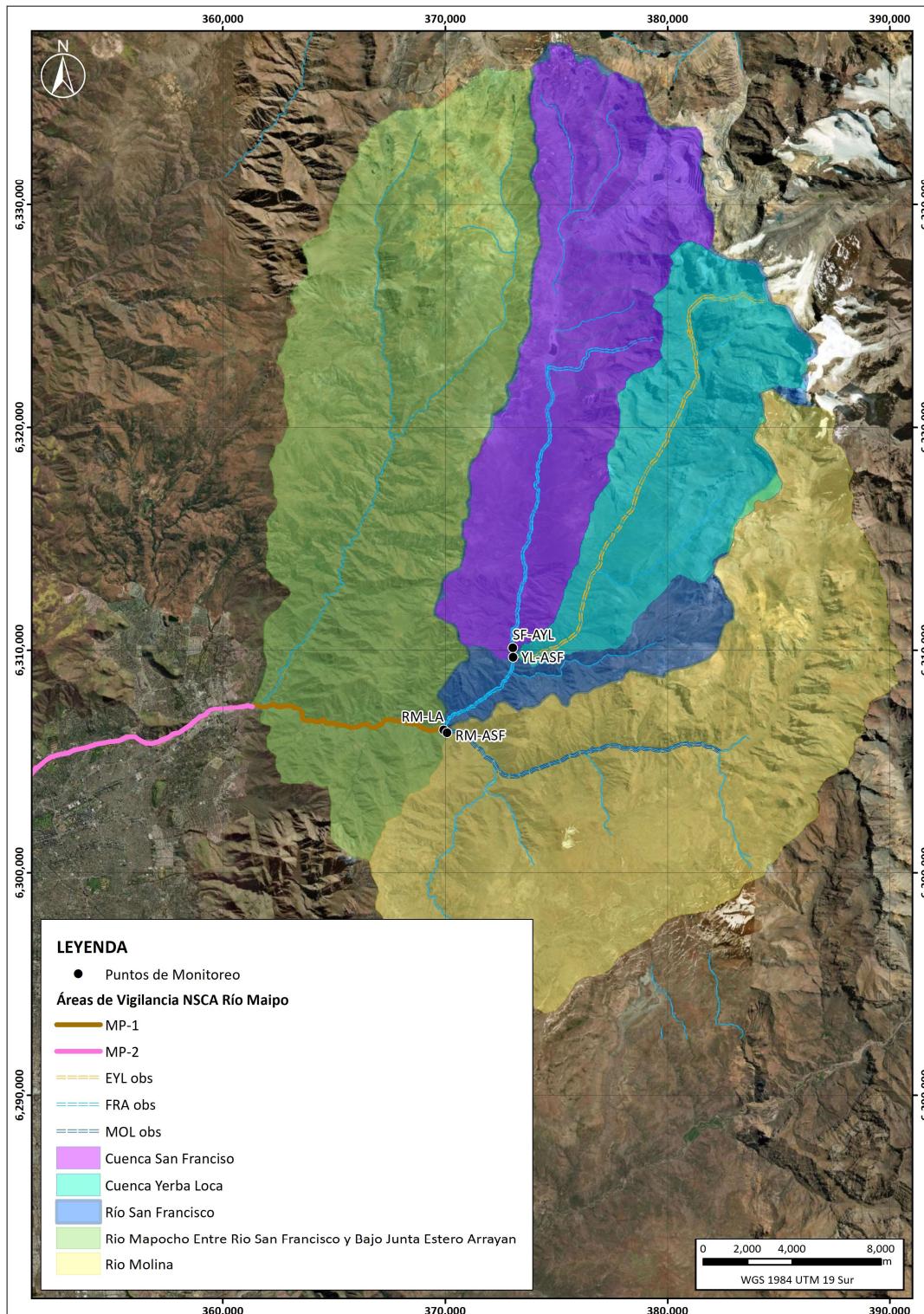
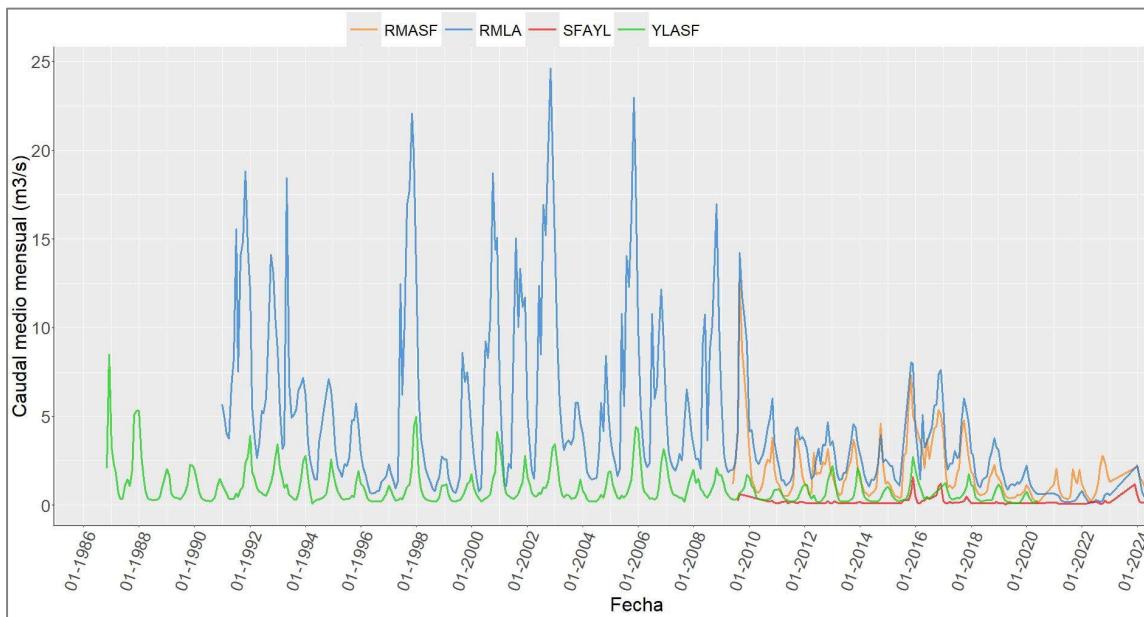


Figura 2-4 Ubicación puntos de monitoreo calidad de aguas superficiales del PAT

Sobre la calidad de las aguas, se realizó un análisis de las series históricas de los puntos de monitoreo donde se toma en cuenta el contexto del área de estudio bajo los siguientes puntos:

- La cuenca del Mapocho Alto se compone de las subcuenca de Yerba Loca, San Francisco y Molina, con elevaciones que van desde los 966 a 4.900 m s.n.m, donde estas diferencias de elevación dan lugar a un ambiente periglacial que en verano es la principal fuente de agua para los ríos y esteros que constituyen la hidrografía de la cuenca.
- Las precipitaciones en la cuenca ocurren fundamentalmente en invierno, y actualmente se encuentran disminuidas en forma significativa como consecuencia de la mega sequía que domina el clima local desde el 2010. Además, por efectos del cambio climático las precipitaciones en la zona central de Chile han disminuido drásticamente.
- La geología característica de la cabecera de la cuenca en conjunto con el régimen hidrometeorológico, generan procesos de drenaje ácido de roca de forma natural. Las variaciones en los parámetros hidroquímicos e hidrológicos en los ríos San Francisco, Yerba Loca y Molina, tienen un condicionamiento estacional que incide sobre la calidad del agua, generando un efecto combinado que repercute en la química del río Mapocho. Esas variaciones son en parte dependientes del proceso de drenaje ácido natural, como también de las variaciones en caudales de los ríos.
- Tal es el caso de los cambios hidrológicos en el estero Yerba Loca y el río Molina, y su influencia en el río Mapocho. En general, el río Molina es el mayor aportante de caudal al Mapocho a lo largo del año (70% de su descarga anual), sin embargo, durante las estaciones secas, el estero Yerba Loca aporta mayores caudales, producto de su mayor respaldo nivoglacial, y del menor aporte desde el río Molina; llegando a constituir entre un 30 a 50% del caudal del río Mapocho, con la consecuente influencia en la calidad de agua; por el hecho de la calidad de agua está influenciado naturalmente por drenaje ácido en las condiciones de acidez natural del estero Yerba Loca, que se acentúa más aún en períodos de sequía (Figura 2-5).

[OFFICIAL]



Fuente: Elaboración propia

Figura 2-5 Hidrograma de caudales medios mensuales estaciones fluviométricas DGA

- Como consecuencia del período de mega sequía, hay un “*incremento en la gravedad del drenaje ácido de roca en Yerba Loca [...] con menor pH y concentración de HCO_3^- , además de mayores valores medios de conductividad eléctrica, dureza, SO_4^{2-} , Cu, Mn, As y Ni*”(Valenzuela et al., 2020). Esto es consistente con lo que se observa en la estación YL-ASF y releva la importancia de establecer umbrales de calidad específicos para las subcuencas, ya que “si se aplicaran los mismos límites a todas las aguas que constituyen el Mapocho Alto, las concentraciones naturales de algunos elementos en Yerba Loca se considerarían contaminantes” (Valenzuela et al., 2020).
- Más aún, debido a las expectativas de impacto del cambio climático, la normativa ambiental de calidad de agua “*debe ser revisada cada pocos años, a la luz de los nuevos datos recolectados, para ajustar los límites regulatorios [...] Este conocimiento histórico es esencial para implementar guías ambientales de calidad de agua realistas, que incorporen una traza hidrogeoquímica regional y local, además de posibles efectos del cambio climático (ej. Mega sequías). Este conocimiento detallado evitará innecesarios malentendidos socioambientales y conflictos en áreas naturales donde la presencia de actividades mineras es común o esperada*” (Valenzuela et al., 2020).

Luego, se realiza un análisis de cada uno de los puntos de monitoreo que se encuentran dentro del área de vigilancia MP-1 (RM-LA) y en las tres áreas de observación de los cursos de agua afluentes al río Mapocho (RM-ASF, SF-AYL y YL-ASF). Las variaciones temporales de los parámetros son consistentes en general con los efectos esperados a partir de cambios en el

[OFFICIAL]



régimen hidrológico, destacando en particular el período de mega sequía ocurrida desde 2010 en adelante.

2.2 REVISIÓN DE LA NSCA DEL RÍO MAIPO

En el marco de la declaración de zona en latencia y saturación en la cuenca del río Maipo, por la presencia de ciertos componentes en el cuerpo de agua, se solicitó revisar el contenido de la Norma Secundaria de Calidad Ambiental (NSCA) con respecto a los límites de calidad establecidos para el punto de control MP-1. Este punto se encuentra directamente relacionado con las actividades desarrolladas por la empresa minera Angloamerican por lo que resulta relevante entender el fundamento técnico de los valores normados que debe cumplir.

A continuación, se presenta la información referida al área de vigilancia correspondiente, los parámetros aplicables en MP-1 y la metodología utilizada para la definición de los límites. Parte del análisis considera antecedentes técnicos disponibles en el expediente electrónico de la norma, accesible en:

https://planesynormas.mma.gob.cl/normas/expediente/index.php?tipo=busqueda&id_expediente=924975.

Delimitación del área de vigilancia asociada al punto MP-1

El punto de control MP-1 forma parte del área de vigilancia definida en la NSCA del río Maipo, la cual fue establecida considerando diversos criterios técnicos, entre los que se incluyen: tipología, red hidrográfica, uso del suelo, presiones hidromorfológicas, inventario de emisiones puntuales y difusas, y cobertura de estaciones de monitoreo de calidad de agua, entre otros antecedentes. En el expediente electrónico de la norma se enumeran dichos criterios, pero no se detalla su aplicación específica al área de MP-1.

De acuerdo con lo indicado en la norma, MP-1 se ubica desde la confluencia del río San Francisco con el río Molina hasta la confluencia con el estero Arrayán. Si bien las operaciones de Anglo American no se ubican en este tramo, su zona de intervención se localiza en un área que aporta aguas a esta área de vigilancia, por lo que existe una relación hidrológica indirecta con el punto de control MP-1.

Parámetros normados y valores establecidos para el punto MP-1

La NSCA del río Maipo establece valores de calidad ambiental para distintos parámetros en el punto MP-1, en función de los usos protegidos y objetivos de conservación definidos para el tramo. La selección de estos parámetros consideró criterios técnicos como nivel de toxicidad,

capacidad para describir el estado ecológico del sistema y asociación con fuentes de presión puntuales y difusas.

Metodología utilizada para la definición de los límites normativos

La definición de los valores de calidad ambiental en el punto MP-1 se basó en una metodología técnica que combinó análisis estadístico de datos históricos con aproximaciones de riesgo ecológico (ERE), tal como se describe en los apartados 3.3 y 3.3.1 del expediente de la NSCA del río Maipo.

Primero, se utilizaron datos de calidad de agua recolectados entre los años 2001 y 2012, representativos de las condiciones base de la cuenca. Luego, se aplicaron criterios estadísticos para establecer cinco clases de calidad (Clase 1 a Clase 5), siguiendo un enfoque utilizado internacionalmente, como en la Comunidad Europea (apartado 3.3).

Las clases se definieron según patrones observados en distintas estaciones de monitoreo: las clases 1 y 2 se basaron en las mejores estaciones, utilizando el percentil 50 (Clase 1) y 95 (Clase 2) de sus registros. La Clase 4 se definió como el percentil 95 de las estaciones de peor calidad. A partir de estos valores, se interpoló la Clase 3 como el promedio entre los umbrales de las Clases 2 y 4, y la Clase 5 se asignó a los valores que exceden el límite de la Clase 4 (apartado 3.3.2).

Cuando fue posible, esta estructura fue complementada con evaluaciones de riesgo ecológico (ERE), que permiten establecer niveles de protección basados en la sensibilidad de especies acuáticas locales. Esta verificación cruzada entre ERE y datos *in situ* permitió validar los umbrales propuestos en términos ecológicos (apartado 3.3.1).

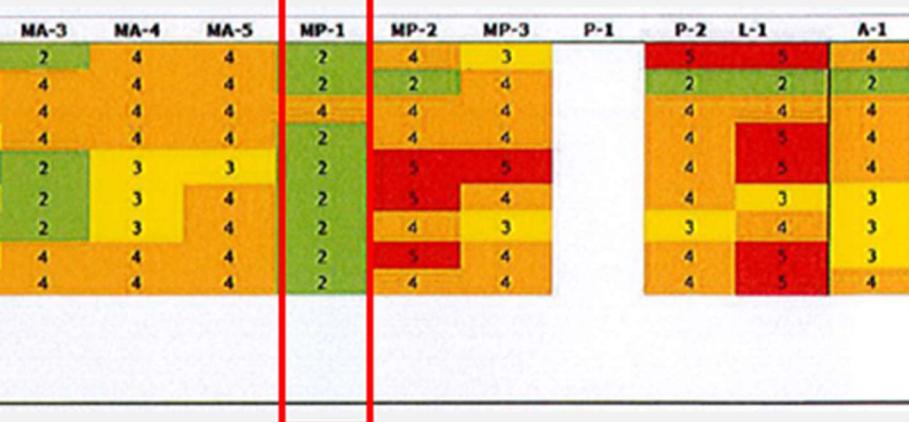
Finalmente, los valores fueron revisados a la luz de los objetivos ambientales definidos para cada área de vigilancia, asegurando su coherencia con los usos protegidos y las metas de conservación del tramo (apartado 3.3.1). En este contexto, se asignó una clase de calidad objetivo por parámetro en cada punto de control, como MP-1, considerando la calidad observada en el período 2009–2012, el nivel de presión ambiental existente y la factibilidad de alcanzar condiciones acordes a los objetivos de protección definidos para el tramo.

La figura muestra el proceso de definición de clases de calidad en la NSCA del río Maipo, basado en datos 2001–2012 y validación con ERE, así como la asignación final de límites por parámetro, definidos en función de la calidad observada entre 2009 y 2012. Se destaca el punto MP-1.

cial]

establecimiento de 5 clases de calidad verificadas con Evaluación de Riesgo Ecológico - ERE)

Parámetro	Unidad	clase 1	clase 2	clase 3	clase 4	clase 5
Oxígeno disuelto	mg/l	10	8	6.5	5	< 5
pH	Unidad pH	7,5-9,0	6,5-8,5	6,3-8,7	6,0-9,0	< 6,0- > 9,0
Conductividad	µS/cm	200	400	1500	1900	> 1900
DBOS	mg/l	2	5	8	10	> 10
Nitrato (N-NO ₃)	mg/l	0,5	1,5	5	8 ^a	> 8
Fosfato (P-PO ₄)	mg/l	0,01	0,08	0,5	1 ^b	> 1
Cloruros	mg/l	8	15 ^a	135	250	> 250
Sulfatos	mg/l	75	150	275	400	> 400
Zinc disuelto	mg/l			0,03		
Cromo total	mg/l			0,05		
Pbomo disuelto	mg/l			0,007		
Níquel disuelto	mg/l			0,02		



2

Re
ambiSe asig
paráme
calidad e

Caso con norma:

Parámetro	MA-1	MA-2	MA-3	...
Oxígeno disuelto	2	2	2	
pH máximo	4	4	4	
pH mínimo	2	2	2	
Conductividad	4	4	4	
DBOS	3	3	3	
Nitrato (N-NO ₃)	1	1	2	
Fosfato (P-PO ₄)	2	2	2	
Cloruros	2	4	4	
Sulfatos	4	4	4	
Cromo total	2	2	2	
Zinc disuelto	2	2	2	
Pbomo disuelto	2	2	2	
Níquel disuelto	2	2	2	

Figura 2-6 Síntesis metodológica para definición de niveles de calidad en la NSCA del río Maipo

[OFFICIAL]

Análisis de límites establecidos para los parámetros Zinc y Sulfato

Cabe señalar que, al comparar el valor normado final para zinc (Zn) en el punto MP-1 (0,03 mg/L) con los antecedentes contenidos en las etapas previas del proceso normativo, se observa una diferencia significativa. En particular, los registros de monitoreo históricos considerados en el anteproyecto de norma (ver estación MP TR 10, equivalente a MP-1) presentan concentraciones del orden de 0,18 mg/L. Esta diferencia refleja un criterio más restrictivo en la definición del valor normado.

ESTACION/TRAMO	PARAMETRO	P66 2003-2004	p66 2004-2005	ANTEPROYECTO	REG HIST DGA HASTA 2005	NUEVA PROPUESTA	AGUAS ANDINAS	PAPELES CORDILLERA	VÍÑAS DE CHILE	AGIES	GUÍA CLASE 2 CONAMA	DS90 río SD	1333 RIEGO
MA TR 10	Zn	0.03	0.12	0.14	0.106	0.15	*	*	*	*	1	3	2
MA TR 20	Zn	0.04	0.07	0.14	0.120	0.15	3	*	*	*	1	3	2
VO TR 10	Zn	0.05	0.03	0.3	0.196	0.20	*	*	*	*	1	3	2
YE TR10	Zn	0.02	0.04	0.3	0.029	0.05	0.05	*	*	*	1	3	2
CO TR 10	Zn	0.06	0.08	0.09	0.112	0.12	*	*	*	*	1	3	2
OL TR 10	Zn	0.02	0.02	0.05	0.049	0.05	*	*	*	*	1	3	2
MO TR 10	Zn	0.02	0.02	0.025	0.022	0.02	*	*	*	*	1	3	2
SF TR 10	Zn	0.02	0.14	0.3	0.230	0.25	*	*	*	*	1	3	2
AR TR 10	Zn	0.04	0.04	0.05	0.031	0.05	0.9	*	*	*	1	3	2
YL TR 10	Zn	0.02	0.24	0.025	0.228	0.25	*	*	*	*	1	3	2
EC TR 10	Zn	0.01	0.01	0.09	0.076	0.10	3	*	*	*	1	3	2
LA TR 10	Zn	0.07	0.06	0.09	0.080	0.10	3	*	*	*	1	3	2
MP TR 10	Zn	0.13	0.17	0.18	0.178	0.20	0.1	*	*	*	1	3	2
MP TR 20	Zn	0.06	0.05	0.12	0.138	0.15	0.08	*	*	*	1	3	2
MP TR 31	Zn	0.05	0.06	0.2	0.203	0.20	3	*	*	*	1	3	2
MP TR 32	Zn	0.03	0.02	0.09	0.086	0.10	3	*	*	*	1	3	2
MA TR 30	Zn	0.08	0.08	0.07	0.135	0.15	3	*	*	*	1	3	2
MA TR 40	Zn	0.03	0.03	0.07	0.063	0.10	3	*	*	*	1	3	2
MA TR 50	Zn	*	*	0.2	*	0.10	3	*	*	*	1	3	2
AN TR 10	Zn	0.10	0.12	0.1	0.066	0.15	*	*	*	*	1	3	2
PU TR 10	Zn	0.06	0.07	0.08	0.058	0.10	3	*	*	*	1	3	2
MA TR 60	Zn	0.05	0.05	0.05	0.057	0.10	*	*	*	*	1	3	2

En el caso del sulfato (SO_4), el valor normado final en el punto MP-1 (equivalente a MP-TR-10) fue establecido en 150 mg/L, levemente superior al valor de referencia considerado en el anteproyecto (115 mg/L), basado en datos históricos.

[OFFICIAL]

ESTACION/TRAMO	PARAMETRO	P66 2003-2004	P66 2004-2005	ANTEPROYECTO	REG HIST DSA HASTA 2005	NUEVA PROPUESTA	AGUAS ANDINAS	PAPELES CORDILLERA	VIÑAS DE CHILE	AGIES	GUIA CLASE 2 CONAMA	DS90 río SD	1333 RIEGO
MA TR 10	SO4	287	261	356	356	360	*	*	*	*	500	1000	250
MA TR 20	SO4	295	310	361	335	360	1000	*	1000	*	500	1000	250
VO TR 10	SO4	262	161	330	272	300	*	*	*	*	500	1000	250
YE TR10	SO4	321	251	304	347	350	389	*	*	*	500	1000	250
CO TR 10	SO4	336	277	361	375	400	*	*	*	*	500	1000	250
OL TR 10	SO4	70	59	79	84	90	*	*	*	*	500	1000	250
MO TR 10	SO4	17	18	22	20	20	*	*	*	*	500	1000	250
SF TR 10	SO4	174	147	208.7	209	210	*	*	*	*	500	1000	250
AR TR 10	SO4	92	92	96	95	100	84	*	*	*	500	1000	250
YL TR 10	SO4	200	182	250	200	200	*	*	*	*	500	1000	250
EC TR 10	SO4	26	23	26	24	25	1000	*	*	*	500	1000	250
LA TR 10	SO4	126	103	146	126	140	1000	*	*	*	500	1000	250
MP TR 10	SO4	112	102	115	111	120	101	*	*	*	500	1000	250
MI TR20	SO4	303	293	317	343	350	273	*	*	*	500	1000	250
MP TR 31	SO4	335	297	317	342	350	1000	*	*	*	350	500	1000
MP TR 32	SO4	281	275	317	295	350	1000	*	*	*	500	1000	250
MA TR 30	SO4	309	309	380	350	360	1000	*	*	*	500	1000	250
MA TR 40	SO4	291	292	310	306	360	1000	*	*	*	500	1000	250
MA TR 50	SO4	*	*	324	*	360	1000	*	*	*	500	1000	250
AN TR 10	SO4	285	258	313	308	320	1000	*	*	*	500	1000	250
PU TR 10	SO4	320	337	357	354	360	1000	*	*	*	500	1000	250
MA TR 60	SO4	290	299	339	335	360	*	*	*	*	500	1000	250

2.3 REVISIÓN DE MONITOREOS EN AREA DE VIGILANCIA MP-1

Punto de monitoreo en Río Mapocho en Los Almendros, aguas arriba del estero Arrayán (RM-LA)

Se puede observar en el grafico de la evolución en el tiempo del sulfato y el caudal medio mensual, que hay una relación entre los menores caudales que se dan desde aproximadamente el año 2010, y un aumento progresivo de la concentración de sulfato (Figura 2-7). En el caso de las concentraciones históricas, hasta la promulgación del DS 53 que establece la NSCA de la cuenca del río Maipo, las concentraciones de sulfato en el punto RM-LA se encuentran por lo general bajo el límite indicado en dicha norma (150 mg/L), lo que da cuenta que estaría representando de buena manera el estado basal de este parámetro en el área de vigilancia MP-1. No obstante, al existir una condición hidrológica distinta desde el año 2010, la reducción de precipitaciones y por lo tanto también de caudales en el río Mapocho, genera un aumento natural en la concentración de sulfato por encima de los 150 mg/L, para llegar a alcanzar hasta 300 mg/L, y un caso aislado de casi 600 mg/L. Esta concentración si bien es mayor a la concentración histórica vista, aún se mantiene por debajo de los límites indicados en las normas de riego y agua potable (250 m/L y 500 mg/L respectivamente), que serían los principales usos del agua en esta cuenca (INN, 1978, 2005).

Sobre los otros parámetros, se observa que en el caso del zinc (Figura 2-8), si bien la NSCA de la cuenca del río Maipo establece el límite para la concentración disuelta, solo se cuenta con datos de la concentración total. A pesar de este sesgo, se puede observar que, para el periodo histórico previo a la promulgación de la norma, era común que se superara el límite de 0,03

[OFFICIAL]



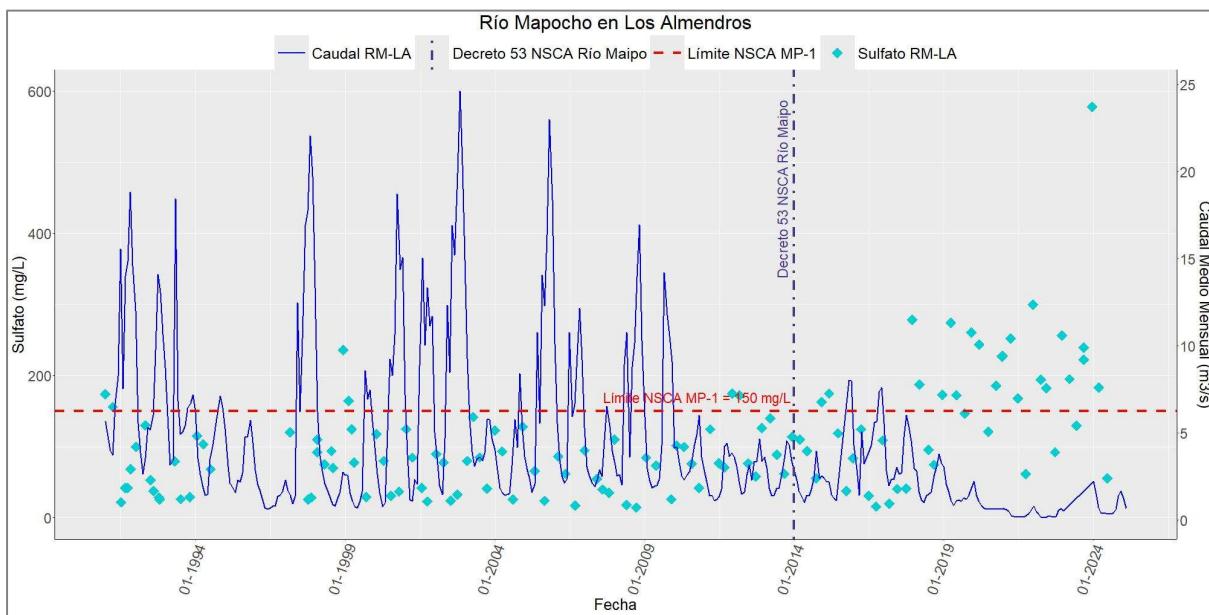
mg/, llegando a alcanzar casi 0,3 mg/L en varios muestreos. Si tomamos en cuenta luego el periodo donde se da la condición de sequía extrema (2010-2023), se mantiene la condición de superación de la norma, para alcanzar hasta casi 0,6 mg/L, evidenciando un aumento de las concentraciones de zinc con menores caudales del río Mapocho. Cabe señalar que los límites para zinc en las normas de agua potable y de riego es de 3 mg/L y 2 mg/L respectivamente, encontrándose en todos los monitoreos realizados por debajo de dichos límites.

Consistente con el comportamiento del sulfato, la conductividad eléctrica (Figura 2-9) se encuentra bajo el valor límite de la norma durante la mayor parte del periodo histórico (400 µS/cm). Desde 2010 se observa un aumento, lo que se presenta de manera más pronunciada a partir de 2017, superando el límite normativo en la mayoría de los muestreos. El cloruro si bien tiene un comportamiento similar, solo en pocos casos llega a superar el límite de 30 mg/L indicado en la norma (Figura 2-10)

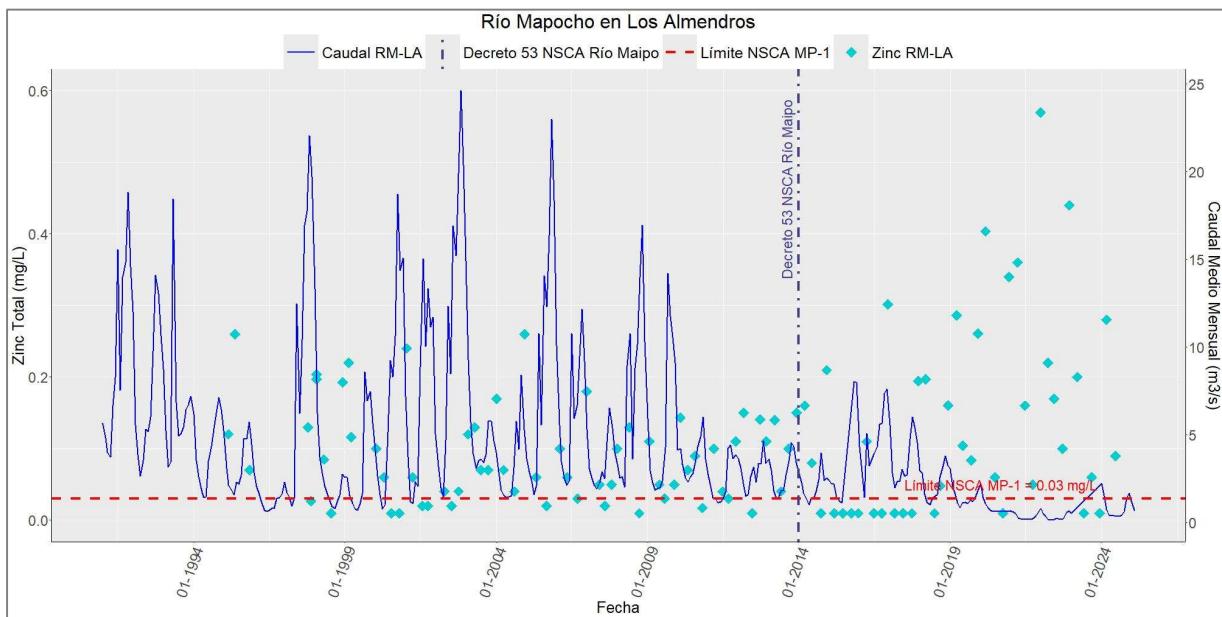
El pH se encuentra en general dentro del rango de referencia de 6,5 y 8,5 (Figura 2-11), aunque con casos que evidencian mayor acidificación. Al disminuir los caudales a partir del año 2010, estos casos de pH menores a 6,5 se vuelven más recurrentes, llegando incluso a 3,8.

Finalmente, los casos del nitrógeno de nitrato, ortofosfato y oxígeno disuelto (Figura 2-12, Figura 2-13 y Figura 2-14 respectivamente), si bien tiene escasas muestras en el periodo posterior a 2010, ya que no forman parte del PAT de Los Bronces, se puede ver que para condiciones hidrológicas normales de igual manera se supera en varios casos los límites indicados por la NSCA de la cuenca del río Maipo.

[OFFICIAL]



Fuente: Elaboración propia

Figura 2-7 SO₄²⁻ en punto de monitoreo Río Mapocho en Los Almendros (RM-LA)

Fuente: Elaboración propia

Figura 2-8 Zn Total en punto de monitoreo Río Mapocho en Los Almendros (RM-LA)

[OFFICIAL]

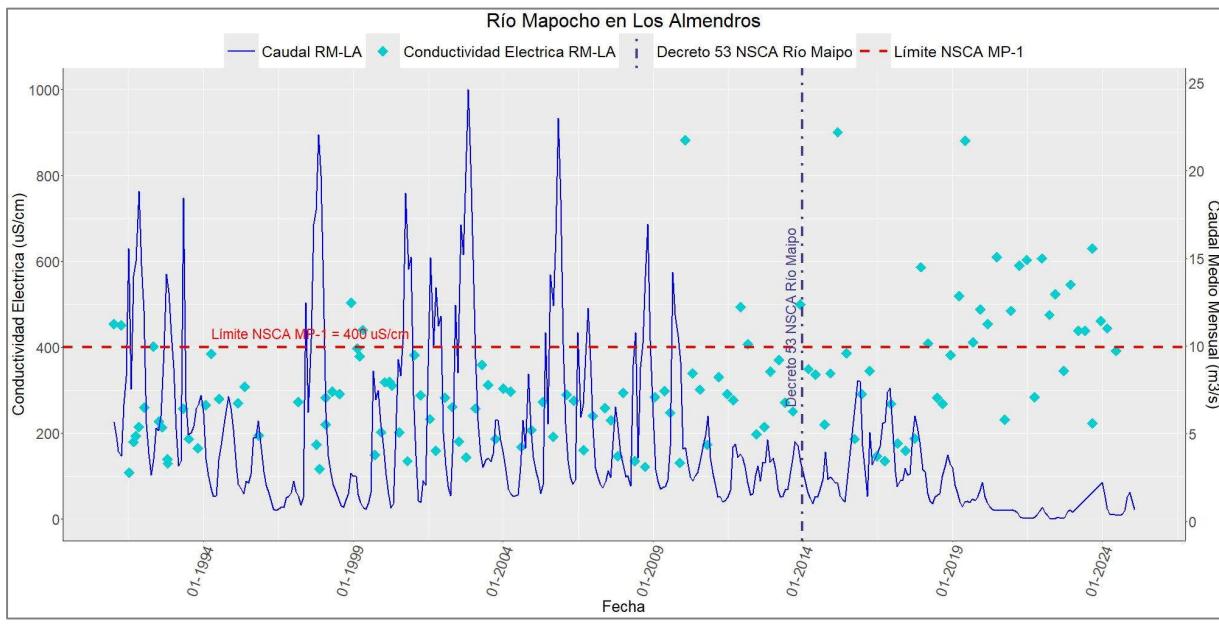


Figura 2-9 CE en punto de monitoreo Río Mapocho en Los Almendros (RM-LA)

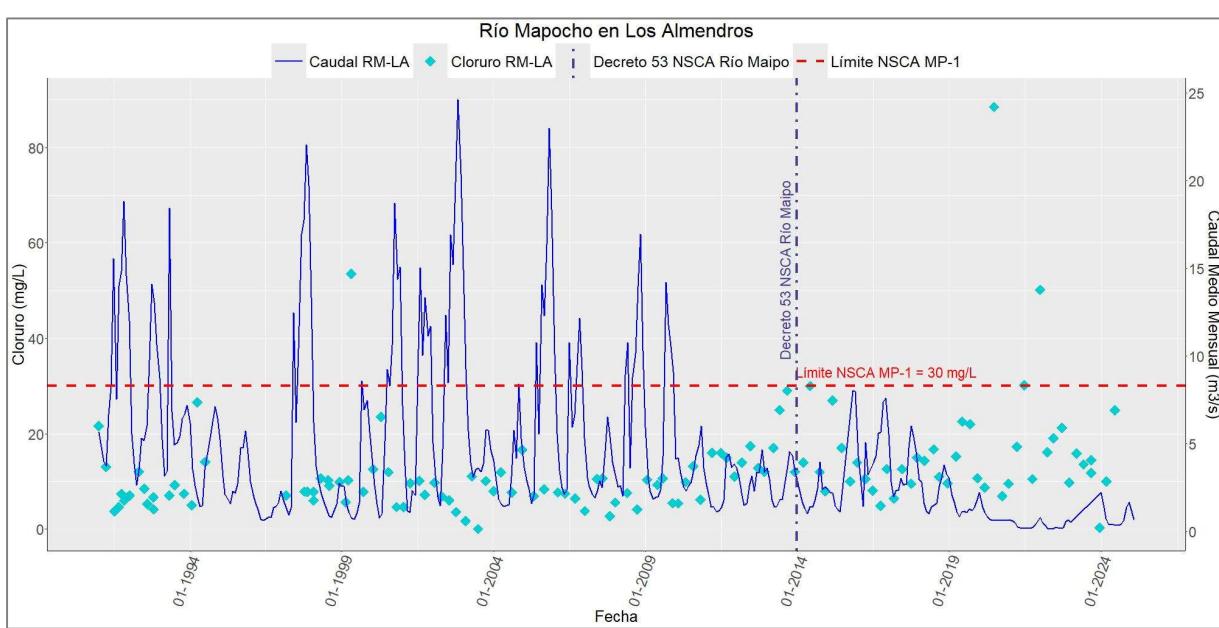


Figura 2-10 Cl⁻ en punto de monitoreo Río Mapocho en Los Almendros (RM-LA)

[OFFICIAL]

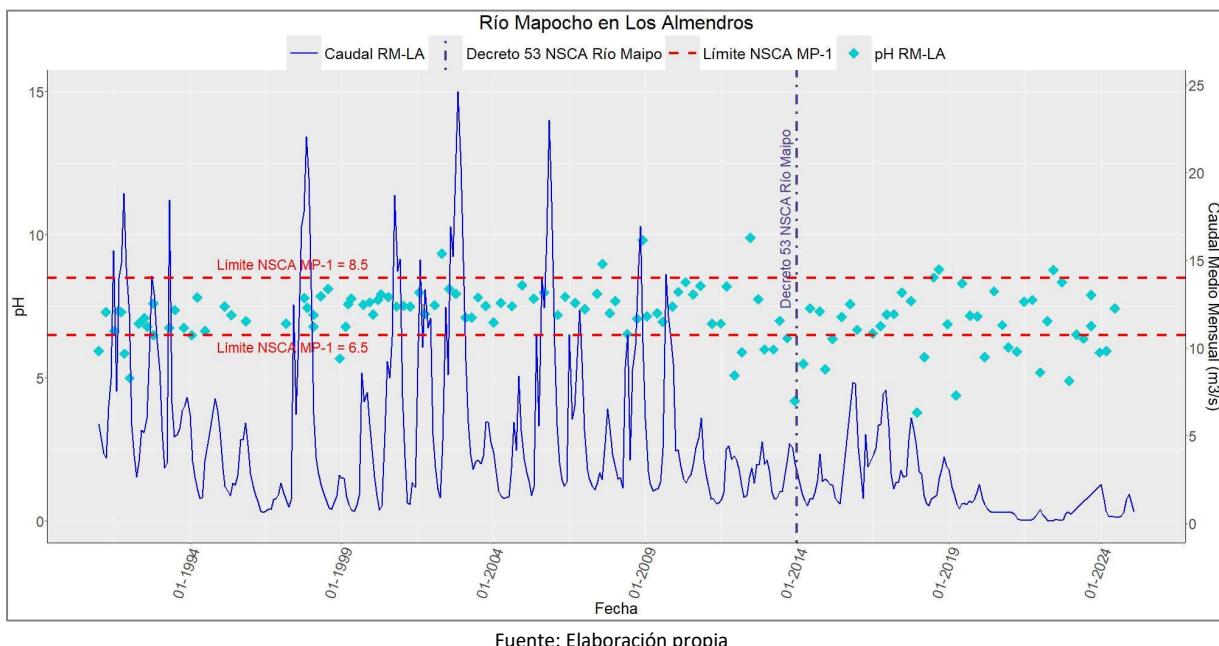


Figura 2-11 pH en punto de monitoreo Río Mapocho en Los Almendros (RM-LA)

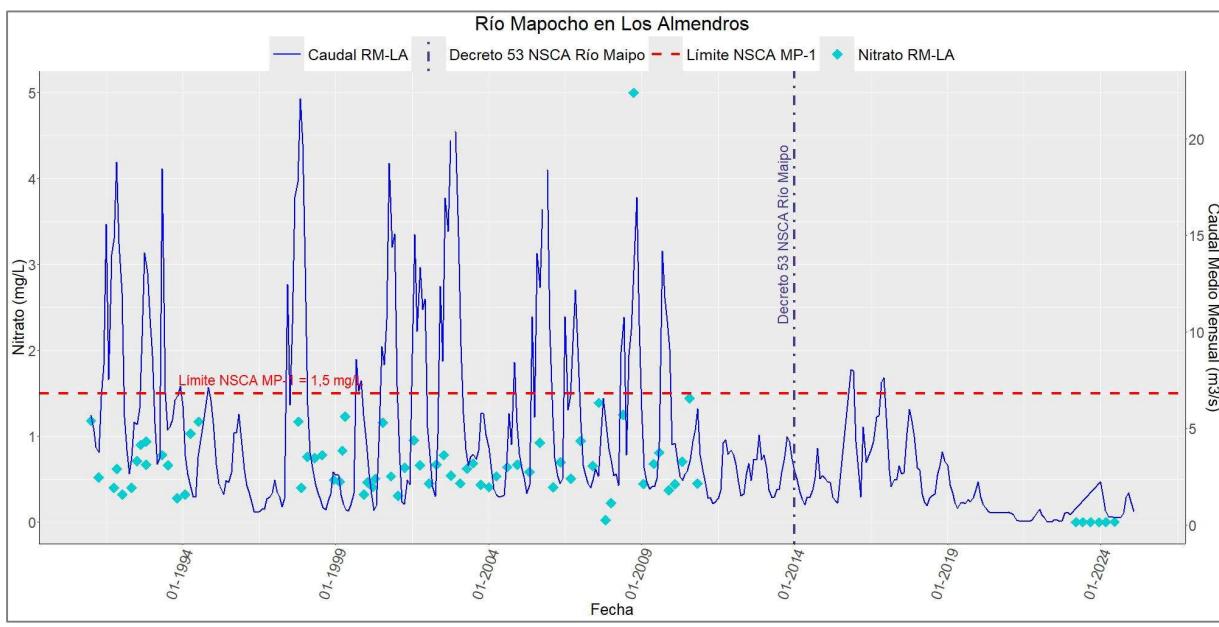


Figura 2-12 N-NO₃⁻ en punto de monitoreo Río Mapocho en Los Almendros (RM-LA)

[OFFICIAL]

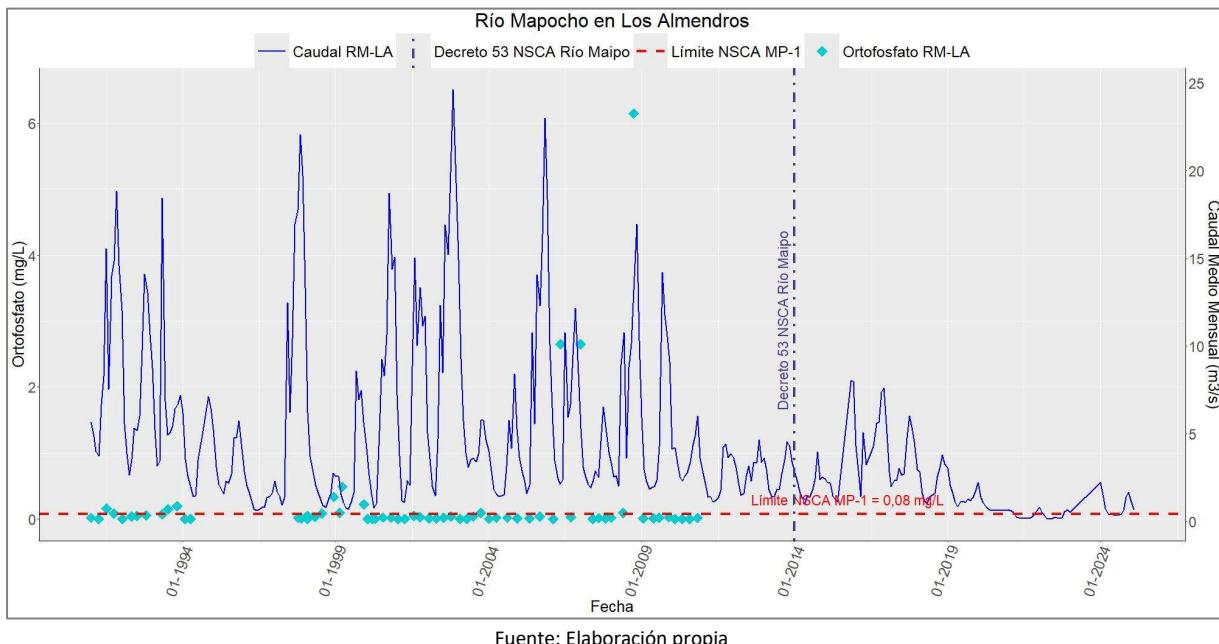


Figura 2-13 P-PO₄⁻ en punto de monitoreo Río Mapocho en Los Almendros (RM-LA)

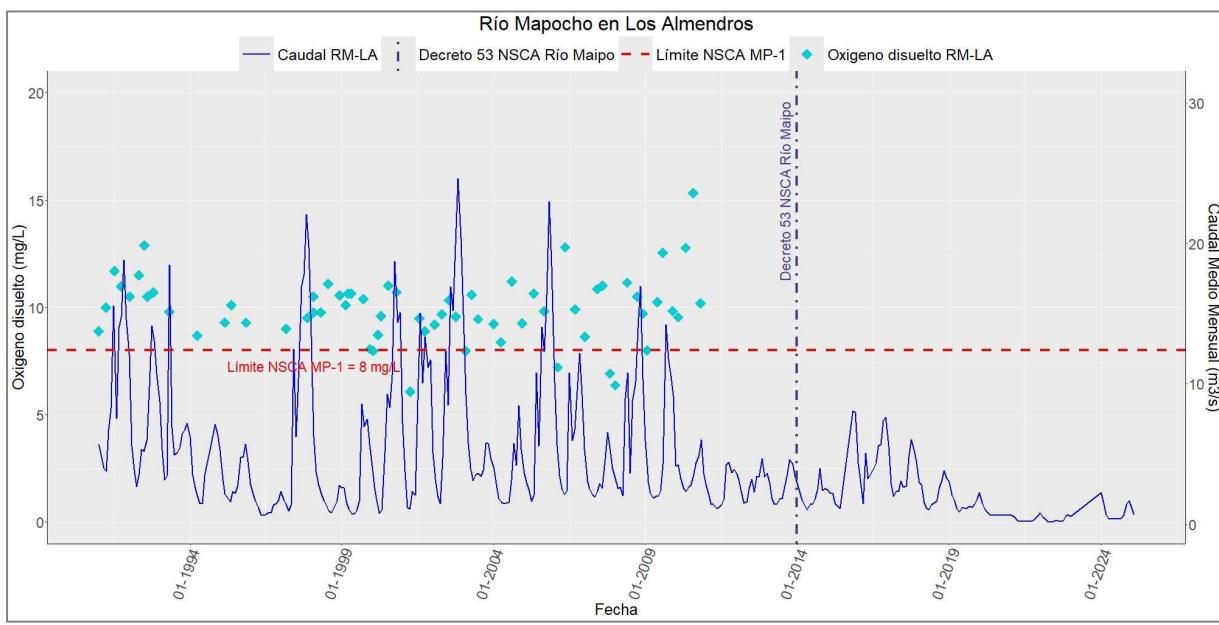


Figura 2-14 OD en punto de monitoreo Río Mapocho en Los Almendros (RM-LA)

Con esto, se tiene que en general en el área de vigilancia MP-1 se han superado históricamente los límites indicados en la NSCA de la cuenca del río Maipo. Si analizamos el cumplimiento de la norma a través del instrumento estadístico definido (Percentil 95 en 3 años para todos los parámetros excepto el Oxígeno Disuelto, que utiliza el Percentil 5) y revisando solo aquellos

[OFFICIAL]



parámetros para los cuales se determinó la ZLS, se obtienen los resultados de la Tabla 2-2. En ella se observa que, si bien en algunos trienios no se logran los 12 datos requeridos, en el caso del Zinc se supera de manera constante el límite de la NSCA de la cuenca del río Maipo, lo que podría indicar que este límite no representa el estado base o natural del área de vigilancia, lo cual dificultaría identificar un empeoramiento de la calidad de las aguas de acuerdo a la concentración de Zinc. Otros parámetros como el pH, la Conductividad Eléctrica, el Sulfato, y el Ortofósfato (y en menor medida el Cloruro, Nitrato y Demanda Biológica de Oxígeno) entregan resultados de incumplimiento normativo de manera recurrente entre 1991 y 2023, lo cual podría indicar que es parte del comportamiento natural de esta área de vigilancia superar los límites determinados para cada uno, y que por lo tanto se debería tomar en cuenta esta variabilidad en la misma norma. De esta forma, podría evaluarse de manera integral la variación de la calidad de las aguas junto con las condiciones hidrológicas, ya que como se ve en la Figura 2-7 a la Figura 2-14, el caudal del río Mapocho se relaciona directamente con las concentraciones de los indicadores de calidad de las aguas de la norma.

[OFFICIAL]

Tabla 2-2 Resumen de evolución de datos históricos de parámetros medidos en Red de Control periodo 1991-2023

Parámetro	1991-1993	1992-1994	1993-1995	1994-1996	1995-1997	1996-1998	1997-1999	1998-2000	1999-2001	2000-2002	2001-2003	2002-2004	2003-2005	2004-2006	2005-2007	2006-2008	2007-2009	2008-2010	2009-2011	2010-2012	2011-2013	2012-2014	2013-2015	2014-2016	2015-2017	2016-2018	2017-2019	2018-2020	2019-2021	2020-2022	2021-2023	
Nº muestras	15	15	9	6	6	9	14	16	14	13	12	12	10	9	9	11	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12
pH	orange	orange	yellow	yellow	yellow	orange	orange	orange	orange	orange	orange	orange	yellow	yellow	yellow	orange																
C. Eléctrica	orange	yellow	yellow	yellow	yellow	orange	orange	orange	orange	orange	orange	orange	yellow	yellow	yellow	orange																
O. Disuelto																																
Cloruro																																
Sulfato	orange	yellow	orange	orange	orange	orange	orange	orange	orange	orange	orange	orange	orange	orange	orange	orange	orange	orange	orange	orange	orange	orange	orange	orange	orange	orange	orange	orange	orange	orange	orange	
Zinc Disuelto	green	orange	orange	orange	orange	orange	orange	orange	orange	orange	orange	orange	orange	orange	orange	orange	orange	orange	orange	orange	orange	orange	orange	orange	orange	orange	orange	orange	orange	orange	orange	
Nitrato																																
Ortofósforato	orange	orange	orange	orange	orange	orange	orange	orange	orange	orange	orange	orange	orange	orange	orange	orange	orange	orange	orange	orange	orange	orange	orange	orange	orange	orange	orange	orange	orange	orange	orange	
DBO5	green	green	green	green	green	green	green	green	green	green	green	green	green	green	green	green	orange	green														
Resultado con cumplimiento normativo.				Evaluación referencial				Nivel de advertencia. Resultado cumple la norma.				Resultado con incumplimiento normativo																				

Fuente: Elaboración propia a partir de reporte estaciones DGA, reportes SNIFA AAS e informe SMA (2024)

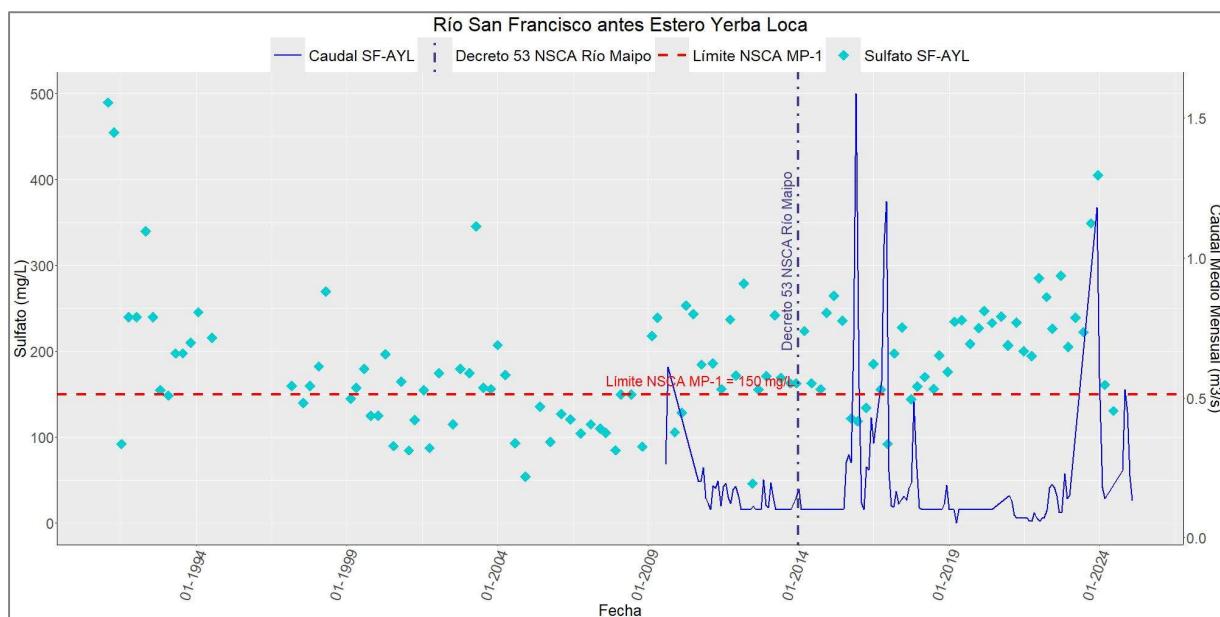
Nota: Se considera evaluación referencial entre 1991 a 2016 a la falta datos en dicho parámetro, mientras que entre 2015-2023 se refiere a menos de 12 datos por trienio
 El nivel de advertencia se considera cumplimiento normativo, pero con resultados mayores al 80% del percentil 95, o al 120% del percentil 5 en el caso del Oxígeno Disuelto.

[OFFICIAL]

2.4 REVISIÓN DE MONITOREOS SECTORES AFLUENTES DE AREA DE VIGILANCIA MP-1

Punto de monitoreo en estero San Francisco antes de la junta con estero Yerba Loca (SF-AYL)

Se observa que el pH se encuentra en general en valores neutros con variaciones a valores ácidos de manera recurrente. En el caso del Sulfato y el Zinc se observa que desde 1991 hasta 2010 hubo una mejora constante en la calidad de las aguas producto de las medidas tomadas por la operación de AAS con el cierre hidrogeológico de la microcuenca La Disputada, aprobado mediante el Proyecto Expansión 2 Los Bronces (RCA N°12/1997). Esta reducción se vio frenada desde 2010 por las condiciones hidrológicas desfavorables, donde la reducción de los caudales ocasionó un aumento progresivo de las concentraciones de Sulfato y Zinc, sin superar en general los 300 mg/L y 0,5 mg/L, salvo una muestra puntual.



Fuente: Elaboración propia

Figura 2-15 SO₄⁻² en punto de monitoreo Estero San Francisco antes Estero Yerba Loca (SF-AYL)

[OFFICIAL]

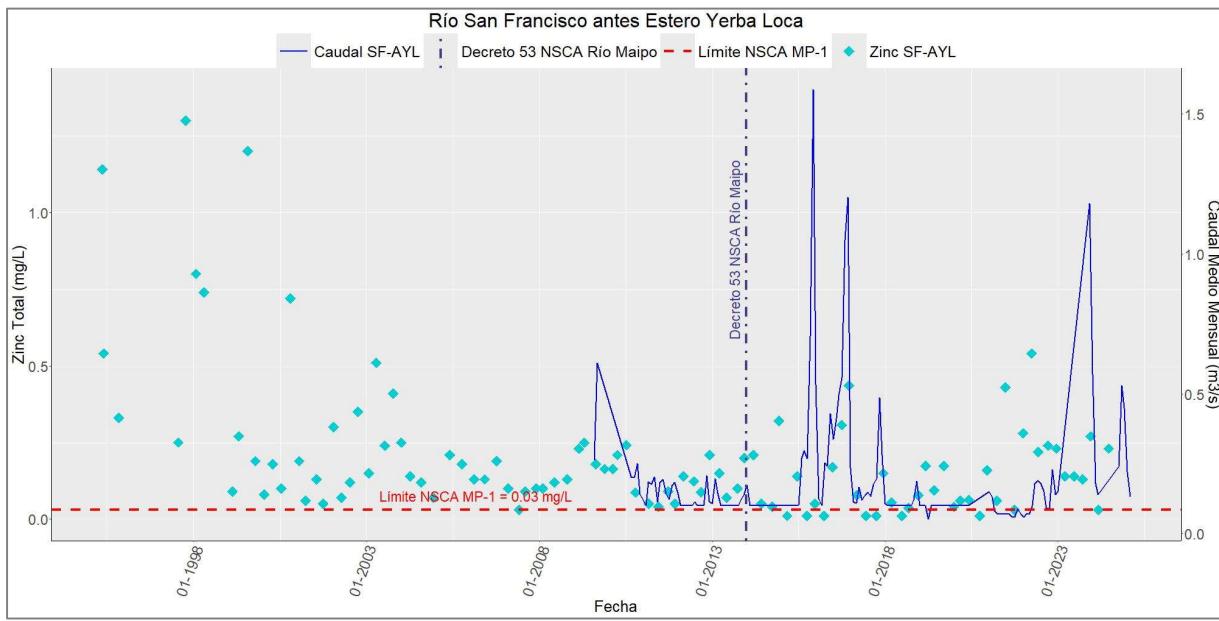


Figura 2-16 Zn en punto de monitoreo Estero San Francisco antes Estero Yerba Loca (SF-AYL)

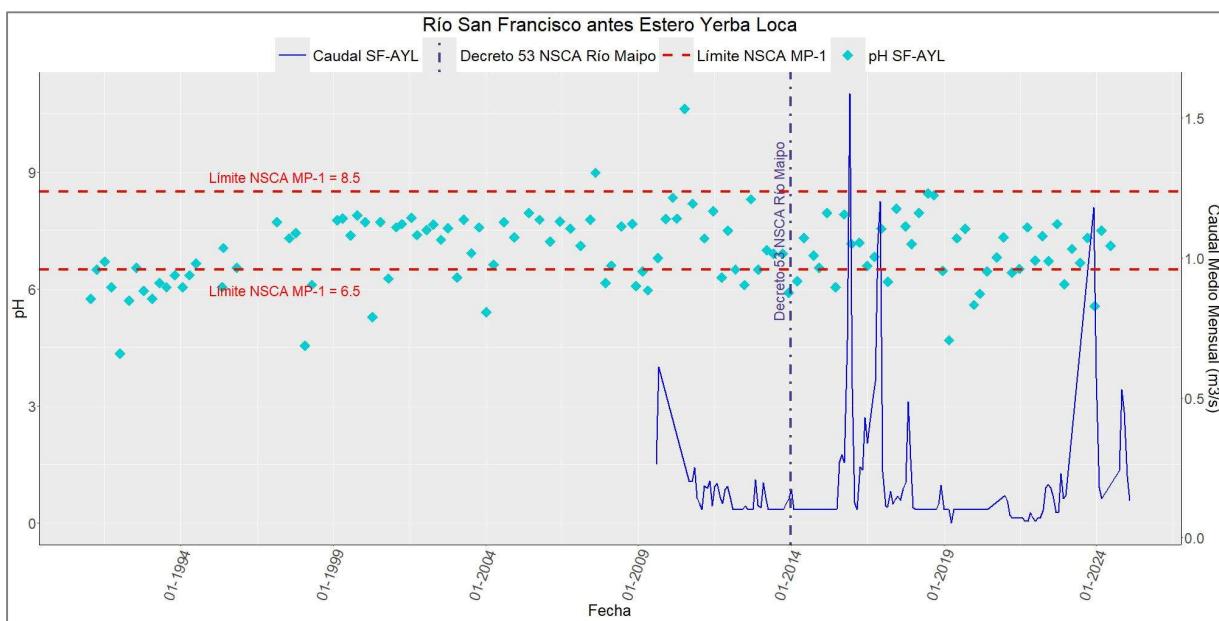
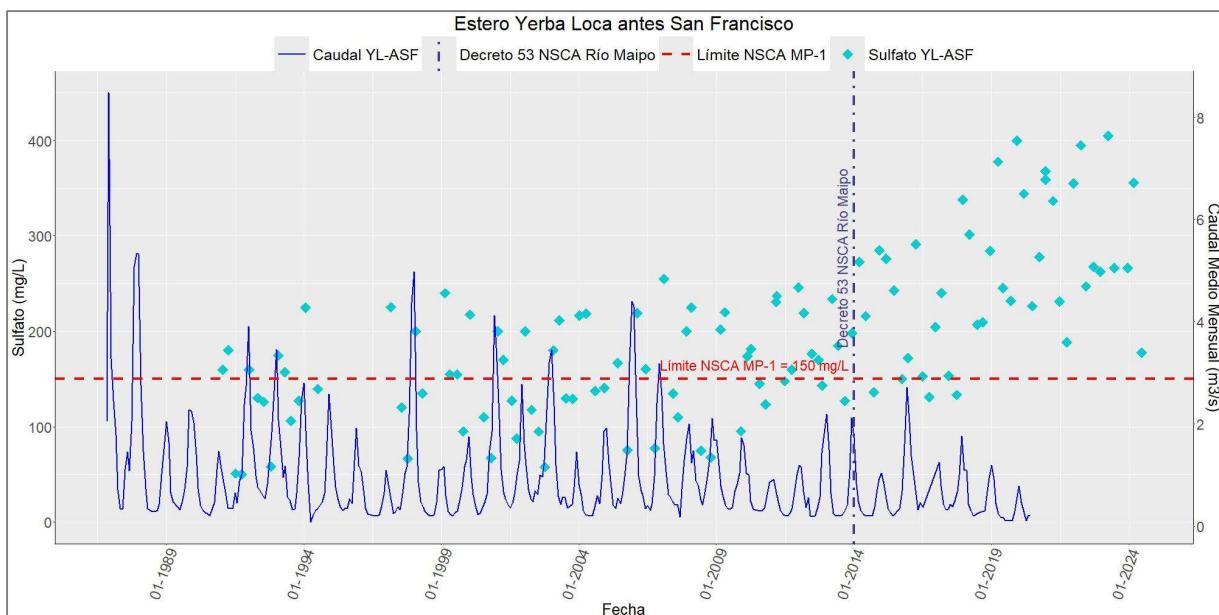


Figura 2-17 pH en punto de monitoreo Estero San Francisco antes Estero Yerba Loca (SF-AYL)

[OFFICIAL]

Punto de monitoreo en la desembocadura del estero Yerba Loca antes de junta con el estero San Francisco (YL-ASF)

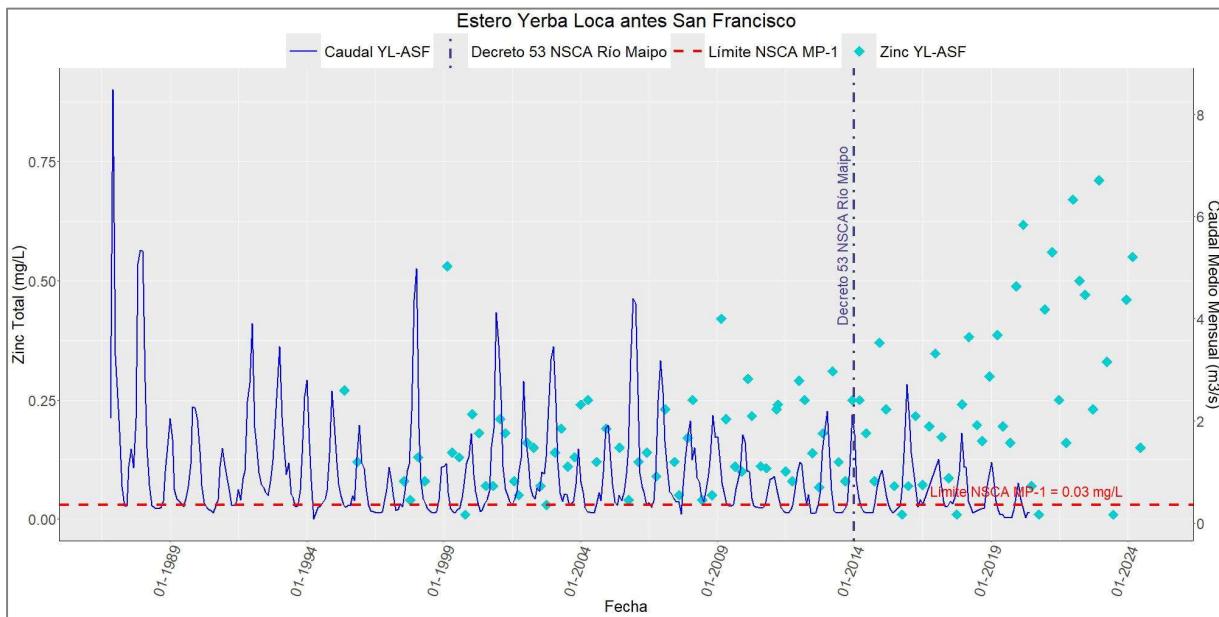
El punto de monitoreo YL-ASF representa el comportamiento del sistema natural de la cuenca de Yerba Loca, sin intervención antrópica. Al igual que la cuenca del río San Francisco, la cabecera se caracteriza por alojar un depósito mineralizado, cuyas características geológicas influyen en la calidad química del agua. En particular, el pH se encuentra en un rango acido a neutro en todo el periodo analizado. El sulfato se encuentra hasta el año 2010 con valores menores a 250 mg/L, para luego mostrar un alza en los periodos de menor caudal por la mega sequía, llegando a alcanzar 400 mg/L. El Zinc también muestra un comportamiento similar al Sulfato, con concentraciones que llegan a 0,75 mg/L y encontrándose casi siempre sobre los 0,03 mg/L.



Fuente: Elaboración propia

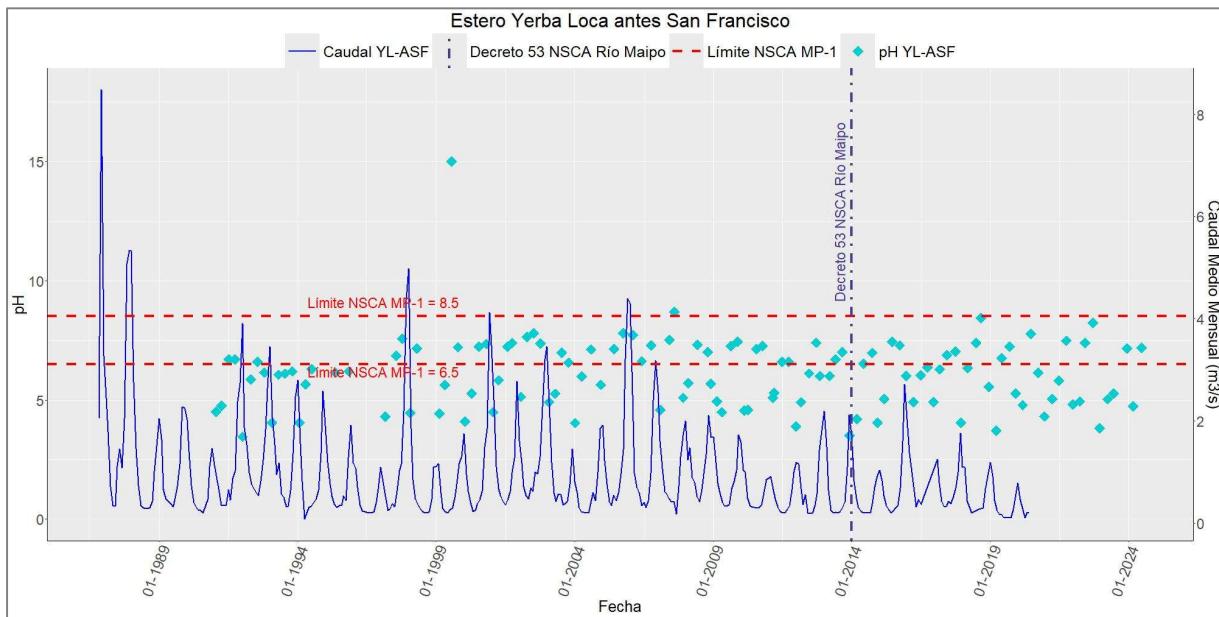
Figura 2-18 SO₄²⁻ en punto de monitoreo Estero Yerba Loca antes Estero San Francisco (YL-ASF)

[OFFICIAL]



Fuente: Elaboración propia

Figura 2-19 Zn en punto de monitoreo Estero Yerba Loca antes Estero San Francisco (YL-ASF)



Fuente: Elaboración propia

Figura 2-20 pH en punto de monitoreo Estero Yerba Loca antes Estero San Francisco (YL-ASF)

[OFFICIAL]

Punto de monitoreo en río Molina antes junta con estero San Francisco (RM-ASF)

Al analizar la evolución en el tiempo de Sulfato, Zinc y pH en el punto de monitoreo Río Molina antes San Francisco (RM-ASF), se observa que es el que presenta menos muestreos que superan los límites de la NSCA de la cuenca del río Maipo, aportando así dilución a las aguas del río Mapocho. Sus aguas tienen a mantenerse neutras a pesar de la reducción de caudales, dando cuenta que no hay drenaje acido, y por lo tanto no hay un aumento sostenido de las concentraciones de Sulfato y Zinc.

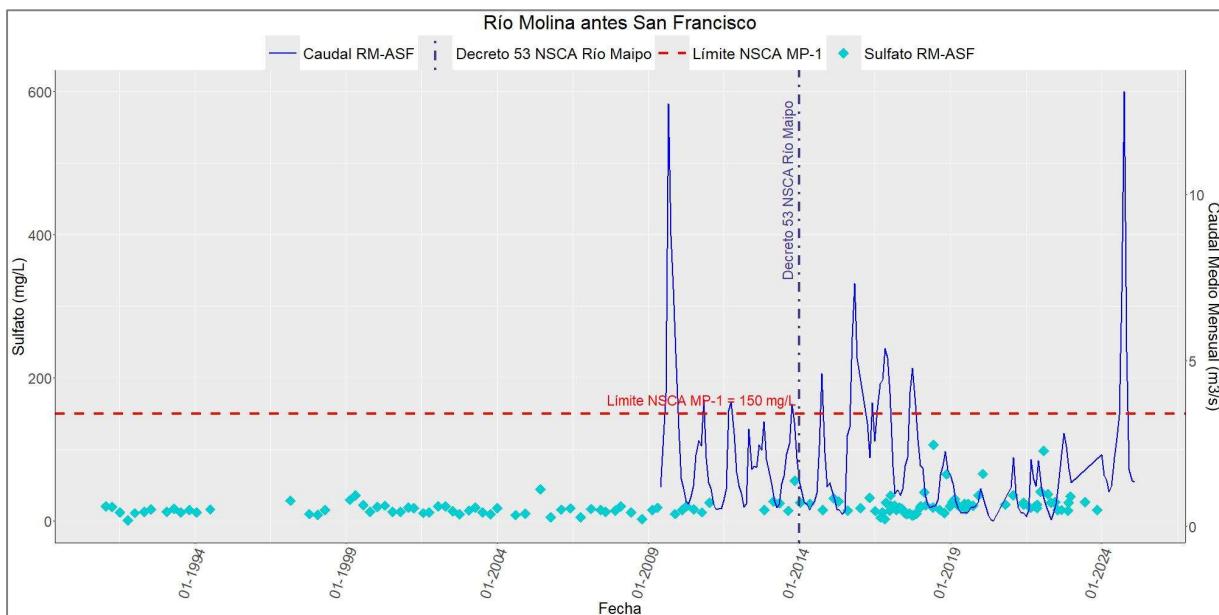


Figura 2-21 SO₄²⁻ en punto de monitoreo Río Molina antes San Francisco (RM-ASF)

[OFFICIAL]

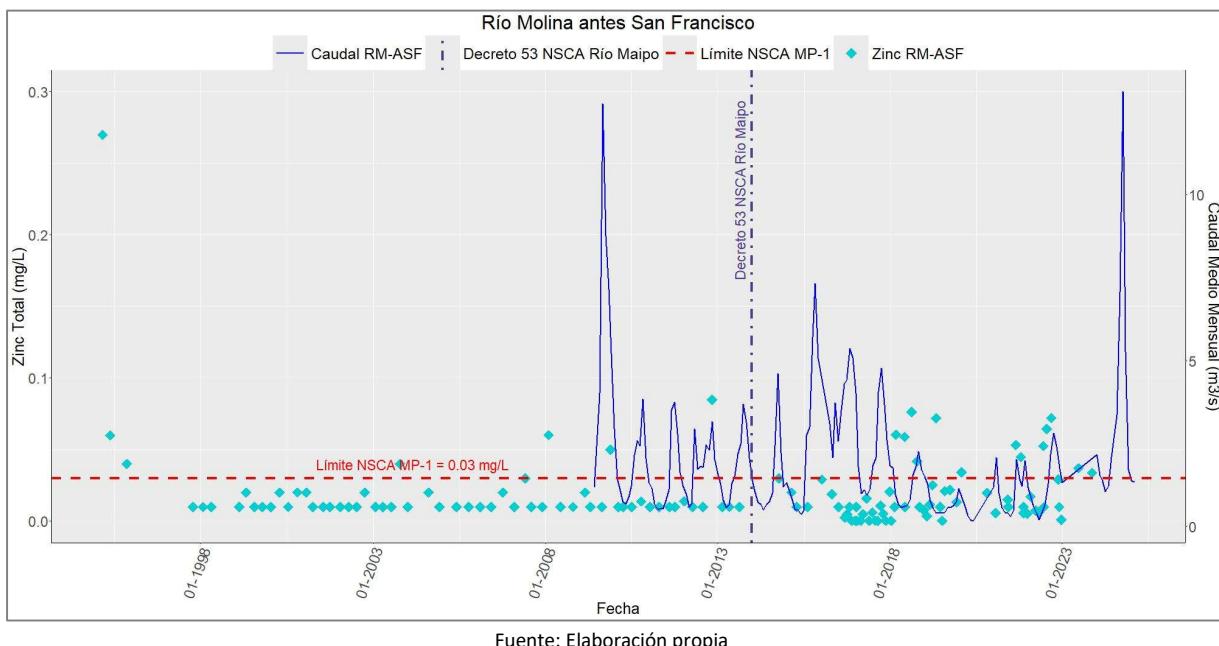


Figura 2-22 Zn en punto de monitoreo Río Molina antes San Francisco (RM-ASF)

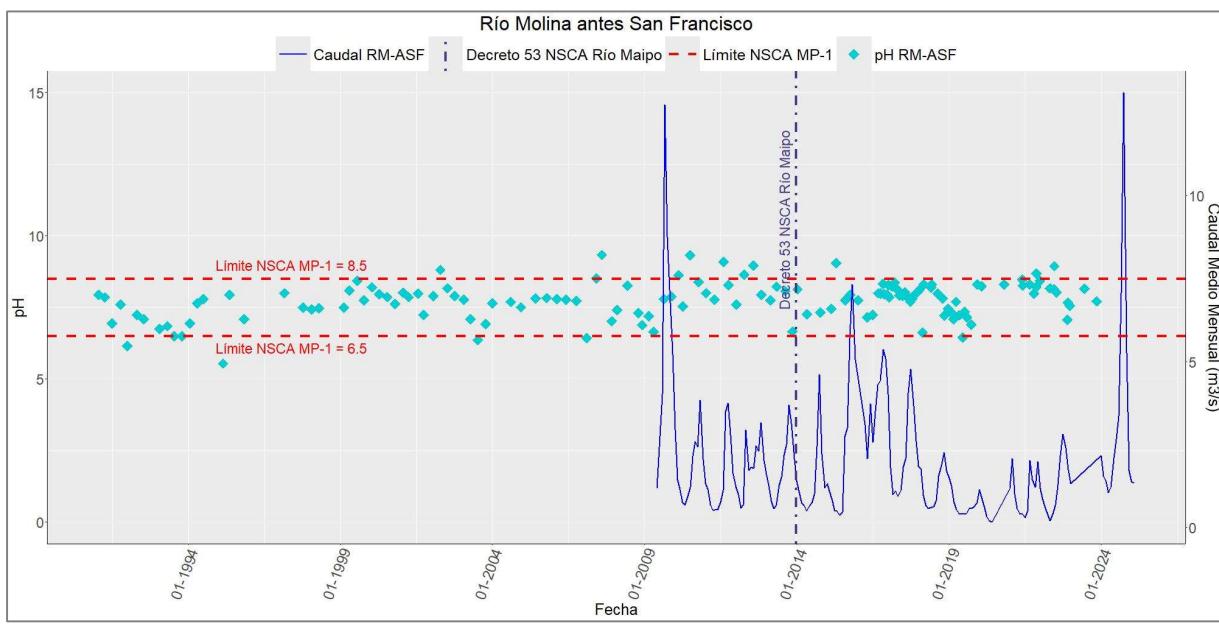


Figura 2-23 pH en punto de monitoreo Río Molina antes San Francisco (RM-ASF)

CAPÍTULO 3 CONCLUSIONES

Del análisis de los puntos de monitoreo de calidad de aguas superficiales en el área de vigilancia MP-1 se observó que la cuenca ha manifestado un comportamiento variable en el tiempo, con un aumento de las concentraciones de Sulfato, Zinc, Cloruro y Conductividad Eléctrica y una acidificación del agua (reducción de pH) y producto de la reducción de las precipitaciones y caudales por efectos de la mega sequía iniciada el año 2010.

El principal aporte de estos parámetros al reducirse los caudales es el estero Yerba Loca, caracterizado por presentar de manera natural drenaje acido, lo cual es intensificado en periodos de deshielo y que tiene un mayor efecto en el río Mapocho al tener menos aportes desde el río Molina (el cual es normalmente el principal aportante al río Mapocho en condiciones hidrológicas normales). Esto ha sido documentado en estudios particulares en dicha cuenca (AMTC, 2022; Valenzuela et al., 2020), donde además se anticipa que esta condición podría empeorar por los efectos del cambio climático y la menor dilución que pueda ocurrir desde otras cuencas que no tengan drenaje acido natural, como la cuenca del río Molina.

Por su parte, si bien es claro que la calidad de las aguas ha empeorado en los últimos años en el área de vigilancia MP-1 de la NSCA de la cuenca del río Maipo producto de la mega sequía, algunos parámetros como el Zinc y en menor medida el Sulfato, pH, CE, Cloruro y otros, han superado los límites indicados por la norma en gran parte del periodo 1991-2023 (anterior y durante la mega sequía), por lo que no serían representativos para evaluar un empeoramiento en la calidad de las aguas con respecto a su variabilidad natural, ya que no están tomando en cuenta el efecto de las condiciones hidrológicas.

En consecuencia, se tiene que el desarrollo de un PPDA deberá incorporar la variable hidrológica para distinguir el origen de la superación de la NSCA de la cuenca del río Maipo, y así evitar tomar medidas que no resulten justificadas, razonables ni proporcionadas considerando todos los argumentos expuestos en esta minuta.

[OFFICIAL]



Desde una perspectiva regulatoria, resulta esencial que el diseño e implementación de un Plan de Prevención y Descontaminación Ambiental (PPDA) incorpore explícitamente variables hidrológicas e históricas que permitan distinguir entre un real deterioro ambiental atribuible a acciones antrópicas, y condiciones naturales o climáticas excepcionales.

Por lo tanto, para el proceso de elaboración del anteproyecto de PPDA, es indispensable que se tenga en consideración lo expuesto en el presente documento. En este sentido, es pertinente que el PPDA resultante distinga adecuadamente las diferentes fuentes de contaminación que se identifiquen y las subcuencas contaminantes, reconociendo correctamente la preexistencia aguas arriba de las condiciones hidroquímicas afectadas, considerando, como mínimo, obligaciones razonables, debidamente justificadas, basadas en información técnica correcta, proporcionales, objetivas, realistas, justas y con exigencias cumplibles, teniendo en cuenta especialmente la situación de instalaciones ubicadas fuera del área de vigilancia, como la mina Los Bronces, cuya influencia es objetivamente mínima conforme con lo que se desprende de este informe.

CAPÍTULO 4 REFERENCIAS

- AMTC. (2022). *Modelación Hidroquímica en la Cuenca Alta del Río Mapocho*.
- INN. (1978). Norma Chilena Oficial N°1333 Requisitos de Calidad de Agua para Diferentes Usos. In *Diario oficial* (pp. 1–10).
- INN. (2005). Norma Chilena Oficial N°409 Requisitos de Calidad de Agua Potable. *Diario Oficial*, 1–10.
- MMA. (2013). *Decreto 53 Establece Normas Secundarias de Calidad Ambiental Para La Protección De Las Aguas Continentales Superficiales De La Cuenca Del Río Maipo*.
- SMA. (2024). *Informe Técnico de Cumplimiento de Normas de Calidad del Agua - Normas Secundarias de Calidad Ambiental Para La Protección de las Aguas de la Cuenca del Río Maipo (DFZ-2024-2917-XIII-NC)*.
- Valenzuela et al. (2020). Hydrogeochemical and environmental water quality standards in the overlap between high mountainous natural protected areas and copper mining activities (Mapocho river upper basin, Santiago, Chile). *Journal of Hydrology*, 588.



The role of local geochemical and mineralogical backgrounds as essential information to build efficient sediment quality guidelines at high-mountainous hydrothermally-altered basins (Mapocho basin, Chile)

José P. Correa-Burrows^a, Álvaro Navarrete-Calvo^{a,b,c,d}, Martín J. Valenzuela-Díaz^e, Valeria A. Zapata-Aguiló^a, Santiago Montserrat^b, Leonardo Navarro-Valdivia^{a,b}, James McPhee^{b,f,g}, Manuel A. Caraballo^{b,e,g,h,*}

^a Geology Department, University of Chile, Plaza Ercilla 803, Santiago, Chile

^b Advanced Mining Technology Center, University of Chile, Avda. Tupper 2007, 8370451 Santiago, Chile

^c Escuela de Geología, Facultad de Ingeniería, Universidad Santo Tomás, Av. Ejército 146, Santiago, Chile

^d Escuela de Geología, Facultad de Ciencias, Universidad Mayor, Av. Manuel montt 367, Providencia, Santiago, Chile.

^e Mining Engineering Department, University of Chile, Avda. Tupper 2069, Santiago, Chile

^f Civil Engineering Department, University of Chile, Av. Blanco Encalada 2002, Santiago, Chile

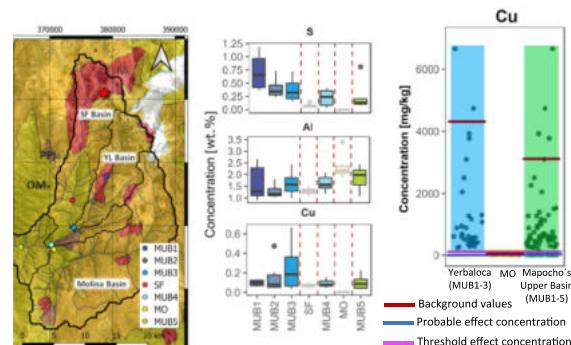
^g Department of Water, Mining and Environment, Scientific and Technological Center of Huelva, University of Huelva, 21004 Huelva, Spain

^h Department of Mining, Mechanic, Energetic and Construction Engineering, Higher Technical School of Engineering, University of Huelva, Avda. de las Fuerzas Armadas, S/N, 21071 Huelva, Spain

HIGHLIGHTS

- Four creeks at a high-mountainous hydrothermally-affected basin (HMHAB) were studied.
- Sediments metallic content at HMHAB is heterogeneous and grain-size dependent
- Water-rock interaction strongly influences the geochemical background of HMHABs.
- The use of Consensus-Based Sediment Quality Guidelines at HMHABs revealed impractical.
- Having solid geochemical backgrounds is essential before any sediment risk assessment.

GRAPHICAL ABSTRACT



ARTICLE INFO

Article history:

Received 28 January 2021

Received in revised form 15 April 2021

Accepted 16 April 2021

Available online 23 April 2021

Editor: Filip M.G.Tack

ABSTRACT

The Mapocho River's upper basin (Chilean Central Andes) was studied as a proxy of a high-mountainous hydrothermally-altered (HMHA) system comprised by three sub-basins developed over very different rocks and submitted to different anthropic pressure: 1) a natural acid rock drainage (i.e., Yerba Loca), 2) a creek with mining activity in its headwaters and hydrochemically classified as non-affected by acid mine drainage (i.e., San Francisco), and 3) a low metal concentration creek (i.e., Molina). In general terms, the geochemical composition of the clastic sediments was consistent with the geochemistry inferred from the mineralogical study. However, sediments with a smaller grain size showed higher concentrations than the bigger grain size counterparts for elements such as Fe, S, Cu and As. This behavior was particularly evident in the Yerba Loca basin and it

* Corresponding author at: Advanced Mining Technology Center, University of Chile, Avda. Tupper 2007, 8370451 Santiago, Chile.

E-mail addresses: mcaraballo@ing.uchile.cl, macaraballomonge@gmail.com (M.A. Caraballo).

Keywords:

Sediments geochemistry
Water-rock interaction
Seasonal hydrological variability
Environmental assessment

was attributed to the seasonal appearance of Fe- and Al-rich precipitates as constituents of the finer sediments. Different methodologies for the calculation of geochemical backgrounds (Tukey's inner fence, TIF; Median + 2*Median Absolute Deviation, MAD; and 95th percentile) were tested. Results suggest that the 95th percentile-method was the most appropriate for this type of mountainous systems. Using the selected methodology, three different geochemical backgrounds were calculated: 1) Yerba Loca basin, 2) Molina basin, and 3) Mapocho Upper basin. When the generated background levels were compared with the Consensus-Based (CB) Sediment Quality Guidelines; Fe, Mn, Zn, Pb, Cu, Cr, Ni and As showed background values that were consistently higher than the values set by the CB Threshold Effect Concentration and, even higher than the CB Probable Effect Concentration for Fe (MUB_{Background}: 6.78 wt% vs CB PEC: 4.00 wt%; and Cu (MUB_{Background}: 3387 mg kg⁻¹ vs CB PEC: 149 mg kg⁻¹). The present study clearly states the paramount importance of having a solid geochemical background before any attempt of a sediment risk assessment is made at HMHA regions.

© 2021 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Sediments transported through fluvial systems naturally tend to accumulate a wide range of contaminants and may initially act as pollutants sink. However, with time, they can also be a source of both organic and inorganic pollutants (Burton Jr., 2002; Prabakaran et al., 2019, 2020). They are also constantly subjected to different fluvial transport processes, which lead them to deposit far away from their origin, thus acting as pollution vectors (Burton Jr., 2013). The transport of sediments in each existing basin has an intrinsic geochemical signature, generating hydrogeochemical conditions influencing the local ecosystems, from the smallest invertebrates to the macro-fauna (Gutiérrez et al., 2015; Liu et al., 2017; Khan et al., 2019). On this regard, a geochemical background can be understood as a natural value for a given medium not impacted by anthropogenic activities (Gough et al., 1993), mainly explained by rock's weathering at a specific geological setting. Also, it is important to pay special attention to the particular mineralogy of each region, because it can strongly affect the availability and mobility of metal (loids) (Gutiérrez et al., 2015).

To address the issue of toxicity effects associated with sediments, a series of Sediment Quality Guidelines (SQGs) have been developed around the world (e.g. Oceania: Simpson et al., 2013; Asia: Chapman et al., 1999; North America: Smith et al., 1996). The great majority of the most recent and used SQGs seek to define the values at which certain metal (loids) and other kind of organic pollutants in the sediments can lead to detrimental effects into riverine ecosystems. Specifically, attention is paid to the study of the toxicological effects on benthic organisms (Burton Jr., 2018), since these invertebrates are essential to food chain's equilibrium (Cain et al., 2004). On this regard, MacDonald et al. (2000) compiled the existing information from international series of SQGs and subsequently they proposed a Consensus-Based thresholds for As, Cd, Cr, Cu, Pb, Hg, Ni and Zn, among other metals and organic compounds of concern in freshwater sediments. Despite this significant effort, it's important to keep in mind that every single SQGs was created to be used on a specific environment, which limits their applicability and reliability (Burton Jr., 2002).

High-mountainous fluvial systems, and especially those developed over rocks that suffered hydrothermal alteration have some peculiarities that clearly differentiate the type of sediments generated there from other riverine systems, including: 1) high slope and high-velocity creeks transporting high amount of sediments, 2) very limited or complete absence of vegetation cover to stabilize the soils and slow down soil erosion and sediments generation, 3) high metallic concentration of the bedrock generating the river sediments, 4) small number of species comprising the river ecosystems, 5) high seasonal variation on river water flows due to snow and/or glacier melting processes (Valenzuela-Díaz et al., 2020). Another type of special, but frequent, case is represented by systems affected by acid rock drainage (ARD), characterized by high metal (loids) concentrations (Bingham and Nordstrom, 2000). In general, this type of waters neutralizes downstream (e.g. by mixing), leading metal (loids) to processes of adsorption in solid phases or precipitation of

neoformed mineral (Furrer et al., 2002). Those can be considered among the most relevant mechanisms to accumulate high metal (loids) concentrations in the transported sediments (Massoudieh et al., 2010). Another even more direct way is by the transport of metal bearing minerals that were originally part of the surrounding rocks.

The current study takes place at the Mapocho River's upper basin (Chilean Central Andes). This basin can be understood as a representative case of a high-mountainous system, with three principal neighboring sub-basins showing different geological, hydrological and anthropological contexts. The main scope of this study is to decipher and propose the fundamental mineralogical and geochemical criteria that should be considered for the optimal generation of geochemical backgrounds in high-mountainous hydrothermally-altered basins. In addition, different methodologies for the calculation of geochemical backgrounds will be tested, in order to recommend the most appropriate one for this type of systems. Finally, these local geochemical backgrounds will be compared with different toxicity threshold values offered by well-established and worldwide used SQGs. This comparison aims to show that SQGs are not directly applicable to high mountainous watersheds, and to highlight the paramount importance of generating local geochemical backgrounds to properly address the complex reality of these systems.

2. Field background information

2.1. Hydrological and hydrochemical setting

Central Chile (30–35°S) is characterized by a Mediterranean climate, with wet winters (September to April) and dry summers (May to August) (Rüttlant and Fuenzalida, 1991; Brenning, 2005), where maximum and minimum annual temperatures are reached during the dry and wet periods, respectively. During last decade, Central Chile has suffered one of the worst droughts in the historical record, not only because of its unprecedented spatial and temporal extent but also by its severity (Garreaud et al., 2017). Nevertheless, the so-called "Mega Drought" has mainly affected the magnitude of rainfall but not the seasonality of the dry and wet season (Garreaud et al., 2017).

The study area is located at Chilean Central Andes, northeast of Santiago City, and includes the whole Mapocho River's upper basin, with a total area of about 645 km² (Fig. 1), which ranges between 960 and 5350 m.a.s.l. (meters above sea level). Three different sub-basins were defined from north to south: San Francisco (SF), Yerba Loca (YL) and Molina (MO). San Francisco's basin is located between 1150 and 5350 m.a.s.l. covering an area about 189 km², equivalent to 36% of the total area (Fig. 1). This basin presents mining activity from Los Bronces, located in the river's headwaters which controls the quantity and quality of the drainage in the basin. Its mainstream has an extension of about 34 km with an average slope of 9.1%, it can be hydrochemically classified as non-affected by acid mine drainage and provides an almost constant stream flow along the year (ecological flow) that accounts to nearly 10% of the Mapocho's mean annual streamflow (Valenzuela-Díaz et al., 2020). Hence, this sub-basin cannot be considered under a natural regime at the time of

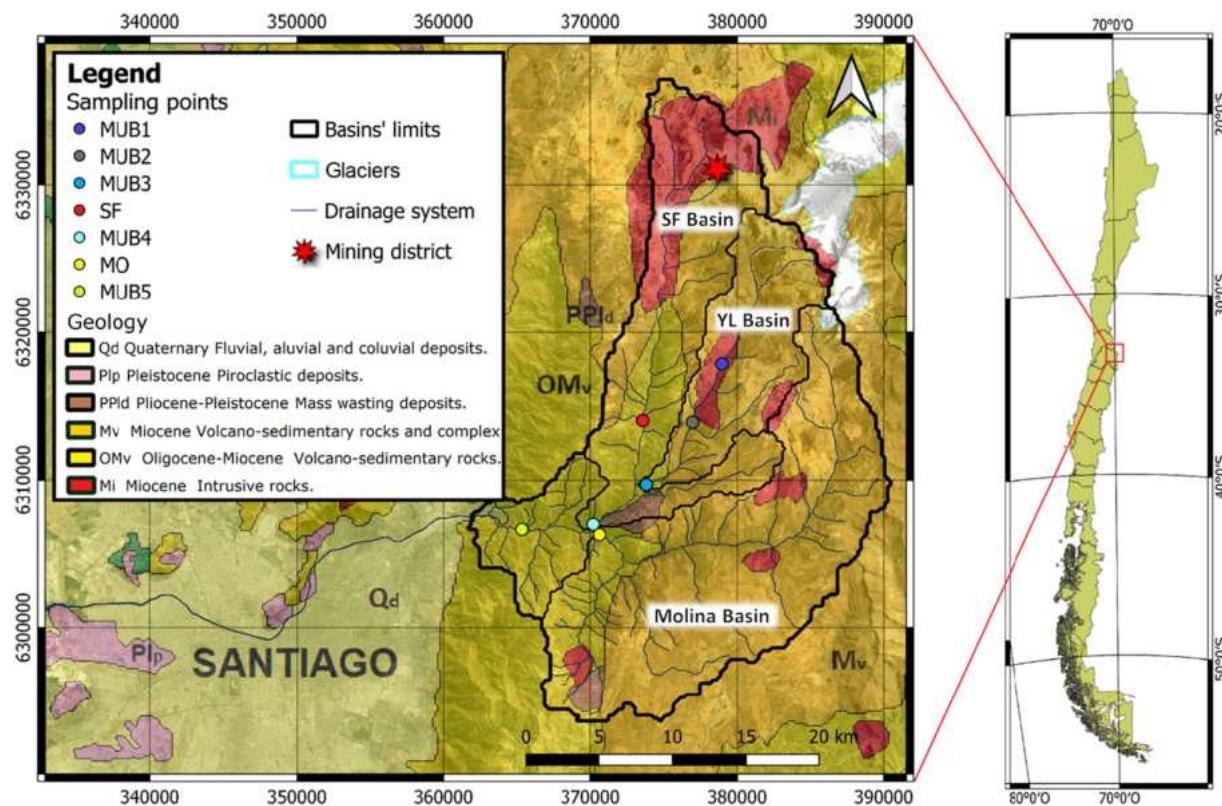


Fig. 1. Geological map of the Mapocho's upper basin where the three main sub-basins (black line) and the sampling points (colored circles) have been identified. MUBn = Mapocho Upper Basin sampling point n ($n = 5$), SF = San Francisco, MO = Molina. Modified from Sernageomin, 2003.

assessing its sedimentological and hydraulic behavior, which traduces in the impossibility to estimate a natural geochemical background. Yerba Loca's basin is located between 1350 and 5350 m.a.s.l. covering an area about 108 km², equivalent to 17% of the total area (Fig. 1). Its mainstream length is about 20 km with an average slope of 13.8%, tributaries about 17% of the Mapocho's mean annual streamflow. It has a nivo-glacier hydrological regime, with maximum stream flows occurring during summer (December–January). This basin correspond to a conservation area (nature sanctuary), whose headwaters are naturally affected by ARD, generating acidic Ca-SO₄ water type and high sulfate and metal (loids) concentrations due to the presence of hydrothermal alterations in the rocks of the region (Gutiérrez et al., 2015; Jorquera et al., 2015). Finally, Molina's basin is located between 1150 and 5300 m.a.s.l., covering an area about 300 km², equivalent to almost half of the study area (47%). Its mainstream has a length about 25 km with an average slope of 12.7%. This is the main tributary to Mapocho's basin, accounting for nearly 70% of the mean annual streamflow. It has a nivo-pluvial hydrological regime, with the maximum monthly discharge occurring in November–December (late spring) during snowmelt season. Molina River has freshwaters characterized by circumneutral Ca-HCO₃ water type with low metal concentration. This basin does not present any significant hydrothermal alteration and has no mining activity registered. More details about each specific sub-basin is given in Appendix A.

2.2. Geological setting

The regional geology (Fig. 1) is defined by two principal stratigraphic formations, Abanico Formation (Fm.) (dating from the Upper Eocene–Early Miocene; Aguirre, 1960; Wyss et al., 1994; Charrier et al., 1996) and Farellones Fm. (Early–Middle Miocene; Klohn, 1960; Nyström et al., 2003). Both Formations, Abanico Fm and Farellones Fm. consist of sub horizontal to gently folded volcanic and volcaniclastic rocks (Thiele, 1980; Toro et al., 2012).

Specifically, San Francisco's and Yerba Loca's sub-basins are characterized by plutons and porphyries, only found in Farellones Fm. (Thiele, 1980), with ages range between Late Cretaceous to Miocene (Sernageomin, 2003; Deckart et al., 2010; Table 1, Table A2). Los Bronces Breccia Complex (developed adjacent to and within the porphyritic intrusive), is characterized by the presence of Cu sulfide mineralization. The clasts of this Breccia Complex are made by andesite and diorite while the matrix is comprised by different proportions of quartz, tourmaline, specularite, anhydrite, pyrite, chalcopyrite, bornite and molybdenite, among others (Toro et al., 2012).

Regarding Molina's sub-basin, it is mainly covered by Farellones Fm. (Sernageomin, 2003) and it is characterized by basaltic to dacitic lavas and pyroclastic rocks, which ages range between Upper Eocene to Middle Miocene (Wall et al., 1999; Nyström et al., 2003; Tables 1, A2).

In terms of non-consolidated materials, the three sub-basins are conformed by mass movement, colluvial, fluvial and alluvial deposits with ages range between Pleistocene to Holocene (Wall et al., 1999; Selles and Gana, 2001). In the case of San Francisco's and Yerba Loca's sub-basins, these materials are generally made by poorly sorted sand, gravels and blocks with low consolidation level, while in Molina's basin, additionally are registered a relevant fraction of silts. The same distinct pattern is observed specifically in the fluvial deposits. Yerba Loca and San Francisco basins are composed of coarser material such as gravels, sands and a lesser fraction of silts (Wall et al., 1999). In contrast, fluvial deposits in Molina's basin, according to field observations, are mainly composed of silts and sands (explaining the turbidity of this creek, Fig. A3).

Table 1 was created to obtain a synthetic view of the main rocks and minerals comprising the different geological formations described in this section. This summarize knowledge of the geological setting will be used to expose the expected connection between the mineralogy at a regional geological scale and the mineralogy from the local sediment sampling campaigns of this study.

Table 1

Petrological and mineralogical characteristics of the geological units at Mapocho's main Sub-basins.

Sub-basin	Petrology	Mineralogy	References
Yerba Loca	Andesitic-basaltic to dacitic lavas, breccia and pyroclastic rocks. Hornblende and biotite granodiorites, monzogranites, quartz-monzonites and monzodiorites. Hornblende andesitic and dacitic porphyries. Basaltic to dacitic lavas and pyroclastic rocks.	Plagioclases > Quartz > K-feldspar > Fe-Ti oxides > Amphiboles > Biotite > Pyroxenes > Tourmaline > Sericite > Anhydrite > Chlorite > Chalcopyrite > Pyrite > Bornite > Molybdenite > Galena > Sphalerite > Apatite > Epidote > Olivine > Muscovite > Zeolites	(1,2,3,4,5)
Molina	Andesitic-basaltic to dacitic lavas, breccia and pyroclastic rocks. Basaltic to dacitic lavas and pyroclastic rocks. Hornblende andesitic and dacitic porphyries. Hornblende and biotite granodiorites, monzogranites, monzodiorites, monzonites and diorites.	Plagioclases > Quartz > K-feldspar > Pyroxenes > Amphiboles > Biotite > Fe-Ti oxides > Muscovite > Chlorite > Zeolites > Olivine	(1,3,4,5)
San Francisco	Hornblende and biotite granodiorites, monzogranites, quartz-monzonites and monzodiorites. Basaltic to dacitic lavas and pyroclastic rocks. Andesitic-basaltic to dacitic lavas, breccia and pyroclastic rocks. Hornblende andesitic and dacitic porphyries.	Plagioclases > Quartz > K-feldspar > Amphiboles > Biotite > Fe-Ti oxides > Tourmaline > Sericite > Anhydrite > Chlorite > Chalcopyrite > Pyrite > Bornite > Molybdenite > Galena > Sphalerite > Apatite > Epidote > Pyroxenes > Muscovite > Olivine > Zeolites	(1,2,3,4,5)

(1) Wall et al., 1999; (2) Toro et al., 2012; (3) Sernageomin, 2003; (4) Thiele, 1980; (5) Best and Christiansen, 2003.

3. Material and methods

3.1. Sediment sampling campaigns and samples treatment

Three groups have been defined for sediment analysis, all of which were used for both, geochemical and mineralogical characterization (Table 2). For this classification, both the grain size and the kind of sediment have been considered, resulting in: 1) Gravels, larger grain size detrital sediments; 2) Sands and silts, smaller grain size detrital sediments; and 3) Precipitates, chemical sediments. Seven sampling points have been defined (Fig. 1), five of which are located at the Mapocho Upper basin main flow (from MUB1 to MUB5) and the other two at its main tributaries, MO and SF Rivers (Fig. 1). This sampling point arrangement allows not only to study the spatial variations of the main flow from its headwater to its final confluence as Mapocho River, but also to elucidate the geochemical influence of its principal tributaries. Sampling campaigns were carried out almost every month from August 2016 to November 2017, although some months (mainly during winter) these sampling campaigns had to be discontinued due to the especially bad high mountain weather and its related logistic difficulties. Additional details about sampling campaign dates, type of samples and chemical analyses are presented in Appendix B. The achieved sampling frequency allowed generating the needed information to evaluate possible seasonal variations of the sediment's geochemistry and mineralogy. Sediment samples were always collected at the same sections of the creeks, although the specific sampling point was subjected to the water level during the sampling campaign. Two kilograms of each sample (obtained from the surface layer of the riverbed) were collected using high-density polyethylene shovels, stored in low-density polyethylene bags, in darkness and at room temperature, until they were oven dried at 25–30 °C. Subsequently, the samples were sieved with a Sefar-Suiza nylon mesh # 10 ASTM standard (equivalent to 2 mm), separating the sand and gravel fractions. Finally, both fractions of each sample were grinded using a RS200 Retsch vibrating disc grinder equipped with an agate mortar, during 9 min at 700 rpm. This grinding procedure ensured

reducing the grain size of the samples to 0.074 mm (#200 mesh) or lower.

Precipitate samplings were conditioned to their seasonal appearance in some very specific and limited sections of the creeks (i.e., the vicinity of sampling point MUB1). As a result, Al-rich precipitates (white ones) were collected only in September 2016, (two samples, at the beginning and at the middle of the month), while Fe-rich precipitates (reddish ones) were collected in November of the same year (one sample). Both Al- and Fe-rich precipitates were developed on the surface of the riverbed as a very thin film that was very difficult to sample on the field. Because of that, it was decided to obtain samples including the gravels with precipitates, to transport them to the laboratory (using low-density polyethylene bags) and to collect there the precipitates by means of brushes with nylon bristles. Once the precipitates were recovered, they were dried at 20–25 °C (room temperature), and finally homogenized using a manual agate mortar and pestle.

3.2. Chemical and mineralogical analyses

In order to know the geochemical composition of the three different sedimentary groups (sands & silts, gravels and precipitates), it was decided to submit them to a modified *aqua regia* acid digestion (1:1:1 HNO₃:HCl:H₂O), a well-used extraction procedure (ISO 11466, 1995; Butler, 2020) followed by ICP-MS analyses of the digestion solutions. Previous to the digestion, all the samples were grinded using a tungsten-carbide mill with concentric rings and their grain size reduce to <63 µm. This type of pseudo total digestion is not effective at dissolving some silicates (e.g., quartz), but it gives a very good idea about metals which are most likely to be released during the long-term weathering processes into the creek waters. So, this process not only gives detailed information about mobile elements in soils and sediments, but it is also a cost-effective way to extract these elements (Rao et al., 2008; Milićević et al., 2017). The digestion was developed by mixing 500 mg of sediment with 7.5 ml of aqua regia solution for 30 min (stirring occasionally) followed by immediate heating

Table 2

Main characteristics of the three groups differentiated during the Mapocho's solid sampling campaigns.

Sample code	Expected grain size	Sampling criteria	Sediments type
Precipitates	<40 µm	Lose precipitates on rocks surface	Chemical
Sands & Silts	<2 mm	Went through a 2 mm mesh	Detrital
Gravels	>2 mm and >64 mm	Retained on a 2 mm mes	

(at approximately 100 °C) until complete evaporation of the solution. Once a dry pellet was obtained and cooled, 5 ml of HNO₃ were added and left overnight. The next day, the nitric solution was recovered using 30 ml of ultrapure water (18.2 MΩ at 25 °C) and stored at 4 °C in 60 ml sterile polypropylene containers until analyzed. The chemical analyses were performed by ICP-MS and ICP-OES at an external analytical company (i.e., Bureau Veritas/Acme Labs) using a commercial analytical package (i.e., ICP-MS AQ250 analysis for soils, sediments and lean rocks). The detection limits for this analytical method are reported in Table A1 (Appendix A). The chemical analyses results and descriptive statistics of each element are offered in Appendix B.

The sediment's mineralogical semi-quantitative compositions were obtained by powder X-ray diffraction (pXRD) of randomly oriented samples on Bruker D5005 X-ray diffractometer with CuKα radiation. Diffractometer settings were: 40 kV, 30 mA, and a scan range of 10–63° 2θ, 0.02° 2θ step size, and 5 s counting time per step. The obtained diffractograms were analyzed using the software XPowderX® and PDF2 database, performing the semi-quantitative analysis by nonlinear full-profile full-matrix least-square methods.

3.3. Geochemical background calculations and comparisons between the different methods used

Due to the geochemical and mineralogical complexity shown by the different sub-basins conforming the Mapocho upper basin, it was decided to evaluate the three most frequent and better established statistical methods to calculate geochemical backgrounds and threshold limits in metal polluted soil and sediment (Reimann and Caritat, 2017; Rothwell and Cooke, 2015; Tume et al., 2019). The calculations were performed on the log-transformed data (log base 10) that were subsequently back-transform to generate the resulting threshold values (Reimann and Caritat, 2017).

The first statistical method is known as the "MAD method" and it is proposed as an improvement to the original method of Mean + 2 Standard Deviation (SD) usually used in exploration geochemistry to detect data outliers (Reimann et al., 2005). The MAD method is calculated as Median + 2 Median Absolute Deviation (MAD), where

the Median is defined for a sample x_1, \dots, x_n as median_i(x_i), and the MAD as: $MAD_i(x_i) = 1.48 \cdot \text{median}_i |x_i - \text{median}_i(x_j)|$ (Reimann et al., 2018). This method is quite robust against the effect that data outliers may have on the behavior of the whole population of data (very convenient having in mind that outliers are very common in geochemical datasets; Reimann and Caritat, 2017).

The second method is called Tukey Inner Fence (TIF) or upper whisker in a box plot. It is based on the use of the upper whisker of a Tukey's boxplot (Tukey, 1977) as calculated by $Q3 + 1.5 \cdot IQR$ where $Q3$ corresponds to the value of the third quartile (equivalent to the 75th percentile) and IQR is the inter quartile range (value of $Q3$ – value of $Q1$). This method depends only on the data distribution since it is based on the boxplot for its calculation.

The third method is based on the use of percentiles and it proposes to use either 90th percentile, 95th percentile or 98th percentile of a given dataset to define the threshold. The 95th percentile (P95) is the most frequently used upper percentile for the determination of metals background values in soil (Ander et al., 2013; APAT-ISS, 2006).

It should be noted that, for the geochemical backgrounds calculation, the values below the lower limit of detection (LLD) were worked out as LLD/2.

The specific calculations leading to the different geochemical background values showed in this work can be found in Appendix C.

4. Results and discussion

4.1. Mineralogical characterization of the Mapocho's upper basin sediments

Table 3 summarizes the mineral phases identified in all the gravels and sands & silts samples of the present study, as well as the semiquantitative ranges (in wt%) shown by each identified mineral in each sampling point. These ranges correspond to each sampling point's minimum and maximum values calculated for all the individual sampling campaigns during 2016 and 2017. Detailed mineralogical information for each specific sampling campaign is shown in Tables A2 and A3 (Appendix A). The main mineral phases comprising both sets of samples (i.e., quartz, plagioclases and phyllosilicates) are in agreement with the

Table 3
Sediments mineral identification and semiquantification (wt%) by pXRD.

Sample point	Number of samplings	Plagioclases				Phyllosilicates			Prg	Lmt
		Qz	Alb	Lbr	And	Msc	Ccl			
GRAVELS	MUB1	3	25-33	50-63			8-11	3-6		
	MUB2	3	26-39	51-66			4-5	3-4		
	MUB3	3	15-21		65-70		10-11	3-4		
	SF	4	36-50		41-57		5-7	1-3		
	MUB4	4	17-27		66-77		2-4	3-5		
	MO	4	18-21			68-71		2-3	6-8	1-2
SANDS & SILTS	MUB5	2	17-23			66-73	6			4
	MUB1	4	39-41	35-44			13-17	4-6		
	MUB2	4	36-54	38-41			13-17	4-6		
	MUB3	6	39-57		28-41		7-17	3-8		
	SF	7	38-50		32-47		6-23	1-6		
	MUB4	8	31-41		49-63		4-6	2-5		
	MO	5	12-16			72-79		2-3	4-5	1-5
	MUB5	3	25-39			50-66	4-6			5-6

Numbers correspond to the ranges of the compositions measured in the different sampling campaigns.
 Qz: Quartz, Lbr: Labradorite, And: Andesine, Alb: Albite, Msc: Muscovite, Prg: Pargasite, Ccl: Clinochlore, Lmt: Laumontite.

mineralogy of the main petrological units discussed in [Section 2.1](#). No evidence of metal bearing sulfides or oxides/hydroxides was observed in the X-Ray diffraction study. Also, it is important to notice that the relative abundance of the main detected mineral phases did not show significant monthly variations or discernible tendencies (from September 2016 to July 2017) ([Table A3](#) and [Table A4](#)). As a result, sediment's main mineralogy does not seem to be submitted to any significant seasonal variations.

Regarding each individual sub-basin, both Yerba Loca and San Francisco basins show very similar mineralogical signatures including muscovite (phyllosilicate mineral group, $KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$) and albite (plagioclase mineral group, $NaAlSi_3O_8$) or labradorite (plagioclase mineral group, $(Ca,Na)(Si,Al)_4O_8$) as their more characteristic minerals. It can be observed how the relative abundances of the main minerals comprising the gravel size sediments of the Yerba Loca basin (i.e., sampling points MBU1 to MBU3) typically show $Pla \gg Qtz > Phy$ ($Pla =$ Plagioclase and $Phy =$ Phyllosilicates), whereas the sand & silt size sediments tend to reduce their relative abundances of plagioclases and increase quartz and phyllosilicates contents ([Tables 3](#), [A2](#) and [A3](#)). Since sands & silts sediments are the result of gravel's physical and chemical weathering, the observed behavior could be explained by the higher hardness and resistance to chemical weathering of quartz. Also, phyllosilicates sheet structure facilitates the generation of small to very small grain sizes (i.e., silts and clay grain sizes). On the other hand, the sampling point at the output of San Francisco's basin (SF, [Fig. 1](#)) exhibits a very similar proportion of quartz and plagioclases at the gravel size fraction and also a higher content of quartz and phyllosilicates at the sand & silt fraction; whereas the output of the Molina's basin is characterized by a very high proportion of plagioclase and quite low quartz and phyllosilicates at both gravel and sand & silt grain sizes. The mineralogical signature of Molina's sediments is characterized by the presence of andesine (plagioclase mineral group, $(Na,Ca)(Si,Al)_4O_8$) as well as pargasite (amphibole mineral group, $[Na]\{Ca_2\}\{Mg_4Al\}(Al_2Si_6O_{22})(OH)_2$) and laumontite (zeolite mineral group, $CaAl_2Si_4O_{12} \cdot 4H_2O$) and the absence of muscovite. The mineralogical signature of MUB4 shows a higher resemblance to the one of the Yerba Loca basin, revealing the higher influence of this basin against the San Francisco basin. Finally, the mineralogical signature of MUB5 is clearly a mixture of all the contributing sub-basins (i.e., YL, SF and Molina).

On the other hand, whitish and reddish to brownish precipitates were observed at certain sections of the Mapocho's upper basin ([Figs. A1 and A2](#), [Appendix A](#)). Those precipitates appeared in the form of neoformed mineral phases with clay-like texture, as crust-like aggregates on the surface of bed sediments or cementing the riverbed sediments. According to the pXRD study performed to three samples obtained from the neoformed mineral with clay-like texture ([Fig. A5](#)), they are predominantly comprised by amorphous or poorly crystalline mineral phases that may show some occasional peaks corresponding to traces of detrital minerals (like quartz). Based on the comparison of the obtained diffractograms and the geochemical composition shown in [Table 4](#) with previous studies from other similar regions on the world ([Furrer et al., 2002](#); [Caraballo et al., 2011](#) and [2019](#)), schwertmannite ($Fe_8O_8(OH)_{8-2x}(SO_4)_x$, with $0.75 > x > 2.58$) and hydrobasaluminite ($Al_4(SO_4)(OH)_{10} \cdot 12-36H_2O$) are proposed as the most plausible mineral phases forming these precipitates. These precipitate occurrences are especially predominant along the Yerba Loca

Stream, (mainly in the vicinities of MUB2 and MUB3), however, there are certain periods of the year in which they have been observed even after San Francisco and Molina confluences with Yerba Loca (MUB4 and after MO, respectively), about 5 km before MUB5. It is important to notice that while Yerba Loca basin shows both kinds of precipitates (whitish and reddish-brown), those found in MUB4-MO confluence are only white, which in some cases present greenish tones.

Taking into account the previous mineralogical information, a tentative geochemical composition of the sediments could be inferred where $Si > Al$ and $Ca > Na > K > Mg > Fe$ are expected to represent the main major and minor elements, respectively.

4.2. Geochemical characterization of the Mapocho's upper basin sediments

It is important to remember that the elemental compositions discussed in this section come from pseudo-total digestions with *aqua regia* that have the ability to completely dissolve most minerals with the exception of certain silicates that are only partially dissolved. As a matter of fact, the summatory of all element concentrations for each sample typically add up to 10 or 15 wt%, in the best cases. The remaining 85 or 90 wt% corresponds to major elements that were not completely released from the hosting minerals (i.e., Si, Al, Ca, among others) or that could not be analyzed by ICP-MS (i.e., C, O, H, N, among others). Nevertheless, these pseudo-total digestions offer valuable information about the elements availability and can be considered as the maximum concentrations that could potentially be released from the sediments during historic (not geologic) periods of time ([Rao et al., 2008](#); [Milićević et al., 2017](#); [Butler, 2020](#)).

The bulk geochemical composition of the Mapocho's upper basin is in great consonance with the composition that might be inferred from the mineralogical study. However, some relevant discrepancies on major and minor elements abundances and tendencies, as well as some significant concentrations of various metals and metalloids, are observed in [Fig. 2](#).

From a broad perspective, it can be observed that sand & silt sediments frequently show higher concentrations than gravel sediments for elements that should be monitored as potential inorganic pollutants, viz.: Fe, S, Cu and As. This behavior is particularly evident in the Yerba Loca Basin (i.e., from MUB1 to MUB3) and could be attributed to the higher amount of Fe- and Al-rich precipitates that commonly appear as part of the fine sediments at the Mapocho upper basin ([Fig. A1](#), [Appendix A](#)). On the other hand, both sediment fractions show very similar concentrations (slightly higher for gravel sediments) of the elements typically comprising the main minerals of the detrital clasts, namely: Al, Ca, Mg, K and Na. The relative abundances of these elements are in good agreement with the general mineral proportions observed in the previous section.

Regarding the specific geochemical behavior of the most relevant elements that are typically included (or could/should be included) as potential inorganic contaminants in Sediment Quality Guidelines (SQG), the following 7 elements will be discussed:

Iron concentrations are consistently high in all the sediments at the whole Mapocho Upper basin, roughly ranging from 3 wt% to 6 wt% and from 2 wt% to 4 wt% in the sand & silt and gravel sediments, respectively ([Fig. 2a](#)). A plausible partial explanation for the general high iron concentrations of both types of sediments and the higher concentration shown by finer sediments (i.e., Sand & silt) could be the frequent

Table 4

Bulk chemistry of the Fe- and Al-rich precipitates obtained at MUB1 sampling point.

Samples	Major elements (wt%)			Minor elements (mg·Kg ⁻¹)														
	Fe	Al	S	Cu	Mg	Ca	P	K	Na	As	Mn	Zn	Mo	V	Cr	Pb	Ni	Co
Al-precipitates-1	0.45	25.10	6.76	2.354	237	947	774	<170	<169	240	37	66	21	17	9	4	2	1
Al-precipitates-2	2.41	23.94	6.62	2.391	1673	1290	1014	593	209	234	131	137	33	36	18	16	7	4
Fe-precipitates	32.31	6.10	5.00	1380	2240	1820	2720	1310	811	225	213	148	113	61	35	29	10	6

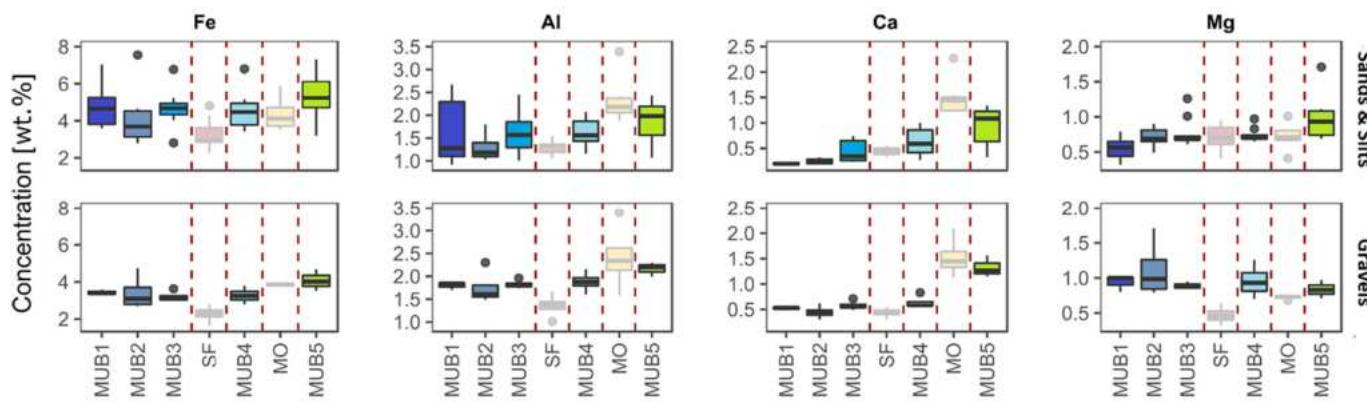
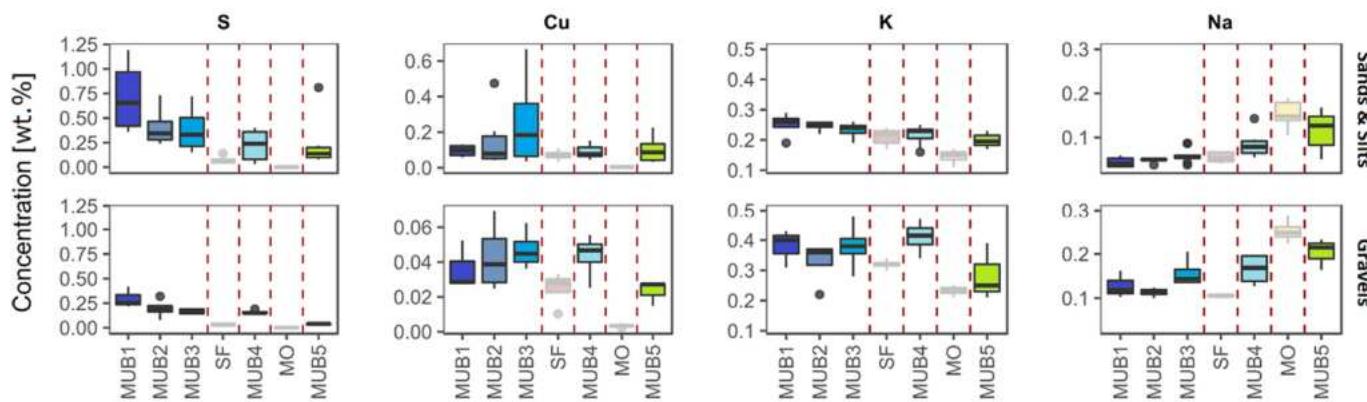
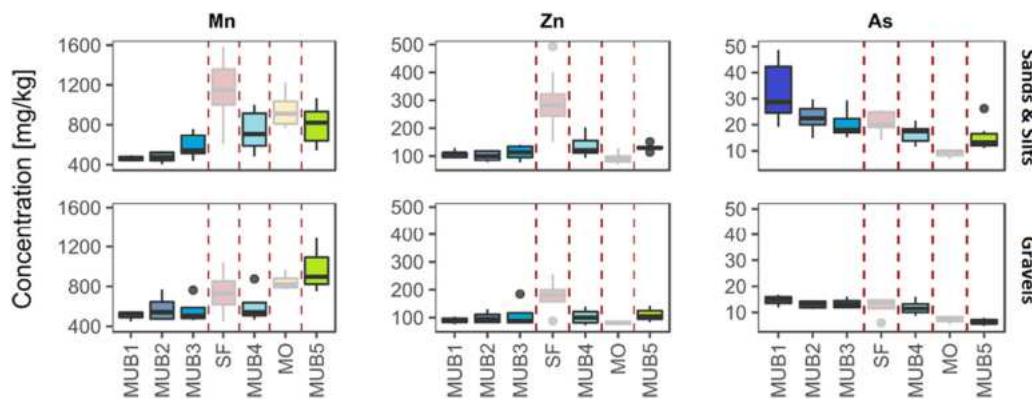
a. Major elements (>1wt.%)**b. Minor elements (<1wt.%)****c. Trace elements (<1000 mg/kg)**

Fig. 2. Sediments (sands & silts and gravels) bulk geochemical composition. Box plots central marks indicate median values, bottom and top edges of the boxes represent the 25th and 75th percentiles, vertical lines extend to 5th and 95th percentiles and the outliers are marked by a black filled circle. Boxplots from the principal tributaries (San Francisco, SF; and Molina, MO) were faded to clearly differentiate them from the data corresponding to the Mapocho Upper Basin main course (MUB1 to MUB5).

appearance of different proportions of iron precipitates along the whole Mapocho upper basin. As shown in Table 4, these precipitates are made up to 32 wt% of Fe. However, the formation of these iron precipitates is more predominant in the Yerba Loca sub-basin. Therefore, the high iron concentrations of the samples downstream MUB4 sample point should be attributed to a different reason. On this regard, the existence of Fe mineral phases not detected by pXRD or the preferential dissolution of clinochlore (chlorite mineral group, $(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})_5\text{Al}(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_8$)

during the aqua regia pseudo-total digestion likely contributed to these high Fe concentrations.

Aluminum concentrations are very similar at both sediment fractions (Fig. 2a), spanning a short concentration range between 1 wt% and 2.5 wt%. However, some discernible discrepancies can be observed in the extension of the “box plot main bodies” (colored area from 25 to 75 percentiles) if gravel and sand & silt samples are compared. Gravels' Al concentrations always show a very narrow range close to the median

whereas this element concentration in the sand & silt samples typically show broader ranges far from the median. This behavior can be explained if the Al in the gravel samples is mainly attributed to the aluminosilicates comprising the detrital clast whereas the Al in the sand & silt samples is assigned to both the aluminosilicates in the detrital fraction of the sediments and to the seasonal presence of the Al-rich precipitates. The seasonal variations for certain elements will be explained later in further detail. This situation is clearly observed in MUB1 sampling point (Fig. 2a) where the higher and most frequent formation of Al-rich precipitates was recorded (Fig. A1, Appendix).

Sulfur (Fig. 2b) and arsenic (Fig. 2c) concentrations show very similar trends and distributions in both sediment fractions. It is important to notice both the high sulfur concentrations measured at both sediment fractions (up to 0.3 wt% and 1 wt% in gravel and sand & silt sediments, respectively) and the higher sulfur content in the finer grain sediments. These observations also apply for arsenic. Sulfur (and arsenic) concentrations in gravel sediments are most probably due to the presence of minor amounts of sulfides that were not detected during the pXRD study whereas sulfur concentrations in the sand & silt sediments are most likely due to the presence of traces amounts of sulfides (in the detrital fraction) and minor amounts of Fe and sulfate rich minerals in the precipitates (i.e., schwertmannite). Also, the distribution of both elements in the sand & silt sediments clearly show a decreasing tendency from the head to the mouth of the Mapocho upper basin that perfectly reproduce the decrease in the influence zone of the ARD generated at the headwaters of the Yerba Loca sub-basin.

Copper concentrations differ almost one order of magnitude if gravel and sand & silts sediments are compared (Fig. 2b). A similar explanation to the one offered for S and As could apply to Cu, where the low concentrations in the gravel sediments may correspond to very minor concentrations of copper sulfide minerals in the detrital sediments whereas the significant concentrations in the finer sediments could be attributed to the formation of Cu-rich precipitates in the section of the basin more affected by ARD. Several previous studies have reported the adsorption

and/or co-precipitation of Cu during the formation of aluminum precipitates (e.g., hydrobasaluminite, $\text{Al}_4(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_{10} \cdot 12\text{-}36\text{H}_2\text{O}$) in ARD (Caraballo et al., 2011; Sánchez-España et al., 2016; Caraballo et al., 2019). Al-precipitates sampled in MUB1 also show high concentrations of copper, being the fourth most abundant element after Al, S and Fe (Table 4).

Manganese and zinc, in trace concentrations, show very similar distribution in the two studied sediment fractions, with no discernible differences between them (Fig. 2c). This is probably because both elements are hosted in some of the minor mineral phases comprising the detrital sediments. Manganese concentrations show an increasing tendency from the head to the mouth of the Mapocho upper basin whereas zinc concentrations remain almost constant along the main course of the Mapocho.

Sand & silt concentrations for Al and Cu, and Fe and S at MUB3 will be used to exemplify the seasonal variations previously mentioned. As can be observed in Fig. 3, Al and Cu concentrations show very similar trends with higher values during the wet season and lower values during the dry season (inversely related to the hydrochemical seasonality shown by the Yerba Loca Stream, Navarrete-Calvo, 2020). These trends agree with the seasonal observations of whitish to greenish precipitates at MUB3. Fe and S concentrations trends (Fig. 3) show very high resemblance. A clear seasonal pattern (like the one for Al and Cu) cannot be defined with the available data. However, field observations confirmed that the higher Fe and S concentrations of the sand & silt samples correspond to the appearance of temporary Fe-rich precipitates at MUB1 riverbed (c.f. Appendix A).

4.3. Sediments natural geochemical background at the Mapocho upper basin as a proxy of Andean hydrothermally-altered high-mountainous regions

Appendix C (Excel file) offers detailed information of all the concatenated calculations performed until reaching the synthetic information of the geochemical background shown in Table 5. A comparison between the three methods tested (i.e., MAD, TIF and P95) reveals that

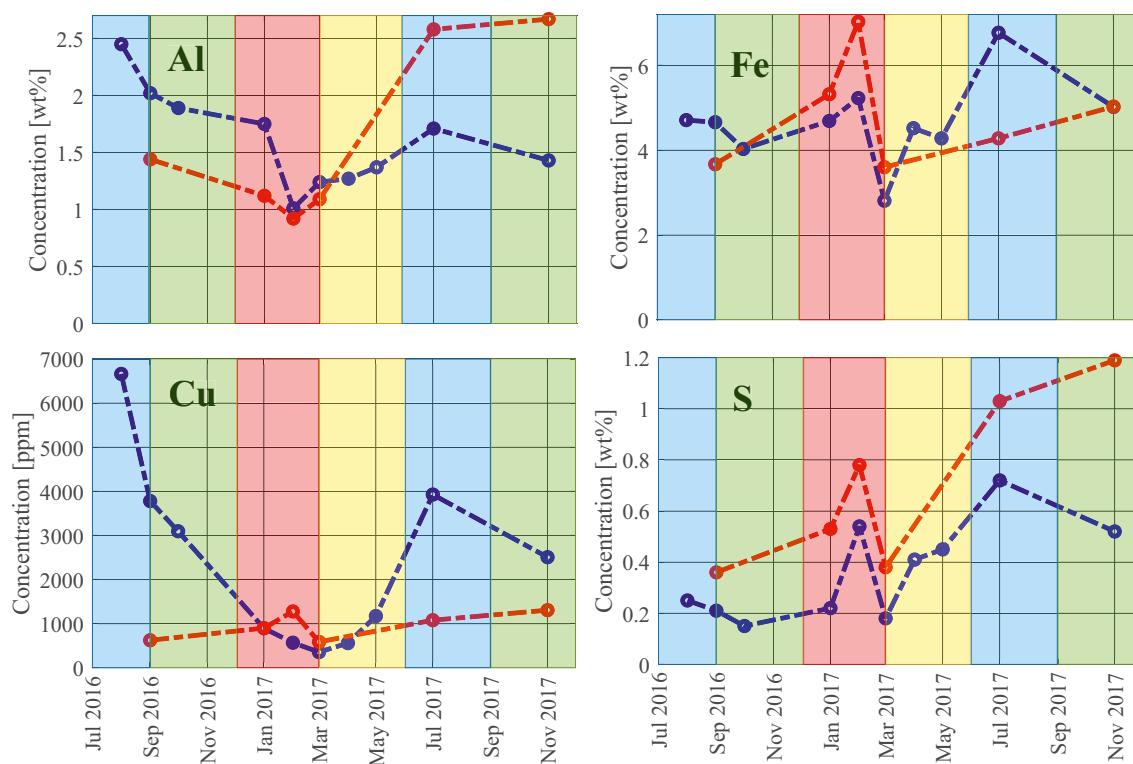


Fig. 3. Sand&Silt sediments' geochemical variations with time at Yerba Loca Sub-basin, where samples correspond to MUB1 (upper Yerba Loca, red line) and MUB3 (lower Yerba Loca, blue lines). Colored shaded area corresponds to Winter (blue), Spring (green), Summer (red) and Fall (yellow) seasons. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

Table 5
Mapocho upper basin geochemical background.

	Yerba Loca	Molina	MUB
Major elements (wt%)			
Na	0.16	0.26	0.23
Mg	1.05	0.77	1.01
Al	2.5	3.4	2.5
P	0.09	0.13	0.11
S	0.87	0.02	0.75
K	0.41	0.24	0.41
Ca	0.71	2.14	1.53
Ti	0.17	0.37	0.34
Fe	6.87	4.97	6.78
Minor elements (mg·kg ⁻¹)			
Sc	6	11	9
V	155	165	180
Cr	63	25	61
Mn	761	1057	1035
Co	34	26	31
Ni	41	13	41
Cu	4236	94	3387
Zn	139	135	172
Ga	7	9	8
As	36	13	29
Sr	83	197	140
Mo	28	2	27
Sb	2	2	2
La	10	16	15
Ba	151	144	151
Pb	43	22	41
Th	3	3	4
U	2	1	1
Trace elements (µg·kg ⁻¹)			
Se	1	0.2	0.8
Cd	0.3	0.3	0.3
Te	0.2	0.1	0.2
Tl	0.2	0.1	0.2
Bi	1	0.1	1
Ag	557	106	524
Au	10	1	8
Hg	81	44	95

MUB = Mapocho Upper Basin (including all sampling points except San Francisco).

both TIF and MAD methods very frequently generates anomalous values that are even higher than the maximum measured value (values in red in the first, second and third sheet of Appendix C). This effect is due to both the structure of the equation used in these methods, their application in Non-normal distributed data (Reimann and Caritat, 2017) and the limited number of samples obtained at each sampling point. As a result of these observations, the use of the MAD and TIF methods to calculate the geochemical background of our samples was ruled out, and P95 was selected as the best approach to generate the background values of our study. After that, it was decided to test if there was any significant difference in the results obtained considering just the sand & silt samples or combining the data from both sand & silt and gravel samples (named as ALL in the third sheet of Appendix C). A great similarity ($P95_{\text{Sand\&Silt}}/P95_{\text{ALL}}$ values very close to 1) was observed for the vast majority of the generated data. The few discrepancies were mostly observed for the elements that were previously reported in this study as the main components of the major minerals forming the detrital clast of the gravel samples (i.e., Ca, Mg, Na and K). For this reason, it was settled to use $P95_{\text{ALL}}$ as the most representative values of the heterogenous reality of the main river sediments at the Mapocho upper basin.

Finally, it was decided to generate a proposal with three different geochemical backgrounds to better represent the complex reality of the Mapocho upper basin, namely: Yerba Loca Basin, Molina and Mapocho Upper basin (MUB), using data from sampling points MUB1 to MUB3, just Molina and all the sampling points but San Francisco, respectively. Information from San Francisco River was not considered in the geochemical background of Mapocho Upper basin due to the low sediment transport that this river would have with respect to the other two tributaries. This situation is reflected both, in field observations in sections prior to the confluence with Yerba Loca Stream (Fig. A2.a) and, in the very low contribution that this system represents

to the annual discharge of Mapocho River, compared to the other studied tributaries (Valenzuela-Díaz et al., 2020). As can be observed on Table 5, the proposed values for most elements at Yerba Loca and Molina sub-basins typically differ from each other. In general, the geochemical background of the Yerba Loca sub-basin is typically enriched in metals. This is especially significant for Cu, but it is also relevant for S, Fe, As and Mo. The third generated geochemical background (MUB data in Table 5) synthesizes the reality of the whole Mapocho upper basin. As a result, it underestimates or overestimates some values if compared with the local geochemical backgrounds of Yerba Loca and Molina, respectively. Again, Cu can be used as a good example, showing concentrations of 3387 mg kg⁻¹, 4236 mg kg⁻¹ and 94 mg kg⁻¹ for MUB, Yerba Loca and Molina, respectively. These differences may have very important implications in the event of the generation of a sediment quality guideline for the Mapocho upper basin and/or its specific sub-basins. Please notice that, although the present study can be considered a fair and realistic approximation of a regional geochemical background, the authors acknowledge the limitations imposed by the use of a small database and encourage future studies to obtain a higher number of samples to calculate more robust geochemical backgrounds.

4.4. Sediments geochemical background at the Mapocho upper basin vs sediment quality guidelines (SQG)

Original Sediment Quality Guidelines used to compare bulk chemical concentrations of the sediments with some reference or background values (Burton Jr., 2002) and they were very dependent on local geochemical effects, whereas more recent SQG are based on the adverse effect that a specific compound (organic and inorganic) in the sediments may have on benthic macroinvertebrates (Burton Jr., 2018). Many different SQGs have been developed across the World, like in North America (Smith et al., 1996), Australia and New Zealand (ANZECC, 1997; Simpson et al., 2013), and Hong Kong (Chapman et al., 1999). Despite being developed for the specific reality of each region of the World, they do not differ too much between them (Burton Jr., 2002). All those approaches typically define two threshold levels to characterize the toxicity of the transported sediments: a first one below which adverse toxic effects rarely occur (threshold effect concentrations, TEC) and a second one above which adverse toxic effects are likely to occur on the associated organisms (probable effect concentration, PEC). In this regard, MacDonald et al. (2000) generated a review paper on this topic and recorded at least 6 different threshold effect concentrations and 5 different probable effect concentrations indexes applied around the World. To homogenize all the existing information, they created the Consensus Based TECs and PECs for As, Cd, Cr, Cu, Pb, Hg, Ni and Zn (as well as for other common organic pollutants) by determining the geometric means of previously published TEC and PEC values. It should also be considered that SQGs are usually applied in places where more than one potential toxic agent converges, with the concomitant possibility of presenting synergistic or antagonistic effects between them. Therefore, some authors like Michelsen (1999) proposed that a set of representative and biologically varied SQG should be implemented for each specific field site, so that they can be applied to communities rather than just specific species. Finally, it's important to consider that the bioavailability of pollutants is influenced by a series of factors which have not been considered in SQGs, such as the grain size and the surface contact of the particles, the hardness, the kind of organic matter, water pH, space-time chemical dynamics, resuspension and deposition of material and bioturbation, among several other factors (Burton Jr., 1991–2002).

Fig. 4 shows a comparison between the concentration ranges of 10 metals and metalloids (typically included in SQG as potential pollutants) in the sediments of the present study and TECs (blue lines) and PECs (purple lines) proposed by the Consensus-Based Sediment Quality Guidelines (MacDonald et al., 2000). Calculated geochemical backgrounds for each specific element and basin are also shown as horizontal red lines. Yerba Loca's sediment background concentrations for all

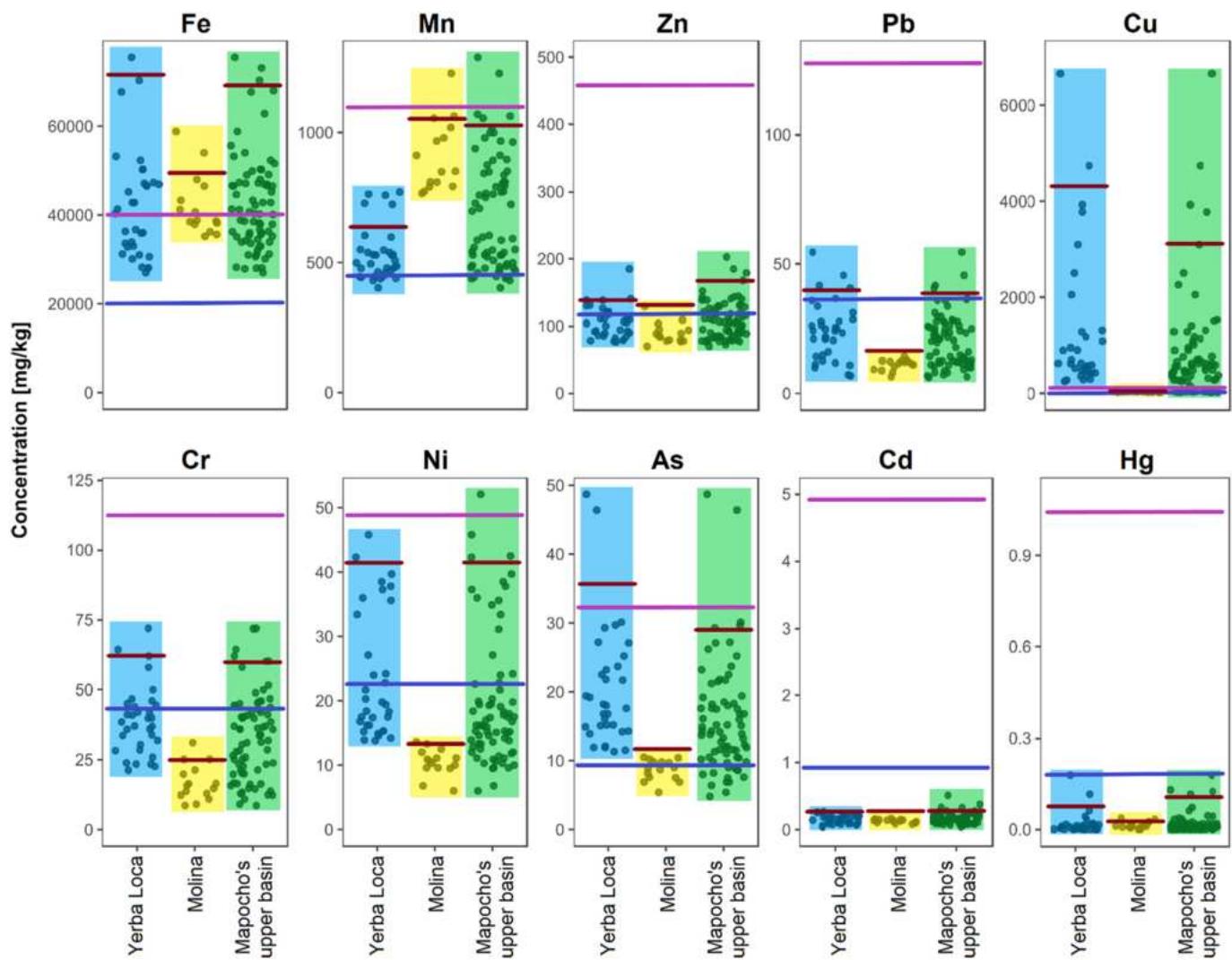


Fig. 4. Comparison between the concentrations at Yerba Loca, Molina and Mapocho of some metals and metalloids typically included in Sediment Quality Guidelines (SQG) and some threshold values frequently reported on SQGs. Black dots = individual samples; red lines = background values proposed on Table 5; blue line = threshold effect concentration (TEC) and, purple line = probable effect concentration (PEC) according to the Consensus-Based Sediment Quality Guidelines from MacDonald et al., 2000. Fe and Mn TEC and PEC values come from Buchman, 2008. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

elements except Cd and Hg are consistently higher than the Consensus-Based TECs and even higher than the Consensus-Based PECs for Fe, Cu and As. Special attention should be placed in Cu, which background concentration is 28 times higher than the Consensus-Based PEC. On the other hand, Molina sub-basin is characterized by fewer elements showing sediment concentrations higher than the Consensus-Based TECs (i.e., Fe, Mn, Zn, and As) and even fewer slightly higher than the Consensus-Based PECs (i.e., Fe). Considering the Upper Mapocho Basin as a whole, it can be observed a behavior very similar to the one shown by Yerba Loca but slightly smoothed due to the behavior of the sediments at the Molina Sub-basin. Specifically, all elements except Cd and Hg are consistently higher than the Consensus-Based TECs and just Fe and Cu are higher than the Consensus-Based PECs. According to these results, the Mapocho upper basin as a whole, and specially some natural sub-basins like Yerba Loca, has a natural geochemical background for some elements so high that probable toxic effects on the river ecosystem may be expected. However, it is important to notice that the employed Consensus-Based TEC and PEC values are not specifically obtained using the existing organism in the waters of these particular streams and rivers. In this regard, it's essential to perform ecotoxicological studies using the local fauna and flora, corroborating these possible toxic effects of the natural geochemical background, to

generate a reliable sediment toxicity assessment on any water course at hydrothermally-altered high-mountainous regions.

5. Implications and concluding remarks

As it may be expected, it was confirmed that the main mineral phases comprising the detrital sediments (i.e. plagioclases, quartz and, phyllosilicates) are consistent with major rock forming minerals of the main petrological units defined in this geological setting. Most importantly, it was observed that the relative abundance of the transported minerals does not present significant monthly variations nor apparent trends during the sampling period (September 2016 to November 2017). On this regard, two of the three sub-basins under study (i.e., Yerba Loca and Molina) showed some differences in the proportion of the main mineral phases comprising their sediments (in accordance with the specific petrology of each sub-basin), resulting the mineralogical signature of the final confluence (Mapocho Upper basin) the sum of the contribution from each of the sub-basins under study.

In general terms, the geochemical composition of the clastic sediments was consistent with the geochemistry inferred from the mineralogical study. This resemblance can be attributed to the fact that the detrital material is basically the same for both sediment fractions

(as reported by the pXRD study), and as a consequence, they both showed similar concentrations for the elements that typically make up these detrital clasts (Al, Ca, Mg and Na). However, some important discrepancies in the abundance and trends of certain major and minor elements were observed. Specifically, sediments with a smaller grain size (i.e., Sands & Silts) showed higher concentrations than the bigger grain size counterparts for elements such as Fe, S, Cu and As. This behavior was particularly evident in the Yerba Loca sub-basin, because it is developed over the region comprising rocks that suffered hydrothermalism and, as a consequence, the creek suffered a problem of acid rock drainage and the riverbed developed a higher proportion of Al- and Fe-precipitates. Those precipitates are very fine grained and, although may form isolated patches of precipitates, they typically form part of the sand & silt fraction of the sediments. Following this reasoning, it was observed that the sand & silt fraction showed seasonal trends for the concentrations of Fe-S and Al-Cu that perfectly match the seasonal appearance of reddish-brown and white precipitates at the Yerba Loca.

Regarding the specific sub-basins or the general Mapocho Upper basin backgrounds generated in the present study, it was observed how the geochemical background of the Yerba Loca (where the rocks suffered an important hydrothermal alteration) is typically high for some metals. This situation occurs with the elements that present seasonal variations, which generate a non-normal distribution product of various extreme values with anomalous high concentrations (i.e., especially significant for Cu, but also relevant for S, Fe, As and Mo). On the other hand, the geochemical background proposed for the Molina sub-basin (where the rocks did not suffer almost any hydrothermal alteration) commonly exhibited lower values for most metals. As a result, the third generated geochemical background (synthesizing the reality of the whole Mapocho upper basin) underestimates or overestimates some values if compared with the local geochemical backgrounds of Yerba Loca and Molina, respectively.

When this background levels were compared with the Consensus-Based (CB) Sediment Quality Guidelines, all the elements (except Cd and Hg) showed background values that were consistently higher than the values set by the CB Threshold Effect Concentration (TEC) and even higher than the CB Probable Effect Concentration (PEC) for Fe and Cu. According to these results, the whole basin and, in particular the hydrothermally-altered sub-basin, present a geochemical background so high for some elements that, theoretically, there may cause probable toxic effects on the ecosystem of their watercourses.

The mineralogical similarities between the creek sediments and the bedrocks shown in this study, open the possibility to use the information in geologic maps as a valid first approximation to infer the expected mineralogy and geochemistry of the creek sediments (in the case of non-having a suitable geochemical background). Furthermore, this research has served to lift the geochemical imprint of the sediments transported by this kind of rivers, which may serve as indicators of the presence of hypogenic copper sulfides or, the development of supergene processes, which is relevant to mining exploration. However, our results also clearly state the paramount importance of having a solid geochemical background before any attempt of a sediment risk assessment is made at hydrothermally-altered high-mountainous regions, which cover a significant amount of the river systems from South America and many other areas in the world. Finally, it's essential to carry out site specific ecotoxicological studies considering local flora and fauna, in order to corroborate the possible toxic effects of the natural geochemical background. These studies should lead to the generation of specific TEC and PEC that are more suitable to be used in watercourses draining high-mountainous hydrothermally-altered regions.

CRediT authorship contribution statement

José P. Correa-Burrows: Conceptualization, Formal analysis, Investigation, Methodology, Writing – original draft, Writing – review editing.

Álvaro Navarrete-Calvo: Methodology, Formal analysis, Writing – review editing. **Martín J. Valenzuela-Díaz:** Methodology, Formal analysis, Writing – review editing. **Valeria A. Zapata-Aguiló:** Methodology, Formal analysis, Writing – review editing. **Santiago Montserrat:** Funding acquisition, Project administration, Writing – review editing. **Leonardo Navarro-Valdivia:** Methodology, Formal analysis, Writing – review editing. **James McPhee:** Funding acquisition, Project administration, Writing – review editing. **Manuel A. Caraballo:** Conceptualization, Investigation, Supervision, Validation, Writing – original draft, Writing – review editing.

Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgements

This work was funded under the eaves of the CONICYT/PIA Project AFB180004, Advanced Mining Technology Center (AMTC) from the University of Chile, which also provided all the necessary assistance before, during and after the sampling campaigns. We also thank each of the technicians and professionals who in one way or another contributed to this study. M.A.C. was financially supported by the Spanish Ministry of Science and Innovation through the Program Ramón y Cajal 2019, Grant RYC2019-026496-I.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.147266>.

References

- Aguirre, L. (1960). Geología de los Andes de Chile Central (provincia de Aconcagua). Instituto de Investigaciones Geológicas, Boletín, No 9, 70 p.
- Ander, E.L., Johnson, C.C., Cave, M.R., Palumbo-Roe, B., Nathanael, C.P., Lark, R.M., 2013. Methodology for the determination of normal background concentrations of contaminants in English soil. *Sci. Total Environ.* 454-455, 604–618. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.03.005>.
- ANZECC, 1997. ANZECC Interim Sediment Quality Guidelines. Report for the Environmental Research Institute of the Supervising Scientist. Sydney, Australia.
- APAT-ISS. (2006). Protocollo Operativo per la determinazione dei valori di fondo de metalli/metalliodi nei suoli dei siti d'interesse nazionale. Agenzia per la Protezione dell'Ambiente e per i Servizi Tenici Instituto Superiore di Sanità. 2006 (Revisione 0).
- Best, M. G., & Christiansen, E. C. (2003). Igneous Petrology. 1st Edition. 729 pp. Blackwell Science.
- Bingham, J., Nordstrom, D.K., 2000. Iron and aluminum hydroxysulfates from acid sulfate waters. *Rev. Mineral. Geochem.* 40 (1), 351–403. <https://doi.org/10.2138/rmg.2000.40.7>.
- Brenning, A., 2005. Geomorphological, hydrological and climatic significance of rock glaciers in the Andes of Central Chile. *Permafro. Periglac. Process.* 16, 231–240. <https://doi.org/10.1002/ppg.528>.
- Buchman, M.F., 2008. NOAA Screening Quick Reference Tables. NOAA OR&R Report 08-1. Office of Response and Restoration Division, National Oceanic and Atmospheric Administration, Seattle WA , p. 34 Obtained from. <http://repository.library.noaa.gov/view/noaa/9327>.
- Burton Jr., G. A. (1991). Assessing the toxicity of freshwater sediment. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 10, 1585–1627. doi: <https://doi.org/10.1002/etc.5620101204>.
- Burton Jr., G. A., 2002. Sediment quality criteria in use around the world. *Limnology* 3, 65–75. <https://doi.org/10.1007/s102010200008>.
- Burton Jr., G.A., 2013. Assessing sediment toxicity: past, present, and future. *Environ. Toxicol. Chem.* 32 (7), 1438–1440. <https://doi.org/10.1002/etc.2250>.
- Burton Jr., G.A., 2018. Breaking from tradition: establishing more realistic sediment quality guidelines. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 25, 3047–3052. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-8338-x>.
- Butler, B.M., 2020. Mineral sources of aqua regia extractable base cations in Scottish soils interpreted from Cubist models trained with quantitative mineralogy data. *Chem. Geol.* 551, 119773. <https://doi.org/10.1016/j.jchmgeo.2020.119773>.
- Cain, D. J., Luoma, S. N., & Wallace, W. G. (2004). Linking metal bioaccumulation of aquatic insects to their distribution patterns in a mining-impacted river. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 23, 23, 1463–1473. doi: <https://doi.org/10.1897/03-291>.
- Caraballo, M.A., Sarmiento, A.M., Sánchez-Rodas, D., Nieto, J.M., Parviainen, A., 2011. Seasonal variations in the formation of Al and Si rich Fe-stromatolites in the highly

- polluted acid mine drainage of Agua Agria Creek (Tharsis, SW Spain). *Chem. Geol.* 284, 97–104. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2011.02.012>.
- Caraballo, M.A., Wanty, R.B., Verplanck, P.L., Navarro-Valdivia, L., Ayora, C., Hochella Jr., M.F., 2019. Aluminum mobility in mildly acidic mine drainage: interactions between hydrobasaluminite, silica and trace metals from the nano to the meso-scale. *Chem. Geol.* 519, 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2019.04.013>.
- Chapman, P.M., Allard, P.J., Vigers, G.A., 1999. Development of sediment quality values for Hong Kong special administrative region: a possible model for other jurisdictions. *Mar. Pollut. Bull.* 38 (3), 161–169. [https://doi.org/10.1016/S0025-326X\(98\)00162-3](https://doi.org/10.1016/S0025-326X(98)00162-3).
- Charrier, R., Wyss, A.R., Flynn, J.J., Swisher, C.C., Norel, M.A., Zapata, F., Novacek, M.J., 1996. New evidence for late Mesozoic-Early Cenozoic evolution of the Chilean Andes in the Upper Tinguiririca Valley (35°S). *Central Chile. J. S. Am. Earth Sci.* 9, 393–422. [https://doi.org/10.1016/S0895-9811\(96\)00035-1](https://doi.org/10.1016/S0895-9811(96)00035-1).
- Deckart, K., Godoy, E., Bertens, A., Jeréz, D., Saeed, A., 2010. Barren Miocene granitoids in the Central Andean Metallogenic Belt, Chile: geochemistry and Nd-Hf and U-Pb isotope systematics. *Andean Geol.* 37, 1–31. <https://doi.org/10.4067/S0718-71062010000100001>.
- Furrer, G., Phillips, B.L., Ulrich, K.U., Pöthig, R., Casey, W.H., 2002. The origin of aluminum flocs in polluted streams. *Science* 297, 2245–2247. <https://doi.org/10.1126/science.1076505>.
- Garreaud, R.D., Alvarez-Garreton, C., Barichivich, J., Boisier, J.P., Christie, D., Galleguillos, M., Zambrano-Bigiarini, M., 2017. The 2010–2015 megadrought in central Chile: impacts on regional hydroclimate and vegetation. *Hydrol. Earth Syst. Sci.* 21, 6307–6327. <https://doi.org/10.5194/hess-2017-191>.
- Gough, L.P., Asher-Bolinder, S., Balistreri, L.S., Breit, G.N., Casadevall, T.J., Crock, J.G., Cunningham, K.I., Duval, J.S., Erdman, J.A., Erickson, B.M., Ficklin, W.H., Jackson, L.L., Kotra, R.K., Leventhal, J.S., McNeal, J.M., Miller, W.R., Otton, J.K., Owen, D.E., Plumlee, G.S., Reimer, G.M., Severson, R.C., Smith, K.S., Tidball, R.R., Zielinski, R., 1993. Understanding our fragile environment: Lessons from geochemical studies (No. 1105) US Geological Survey. doi:<https://doi.org/10.3133/circ1105>
- Gutiérrez, F., Pincetti, G., Payacán, I., Tristram, E., Vela, I., 2015. Composición Natural de las Aguas en la Cuenca alta del Santuario de la Naturaleza Yerba Loca, Santiago. 14. Congreso Geológico Chileno, La Serena, Chile, pp. 292–295.
- Jorquer, C.O., Oates, C.J., Plant, J.A., Kyser, K., Ihlenfeld, C., Voulvoulis, N., 2015. Regional hydrogeochemical mapping in Central Chile: natural and anthropogenic sources of elements and compounds. *Geochem.: Explor., Environ., Anal.* 15, 72–96. <https://doi.org/10.1144/geochem2013-220>.
- Khan, R., Parvez, S., Jolly, Y.N., Haydar, A., Alam, F., Khatun, A., Hossain, S.M., 2019. Elemental abundance, natural radioactivity and physicochemical records of a southern part of Bangladesh: implications for assessing the environmental geochemistry. *Environ. Nanotech. Monit. Manag.* 12, 1–13. <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2019.100225>.
- Klohn, C. (1960). Geología de la Cordillera de los Andes de Chile Central (provincias de Santiago, O'Higgins, Colchagua y Curicó). Instituto de Investigaciones Geológicas, Boletín No. 8, 95 p. Santiago. Obtenido de <http://www.sudoc.fr/112356141>
- Liu, H., Zhang, K., Chai, L., Yang, Z., Yang, W., Liao, Q., Liu, Y., 2017. A comparative evaluation of different sediment quality guidelines for metal and metalloid pollution in the Xiangjiang River, Hunan, China. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 73, 593–606. <https://doi.org/10.1007/s00244-017-0436-3>.
- MacDonald, D.D., Ingersoll, C.G., Berger, T.A., 2000. Development and evaluation of consensus-based sediment quality guidelines for freshwater ecosystem. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 39, 20–31. <https://doi.org/10.1007/s002440010075>.
- Massoudieh, A., Bombardelli, F.A., Ginn, T.R., 2010. A biogeochemical model of contaminant fate and transport in river waters and sediments. *J. Contam. Hydrol.* 112, 103–117. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2009.11.001>.
- Michelsen, T.C., 1999. Principles for assessing the reliability of sediment quality guidelines (SQGs). *SETAC News* 19 (4), 22–23.
- Milićević, T., Relić, D., Škrivanj, S., Tešić, Ž., Popović, A., 2017. Assessment of major and trace element bioavailability in vineyard soil applying different single extraction procedures and pseudo-total digestion. *Chemosphere* 171, 284–293. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.12.090>.
- Navarrete-Calvo, A. 2020 (s.f.). Hydrochemical variations of acid rock drainage controlled by hydrological processes and Al-Fe hydroxy sulfates pH buffer minerals at high-mountainous basins (Yerba Loca basin, Chile). Master's thesis. Geology Department, University of Chile.
- Nyström, J.O., Vergara, M., Morata, D., Levi, B., 2003. Tertiary volcanism during extension in the Andean foothills of Central Chile (33°15'–33°45'S). *Geol. Soc. Am. Bull.* 115, 1523–1537. <https://doi.org/10.1130/B25099.1>.
- Prabakaran, K., Nagarajan, R., Eswaramoorthi, S., Anandkumar, A., Merlin Franco, F., 2019. Environmental significance and geochemical speciation of trace elements in Lower Baram River sediments. *Chemosphere* 219, 933–953.
- Prabakaran, K., Eswaramoorthi, S., Nagarajan, R., Anandkumar, A., Merlin Franco, F., 2020. Geochemical behaviour and risk assessment of trace elements in a tropical river, Northwest Borneo. *Chemosphere* 252, 126430.
- Rao, C., Sahuquillo, A., López-Sánchez, J.F., 2008. A review of the different methods applied in environmental geochemistry for single and sequential extraction of trace elements in soils and related materials. *Water Air Soil Pollut.* 189, 291–333. <https://doi.org/10.1007/s11270-007-9564-0>.
- Reimann, C., Caritat, P., 2017. Establishing geochemical background variation and threshold values for 59 elements in Australian surface soil. *Sci. Total Environ.* 578, 633–648. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.11.010>.
- Reimann, C., Filzmoser, P., Garrett, R.G., 2005. Background and threshold: critical comparison of methods of determination. *Sci. Total Environ.* 346 (1–3), 1–16. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2004.11.023>.
- Reimann, C., Fabian, K., Birke, M., Filzmoser, P., Demetriadis, A., Négrel, P., Oorts, K., Matschullat, J., de Caritat, P., Albanese, S., Anderson, M., Baritz, R., Batista, M.J., Belian, A., Cicchella, D., De Vivo, B., De Vos, W., Dinelli, E., Đuriš, M., Dusza-Dobek, A., Eggen, O.A., Eklund, M., Ernsten, V., Flight, D.M.A., Forrester, S., Fügedi, U., Gilucis, A., Gosar, M., Gregoriuskiene, V., De Groot, W., Gulan, A., Halamič, J., Haslinger, E., Hayoz, P., Hoogewerff, J., Hrvatovic, H., Husnjak, S., Jähne-Klingberg, F., Janik, L., Jordan, G., Kamarini, M., Kirby, J., Klos, V., Kwečko, P., Kuti, L., Ladenberger, A., Lima, A., Locutura, J., Lucivjansky, P., Mann, A., Mackovych, D., McLaughlin, M., Malyuk, B.J., Maquil, R., Meuli, R.G., Mol, G., O'Connor, P., Ottesen, R.T., Pasniewska, A., Petersell, V., Pfeiderer, S., Poňavič, M., Prazeres, C., Radusinović, S., Rauch, U., Salpeteur, I., Scanlon, R., Schedl, A., Scheib, A., Schoeters, I., Šefčík, P., Sellersjö, E., Slaninka, I., Soriano-Disla, J.M., Šorša, A., Svrkota, R., Stafilov, T., Tarvainen, T., Tendavilov, V., Valera, P., Verougstraete, V., Vidović, D., Zissimos, A., Zomeni, Z., Sadeghi, M., 2018. GEMAS: Establishing geochemical background and threshold for 53 chemical elements in European agricultural soil. *Appl. Geochim.* 88 (Part B), 302–318.
- Rothwell, K.A., Cooke, M.P., 2015. A comparison of methods used to calculate normal background concentrations of potentially toxic elements for urban soil. *Sci. Total Environ.* 532, 625–634. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.06.083>.
- Rütlant, J., Fuenzalida, H., 1991. Synoptic aspects of the Central Chile rainfall variability associated with the southern oscillation. *Int. J. Climatol.* 11, 63–76. <https://doi.org/10.1002/joc.3370110105>.
- Sánchez-España, J., Yusta, I., Burgos, W.D., 2016. Geochemistry of dissolved aluminum at low pH: hydrobasaluminite formation and interaction with trace metals, silica and microbial cells under anoxic conditions. *Chem. Geol.* 441, 124–137. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2016.08.004>.
- Selles, D., & Gana, P. (2001). Geología del área Talagante y San Francisco de Mostazal: regiones Metropolitana de Santiago y del Libertador General Bernardo O'Higgins. Santiago, Chile. Servicio Nacional de Geología y Minería. Mapa a escala 1:100.000.
- Sernageomin. (2003). Carta geológica de Chile. Geological Map Scale, 1:1,000,000. Obtenido de <http://bibliotecadigital.cirec.cl/handle/123456789/16327>
- Simpson, S.L., Battley, G.E., Charlton, A.A., 2013. Revision of the ANZECC/ARMCANZ sediment quality guidelines. CSIRO Land and Water Report 8/07. Australia, Lucas Heights, NSW <https://doi.org/10.4225/08/5894c6184320c>.
- Smith, S.L., MacDonald, D.D., Keenleyside, K.A., Ingersoll, C.G., Field, J., 1996. A preliminary evaluation of sediment quality assessment values for freshwater ecosystems. *J. Great Lakes Res.* 22, 624–638. [https://doi.org/10.1016/S0380-1330\(96\)70985-1](https://doi.org/10.1016/S0380-1330(96)70985-1).
- Thiele, R. (1980). Hoja Santiago. Región Metropolitana. Instituto de Investigaciones Geológicas de Chile, Carta Geológica de Chile, No.39, 51p. Obtenido de <https://bibliotecadigital.cirec.cl/handle/123456789/20526>
- Toro, J.C., Ortúzar, J., Zamorano, J., Cuadra, P., Hermosilla, J., Spröhnle, C., 2012. Protracted Magmatic-Hydrothermal History of the Río Blanco-Los Bronces District. Development of World's Greatest Known Concentration of Copper. Society of Economic Geologists, Special Publication, Central Chile, pp. 105–126 <https://doi.org/10.5382/SP.16.05>.
- Tukey, J.W., 1977. *Exploratory Data Analysis*. Addison Wesley, Reading.
- Tume, P., González, E., Reyes, F., Fuentes, J.P., Roca, N., Bech, J., Medina, G., 2019. Sources analysis and health risk assessment of trace elements in urban soil of Hualpen, Chile. *Catena* 175, 304–316. <https://doi.org/10.1016/j.catena.2018.12.030>.
- Valenzuela-Díaz, M.J., Navarrete-Calvo, A., Caraballo, M.A., McPhee, J., García, A., Correa-Burrows, J.P., Navarro-Valdivia, L., 2020. Hydrogeochemical and environmental water quality standards in the overlap between high mountainous natural protected areas and copper mining activities (Mapocho river upper basin, Santiago, Chile). *J. Hydrol.* 588, 125063. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2020.125063>.
- Wall, R., Selles, D., & Gana, P. (1999). Área Tilit y Santiago, Región Metropolitana. Santiago, Chile. Servicio Nacional de Geología y Minería. Mapa a escala 1:100.000.
- Wyss, A. R., Flynn, J. J., Norell, M. A., Swisher, C. C., Novacek, M. J., McKenna, M. C., & Charrier, R. (1994). Paleogene mammals from the Andes of the central Chile: A preliminary taxonomic, biostratigraphic, and geochronologic assessment. American Museum Novitates, 3098, 1–31. Obtained from <https://hdl.handle.net/2246/4994>

CAPÍTULO 1 / Sección 1

Hidrología y química de aguas en la cuenca alta del río Mapocho

Santiago Montserrat^{1*}, Salvador Quezada¹,
Dimitri Dionizis¹, Paula Ojeda¹ y Miguel Lagos-Zuñiga^{1,2}.

1. Advanced Mining Technology Center, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, Universidad de Chile, Av. Tupper 2007, Santiago, Chile.

2. Departamento de Ingeniería Civil, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, Universidad de Chile, Av. Blanco Encalada 2002, Santiago, Chile.

*santiago.montserrat@amtc.cl

RESUMEN

En este trabajo se presenta una caracterización hidroquímica de la cuenca alta del río Mapocho y se analizan posibles cambios futuros debido a proyecciones climáticas en el periodo (2030-2060). La cuenca alta del río Mapocho se caracteriza por la presencia de Drenaje Ácido de Roca () en una de sus cuencas de cabecera, que condiciona la calidad de aguas del sistema. Además, en unas de sus subcuenca se desarrolla la operación minera de Anglo American Sur. Los resultados del estudio muestran que la calidad de las aguas está fuertemente relacionada con la hidrología de la cuenca, en particular con los procesos nivo-glaciares, y la geología de sus cuencas de cabecera. Proyecciones de cambio hidrológico sugieren una disminución importante de la escorrentía y un aumento del derretimiento glaciar como consecuencia del incremento de las temperaturas. En el futuro, esto se traduciría en un empeoramiento en la calidad de las aguas de la cuenca.

1. INTRODUCCIÓN

Las cuencas andinas, generalmente dominadas por procesos nivales, juegan un rol fundamental en el suministro hídrico de regiones más bajas, sosteniendo sistemas naturales, a la población y actividades económicas (Barnett et al., 2005; Vivioli et al., 2007). Por otro lado, la calidad química de las aguas generadas en estos sistemas depende principalmente de la geología y actividades productivas desarrolladas en dichos sistemas (Valenzuela-Díaz et al., 2020).

En estas cadenas montañosas es posible encontrar depósitos ricos en minerales, particularmente reservas de pórfito de cobre (Cu) en zonas con rocas con alteración hidrotermal. Estos sistemas suministran actualmente cerca de las tres cuartas partes del cobre mundial, la mitad del molibdeno (Mo) y aproximadamente un quinto del oro (Au) (Sillitoe, 2010). Si las rocas mineralizadas quedan expuestas a la superficie de manera natural, estas son meteorizadas por el ambiente y, en presencia de agua (lluvia o deshielo), pueden generar aguas ácidas ricas en metales y sulfatos, denominadas Drenaje Ácido de Roca (ARD por sus siglas en inglés) (Bigham y Nordstrom, 2000). La actividad minera, ya sea por la construcción de rafios, túneles, procesos de comminución y generación de residuos reactivos como botaderos o relaves, pueden aumentar la superficie de rocas mineralizadas en contacto con el ambiente, aumentando la generación de aguas ácidas. En este caso se denominan Drenaje Ácido de Mina (

Las proyecciones
de cambio climático
sugieren:

↑ 3,5°C
a finales del siglo XXI

645 km²

Zona de estudio,
entre los 966 m s.n.m
y los 4.900 m s.n.m.

La precipitación
media anual en la
cuenca estudiada
alcanza

832 mm

con una fuerte
variabilidad interanual
(~35% de la
precipitación media
anual).



por sus siglas en inglés) (Bigham y Nordstrom, 2000; Caraballo et al., 2013, 2016). De esta manera, la única diferencia entre ARD y AMD es que el primero es de origen natural, mientras que el segundo deriva de actividades antrópicas (Valenzuela-Díaz et al., 2020).

Según Naciones Unidas, el drenaje ácido de mina (AMD) será uno de los principales y más desafiantes problemas ambientales que enfrentará la sociedad en los próximos años (Valenzuela-Díaz et al., 2020; Zarroca et al., 2021). Esto, debido a su potencial impacto en la calidad de las aguas, el que se manifiesta en aguas de bajo pH, alta conductividad eléctrica y alta concentración de metales y sulfatos (Dold, 2017; Valenzuela-Díaz et al., 2020). Este fenómeno es particularmente importante en zonas donde la actividad minera comenzó antes de la promulgación de leyes relacionadas con la protección del medio ambiente. En estos casos, los datos de calidad de aguas en condiciones previas a la minería son nulos o escasos, lo que dificulta generar líneas base de calidad (Valenzuela-Díaz et al., 2020). Por ello, entender el origen y dinámica de ARD y AMD en cuencas de montaña resulta de gran interés para poder asistir a los responsables de la toma de decisiones en temas ambientales, como quienes elaboran estudios de impacto ambiental (EIA) o implementan estrategias de reducción y mitigación de AMD (Zegers et al., 2021).

La mezcla de las aguas ácidas con otras neutras o alcalinas, y con bajo contenido de metales y sulfatos es el principal mecanismo natural de atenuación del AMD y ARD en los sistemas de pórfitos cupríferos. Considerando que la química de las aguas depende de los procesos de interacción agua-roca y mezcla a lo largo de la cuenca, la fuente y distribución temporal de las aguas resultan de gran importancia en la atenuación del AMD y ARD (Zegers et al., 2021).

Las proyecciones de cambio climático sugieren un aumento en las temperaturas a finales del siglo XXI de 3,5 °C y una disminución de las precipitaciones promedio de hasta un 30% en el escenario de emisiones RCP8.5¹. Esto se traduce en una disminución de la cantidad de nieve y escorrentía superficial, así como una mayor tasa de derretimiento glaciar (DGA, 2018; Bozkurt et al., 2018). Además, el potencial impacto sobre el régimen hidrológico de una determinada cuenca no sólo estará asociado a menores caudales,

sino también a cambios respecto de su distribución temporal y espacial. El régimen de caudales en cuencas de montaña depende de los eventos de lluvia o nieve y de su almacenamiento a lo largo de la cuenca (Williams et al., 2015). En cuencas pluviales, los caudales están concentrados en el tiempo (crecida) y distribuidos a lo largo de la cuenca. En cambio, en cuencas nivales, los procesos de acumulación y derretimiento de la nieve distribuyen el caudal tanto en el espacio como en el tiempo. En el caso de los glaciares, la fuente de agua está muy localizada, pero se distribuye a lo largo de varias escalas de tiempo (Jones et al., 2019). Por último, el retroceso glaciar puede exponer nuevas áreas a procesos de , aumentando así las fuentes de ARD (Huss et al., 2017).

Dada la relación entre los procesos de ARD y AMD con la hidrología, es esperable que cambios en el clima impacten en la calidad de aguas de ciertos ambientes de montaña (Furniss et al., 1999). Observaciones realizadas en las últimas décadas sugieren que condiciones más secas y cálidas derivadas del cambio climático son responsables del deterioro de la calidad de las aguas en zonas de montaña con de sulfuros metálicos alrededor del mundo (Zarroca et al., 2021).

En este trabajo, se presenta un ejercicio de caracterización hidroquímica desarrollado en la cuenca alta del río Mapocho, la que se caracteriza por ser una cuenca de montaña con ARD y actividad minera. Esta cuenca se ubica al este de la ciudad de Santiago y constituye una importante fuente de recursos hídricos para la ciudad. La cuenca se caracteriza por su gran altura, siendo los procesos de derretimiento nival y glaciar determinantes en el régimen hidrológico y la calidad de las aguas. Finalmente, se analizan los posibles efectos del cambio climático en la hidrología de la cuenca, y cómo esta podría afectar la calidad de aguas del sistema.

1. Este escenario supone altas emisiones de gases de efecto invernadero sin medidas de adaptación-mitigación. Este escenario traería como consecuencia un incremento en la forzante radiativa de 8,5W/m² a finales de siglo.

2. METODOLOGÍA

2.1. Zona de estudio

La zona de estudio comprende la cuenca alta del río Mapocho, definida por la ubicación de la estación fluviométrica administrada por la Dirección General de Aguas (DGA) Mapocho en Los Almendros (MLA, Figura 1). Esta cuenca se ubica al este de la ciudad de Santiago, comprende un área total de 645 km² y se desarrolla desde los 966 m s.n.m. hasta los cerca de 4.900 m s.n.m. En estas altas cotas se registra la presencia de glaciares, tanto blancos como rocosos, los que representan cerca de un 3% del área total de la cuenca. La cuenca MLA está formada por tres subcuenca principales:

Río San Francisco (SF): Comprende un área total de 108 km², de los cuales el 4,4% corresponde a glaciares rocosos. En ella no se presentan glaciares blancos. En SF se desarrolla la actividad minera de Anglo American Sur (AAS), particularmente en la quebrada Disputada. En 1996, AAS implementó una estrategia de remediación del AMD de la quebrada Disputada. Esta quebrada fue hidrológicamente aislada del resto de la cuenca de SF mediante la construcción de un muro cortafuga, el que previene la salida de aguas que interactúan con la actividad minera en la quebrada Disputada. Desde entonces, el único flujo de salida desde la quebrada

Disputada proviene desde un canal perimetral que recolecta las aguas en el sector de Aguada de Los Machos, la que no entra en contacto con la actividad minera.

Estero Yerba Loca (YL): Esta cuenca es un área protegida bajo categoría de Santuario de la Naturaleza y preservación ecológica. Comprende un área total de 119 km², con un 8,1% del área cubierta por glaciares (2,4% rocosos y 5,7% blancos). En la cabecera de la cuenca se encuentra un complejo de brechas ígneo/hidrotermales con al menos dos centros de mineralización de pórfitos de cobre conocidos como Los Sulfatos y La Paloma, los cuales presentan mineralización de pirita (FeS_2) y calcopirita ($CuFeS_2$) en sus niveles más someros (Toro et al., 2012). Durante el periodo de deshielo, las aguas de derretimiento de nieve y glaciares interactúan con las rocas mineralizadas y con zonas donde existe con presencia de jarosita y aluníta (Gutiérrez, 2015). Dicha interacción produce drenaje ácido de roca (ARD), caracterizado por aguas ácidas con pH en torno a 3 y altas conductividades eléctricas, principalmente debido a la alta concentración de sulfatos, calcio y otras especies minerales disueltas (Gutiérrez, 2015; Jorquera et al., 2014; Valenzuela-Díaz et al., 2020). Aguas abajo, las aguas ácidas generadas por el ARD reciben aportes de aguas sin dicha influencia. Es decir, se mezclan con aguas neutras a alcalinas y con bajo contenido metálico, lo cual genera una dilución y neutralización progresiva.



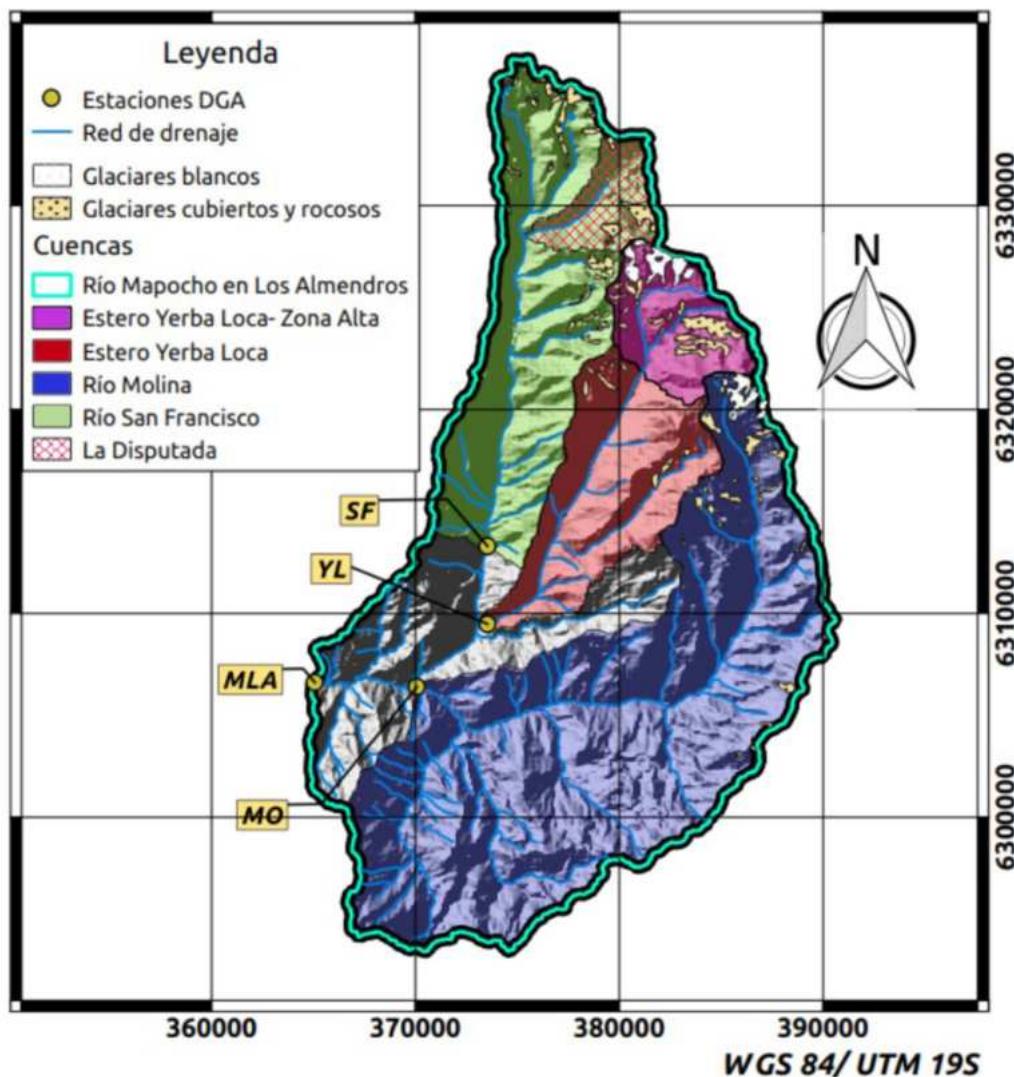


Figura 1. Esquema de la zona de estudio. Los puntos amarillos representan la salida de cada una de las subcuenca asociadas a la ubicación de estaciones fluviométricas administradas por DGA.

Río Molina (MO): La cuenca del río Molina tiene un área de 300 km², equivalente a casi la mitad de la cuenca de MLA. La cobertura glaciar alcanza el 4% del área total. Dentro de ella se desarrolla principalmente actividad ganadera a pequeña escala. Sus aguas se clasifican como bicarbonatadas cárnicas, con pH neutro a alcalino y con bajo contenido de metales disueltos, por lo que se infiere que en esta cuenca no existen procesos de ARD o AMD.

2.2. Bases de datos

La zona de estudio cuenta con cuatro estaciones fluviométricas administradas por la DGA, tres de ellas ubicadas a la salida de cada una de las subcuenca aportantes (San Francisco antes de la junta con el estero Yerba Loca, SF; Yerba Loca antes de la junta con el río San Francisco, YL, y río Molina antes de la junta con el río San Francisco, MO), finalizando con la estación ubicada a la salida del área de estudio (Mapocho en los Almendros, MLA) (Figura 1). Asociado a estas estaciones, la DGA ha recopilado muestras de calidad de aguas de manera estacional, es decir,

cuatro muestras por año, desde 1974. Además, desde 2011 se cuenta con una serie de muestras de calidad y química de aguas tomadas en las distintas subcuenca y por distintas consultoras para AAS. Estos datos están disponibles en el Servicio de Evaluación Ambiental como parte del Estudio de Impacto Ambiental Los Bronces Integrado (www.sea.gob.cl).

Debido a que las muestras fueron obtenidas por distintos grupos, se utilizaron diversas técnicas de medición y análisis. Un detalle de los métodos analíticos utilizados puede ser consultado en el estudio de Valenzuela-Díaz et al. (2020). Para el control de calidad, se calculó el balance iónico de las muestras usando el programa PHREEQC (Parkhurst y Appelo, 1999) con la base de datos WATEQ4f, la que incluye el efecto de la actividad de H⁺ y de las cargas eléctricas de los diferentes componentes químicos según su especiación. Las muestras con balance iónico superior a ±10% fueron descartadas, siguiendo el criterio de Nordstrom et al. (2009) para aguas de drenaje ácido.

En el año 2016, y en la misma ubicación de las estaciones fluviométricas DGA, AMTC instaló sondas físico-químicas de medición continua. De esta manera, y con una resolución temporal de 15 minutos, se obtienen valores de pH, conductividad eléctrica, potencial redox y temperatura a la salida de cada una de las subcuenca del área de estudio.

Para caracterizar las forzantes meteorológicas en el área de estudio, en particular precipitación y temperatura, se consideraron los datos de 17 estaciones meteorológicas de la red DGA/DMC y una estación de la red privada de AAS. Con esta información se construyó un producto meteorológico basado en gradientes altitudinales (PMG), de donde es posible obtener series diarias de precipitación y temperatura distribuidas sobre el área de estudio para el período 1980-2020 (Quezada et al., 2021).

2.3. Modelo Hidrológico

Se desarrolló el modelo hidrológico WEAP (Water Evaluation and Planning, Yates et al., 2005) calibrado para el periodo observacional 1999-2015. WEAP es un modelo hidrológico semi-distribuido que permite representar procesos nivales y glaciares de manera simple y con necesidad de pocos datos. El balance de agua se resuelve con el método de la humedad de

suelo (Hansen, 1994), utilizando dos capas de suelo. En la capa superficial se resuelve el balance de aguas (evapotranspiración, precipitación, derretimiento de nieve y hielo). La segunda capa representa estratos profundos del suelo que regulan el flujo base (Yates, 1996; Yates et al., 2005). El derretimiento de nieve es modelado con el método de grado día (Hock, 2003), mientras que el balance de hielo glaciar se resuelve con un modelo radiativo simplificado (Condom et al., 2012).

El modelo hidrológico es forzado con las series de precipitación y temperaturas del producto meteorológico basado en gradientes (Quezada et al., 2021), en conjunto con series simuladas por el reanálisis atmosférico ERA5 (Hersbach et al., 2020) para humedad y viento. La nubosidad y cobertura de nieve, utilizadas como verificación de procesos de acumulación y derretimiento de nieve, se obtuvieron de productos satelitales MODIS (Hall et al., 2002). La calibración del modelo se realizó considerando como función objetivo la eficiencia de Nash-Sutcliffe (Nash y Sutcliffe, 1970), que cuantifica la calidad de un ajuste entre series observadas y simuladas por medio del cuadrado de la diferencia de sus valores, alcanzando un valor 1 para un ajuste perfecto, 0 para un ajuste con la misma capacidad predictiva que el promedio de la serie observada y valores negativos cuando el promedio de la serie representa mejor las observaciones. Este procedimiento arrojó buenos resultados, obteniéndose un índice de eficiencia de Nash-Sutcliffe a escala diaria de 0,76. Más detalles de la construcción y otros resultados del modelo se pueden encontrar en Zegers et al. (2021).

2.4. Escenarios climáticos futuros

Con el fin de estudiar posibles condiciones futuras del sistema, se obtuvieron 10

() disponibles del proyecto CMIP5 (www.wcrp-climate.org), considerando el escenario de emisiones RCP8.5 (Tabla 1). Los GCMs son modelos globales que resuelven ecuaciones de conservación para todo el sistema climático en resoluciones horizontales entre 100 y 200 km. Desde los GCMs se extraen series de precipitación y temperatura diarias, las que fueron escaladas estadísticamente utilizando el método multivariado "Multivariate Bias Correction with the N-dimensional probability density function

Tabla 1. Modelos de Circulación Global (GCM) utilizados para el análisis de cambio climático. Se detalla las instituciones que han desarrollado cada GCM y su resolución nativa (antes del escalamiento).

Modelo	Institución	Resolución (°lat x °lon)
BNU-ESM	Beijing Normal University, China	2.8×2.8
CCSM4	National Center of Atmospheric Research, USA	1.2×0.9
CSIRO-Mk3-6-0	Commonwealth Scientific and Industrial Research Organisation, Australia	1.9×1.9
GISS-E2-H	Goddard Institute for Space Studies, NASA, USA	2.5×2.0
GISS-E2-R	Goddard Institute for Space Studies, NASA, USA	2.5×2.0
HadGEM2-ES	Met Office Hadley Centre, UK	1.9×1.2
IPSL-CM5A-LR	Institute Pierre Simone Laplace, Francia	3.7×1.9
IPSL-CM5B-LR	Institute Pierre Simone Laplace, Francia	3.7×1.9
MPI-ESM-LR	Max Planck Institute, Alemania	1.9×1.9
NorESM1-M	Norwegian Climate Center, Noruega	2.5×1.9

transform” (MBCn) propuesto por Cannon (2018). Este método escala las series respetando la covariabilidad que puede existir entre la precipitación y la temperatura durante eventos de tormenta. Esto permite representar de mejor forma los eventos de acumulación nival y crecidas pluviales respecto de métodos de escalamiento univariados como QDM (Quantile Delta Mapping) (Cannon et al., 2015), según se discute en Dionizis et al. (2021). Para el escalamiento se utilizó como base observacional histórica el producto PMG antes descrito.

3. CARACTERIZACIÓN HIDROLÓGICA E HIDROQUÍMICA DE MLA

3.1. Caracterización hidrometeorológica del área de estudio

La precipitación media anual en la cuenca MLA alcanza los 832 mm, con una fuerte variabilidad interanual (~35% de la precipitación media anual). Esta se concentra durante los meses de otoño-invierno, donde más del 90% de la precipitación ocurre entre los meses de abril y agosto (Figura 2). Durante las tormentas de otoño-invierno, la línea de nieve se sitúa entre los 1.000 y 2.500 m s.n.m. Esto se traduce en que la precipitación sólida media anual sobre la cuenca de

MLA equivale al 53±18% de su superficie. Sin embargo, en el caso de las subcuencas de YL y SF, las que se desarrollan a mayores cotas, el porcentaje medio anual de precipitación sólida representa hasta 76% y 72% de las áreas totales, respectivamente.

Dado lo anterior, en condiciones promedio, la cuenca MLA presenta un régimen hidrológico nivo-pluvial, con un caudal medio anual de 5,9 m³/s. Los máximos caudales medios mensuales ocurren en el periodo noviembre-diciembre, es decir, durante la época de deshielo, alcanzando valores cercanos a los 10 m³/s. Por otro lado, los caudales medios mensuales mínimos ocurren en abril, luego de la época de derretimiento, los que alcanzan en promedio ~2,5 m³/s. El aumento de caudal entre los meses de abril y agosto (periodo de acumulación), se atribuye al componente pluvial de la parte baja de la cuenca MLA.

La curva de variación estacional de caudales en el río Molina sigue el mismo patrón que el observado en MLA, con un caudal medio anual de 3,9 m³/s (70% del caudal de MLA) con máximos en el periodo noviembre-diciembre de 8,2 m³/s (75% de MLA) y mínimos de 0,6 m³/s en abril (33% de MLA).

La cuenca del estero Yerba Loca presenta un régimen nivo-glaciar, con un caudal medio anual de 1,0 m³/s (18% de MLA), máximo de 2,2 m³/s (20% de MLA) durante diciembre y mínimo de 0,2 m³/s (11% de MLA) durante mayo junio, lo que demuestra el casi nulo aporte

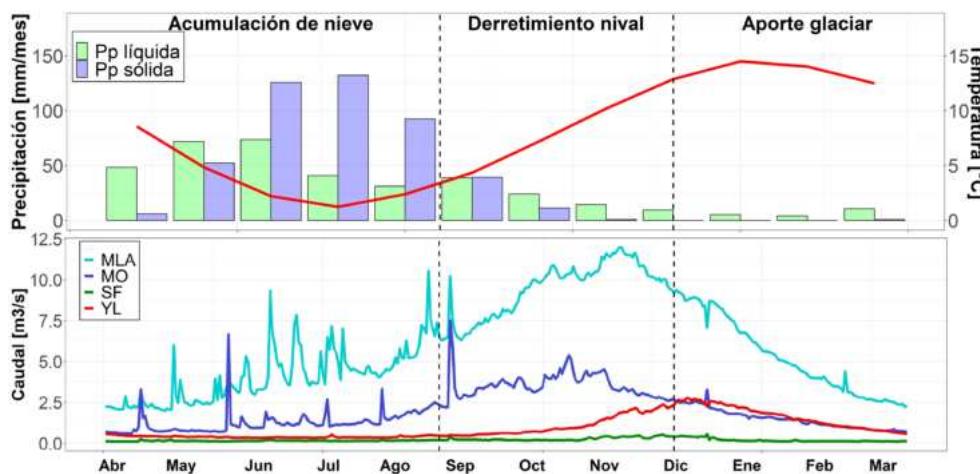


Figura 2. En el panel superior, climograma de la cuenca alta del río Mapocho (MLA). En el panel inferior, caudales medios diarios para el período 1980-2019 obtenidos desde registros DGA para las subcuenca en estudio.

pluvial de la cuenca. El retraso en la ocurrencia de los caudales máximos y en el periodo de recesión, respecto a MLA, se explica por una mayor proporción de aguas debido al derretimiento de nieve desde zonas altas y al derretimiento glaciar, el cual cobra mayor importancia en esta cuenca.

La cuenca del estero SF se encuentra altamente intervenida por la operación de la mina Los Bronces de AAS. Esto se traduce en que existe una escasa variación de caudales a lo largo del año. Segundo los registros de DGA, el caudal medio anual a la salida de SF alcanza los $0,1 \text{ m}^3/\text{s}$, con flujos máximos en torno al mes de diciembre, que alcanzan apenas un 12% más que el caudal medio anual. El aporte de SF al caudal de MLA apenas alcanza a un 1,7% del promedio anual observado².

3.2. Química de aguas

La hidroquímica de la cuenca alta del río Mapocho, en distintas escalas temporales está fuertemente condicionada por la geología de las cuencas tributarias y el ARD de la cuenca alta del estero YL, su régimen hidrológico, la operación de la mina Los Bronces y por la precipitación de distintas especies minerales como resultado de la mezcla de aguas.

2. En régimen intervenido.

3.2.1. Química histórica

Los aspectos históricos más relevantes respecto a la química de aguas de la cuenca MLA fueron descritos por Valenzuela-Díaz et al. (2020). Estos se resumen en la Figura 3, tomando como base registros de concentraciones de cobre total, el que puede considerarse un buen indicador de ARD o AMD en cuencas asociadas a pórfitos de Cu (Plumlee et al., 1999). Los datos muestran que las concentraciones de Cu en el río Molina son normalmente inferiores a $0,1 \text{ mg/L}$, por lo que se infiere que esta cuenca no ha sido afectada por AMD o ARD durante el periodo de análisis. Por su parte, la cuenca del estero Yerba Loca presenta concentraciones medias de Cu en el rango de $2,2\text{--}4,0 \text{ mg/L}$, asociado al ARD en la parte alta de la cuenca. Posterior al año 2010, se observa un leve aumento en las concentraciones de Cu, principalmente en los valores extremos, posiblemente atribuible a la baja de caudales durante el periodo de megasequía (Garreaud et al., 2020; Boisier et al., 2016).

La cuenca de SF es la que presenta mayor variación histórica en la composición química de sus aguas. Anterior a 1996, las aguas se encontraban significativamente contaminadas por AMD, con concentraciones medias de Cu en el rango de $5\text{ a }11 \text{ mg/L}$. Luego, en el periodo 1996-2000, se observa una importante mejora en la calidad de las aguas, con

concentraciones medias de Cu de 1,6 mg/L, pero con una alta variabilidad. Esta mejora se atribuye al sistema de remediación implementado por AAS en 1996, en particular la construcción de un muro corta fuga. A partir del año 2000, los efectos de la estrategia de remediación de AMD se hacen evidentes en la calidad de aguas de SF. A partir de esta fecha, las concentraciones medias de Cu son menores a 0,4 mg/L y presentan una menor variabilidad (Valenzuela-Díaz et al., 2020).

La calidad de aguas en la cuenca de MLA responde principalmente a la de sus tributarios. En particular, se observa una baja significativa en la concentración de Cu luego de la implementación del muro corta fuga, y un leve aumento luego del año 2010 en línea con lo observado en YL.

3.2.2. Distribución espacial

Actualmente, y luego de la implementación de la estrategia de mitigación de AMD implementada por AAS en 1996, la calidad química de las aguas de MLA responde principalmente al alto aporte de metales y acidez generados por el ARD en la zona alta de YL, así

como a la mezcla con tributarios con aguas neutras o alcalinas, como el caso de SF y MO. Además, ya medida que ocurren los procesos de dilución y neutralización, la química de aguas a lo largo es fuertemente influenciada por procesos de , en particular en minerales de Aluminio (Al) y Hierro (Fe).

La Figura 4A presenta las concentraciones totales sumadas de Zn, Cu, Pb, Cd, Co y Ni en función del pH, para los datos recopilados entre 1996 y 2020, clasificados según la subcuenca de origen. Este gráfico se denomina diagrama de Ficklin y se utiliza para clasificar las aguas de acuerdo con su nivel de contaminación por ARD o AMD (Plumlee et al., 1999). Se observa que existen diferencias considerables en las concentraciones de metales asociados a las distintas subcuenca. En la zona alta de YL, las aguas son ácidas, con valores de pH en torno a 3, con alta concentración de metales y alta conductividad eléctrica. Luego, en la salida de la cuenca y al mezclarse sus aguas con las de San Francisco, que son neutras o alcalinas y con menor contenido metálico, el pH tiende a aumentar y el contenido metálico a disminuir. Por su parte, las aguas de MO presentan contenidos metálicos y conductividades

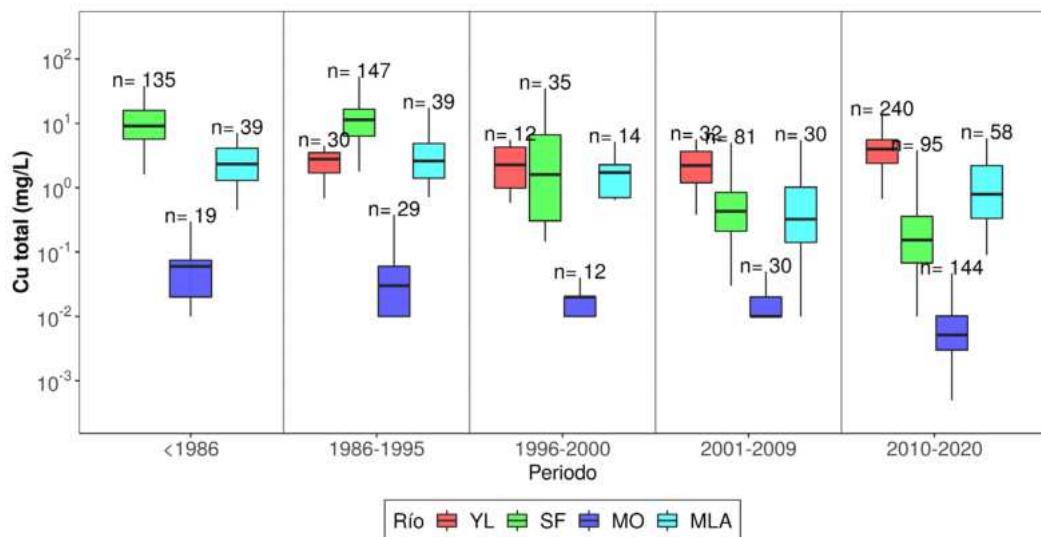


Figura 3. Variación histórica de la concentración total de Cu en la cuenca alta del río Mapocho. Datos obtenidos desde estaciones DGA en el periodo 1974-2020. El número sobre las cajas indica el número de datos de Cu disponibles en cada período (Adaptado de Valenzuela-Díaz et al., 2020).

eléctricas más bajas, y sus valores de pH se mantienen en un rango neutro a alcalino. La química de las aguas en MLA es el resultado de la mezcla de los tributarios mostrados en la Figura 4A, por lo que sus valores de pH y de concentraciones de metales se encuentran entre los de YL y los de SF y MO.

En la Figura 4B, se presenta la carga de Cu total (es decir, concentración multiplicada por caudal) en función del pH, para ilustrar los aportes mísicos de cobre de cada tributario. Se observa que las cargas asociadas a MLA son del mismo orden de magnitud que las estimadas para YL, de manera que la mayoría de la masa de Cu en MLA tendría su origen en dicha cuenca. Los aportes de SF, debido a la menor concentración de metales y bajo caudal de salida, son aproximadamente un orden de magnitud inferior a la carga metálica descrita en MLA. Los valores de carga de Cu total asociados a MO y a tributarios sin influencia de ARD, alcanzan valores de hasta tres órdenes de magnitud inferior a la carga de MLA, siendo sus aportes prácticamente despreciables en dichos casos. Sin embargo, durante períodos de altos caudales, las cargas de este tributario pueden llegar a ser del orden

de las estimadas en SF, pero siempre manteniéndose bajo las de YL.

A lo largo del sistema, y debido a los procesos de neutralización, precipitan hidroxisulfatos de Fe y Al (Navarrete, 2020) que se identifican en terreno por la coloración rojiza o blanquecina que dan al agua y al lecho del río, donde forman una fina capa sobre los sedimentos detriticos (Figura 5). Usando técnicas de difracción de rayos X y digestión ácida, se propuso que los precipitados corresponderían a schwermanita, mineral de color rojizo que precipita para valores de pH en torno a 1.9-4.7 (Caraballo et al., 2013; Zegers et al., 2021), e hidrobasaluminita, mineral de color blanquecino, cuya precipitación ocurre para valores de pH entre 4.0 y 5.5 (Caraballo et al., 2013; España, 2007; Sánchez-España et al., 2011; Zegers et al., 2021). También, para condiciones de pH en torno a 5-6, es posible observar precipitados de tonalidades verdosas, las que se asocian a minerales de Cu. Además, la concentración de cobre disuelto puede disminuir debido a procesos de sorción en hidróxidos de hierro (Runkel et al., 1999) o en hidrobasaluminita (Montecinos et al., 2020; Zegers et al., 2021). Si bien en la cuenca de Yerba Loca se identifican

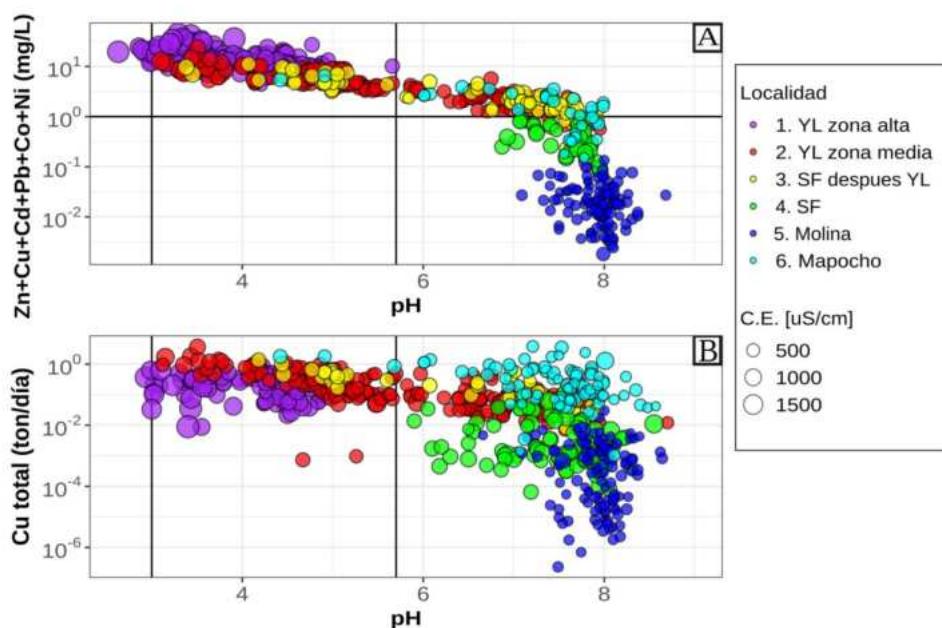


Figura 4. A) Diagrama de Ficklin modificado y B) relación entre la carga de Cu total y el pH para las muestras de agua en el periodo 1996-2020. Los datos están clasificados según su cuenca de origen (Figura 1). El tamaño relativo de los círculos es proporcional a la conductividad eléctrica de las muestras.

ambos tipos de precipitados (blancos y rojos), aguas abajo de YL, producto del incremento de pH por neutralización con aguas de SF, sólo se han identificado los precipitados blancos, los que en algunos casos presentan tonalidades verdes (Correa-Burrows et al., 2021; Zegers et al., 2021). Concentraciones de Cu más altas se identificaron en arenas y limos comparadas con las presentes en gravas. Esto podría atribuirse a la formación de precipitados ricos en Cu, o bien a la adsorción y/o co-precipitación de Cu durante la formación de precipitados de Al (Correa-Burrows et al., 2021).

La precipitación de estos minerales libera protones (H^+) al sistema, lo que retrasa la neutralización de las aguas debido a procesos de dilución con aguas

neutras y alcalinas. Esto genera un estancamiento del pH (efecto buffer) en torno a valores en donde ocurre la precipitación mineral. Para ilustrar esto, se presenta un histograma con los valores de pH medidos en YL por la sonda físico-química de registro continuo (Figura 6). Se observa que la distribución presenta las mayores frecuencias de datos en torno a pH 7.5, asociado a períodos donde se reduce la influencia de ARD. Le sigue una alta concentración de datos en torno al pH 5, que se asocia a un estancamiento de pH debido a la precipitación de hidrobasaluminita. Por último, existe una concentración menos marcada de datos en torno al pH 4, que se asocia a la precipitación de los hidróxidos de Fe. Las observaciones en terreno muestran que estas reacciones ocurren preferentemente antes de alcanzar la salida de YL.

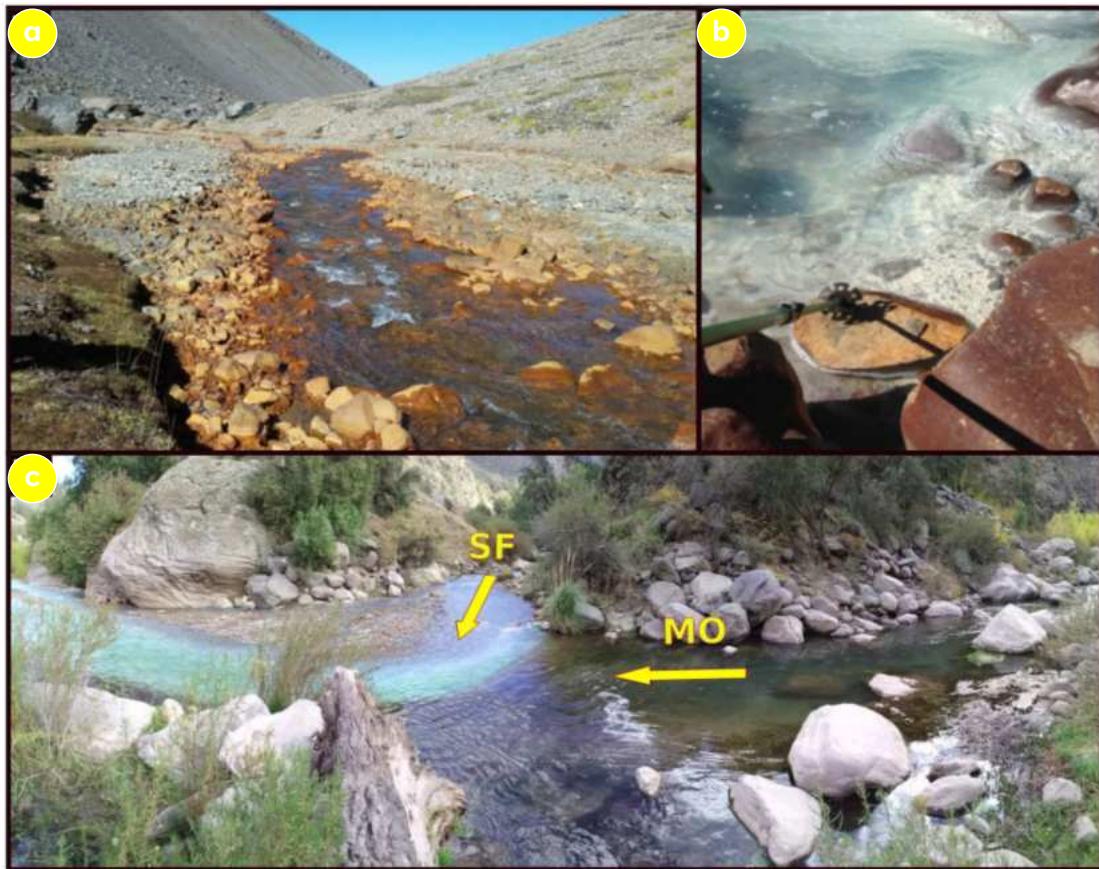


Figura 5. Fotografías de terreno con precipitados en el lecho del río. **a)** Precipitados rojizos asociados a minerales de Fe observados en la parte alta del YL. **b)** Precipitados blanquecinos en la zona alta de YL asociados a minerales de Al encontrados en la confluencia de YL con un aporte lateral alcalino. **c)** Precipitados blanquecinos y verdosos en la confluencia de SF y MO.

En general, los balances de masa de metales en la cuenca de MLA no cierran sin considerar los procesos de precipitación mineral. Esto debido a que los metales, en particular Fe, Al y Cu, pueden quedar retenidos como precipitados en el lecho durante períodos de bajos y/o medios caudales, ser resuspendidos durante eventos de crecida o disueltos producto de bajas en las condiciones de pH. De esta manera, los sedimentos del lecho pueden actuar como fuentes o sumideros de metales dependiendo de las condiciones locales de caudal y acidez (Zegers et al., 2021). Los precipitados neoformados normalmente se transportan asociados a partículas de sedimento o como partículas

independientes, por lo que siguen la misma ruta que los sedimentos del río. Por ello, para entender el transporte y destino de metales en los ríos, es también necesario entender el transporte de sedimentos.

La Figura 7 muestra los resultados de un modelo de transporte de metales en la cuenca de YL. Se observa que el modelo de precipitación mineral es fundamental para poder reproducir las concentraciones de Fe disuelto a la salida de la cuenca. Si no se consideran los procesos de precipitación de Fe, el modelo sobreestima el Fe disuelto en cerca de un 500%. Además, el modelo de transporte de sedimentos, en particular relacionado

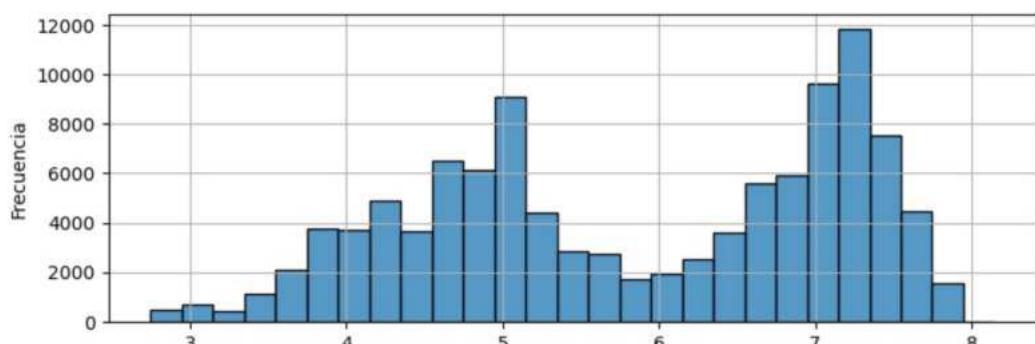
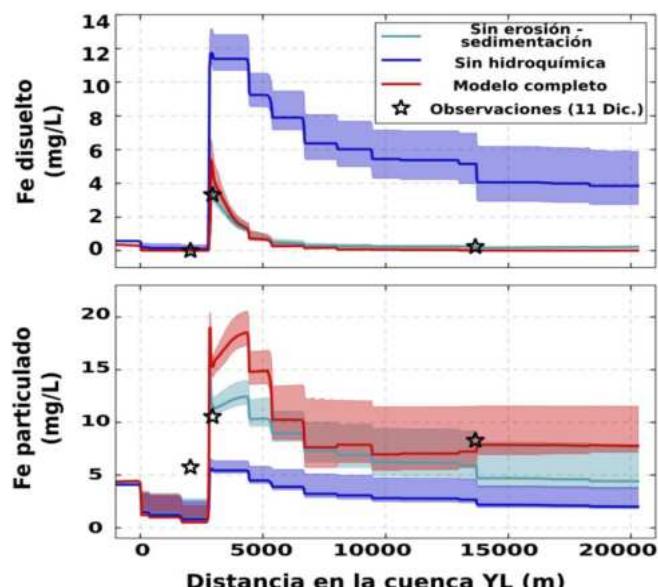


Figura 6. Histograma de pH registrados en la salida de la cuenca de YL con frecuencia de 15 minutos en el periodo septiembre de 2016 a diciembre de 2019.

Figura 7. Concentraciones de Fe disuelto y particulado simulados para la cuenca de Yerba Loca para el día 11/12/2013. La distancia horizontal está medida desde la parte alta hasta la salida de la cuenca. Las simulaciones corresponden al modelo químico completo (incluidos procesos de precipitación mineral y transporte de sedimentos), desactivando el módulo de erosión-sedimentación y el módulo hidroquímico, que simula los procesos de precipitación mineral (adaptado de Zegers et al., 2021).



con los procesos de erosión y sedimentación, se vuelve relevante para representar la cantidad de Fe particulado. Al no considerarlo, se subestiman las concentraciones de Fe particulado en torno a un 25%-70% (Zegers et al., 2021).

3.2.3. Distribución temporal y su relación con la hidrología

La dinámica temporal de la química de aguas en la cuenca de MLA responde fuertemente al régimen hidrológico y origen del agua respecto de la geología de la cuenca, en particular, a la zona de

y en la cuenca alta del estero YL. De esta manera, la carga metálica no sólo depende de las altas concentraciones de metales y acidez presentes en las aguas de la cuenca alta de YL, sino que también de la distribución temporal y espacial de los caudales dentro de MLA. En la Figura 8 se muestran caudales medios diarios y datos de pH medios diarios obtenidos a partir de los registros continuos medidos a la salida de las subcuenca tributarias y de MLA en el periodo 2016-2019. Los datos de pH muestran que las aguas de SF y MO presentan valores de pH neutros a alcalinos durante todo el año.

El pH en YL muestra un comportamiento estacional bien definido. Durante el periodo junio-octubre, es

dicho, durante el periodo de acumulación y hasta inicios de la época de deshielo, las aguas a la salida de YL se presentan neutras. Esto coincide con la época de menores caudales en YL, donde los aportes de agua desde la cuenca alta, donde ocurre el ARD, son marginales (Zegers et al., 2021). Sin embargo, durante noviembre, y junto con el aumento de caudales de deshielo en YL (y por lo tanto mayores aportes desde la zona del ARD), el pH baja bruscamente, alcanzando mínimos cercanos a 4 durante diciembre. Estos bajos valores de pH persisten hasta cerca del mes de abril, es decir, hasta finales de la época de deshielo. Luego, las aguas se neutralizan lentamente en línea con la baja de caudales, alcanzando nuevamente valores neutros en torno al mes de junio.

Durante diciembre-marzo, la acidez del estero YL tiene la capacidad de migrar aguas abajo, alcanzando la salida de MLA, donde el pH desciende a valores en torno a 5. Estos valores de pH se encuentran por debajo del límite establecido por la Norma Secundaria de Calidad de Aguas para el río Mapocho (Área de vigilancia MP-TR-10 válida para el tramo comprendida entre la confluencia de los ríos San Francisco y Molina y la confluencia del río Mapocho con el estero el Arrayán), la que establece un rango de pH entre 6.5 y 8.5. En este mismo periodo, YL también registra su mayor acidez (pH~4), lo que coincide con sus máximos caudales.



Figura 8. Panel superior indica caudales medios diarios medidos en estaciones DGA a la salida de las subcuenca en estudio en el periodo 2016-2019. Panel inferior indica valores de pH medios diarios, obtenidos de los registros continuos de las sondas instaladas por AMTC, en el mismo lugar de ubicación de las estaciones DGA y durante el mismo periodo. En la parte superior de la figura, se indica la probabilidad de excedencia asociada a cada año hidrológico.

Además, durante estos meses, los caudales de MO están en periodo de recesión, alcanzando valores prácticamente equivalentes a los caudales de YL, por lo que los aportes de agua de ambas cuencas al sistema son similares.

Según se observa en la Figura 7, los menores valores de pH, tanto en YL como en MLA, se registran para el verano de 2019, donde alcanzan mínimos en torno a 4 y 5, respectivamente. Esto coincide con que el año hidrológico 2018-2019 fue un año más seco que los años anteriores presentados en la figura, lo que explicaría el aumento en las concentraciones de Cu observadas durante el periodo de la mega sequía (Figura 3) respecto al periodo histórico anterior en las cuencas de YL y MLA. Durante la mega sequía, los años hidrológicos se han mantenido en general por debajo del 70% de probabilidad de excedencia, con excepción de los años 2015 y 2016 que estuvieron cerca de un año promedio (es decir cerca de 50% de probabilidad de excedencia).

4. PROYECCIONES FUTURAS

La Figura 9 presenta las señales de cambio a nivel anual de precipitación y temperatura para la estación Los Bronces en el periodo futuro (2030-2050) respecto del periodo histórico (1985-2005). Se observa que todos los GCMs escalados son consistentes en proyectar un aumento de las temperaturas, la que fluctúa entre 0,2 y 1,8 °C. Para el caso de la precipitación, el rango de variación va entre un déficit cercano al -12% y un aumento del orden del 7%. Sin embargo, las tendencias observadas en las últimas décadas sugieren que es poco probable que aumenten las precipitaciones medias en la cuenca (Boisier, 2016), por lo que se estima que los GCMs que proyectan aumentos de precipitación simulan condiciones menos probables en esta región.

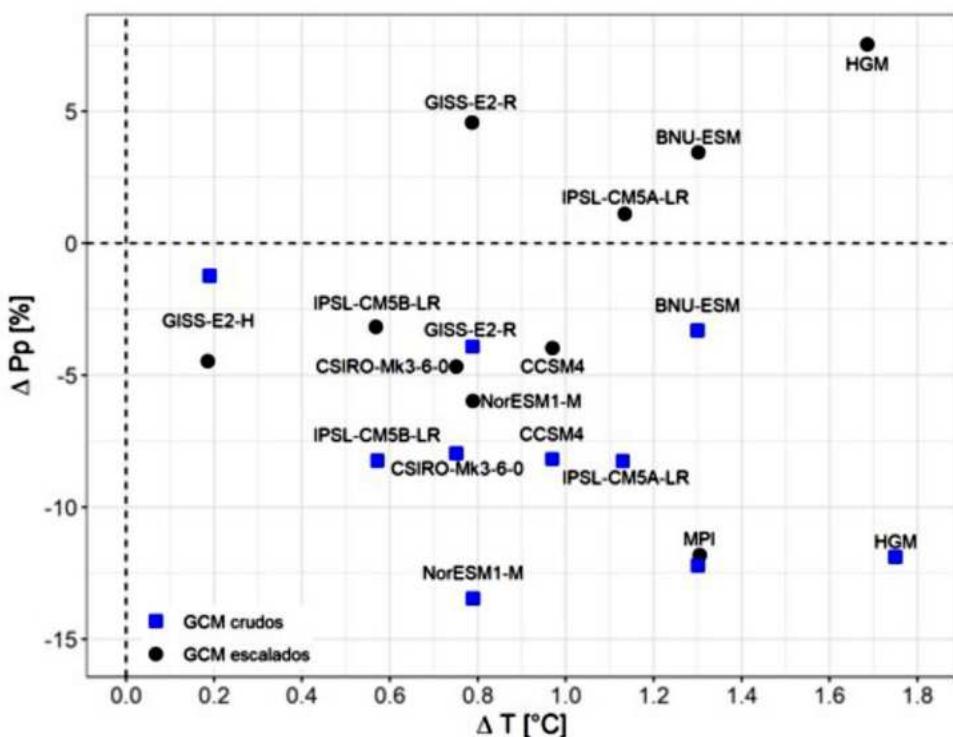


Figura 9. Proyecciones de cambio climático (precipitaciones y temperatura) a nivel medio anual en la estación Los Bronces. Se presentan las señales obtenidas de los modelos GCM crudos y escalados.

Se observa que el proceso de escalamiento puede modificar significativamente las tendencias de cambio en las señales de precipitación respecto del modelo GCM crudo, mientras que para la temperatura este cambio no es significativo (Figura 9). En particular, se observa que todos los modelos GCMs crudos proyectan una señal de cambio negativa para la precipitación, pudiendo cambiar esta tendencia producto del proceso de escalamiento. El caso más extremo corresponde al modelo GCM HGM, donde el modelo crudo proyecta una disminución de las precipitaciones en torno al 12%, similar al modelo MPI. Sin embargo, y luego del proceso de escalamiento, HGM proyecta un aumento en las precipitaciones en torno al 7%, mientras que MPI prácticamente mantiene su tendencia a pesar del escalamiento. Lo anterior se explica porque, si bien el método de escalamiento permite rescatar la señal de cambio original de los GCMs, las proyecciones están sujetas a la relación que existe entre el modelo histórico crudo y el producto observacional utilizado como base para escalar. Por ello, si estas dos series son lo suficientemente distintas, pueden existir diferencias significativas en las señales de cambio.

La Figura 10 muestra el porcentaje de cambio proyectado para el balance hídrico, obtenido de comparar los resultados del modelo hidrológico en periodo histórico (1985-2005) y futuro (2030-

2050) forzado con cada uno de los modelos GCMs considerados. El balance hídrico representa la partición de flujos dentro de una cuenca, es decir, qué porcentaje de la precipitación vuelve a la atmósfera a través de la evapotranspiración y qué porcentaje se manifiesta como escorrentía, de modo de cerrar la ecuación de balance hídrico para un periodo climatológico:

$$Pp \geq Q - ET$$

Donde Pp es la precipitación, Q es el caudal a la salida de la cuenca y ET es la evapotranspiración. Notar que en la ecuación anterior se supone que el cambio en los almacenamientos sería nulo, puesto que se está analizando un periodo temporal de 20 años de extensión.

Es posible apreciar que las variaciones en la evapotranspiración son de menor magnitud que en caudal y precipitación, y que las señales proyectadas en la precipitación repercuten de manera directa en la generación de escorrentía, pero no de forma lineal. Por ejemplo, considerando el modelo MPI, el cual resulta el más desfavorable, una disminución en torno a un 10% en las precipitaciones medias genera una disminución cercana al 20% en los caudales. Por otro lado, disminuciones en torno al 5% en la precipitación media proyectada por un grupo de cinco GCMs, generan una disminución en torno al 10%-15% en los caudales. Por

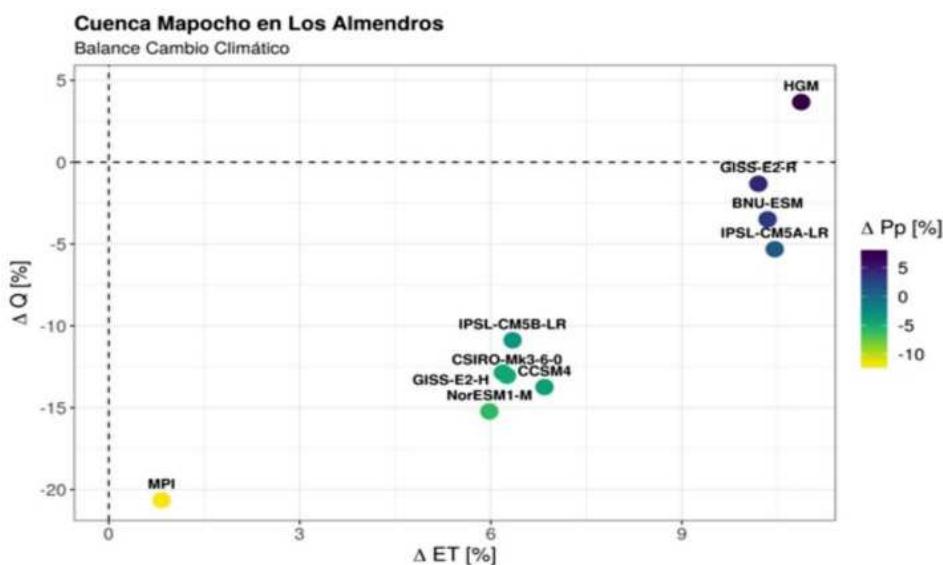


Figura 10. Cambios en el balance hídrico de la cuenca MLA proyectados para el periodo 2030-2050 respecto al periodo histórico (1985-2005).

último, a pesar de existir modelos GCMs escalados que proyectan un aumento en las precipitaciones, estos no necesariamente generan un aumento en la escorrentía. Esto se debe al aumento en la evapotranspiración producto del aumento en las temperaturas. En general, el efecto sobre la evapotranspiración varía dependiendo del GCM analizado. En aquellos modelos donde la disminución de precipitación es cercana al 5%, el aumento de temperatura provoca aumentos de la evapotranspiración en torno a un 6% al suministrar más energía al sistema. Sin embargo, al considerar el modelo MPI (más pesimista en la proyección de precipitación) se observa un aumento de menor magnitud (~1%) en la evapotranspiración, pues en este caso la limitante para evaporar no es la energía (temperatura) sino que la disponibilidad de agua.

Considerando que las proyecciones de aumento de precipitación en la cuenca parecen poco probables, se estima una disminución en el caudal medio anual en torno a 10%-15%, pudiendo incluso llegar a cerca de 20% en el periodo (2030-2060). Por su parte, se espera un aumento en la evapotranspiración en torno al 6%.

La Figura 11 muestra la variación porcentual del caudal medio anual futuro respecto al proyectado en las cuencas YL y MLA, asociado a distintas probabilidades de excedencia. La probabilidad de excedencia

corresponde a la probabilidad de que el caudal sea mayor o igual a un cierto valor. Es decir, probabilidades de excedencia altas se asocian a caudales bajos, y viceversa.

Se proyecta una disminución media de los caudales de MLA en torno al 15% para prácticamente todo el rango de probabilidades de excedencia considerado. Sin embargo, en el rango 20% y 50% de probabilidad de excedencia, la disminución media estaría en torno al 8%. Considerando las forzantes meteorológicas de GCMs más pesimistas, estas disminuciones podrían alcanzar hasta más del 30%.

Para YL, las disminuciones proyectadas para el caudal serían de menor magnitud, con una media cercana al 5% para caudales mayores que la media (es decir para probabilidades de excedencia menores que 50%), y una variación casi nula para caudales de 50% a 85% de probabilidad de excedencia. Sin embargo, para el caso de caudales extremadamente bajos (Q95%), todos los modelos GCM considerados simulan aumentos de caudal, los que llegarían a una media cercana al 7%.

Lo anterior se explica por la mayor contribución glacial de esta cuenca a la escorrentía. El aumento proyectado en las temperaturas aceleraría el derretimiento

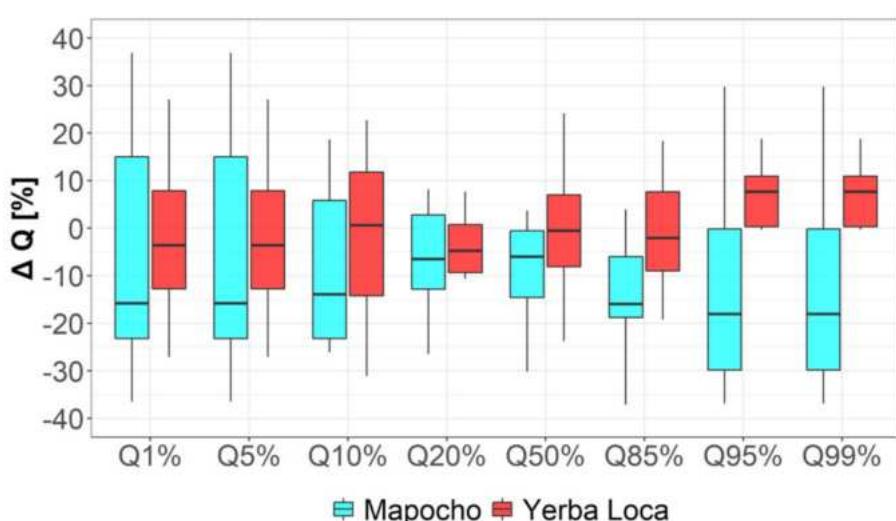


Figura 11. Variación porcentual del caudal medio anual en periodo futuro (2030-2050) respecto a periodo histórico (1985-2005) para distintas probabilidades de excedencia. Las cajas representan los resultados asociados a los 10 GCMs. La línea negra horizontal representa la mediana de los resultados, los bordes de las cajas los percentiles 25% y 75 %, y las líneas verticales los valores extremos.



glaciar, aumentando los caudales respecto al periodo histórico durante años secos. Sin embargo, este mayor derretimiento también aumentaría el retroceso glaciar, variable no considerada en el modelo hidrológico WEAP, el cual conceptualiza los cuerpos glaciares como prismas de área basal constante y altura variable. Por ello, se espera una disminución paulatina del aporte glaciar conforme disminuye su volumen.

Las proyecciones de variación de caudales junto con la tendencia observada durante los últimos años, sugieren la ocurrencia de un empeoramiento de la calidad de las aguas de MLA, en particular durante años secos. La mayor contribución hídrica desde la cuenca alta de YL debido al mayor derretimiento glaciar aumentará los aportes de ARD al sistema. Además, el menor aporte hídrico asociado al resto de los tributarios (los que no cuentan con un significativo aporte glaciar pero sí con una mejor calidad de aguas), disminuirá la capacidad de dilución y neutralización del sistema.

5. CONCLUSIÓN

En este trabajo se presenta la caracterización hidroquímica de la cuenca alta del río Mapocho (MLA) y se analizan posibles cambios futuros como consecuencia de cambios proyectados en el clima. La cuenca de MLA resulta de gran interés, no solo por ser un importante suministro hídrico a la ciudad de Santiago, sino, además por ser una cuenca de montaña que combina procesos de ARD y actividad minera con potencial AMD. El AMD ha sido catalogado por Naciones Unidas como uno de los problemas ambientales más desafiantes para la sociedad en los próximos años.

Respecto a la hidrología, los análisis muestran la importancia de los procesos nivales y glaciares en el régimen hidrológico de la cuenca, en particular en las cuencas de cabecera donde el porcentaje de cobertura glaciar es mayor. Estos procesos determinan la temporalidad y origen de las aguas a lo largo de la cuenca. Se destaca la importancia de los glaciares de la cuenca YL, los cuales constituyen un importante aporte para la cuenca MLA, principalmente en los años hidrológicos secos. Esta contribución se torna más relevante al analizar los efectos del cambio climático, debido a que los aumentos proyectados en las temperaturas aceleran el derretimiento glaciar. Durante períodos secos, el mayor derretimiento glaciar puede incluso aumentar los caudales con relación al periodo histórico.

La calidad de las aguas está principalmente condicionada por el ARD en la parte alta de la cuenca de YL y la actividad minera desarrollada por AAS en la cuenca SF. Respecto a SF y la operación minera de ASS,

la implementación del muro corta fuga, el cual generó el cierre hidrológico de la cuenca de la quebrada Disputada, marca uno de los hitos más importantes en la calidad de las aguas de la cuenca MLA. La implementación del muro corta fuga redujo significativamente el efecto del AMD generado por la mina en un periodo inferior a cuatro años. La mega sequía marca otro hito de interés, dado que en este periodo se intensifica el efecto de ARD en la cuenca de YL, llegando a impactar la calidad de las aguas de MLA.

La generación de ARD ocurre en la parte alta de YL y su impacto en la cuenca está sujeta a las variaciones hidrológicas. Durante el período de acumulación, esta zona se encuentra congelada y no realiza mayores aportes a la escorrentía superficial. Cuando comienza el deshielo, los aportes de la zona alta son menores y logran ser neutralizados por distintos tributarios de aguas alcalinas que tienden a aumentar sus caudales por el derretimiento de nieve. Avanzado el deshielo, ocurren los mayores aportes de ARD desde la zona alta, tanto por derretimiento de nieve como de glaciares. Esto genera que la acidez pueda migrar más abajo en la cuenca, llegando incluso a impactar la salida de MLA cuando los caudales de YL y MO son similares.

En el futuro, se prevé una disminución importante en la escorrentía de MLA, superior al 10%, producto de la disminución en las precipitaciones (-10%) y aumento de la evapotranspiración debido a mayores temperaturas (+1,5°C). Además, las mayores temperaturas aumentarán el derretimiento glaciar, pudiendo en el futuro aumentar los caudales de YL durante años secos. Esto generará un mayor aporte de ARD desde la cuenca alta de YL sumado a una disminución de los caudales de tributarios que contribuyen a la neutralización y dilución. Por ello, en el futuro, y en línea con lo observado en otras partes del mundo, se espera que ocurra un empeoramiento de la calidad de las aguas en la cuenca alta del río Mapocho.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el apoyo del Centro Avanzado de Tecnologías para la Minería (AMTC) y al Departamento de Ingeniería Civil de la Universidad de Chile. También agradecen a la Agencia Nacional de Investigación y Desarrollo (ANID) a través del proyecto PIA-AFB180004. MLZ agradece el apoyo financiero de la beca de doctorado ANID 21192178. Este estudio

ha sido el fruto de años de trabajo, donde, además de los autores, se reconocen y agradecen los importantes aportes de G. Zegers, F. Saavedra, L. Navarro, A. Navarrete, M. Valenzuela-Díaz, J. P. Correa-Burrows, A. Caro, P. Mendoza, J. McPhee, M. Caraballo y Y. Niño. Los autores agradecen también el apoyo y colaboración de Anglo American Sur en el desarrollo de este trabajo.

REFERENCIAS

- Barnett, T. P., Adam, J. C., y Lettenmaier, D. P. (2005). Potential impacts of a warming climate on water availability in snow dominated regions. *Nature*, 438, 303–309. <https://doi.org/10.1038/nature04141>, arXiv:arXiv:1011.1669v3
- Bigham, J., Nordstrom, D.K., 2000. Iron and aluminum hydroxysulfates from acid sulfate waters. *Reviews in mineralogy and geochemistry* 40, 351–403.
- Boisier, J. P., Rondanelli, R., Garreaud, R. D., y Muñoz, F. (2016). Anthropogenic and natural contributions to the Southeast Pacific precipitation decline and recent megadrought in central Chile. *Geophysical Research Letters*, 43(1), 413–421.
- Bozkurt, D., Rojas, M., Boisier, J. P., y Valdivieso, J. (2018). Projected hydroclimate changes over Andean basins in central Chile from downscaled CMIP5 models under the low and high emission scenarios. *Climatic Change*, 150(3), 131–147.
- Cannon, A. J., Sobie, S. R., y Murdock, T. Q. (2015). Bias correction of GCM precipitation by quantile mapping: How well do methods preserve changes in quantiles and extremes? *Journal of Climate*, 28(17), 6938–6959. <https://doi.org/10.1175/JCLI-D-14-00754.1>
- Cannon, A. J. (2018). Multivariate quantile mapping bias correction: an N-dimensional probability density function transform for climate model simulations of multiple variables. *Climate Dynamics*, 50, 31–49.
- Caraballo, M. A., Rimstidt, J. D., Macías, F., Nieto, J. M., y Hochella, M. F. (2013). Metastability, nanocrystallinity and pseudo-solid solution effects on the understanding of schwertmannite solubility. *Chemical Geology*, 360–361, 22–31. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2013.09.023>
- Caraballo, M. A., Macías, F., Nieto, J. M., y Ayora, C. (2016). Long term fluctuations of groundwater mine pollution in a sulfide mining district with dry mediterranean climate: implications for water resources management and remediation. *Science of the Total Environment*, 539, 427–435.
- Condom, T., Escobar, M., Purkey, D., Pouget, J. C., Suarez, W., Ramos, C., y Gomez, J. (2012). Simulating the

- implications of glaciers' retreat for water management: a case study in the Rio Santa basin, Peru. *Water International*, 37(4), 442-459.
- Correa-Burrows, J. P., Navarrete-Calvo, A., Valenzuela-Díaz, M. J., Zapata-Aguiló, V. A., Montserrat, S., Navarro-Valdívía, L., McPhee, J., y Caraballo, M. A. (2021). The role of local geochemical and mineralogical backgrounds as essential information to build efficient sediment quality guidelines at high-mountainous hydrothermally-altered basins (Mapocho basin, Chile). *Science of The Total Environment*, 785, 147266. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.147266>
- Dirección General de Aguas. (2018). *Aplicación de la metodología de actualización del balance hídrico nacional en las cuencas de las macrozonas norte y centro, SIT N°435*. Fundación para la Transferencia Tecnológica y Pontificia Universidad Católica de Chile. Ministerio de Obras Públicas, Dirección General de Aguas, División de Estudios Planificación. Santiago, Chile.
- Dionizis, D., Ojeda, P., Quezada, S., Lagos, y Montserrat, S. (2021). *Implicancias de la elección del método de escalamiento estadístico de modelos de circulación general en proyecciones de cambio hidrológico*. Enviado a XXV Congreso Chileno de Ingeniería Hidráulica, Universidad de Chile, Santiago.
- Dold, B. (2017). Acid rock drainage prediction: A critical review. *Journal of Geochemical Exploration*, 172, 120-132.
- España, J. S. (2007). The behavior of iron and aluminum in acid mine drainage: speciation, mineralogy, and environmental significance. En T. M. Letcher (Ed.), *Thermodynamics, Solubility and Environmental Issues* (pp. 137-150). Elsevier.
- Furniss, G., Hinman, N. W., Doyle, G. A., y Runnells, D. D. (1999). Radiocarbon-dated ferricrete provides a record of natural acid rock drainage and paleoclimatic changes. *Environmental Geology*, 37, 102-106.
- Garreaud, R. D., Boisier, J. P., Rondanelli, R., Montecinos, A., Sepúlveda, H. H., y Veloso-Aguila, D. (2020). The central Chile mega drought (2010-2018): a climate dynamics perspective. *International Journal of Climatology*, 40(1), 421-439.
- Gutiérrez, F. (2015). *Estudio del origen de la acidez de las aguas en el sector Los Sulfatos*. Informe Final. Anglo American.
- Hall, D. K., Riggs, G. A., Salomonson, V. V., DiGirolamo, N. E., y Bayr, K. J. (2002). MODIS snow-cover products. *Remote sensing of Environment*, 83(1-2), 181-194.
- Hansen, E. (1994). WEAP - A system for tackling water resource problems. An annual review of the European water and wastewater industry. *Water Management Europe*, 94, 74-75.
- Hersbach, H., Bell, B., Berrisford, P., Hirahara, S., Horányi, A., Muñoz-Sabater, J., y Simmons, A. (2020). The ERA5 global reanalysis. *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, 146(730), 1999-2049.
- Hock, R. (2003). Temperature Index Melt Modelling in Mountain Areas. *Journal of Hydrology*, 282, 104-115.
- Huss, M., Bookhagen, B., Huggel, C., Jacobsen, D., Bradley, R. S., Clague, J. J., Vuille, M., Buytaert, W., Cayan, D. R., Greenwood, G., Mark, B. G., Milner, A. M., Weingartner, R., y Winder, M. (2017) Towards mountains without permanent snow and ice. *Earth's Future*, 5, 418-435. <https://doi.org/10.1002/2016EF000514>
- Jones, D. B., Harrison, S., Anderson, K., y Whalley, W. B. (2019). Rock glaciers and mountain hydrology: A review. *Earth-Science Reviews*, 193, 66-90. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2019.04.001>
- Jorquera, C. O., Oates, C. J., Plant, J. A., Kyser, K., Ihlenfeld, C., y Voulvoulis, N. (2014). Regional hydrogeochemical mapping in Central Chile: natural and anthropogenic sources of elements and compounds. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, 15, 72-96.
- Montecinos, M., Coquery, M., Alsina, M. A., Bretier, M., Gaillard, J. F., Dabrin, A., y Pastén, P. (2020). Partitioning of copper at the confluences of andean rivers. *Chemosphere*, 127318.
- Nash, J. E., y Sutcliffe, J. V. (1970). River flow forecasting through conceptual models part I—A discussion of principles. *Journal of hydrology*, 10(3), 282-290.
- Navarrete, A. (2020). *Control hidrológico y geoquímico en las variaciones espaciales y temporales del drenaje ácido de roca en cuencas andinas de alta montaña (Yerba Loca, Chile)*. Tesis para optar al grado de magíster en ciencias, mención Geología. Universidad de Chile.
- Nordstrom, D. K., McCleskey, R. B., Ball, J. W., 2009. Sulfur geochemistry of hydrothermal waters in yellowstone national park: Iv acid-sulfate waters. *Applied Geochemistry* 24, 191-207
- Parkhurst, D. L., Appelo, C. A. J., 1999. User's guide to PHREEQC (Version 2): A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. US Geological Survey Denver, CO.
- Plumlee, G. S., Smith, K. S., Montour, M. R., Ficklin, W. H., y Mosier, E. L. (1999). Geologic controls on the composition of natural waters and mine waters draining diverse mineral-deposit types. En L. H. Filipek, G. S. Plumlee (Eds.), *Reviews in economic geology* (Vol. 6B). *The environmental geochemistry of mineral deposits, Part B: Case studies and research topics* (pp. 373-432). Society of Economic Geologists, Inc.

- Quezada, S., Dionizis, D., Ojeda, P., Lagos, M., y Montserrat, S. (2021). Efectos de la incorporación de estaciones meteorológicas de montaña en la reducción de sesgos en productos grillados de temperatura y precipitación. XXV Congreso Chileno de Ingeniería Hidráulica, Universidad de Chile, Santiago.
- Runkel, R. L., Kimball, B. A., McKnight, D. M., y Bencala, K. E. (1999). Reactive solute transport in streams: a surface complexation approach for trace metal sorption. *Water Resources Research*, 35, 3829–3840. <https://doi.org/10.1029/1999WR900259>
- Sánchez-España, J., Yusta, I., y Diez-Ercilla, M. (2011). Schwertmannite and hydrobasaluminite: A reevaluation of their solubility and control on the iron and aluminum concentration in acidic pit lakes. *Applied Geochemistry*, 26, 1752–1774.
- Sillitoe, R. H. (2010). Porphyry copper systems. *Economic geology*, 105, 3–41.
- Toro, J. C., Ortúzar, J., Zamorano, J., Cuadra, P., Hermosilla, J., y Spröhnle, C. (2012). Protracted magmatic-hydrothermal history of the Río Blanco-Los Bronces district, Central Chile: Development of world's greatest known concentration of copper. *Society of Economic Geologists Special Publication*, 16(10), 105–126.
- Valenzuela-Díaz, M. J., Navarrete-Calvo, A., McPhee, J., García, A., Correa-Burrows, J. P., Navarro-Valdivia, L., y Caraballo, M. A. (2020). Hydrogeochemical and environmental water quality standards in the overlap between high mountainous natural protected areas and copper mining activities (Mapocho river upper basin, Santiago, Chile). *Journal of Hydrology*, 125063.
- Viviroli, D., Dürr, H. H., Messerli, B., Meybeck, M., y Weingartner, R. (2007). Mountains of the world, water towers for humanity: Typology, mapping, and global significance. *Water Resources Research*, 43, 1–13. <https://doi.org/10.1029/2006WR005653>
- Williams, M. W., Hood, E., Molotch, N. P., Caine, N., Cowie, R., y Liu, F. (2015). The ‘teflon basin’ myth: hydrology and hydrochemistry of a seasonally snow-covered catchment. *Plant Ecology & Diversity*, 8, 639–661.
- Yates, D. (1996). WatBal: An integrated water balance model for climate impact assessment of river basin runoff. *Water Resources Development*, 12(2), 121–39.
- Yates, D., Sieber, J., Purkey, D., y Huber-Lee, A. (2005). WEAP21 A demand-, priority-, and preference-driven water planning model. Part 1: Model characteristics. *Water International*, 30(4), 487–500.
- Zarroca, M., Roqué, C., Linares, R., Salminci, J., y Gutiérrez, F. (2021). Natural acid rock drainage in alpine catchments: A side effect of climate warming. *Science of The Total Environment*, 778, 146070. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.146070>

Zegers, G., Navarro-Valdivia, L., Lagos-Zuñiga, M., Navarrete-Calvo, A., Caraballo, M., Niño, Y., McPhee, J., y Montserrat, S. (2021). An integrated modeling approach for mineral and metal transport in acidic rivers at high mountainous porphyry Cu systems. *Journal of Hydrology*, 126718.

Glosario

ARD: drenaje ácido de roca. Liberación natural de acidez, sulfato y metales disueltos en aguas producto de la meteorización de sulfuros.

AMD: drenaje ácido de mina. Generación de ARD, sobre rocas expuestas a meteorización producto de la actividad minera.

GCM: modelo de circulación general de la atmósfera (acrónimo según iniciales en inglés). Simulan variables de estado y flujos, tanto físicos como químicos, en todo el sistema atmosférico y se utilizan para realizar proyecciones de cambio climático.

Precipitación mineral: reacción química donde el producto es un sólido.

Probabilidad de excedencia: en hidrología estadística, representa la probabilidad de que el valor de una variable (p.e., caudal) sea mayor o igual a cierto valor de referencia.

Alteración hidrotermal: proceso de transformación mineralógica, química y textural de una roca, producto de la interacción con fluidos hidrotermales.

Meteorización: proceso de desintegración física o química de minerales y rocas por interacción con la atmósfera, hidrosfera y biosfera.

Escorrentía: componente del ciclo hidrológico que hace referencia a la lámina de agua proveniente de la precipitación que escurre sobre la superficie de una cuenca.

Mineralización: proceso de incorporación de minerales de interés en rocas preexistentes.

Evapotranspiración: componente del ciclo hidrológico que representa la suma de todos los flujos que van desde la cuenca hacia la atmósfera. Agrupa evaporación desde cuerpos de agua, transpiración vegetal, entre otros.

Sorción: proceso físico-químico en el cual una sustancia se adhiere a otra.

An integrated modeling approach for mineral and metal transport in acidic rivers at high mountain porphyry Cu systems

Gerardo Zegers^{a,b}, Leonardo Navarro-Valdivia^{a,c}, Miguel Lagos^a, Alvaro Navarrete-Calvo^{a,c}, Manuel A. Caraballo^{a,d}, Yarko Niño^{a,e}, James McPhee^{a,e}, Santiago Montserrat^a

^aAdvanced Mining Technology Center, Universidad de Chile

^bDepartment of Geosciences, University of Calgary

^cDepartment of Geology, Universidad de Chile

^dDepartment of Mining Engineering, Universidad de Chile

^eDepartment of Civil Engineering, Universidad de Chile

Abstract

The natural occurrence of acid waters in mountainous porphyry Cu systems poses challenges for water management in a context of increasing water demand and global environmental change. In this study, we develop a transport and a hydrogeochemical model by coupling five components: (i) hydrology; (ii) hydrodynamics; (iii) sediment transport; (iv) solute transport; and (v) hydrogeochemistry. Our study domain is the Yerba Loca Creek basin (Central Chile), where water in the upper basin shows a low pH (around 3) and high concentrations of aluminum, copper, iron, manganese, and sulfate. The generated results were able to reproduce real mineralogical and chemical processes observed on the field site by inducing the expected pH dependence on mineral precipitation along the river. The comparison between modeled and field data showed how our coupled model is able to predict the transport and fate of minerals and dissolved metals registered in the Yerba Loca creek.

Keywords: Hydrodynamics, Acid drainage, Hydrogeochemistry, Integrated numerical modeling, Reactive transport model.

1. Introduction

Snow-dominated mountainous areas play an essential role in downstream regions, sustaining natural systems, populations, and industrial activities[71, 9]. Mountain orogenesis is intimately related to many types of rich mineral deposits, especially those related to hydrothermally altered rock centered on porphyry copper (Cu) stocks [65]. These porphyry Cu systems presently supply nearly three-quarters of the world's Cu, half of molybdenum (Mo) and approximately one-fifth of gold (Au) (e.g. Sillitoe, 2010). These deposits are associated with arc magmatism in active subduction margins, such as the Andean margin. Once the hydrothermally altered rocks reach the Earth's surface due to a combination of erosion and uplift, they undergo a weathering process that, in the presence of water, typically leads to the generation of acid rock drainage (ARD) [14, 39, 51]. The resulting exposed rocks have a great potential to be considered an ore deposit, with the subsequent possibility of generating a mining complex to benefit from the different metals in them. Mining activity can increase the exposure of the mineralized rocks to surficial weathering processes, by increasing the surface area in contact with water (e.g. by creating open pits or tunnels, reducing the size of individual rock blocks and generating highly reactive residues in waste rock dumps or tailings). As a consequence, this enhances weathering processes, typically generates acid drainage with high metal

and sulfate concentrations known as acid mine drainage (AMD) [17, 19, 14, 51]. The Andes mountain range, especially in Chile and Argentina, has plenty of examples of porphyry-Cu mineral deposits and hydrothermal alteration zones [49, 28, 53] that, in most cases, lead to some extent of ARD or AMD. Understanding the effect of these systems in water quality is determinant to assist decision-makers. This can be achieved with the development of integrated and interdisciplinary models to adequately represent the different processes involved in the mobility of metals and, therefore, in the water quality from the upper part of the basins to downstream [43].

The mobility of metals in a watershed is the result of complex interactions between physical, chemical and biological processes affecting the solid (e.g., rocks and minerals) and liquid (e.g., water solutions) components of the system [51]. More specifically, metal mobility is affected by hydrology - i.e., spatiotemporal streamflow distribution [7, 64, 54, 53] -, hydrodynamics and transport - i.e., flow velocity, shear stress, dispersion, stream heterogeneity, sediment erosion-deposition [31, 30, 48, 62, 61] -, and hydrochemistry - i.e., pH, metal aqueous speciation, sorption/desorption and precipitation/dissolution) [46, 62, 61, 54, 40, 51, 53].

Water acidity neutralization caused by the dissolution of watershed rocks (mainly due to the dissolution of carbonate minerals and to a lesser extent of some silicates) and dilution by mixing with neutral waters, are the two main mechanisms involved in the natural attenuation of ARD and AMD. The former has a marginal effect on porphyry Cu systems whereas the

Email addresses: gerardo.zegers@amtc.cl (Gerardo Zegers), santiago.montserrat@amtc.cl (Santiago Montserrat)

latter has an important impact and is primarily controlled by the distribution of water inflows along the channel network [7, 64].

In mountain basins, the different sources of water mainly depend on the rainfall/snowfall events and water storage across the watershed. For rainfall dominated basins, the streamflow response is concentrated in time (flash events) and distributed in the area, while for snow-dominated basins, precipitated snow can remain from winter to spring/summer seasons, distributing the flow contribution in both area and time. Lastly, for glacier dominated basins, stream sources are very concentrated in the area and distributed in time. Considering that hydrochemistry depends on water-rocks interaction along the watershed, the source and timing of water are determinant for the hydrochemical processes and water quality along the river.

Commonly, more than 90% of metal contaminants in rivers are transported in a particulate-associated form [47] and, therefore, follow the same transport pathways as the natural sediment load of a river. Therefore, to understand the fate of metals and minerals across the river, it is necessary to characterize river flow and transport. River flow can be solved through Saint Venant equations [66], normally used in its 1-D form where the key parameters are those related to river morphology (e.g., slope, channel width) and friction losses. The transport of sediment and solutes can be estimated through advection-dispersion equations (ADE), with some modifications in order to represent the temporal delay of solutes, typically observed in heterogeneous natural rivers. Depending on the flow rate, erosion/sedimentation processes could be important to represent metal transport. Normally, during low-medium flows, all the precipitates move in small colloids that travel in synergy with the dissolved phase. But, for higher turbulent flows, a higher shear stress could generate the resuspension of sand-clay particles, where the metal load could be part of.

Water hydrochemistry has a direct control not only on the speciation of the dissolved chemical elements but also on the composition of the suspended particles and the riverbed sediments. Water/rock interaction is typically covered by: (i) the study of elements sorption/desorption to the solid phases of the system (i.e., minerals and organic matter) and (ii) mineral precipitation/dissolution. The above problem in ARD or AMD is normally addressed in two ways: (i) using a partition dimensionless coefficient K_d to relate dissolved and particulate concentration for each metal [2, 30, 31]; and (ii) using a more complex chemical model, including speciation of elements, saturation index calculations of minerals and batch reactions (e.g., using PHREEQC or MINTEQA2 geochemical models) [55, 3, 62, 54, 58].

In recent years, different models and approaches have been used to model and study metals mobility [62, 58, 40, 48, 54, 30, 31]. Garneau et al. [30], developed a transient model focused on physical processes: transport of solutes and sediments, including erosion and sedimentation, and a simplified model for chemical processes, through a constant K_d coefficient [2]. Garneau et al. [31] improved their model using a time-space variable K_d estimated by The Windermere Humic Aqueous Model (WHAM) [67]. Parkhurst and Appelo [55] developed the PHREEQC model, which considers chemical species dis-

tribution, precipitation, and dissolution. PHREEQC includes a transport module designed for flow in porous media, and hence this transport module is not valid for transport in mountain rivers. Runkel [58] developed the OTEQ model, which couples OTIS [59], a solute transport model and the chemical model MINTEQ [3]. To the best of our knowledge, none of these studies have quantified, at the same time, the importance of the different processes involved in metals mobility such as precipitation/dissolution, hydrological variability, and sedimentation/erosion.

In this paper, we introduce an integrated modeling approach to study and predict metal and mineral transport in mountainous rivers affected by acid rock drainage. Specifically, we aim to estimate water acidity and relevant element concentrations, both dissolved and particulate, along the river, and to determine the influence of the different processes on the behavior of the system. We demonstrate our modeling framework using a case study of a natural acid drainage basin in the central Chilean Andes.

2. Case study - Yerba Loca basin

2.1. Study area

2.1.1. Hydrological characterization

The Yerba Loca (YL) creek is a tributary of the Mapocho River, the main river that goes through the city of Santiago, Chile (Fig. 1). The YL basin is a high altitude basin located in the central Andes range, with a mean elevation of 3416 [m.a.s.l] and a mean slope of 28.4°. It covers an area of 109 [km^2], with nearly 8.1% of the basin area covered by glaciers. Lagos and Jara [42] showed that during winter time the observed median snow line during 2001-2015 was 2180 [m.a.s.l.], implying that pluvial precipitation is almost negligible in the basin and thus melting of snow and glacier dominates the basin's hydrology. Snow accumulation occurs between April and August while snowmelt lasts from September to January. At the end of the summer, between February and March, glacial melt contributes significantly to the observed runoff (Fig. 2).

The mean annual precipitation is about 650 ± 299 [mm/year], reflecting strong natural variability. Near 91 % of the total precipitation is concentrated between the months of April and August. Mean annual temperature is 7.6 ± 0.38 [°C], with the highest mean monthly temperature (Tmm) in January (15.1 [°C]) and the lowest in July (0.3 [°C]). Maximum streamflows, reaching daily means about $3 m^3/s$, occurs in the period December-January during the snow/glacial melting season. At the other hand, in winter, during the snow accumulation season, the daily mean streamflow drops to less than $0.5 m^3/s$. The Relative humidity fluctuates between 5-100 % and averages 30 %, whereas the mean cloud fraction is 0.52 and reaches its maximum in winter and minimum in summer.

2.1.2. Hydrogeochemical characterization

Yerba Loca shows a low-pH natural environment in its upper section, while in the lower basin it is characterized by high seasonal variability of pH and metal-minerals concentrations.

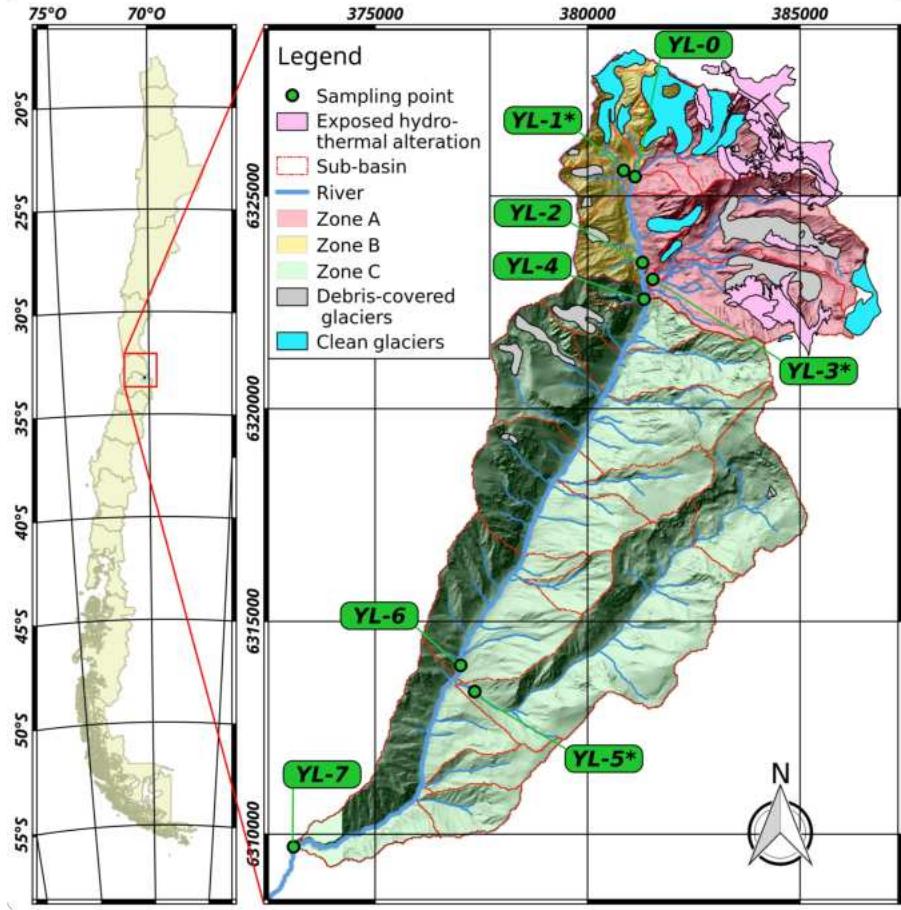


Figure 1: Sub-basins (red lines) and tributaries (light blue lines) of the WEAP model developed for YL basin. Green circles represent the seven sampling points of the basin, light blue the clean glaciers, light gray the debris-covered glaciers and pink the hydrothermal alteration zone. * refers to sampling points of YL creek inflows.

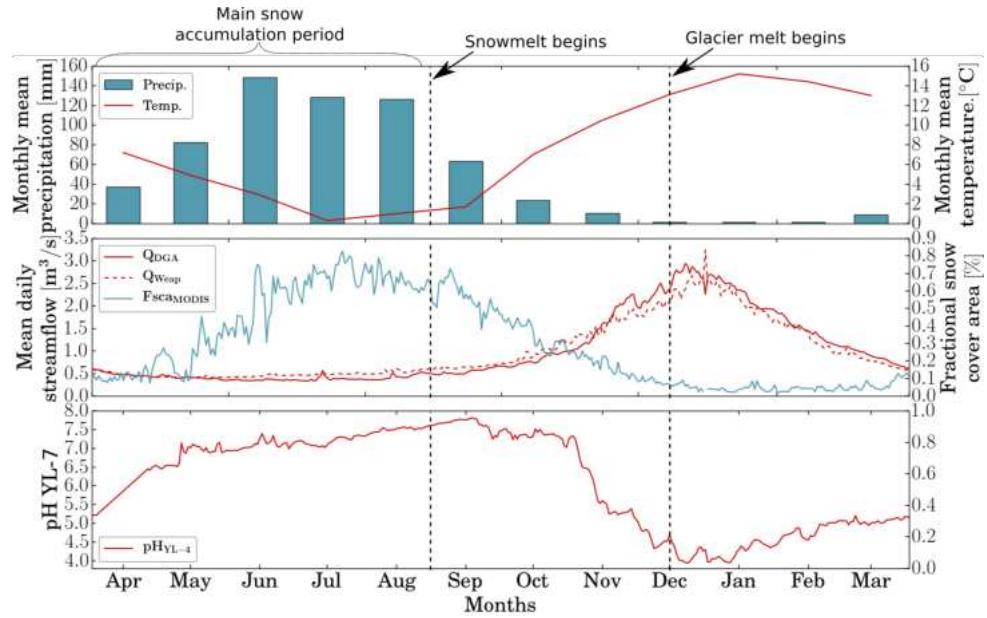


Figure 2: Yerba Loca river basin behavior along the year. From April to August, the accumulation of snow is the dominant hydrological process, between August and September the melting of the snow begins and in December the contribution of the glacier begins to reach its maximum point in January–February. Q_{DGA} is the daily mean measured streamflow by the Chilean national water agency (DGA), Q_{WEAP} is the daily mean modeled streamflow and $F_{scamodis}$ is the observed fractional snow-covered area by MODIS satellite images.

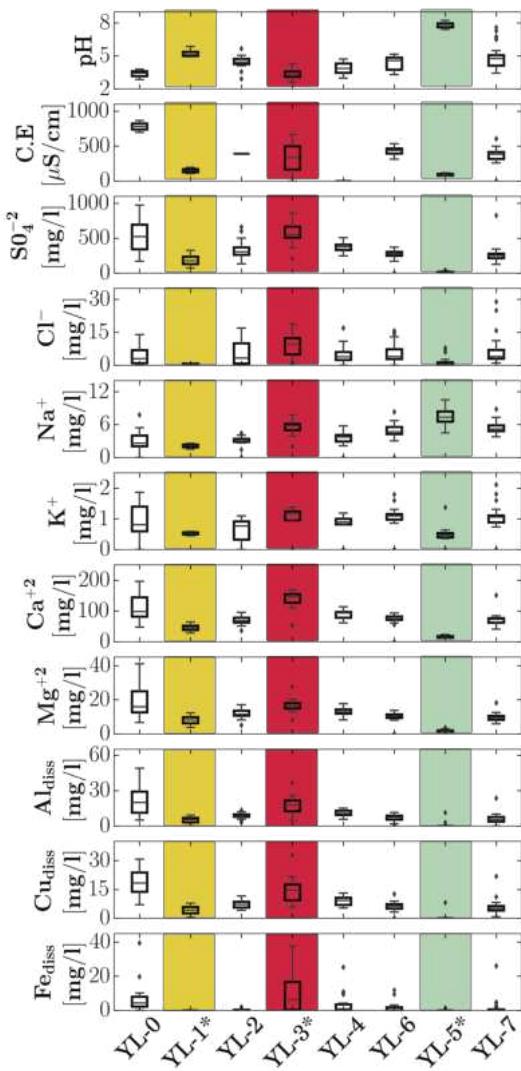


Figure 3: Representative water quality data for YL creek and its principal inflows. Sampling period: summer 2013-2017. Fig. 1 shows the location of each sampling point. Tributaries are marked with yellow, red and green shaded areas (YL-1*, YL-3 and YL-5*, respectively). * refers to sampling points of YL creek inflows

[68](Figs 1 and 3). The acidity at upper YL basin has been reported by several authors (e.g. [68, 39, 36, 8, 33]). Its origin has been attributed to the interaction of water from snow and glaciers with hydrothermal alteration zones that are associated to the *Rio Blanco-Los Bronces* porphyry copper-molybdenum deposit in the upper part of the basin (Fig. 1). Experimental results obtained by Gutiérrez et al. [36] showed that mixing distilled water and soil/rock samples from the *Los Sulfatos* area (upper Yerba Loca basin) decreased pH-values down to 1.8. This is explained by the presence of sulfides such as pyrite and chalcopyrite as well as hydroxy sulfates as jarosite and alunite, among other minerals in the soil sample. The minimum pH-values in this work were observed during the summer months in the upper part of the YL creek, reaching pH values near 2.8.

Three principal zones with different water chemistry were

identified at the YL basin (labeled A, B, C in Fig. 1), two at the upper basin (A, B) and one at the lower basin (C). The sampling points are numbered from 0 to 7, downstream from the upper basin of YL. Sampling points ending with * refer to inflows to YL, while those not ending with * are part of YL. Zone A (uppermost sub-basin) is represented in Fig. 1 by the sampling points YL upper basin (YL-0) and Chorrillos del Plomo (YL-3*). This zone showed the highest acidity ($pH \approx 3$) and metal concentrations (Fig. 3). Downstream, zone B (represented by Rincon, YL-1*), is characterized by mild acid waters ($pH \approx 5$) with intermediate metal concentrations. Zone C (represented by Leonera, YL-5*) corresponds to the tributaries at the lower part of the YL basin and it is identified by neutral waters and low metal concentrations (Fig. 3).

Along the creek, in-situ precipitation of minerals of different colors can be observed as pH tends to increase downstream: from orange-reddish in the upper basin to white in the middle or lower part of the basin and a few times greenish-white in the lower basin. Different chemical and mineralogical analyses were performed to the river precipitates, confirming that all of them were comprised of very poorly crystalline minerals with Iron(*Fe*)-Sulfate(*S*), Aluminum(*Al*)-*S* or *Cu-Al-S* as the main constituents of the reddish-orange, white and greenish-white precipitates, respectively. The Fe-*S* precipitates have been observed in a broad pH range, from pH 3-7, showing that it could be more than one iron precipitate. Considering this pH range and the literature [13, 51, 14, 63, 18], Schwertmannite and Ferrihydrite are the most plausible precipitates forming the orange-reddish *Fe* minerals observed in the rivers. *Al-S* precipitates have been observed in the pH range 4.5-7 with an *Al/S* ratio between 2.5 and 8. The *Al/S* ratio discards some common aluminum minerals like gibbsite and amorphous *Al(OH)3*, so the most plausible mineral for white precipitates is Hydrobasaluminite [51, 14, 63]. On the other hand, *Cu* behavior can be different from *Al* and *Fe*, considering that *Cu* is very commonly associated with sorption processes into precipitated hydrous ferric oxides (*HFO*) [61]. Due to the latter, both partition processes for *Cu* are considered into the model, sorption into precipitated Ferrihydrite using the Diffuse-Double Layer model [27] and precipitation into *Cu* hydroxy sulfate. Reaction equations for these minerals are shown in Table 1.

We have found the presence of particulate *Al* in waters with $pH < 3.5$. This particulate *Al*, in acid waters, is most likely not related to Hydrobasaluminite because this mineral tends to be undersaturated at $pH < 4$ [63]. With the exception of some *Al* sulfates that can precipitate at highly concentrated acid solutions and at hydrothermal conditions (e.g., alunite, rostite, etc [51]), *Al* is most frequently dissolved at $pH < 4$ under oxidizing conditions. In addition, those *Al* sulfates are typically quite soluble at higher pH. Therefore, the observed particulate *Al* in acidic waters is most likely hosted in *Al*-bearing minerals with low dissolving rates, in which the water residence time in the river is not enough to dissolve it. Thus, it is assumed that for inflows with $pH < 4$, all the particulate *Al* is a mineral phase of *Al* that does not react in the creek.

Table 1: Minerals considered in the hydrochemical model.

Mineral	Reference	\log_k	Formula
Hydrobasaluminite	Sánchez-España et al. [63]	27.9	$Al_4(OH)_{10}SO_4 : H_2O + 10H^+ = 4Al^{3+} + 25H_2O + SO_4^{2-}$
Ferrihydrite	MINTEQv4 [4]	3.191	$Fe(OH)_3 + 3H^+ = Fe^{3+} + 4H_2O$
Schwertmannite	Caraballo et al. [18]	11.95	$Fe_8O_8(OH)_{5.94}(SO_4)_{1.03} + 21.94H^+ = 8Fe^{3+} + 13.94H_2O + 1.03SO_4^{2-}$
Cu hydroxy sulfate	MINTEQv4 [4] and Candal et al. [16]	8.29	$Cu_3(OH)_4SO_4 + 4H^+ = 3Cu^{2+} + 4H_2O + SO_4^{2-}$

2.1.3. Available data

The creek topography was obtained by a LIDAR survey done during a low flow period (April 2016). Thus, we assume that the obtained topography is representative of the creek bathymetry. Flow rates were measured along the creek during different seasons, using the chloride tracers technique [11]. Measured flow rates at the basin exit ranges from 100 l/s to 1200 l/s. Also, hourly streamflow at the outlet of the YL basin from 1986/87 to present is available from the Chilean national water agency (DGA).

Hydrochemical parameters, including pH, conductivity, and alkalinity, along with major ions and trace metal concentrations were measured at different sampling points along the creek (Fig. 1). The total concentration of trace metals was separated into dissolved elements and elements hosted in water suspended particles, by taking two different water samples at each sampling point: one unfiltered and one filtered (using a 0.45 μm pore size filter). Both samples were acidified at the field using HNO_3 for proper conservation until analyzed at the laboratory. Therefore, the chemical analyses of the filtered water sample were considered as dissolved elemental concentration, whereas the concentration of the elements comprising the water suspended particles was obtained by subtracting the chemical composition of the filtered samples from the composition of the unfiltered samples. Fig. 3 shows the representative water quality data for YL creek and its principal inflows. The technique used to assure the quality of the analytical data was the calculation of charge balance error (CBE) [41]. We obtained a $|CBE(\%)| < 10$ for all water samples, which is considered reliable for further interpretations.

3. Model

Our mineral and metal transport model includes five sub-models based on Garneau et al. [30] and Runkel et al. [60]: (i) Hydrological, (ii) Hydrodynamic, (iii) Solute transport, (iv) Sediment transport, and (v) Hydrogeochemical. Sub-models are solved in the order listed above, assuming that each sub-model depends on the previous one but is independent of the next one (Fig. 4). First, (i) is solved to obtain streamflow distribution along the creek (q_l), then (ii), to solve the river hydrodynamics (flow height, area, and velocity) along the creek for each i -element of the 1D grid model. These two sub-models are solved only once, as we assume their results are independent

of the results of the following sub-models. After solving (i) and (ii) for the whole creek, the rest of the sub-models are solved for each i -element of the 1D grid model of the creek for each time step, using a two step numerical scheme (details are shown in section 3.6). Sub-models (iii) and (iv) are solved to determine the transport and mixing of both dissolved and particulate phases, and finally (v) determines whether a phase change occurs (precipitation-dissolution-sorption) due to water chemistry conditions.

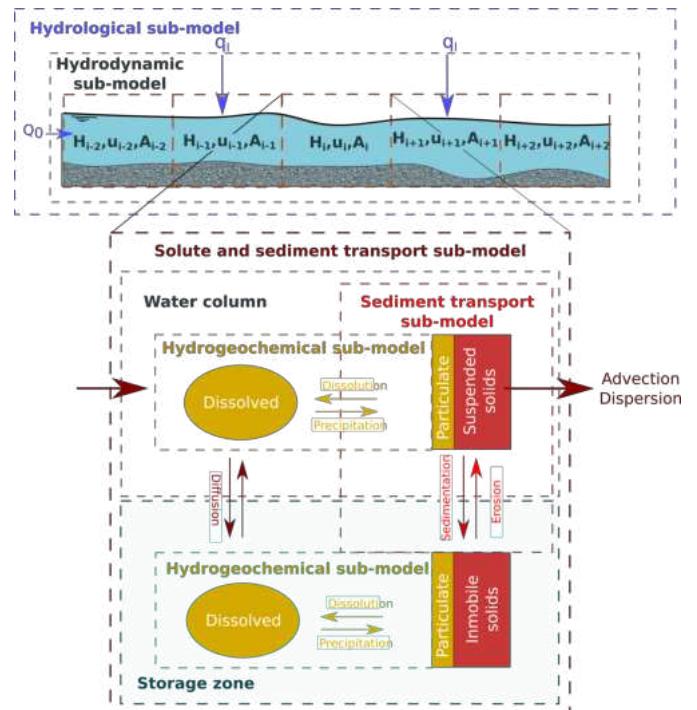


Figure 4: The conceptual model of metal and mineral transport, modified from Garneau et al. [30]. In the upper part, each cell represents a finite volume element of the river. On the bottom, main processes are shown. In this figure Q_0 is the upstream inflow, q_l the lateral inflows, H the flow height, u the flow velocity, A the flow area and, i the element number.

3.1. Hydrological sub-model

WEAP (Water Evaluation and Planning), a semi-distributed modeling framework, was chosen for modeling the hydrology in the Yerba Loca catchment. The choice of the model was based on its large application on different case studies worldwide and its suitability for implementing in snow/glacier basins

[70, 21, 52]. WEAP- Soil moisture method [38]- solves water mass balance on a daily time-step for each hydrological unit and incorporates glacier processes through a simplified radiative approach introduced by Condom et al. [22]. The watershed is discretized in sub-basins in order to represent the several inflows along the river, modeled as punctual discharges. Each sub-basin is then represented as a unique WEAP catchment object with its own climatological forcings and the same calibrated parameters. In order to represent both snow accumulation and streamflow, a multi-objective calibration is implemented at a mean daily time step [72], maximizing the determination coefficient of simulated fractional Snow Covered Area (fSCA) and the Kling-Gupta efficiency (KGE) criteria for mean daily streamflow at the outlet [35].

To force the hydrological model, spatially-distributed daily precipitation and temperature data were obtained from CR2MET Alvarez-Garreton et al. [5], a gridded meteorological product with a spatial resolution of $0.05^\circ \times 0.05^\circ$. This deterministic dataset was developed considering several meteorological stations, morphological characteristics and ERA-Interim reanalysis [24] for continental Chile. Wind velocity and relative humidity were obtained at a daily time step from ERA-Interim data. Lastly, the average cloud fraction for the study domain at the period (2001-2016) was estimated from MOD10A and MYD10A [37] daily products.

Since 2010, central Chile has experienced a mega drought [15] which has led to a lower snow water equivalent accumulation in the Andes [23, 32]. In order to better represent low snow accumulation and streamflows observed during this period, the model was calibrated during 2006 and 2015, while it was validated for 2000-2005.

3.2. Hydrodynamic sub-model

Hydrodynamics along the river is solved using HEC-RAS, a 1D Saint-Venant equations numerical model normally used in river hydraulics. HEC-RAS solves the energy balance between consecutive cross sections estimating frictional losses using the Manning Eq. (1):

$$\frac{Qn}{\sqrt{S_f}} = AR_h^{2/3} \quad (1)$$

where Q is the flow rate ($m^3 s^{-1}$), S_f the friction slope, A is the flow cross section area (m^2), R_h the hydraulics radius (m) and n is the Manning friction coefficient ($sm^{-1/3}$). n can be estimated as a function of the surface roughness, represented in armour mountain rivers by the sediment diameter d_{90} (90% of the particles in the sediment sample are finer than the d_{90} grain size), using the Strickler Eq. (2) [66]:

$$S_t = 0.12 = \frac{\sqrt{gn}}{d_{90}^{1/6}} \quad (2)$$

where g (ms^{-2}) is the gravitational acceleration.

It is well known that $S_t = 0.12$ is not valid when flow depths are not much higher than bottom roughness (d_{90}) [50].

This condition, known as macro-roughness, can importantly increase S_t values and is typically found in mountain rivers. For $R_h/d_{90} < 10$, S_t values can be estimated as Eq. (3) [45].

$$S_t = \frac{(R_h/d_{90})^{1/6}}{K_1(R_h/d_{90})^{K_2}} \quad (3)$$

where K_1 and K_2 are empirical coefficients. According to Eq.(3), S_t increase asymptotically when $R_h/d_{90} \rightarrow 0$, resulting in extremely high, and not physically possible, n -values. Thus, it is assumed that $R_h/d_{90} > 1$. An iterative methodology was implemented in HEC-RAS to estimate Manning coefficients at each cross section for a given flow rate.

3.3. Solute transport sub-model

Solute transport is conceptually based on Runkel [59]. The model defines two zones for the river: the water column (WC), where advection-dispersion are the dominant transport mechanisms, and the storage zone (SZ) (hyporheic or stagnant zones), where the main transport mechanism is diffusion, while advection-dispersion processes are negligible (Fig. 4). Transport is solved for each dissolved species and river zone, using Eqs. 4 and 5 for WC and SZ respectively:

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_d}{\partial t} = & -\frac{\partial(uC_d)}{\partial x} + \frac{\partial}{A\partial x} \left(AD_l \frac{\partial C_d}{\partial x} \right) \\ & + \alpha(C_{sd} - C_d) + \frac{q_{in}}{A} C_{din} + r \end{aligned} \quad (4)$$

$$\frac{\partial C_{sd}}{\partial t} = -\alpha \frac{A}{A_s} (C_{sd} - C_d) + r_s \quad (5)$$

where C_d is the dissolved concentration in the WC ($kg m^{-3}$), u is the mean water velocity (ms^{-1}), A the cross section of the WC (m^2), D_l the longitudinal hydrodynamic dispersion coefficient ($m^2 s^{-1}$), α the WC-SZ exchange coefficient (s^{-1}), C_{sd} is the dissolve concentration in the SZ ($kg m^{-3}$), q_{in} represents lateral inflow rates per unit length ($m^2 s^{-1}$), C_{din} is the dissolved concentration of the lateral inflow ($kg m^{-3}$), r the precipitation and dissolution rate in the WC ($kg m^{-3} s^{-1}$), A_s the cross section of the SZ (m^2) and r_s the precipitation and dissolution rate in the SZ ($kg m^{-3} s^{-1}$). Parameters A_s and α , both coefficients of the transient storage model, and D_l , are estimated using chloride tracer data(e.g. [10]).

3.4. Sediment transport sub-model

Sediment transport sub-model is similar to the solute transport sub-model, but the exchange mass process between WC and SZ is different. We assume that the exchange of sediments between WC and SZ are dominated by erosion and sedimentation. For each particulate species, we solve Eqs. 6 and 7 for WC and SZ respectively:

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_p}{\partial t} = & -\frac{\partial(uC_p)}{\partial x} + \frac{\partial}{A\partial x} \left(AD_L \frac{\partial C_p}{\partial x} \right) \\ & - w_r C_p + \frac{P}{A} E_s C_{sp} + \frac{q_{in}}{A} C_{pin} - r \end{aligned} \quad (6)$$

$$\frac{\partial C_{sp}}{\partial t} = \frac{A}{A_s} w_r C_p - \frac{P}{A} E_s C_{sp} + \frac{q_{in}}{A} C_{pin} - r_s \quad (7)$$

where C_p is the particulate concentration in the WC, w_r the deposition rate (s^{-1}), P the wetted perimeter (m), E_s the erosion rate ($m s^{-1}$), C_{pin} the particulate concentration of the lateral inflow ($kg m^{-3}$) and C_{sp} is the particulate concentration in the SZ ($kg m^{-3}$). 425

Assuming that the deposition length is half the flow height (H), the deposition rate, w_r , can be estimated as: 430

$$w_r = \frac{w_{sg}}{H/2} \quad (8)$$

where w_{sg} is the falling velocity of a group of particles (ms^{-1}), estimated as [56]: 435

$$w_{sg} = w_s(1 - c_v)^{n_r} \quad (9)$$

where $w_s = \sqrt{\frac{4}{3} \frac{1}{C_d} R g d_s}$ is the falling velocity of a single particle (ms^{-1}), $C_d = \frac{24}{Re_p}(1 + \frac{3}{36} Re_p - \frac{19}{1280} Re_p^2 + \frac{71}{20480} Re_p^3)$ (for $Re_p < 20$) [34] the drag coefficient (dimensionless), $R = \frac{\rho_s - \rho}{\rho}$ the submerged specific gravity (dimensionless), d_s the characteristic diameter of the sediments (m), ρ_s the density of the solid particles ($kg m^{-3}$), ρ the density of water ($kg m^{-3}$), μ the dynamic viscosity of water ($kg m^{-1} s^{-1}$), c_v the volumetric solid concentration (dimensionless) and n_r a parameter that range from 2.39 to 4.65 depending of the particle Reynolds number, $Re_p = \frac{d_s \rho w_s}{\mu}$ (dimensionless). 440

Erosion rates, E_s , are estimated as Garcia and Parker [29]:

$$\frac{E_s}{w_s} = \frac{AZ_u^5}{1 + \frac{A}{0.3} Z_u^5} \quad (10)$$

where $A = 1.3 \cdot 10^{-7}$ (dimensionless), $Z_u = \frac{u_*}{w_s} R_p^{0.6}$ (dimensionless), $R_p = \frac{\sqrt{g R d_s}}{\nu}$ (dimensionless) and ν the cinematic viscosity ($m^2 s^{-1}$) [29]. 450

3.5. Hydrogeochemical sub-model

A typical approach for solving metal transfer in river environments is based on the use of partition coefficients K_d [2, 30]. However, this approach doesn't consider the effects of pH and ionic strength, both important to properly model the precipitation of Fe and Al mineral phases in the water [12, 61]. Consequently, in our model, we relax the constant K_d assumption and use PHREEQC to simulate chemical water mixing and mineral precipitation or dissolution in each time step. In addition, this methodology allows solving pH-values along the river due to dilution with tributaries and/or changes in water chemistry. 465

These mineral precipitation processes occur almost instantaneously in places where neutralization takes place via alkaline lateral inflows [26, 73]. For example, following Diz et al. [26], we estimate that, in the Yerba Loca creek, Schwertmannite precipitation occurs nearly in 0.5 minutes (Eq. (11)). 470

$$\log t_{ind} = 6.7 - 1.29 \text{pH} + 0.94 \log [SO_4^{2-}] - 0.36 \log [Fe] \quad (11)$$

where t_{ind} is the induction time in seconds (refer to the time of appearance of the first Schwertmannite precipitates [26]), and $[SO_4^{2-}]$ and $[Fe]$ are molar concentrations. On the other hand, Wanner et al. [73] found that Hydrobasaluminite precipitation occurs instantaneously. Also, our field observations showed that the neoformed precipitates appear precisely (not downstream) in the joint of the main river with alkaline lateral inflows. Thus, mineral precipitation was assumed fast enough to be modeled as instantaneous. 480

To evaluate the potential mineral dissolution of some phases, we performed simulations on PHREEQC assuming chemical equilibrium with different water conditions found at the YL basin. The results showed that Hydrobasaluminite begins to redissolve from pH 6.5 and Schwertmannite from pH 4. Normally, mineral dissolution at higher pH is very slow. Sánchez-España et al. [63] studied Hydrobasaluminite and Schwertmannite precipitation, and they did not recognize mineral dissolution in the time-scale of hours for $pH > 4$ for Schwertmannite and for $pH > 5$ for Hydrobasaluminite. Acero and Hudson-Edwards [1] proposed the following expression to obtain Hydrobasaluminite dissolution rate:

$$rate_{al} = 10^{7.3} a_{H^+}^{0.64} e^{-78/RT} \quad (12)$$

where $rate_{al}$ is Al release from dissolving Basaluminite ($mol m^{-2} s^{-1}$), a_{H^+} is the activity of hydrogen ion, R is the universal gas constant ($J mol^{-1} K^{-1}$), and T is the temperature ($^{\circ}K$). 445

Using Eq. (12), it was obtained that dissolving 1 mg of Hydrobasaluminite at pH=6 takes more than 52 hours. Considering, (i) the fast reaction times for the expected precipitating minerals, (ii) that the mean river transit time in YL creek is around 5 hours and, (iii) that chemical reaction rates in water are faster than the advection-dispersion process [25, 57], we assume chemical equilibrium for all the processes in the hydrogeochemical model, with the exception of mineral dissolution at certain pH depending on each mineral. Specifically for Hydrobasaluminite and Schwertmannite dissolution at $pH > 6.5$ and $pH > 4$, respectively.

As water acidity cannot be transported explicitly as pH , it needs a special treatment. $[H^+]$ (hydrogen ion molar concentration) is estimated with the solute transport model (Eqs. (4) and (5)) and then pH is calculated from Eq. (13): 460

$$pH_t = -\log_{10}([H^+] \gamma_{t-1}) \quad (13)$$

where γ_{t-1} is the hydrogen ion activity coefficient calculated in the previous time step. 465

3.6. Sub-models coupling methodology

First, WEAP is solved on a daily scale to simulate several years, in order to have a calibration and validation period. We use the hydrological sub-model outputs to solve the hydrodynamics sub-model on the same daily scale, assuming steady flow for each day. Lastly, hydrogeochemistry, solutes transport, and sediment transport sub-models are coupled using a two-step methodology: (i) Particulate and dissolved reference concentrations are obtained by solving transport equations (Eqs. (4), 470

(5), (6) and (7)) assuming $r = 0$ and $r_s = 0$. (ii) Chemistry (speciation and dissolution-precipitation-sorption, for particulate and dissolved concentrations and pH values) is solved using PHREEQC, thus obtaining r and r_s .

To solve Eqs. (4), (5), (6) and (7) assuming $r = 0$ and $r_s = 0$, an implicit finite volume method is implemented with the Leonard Quick high order numerical scheme [44], to minimize numerical diffusion errors [69]. Quick uses a three-point upstream-weighted quadratic interpolation for cell face values. As boundary conditions, a Dirichlet boundary condition is used upstream with a fixed concentration value ($C(x = 0) = C_0$) and a Neumann condition downstream ($\frac{dc}{dx} = 0$).

3.7. Model implementation

As we are interested in acid water conditions, we focus in modeling summer periods where acidity increases due to water-rock interactions in the upper basin (in the hydrothermal alteration zone) during snow and glacier melting (Fig. 2). We choose to model December 2013, 2014 and 2015, where we have coincident field measurements during a day in all the sampling points along the Yerba Loca catchment.

According to the hydrological WEAP-model, we discretize the study area in 17 sub-basins draining to the Yerba Loca creek (HU). The hydrochemistry and flow rates of lateral creeks draining to Yerba Loca were considered as boundary conditions in the model. The hydrochemistry of the tributaries was considered according to the zone to which they belong (Figs. 1 and 3).

Using the LIDAR survey, river cross-sections were obtained every ~ 30 m, providing a good representation of the river geometry along the creek. To estimate Manning coefficient $K_1 = 3.3$ and $K_2 = 0.57$ were used (eq. 3). These values were calibrated by Ayala and Oyarce [6] at the upper river Mapocho basin, where the YL basin is a part of. Using mean daily flows, HEC-RAS was solved along the creek for each day in December 2013, 2014 and 2015.

Finally, the other modules (hydrogeochemistry, solutes transport and sediment transport) were solved for the complete months of December 2013, 2014 and 2015 using a timestep of 100 seconds.

4. Results and discussion

4.1. Hydrology

Fig. 2 shows the simulated daily mean streamflow at the basin exit for a 12 month period (April through March). In September, when the air temperature begins to rise, the snowmelt slowly begins to increase, followed in December by the initiation of glacier melt, with snow coverage still present. In this month the observed and simulated streamflow at YL creek is at its highest. As shown in Fig. 2, this high streamflow is in synergy with the start of the worst water quality season, related to waters coming from the upper part of the basin (Hidrotermal altered area. See Fig. 1).

YL basin not only has the highest streamflows in spring-summer but also has a marked variability through the year.

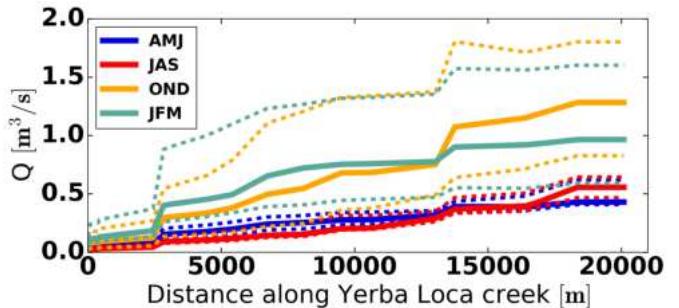


Figure 5: Simulated streamflow along YL creek for 3 months period. AMJ=April-May-June, JAS=July-August-September, OND=October-November-December and JFM=January-February-March. Straight-line correspond to percentile 50% and dashed lines to 25% and 75% percentiles of daily streamflow for period 2000-2017.

Fig. 5 shows mean seasonal streamflows along the YL main channel, defined as: Fall (April-May-June, AMJ), Winter (July-August-September, JAS), Spring (October-November-December, OND) and Summer (January-February-March, JFM). The highest, and more time-variable streamflows are observed during Spring and Summer, where snow and glacier melting generates a significant and variable increase in the streamflows from the upper basin. On the other hand, throughout the AMJ and OND period, the simulated streamflows are low and stable, suggesting that baseflow is the main component of the hydrograph.

Fig. 2 also displays the simulated daily mean streamflow at the basin exit. Good efficiency criteria for the validation and calibration periods were obtained. The obtained/calculated efficiency criteria for the calibrating period (2006-2015) were: KGE (streamflow)=0.767 and r^2 (fSCA)=0.704, and for the validation period (2000-2005) were: KGE (streamflow)=0.698 and r^2 (fSCA)=0.659. Simulated daily flows show a good correlation with the observed data along the year, representing snow accumulation and snow-glacier melting.

4.2. Hydrodynamics

Fig. 6 shows the model results of the main hydraulic variables for December 2013, selected for being a month representative of high flow summer conditions. Results show that macro-roughness ($R_h/d_{90} < 10$) persists along the whole creek and during all the modeled period. This causes high n -values, which can reach a maximum near $n \sim 0.1$. Mean flow velocity and height are around $\sim 2 \text{ m/s}$ and $\sim 0.3 \text{ m}$ respectively. These results match with observed flow velocity and height measured in the field during the same period. The measured height ranges between 0.15-4 m and flow velocity between 1-2.5 m/s. High flow velocities, which can reach maximum values $V \geq 10 \text{ m/s}$, are observed particularly in zones with steep slopes. These results are subject to a greater degree of uncertainty, as HEC-RAS is recommended for rivers with slopes less than 0.18 m/m. However, these results are restricted to specific areas, so they do not have a major impact on the results of the transport model.

Characteristic parameters needed for the solute and sediment transport model, A_s , α and D_l , were calibrated through

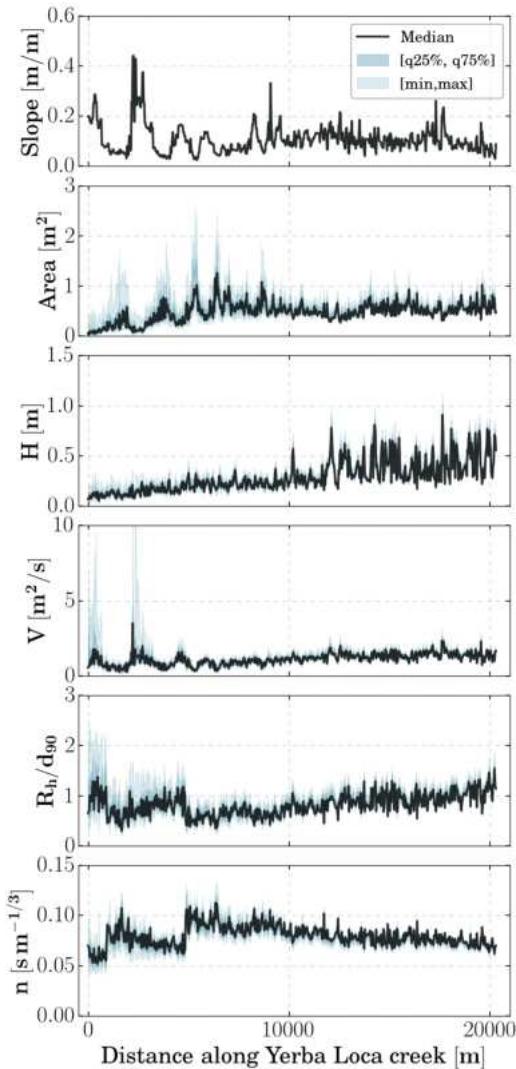


Figure 6: Hydrodynamics model results for December 2013. The dark blue shaded area represents the window for percentile 25% and 75% for monthly results of each variable, and the light blue shaded area represents the window for minimum and maximum for monthly results of each variable. H is the flow height, V flow velocity, R_h hydraulics ratio, d_{90} bottom roughness and n Manning number.

chloride tracer experiments, the same used for estimating flow rates along the river. Calibrated values are in the range of $\alpha \sim 0.0001 - 0.0007 \text{ s}^{-1}$, $\frac{A_s}{A} \sim 0.2 - 1$ and $D_l \sim 0.5 - 2 \text{ m}^2 \text{s}^{-1}$. High values of $\frac{A_s}{A}$ are related high friction coefficients [10], which in the case of YL creek is explained by the presence of macro roughness.

4.3. Hydrogeochemistry

The performance of the proposed PHREEQC-hydrogeochemical model was evaluated by comparing the model results with chemical data obtained from water samples taken from the YL creek during 2015-2018. In addition to the water chemistry information obtained in the field, a numerical experiment was designed to observe the effect of precipitation

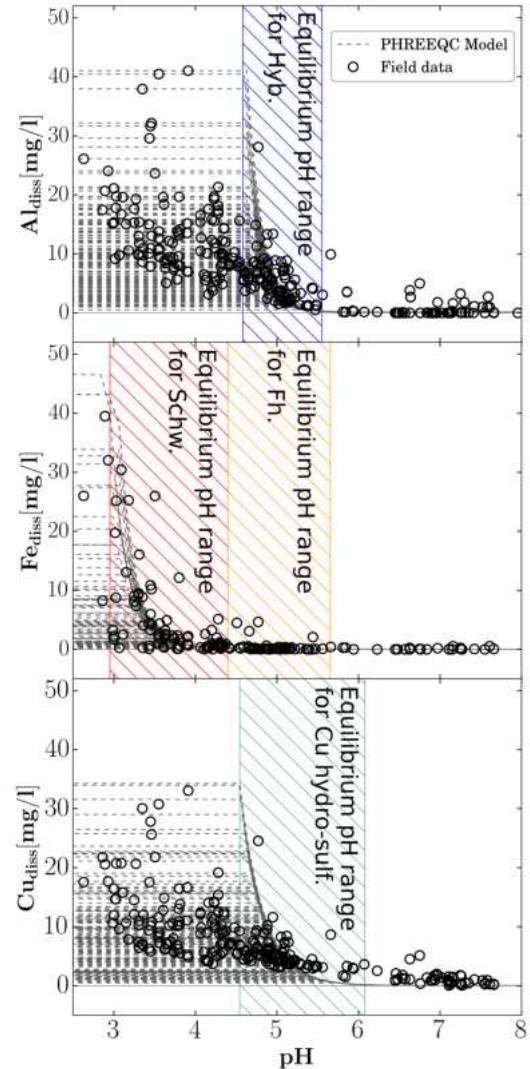


Figure 7: Effect of water pH on Al , Fe and Cu dissolved concentrations. Black segmented lines show the results using PHREEQC, where we induced a neutralization process (up to pH 8) of the field solutions. Original metal concentrations of the field solution were maintained whereas original pH values were set to 2.5 for the purpose of this experiment. Hyb = Hydrobasaluminite, Schw = Hchwertmannite, Fh = Ferrihydrite and Cu hydro-sulf = Cu hydroxyl sulfate. Shaded areas represent equilibrium pH ranges for Hydrobasaluminite [63]; Schwertmannite [18]; Ferrihydrite [4]; and Cu hydroxyl sulfate [16, 4].

of selected minerals (i.e., Hydrobasaluminite, Schwertmannite, Ferrihydrite and Cu hydroxyl sulfate) and the sorption of Cu in water dissolved concentrations (Fig. 7). A family of possible precipitation curves as a function of pH (lines in Fig. 7) was obtained using the chemical composition of each field filtered water sample and the PHREEQC model. To this end, regardless of their real field pH , all the samples were assumed to have an initial pH of 2.5 and they were neutralized until a pH value of 8.

The model shows that Hydrobasaluminite precipitation takes place on a pH range of 4.6-5.3 (Fig. 7). This pH range acts as a barrier for the presence of dissolved Al in water and most field samples show none, or almost none, Al dissolved concen-

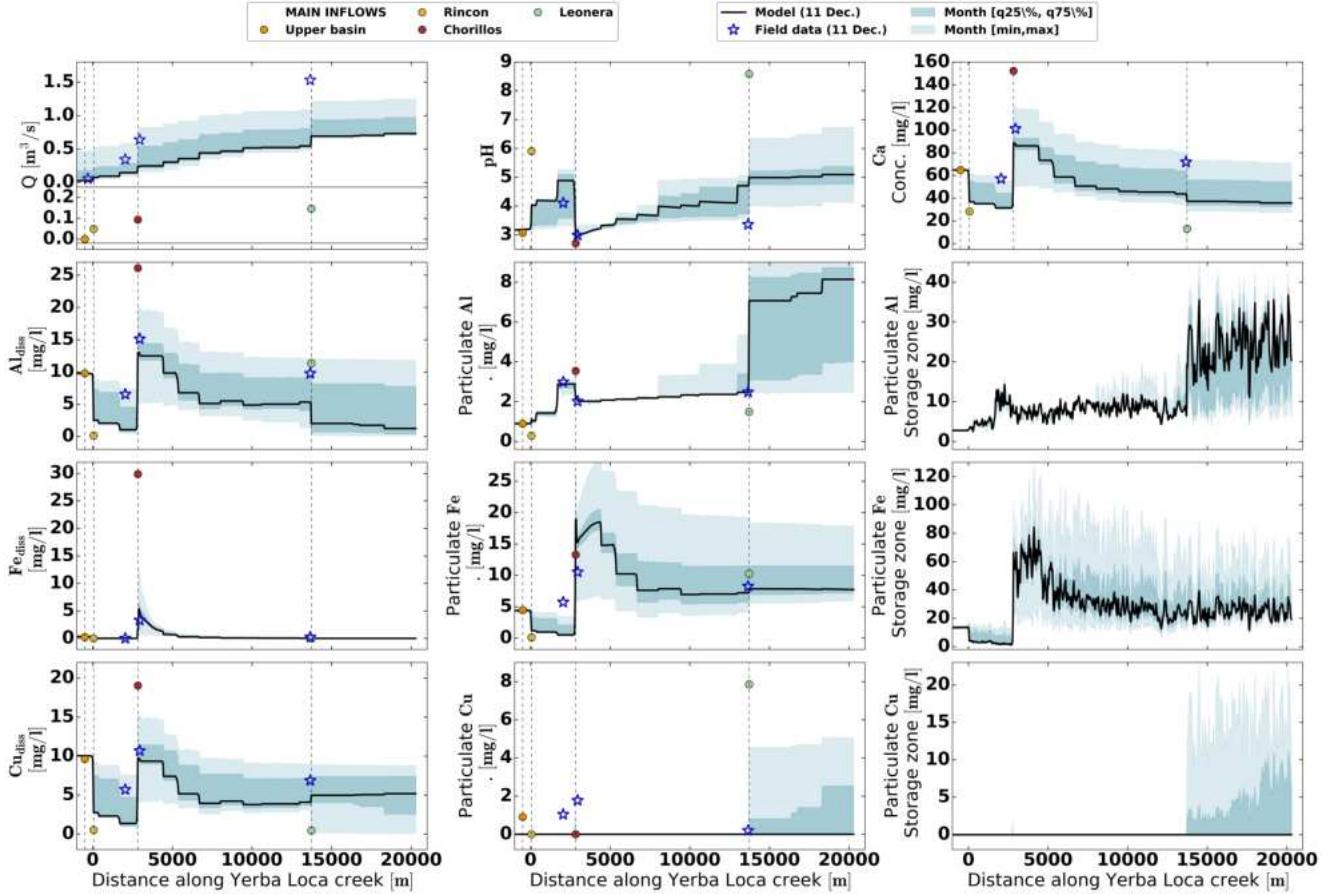


Figure 8: Integrated model results for December 2013. The dark blue shaded area represents the window for percentile 25% and 75% for month results of each variable, and the light blue shaded area represents the window for minimum and maximum for month results of each variable. In the 1 the main inflows are shown, where Upper basin is YL-0, Rincon is YL-1*, Chorillos is YL-3* and Leonera YL-5*

trations. This modeled *pH* range induced by Hydrobasaluminite precipitation has been also reported on other mountainous field sites such as Swiss Alps [73]. Regarding dissolved *Fe* concentrations, this element is almost not present in the water after the precipitation barrier generated by Schwertmannite at a *pH* range of 3-4.5. The remaining dissolved iron tends to completely disappear in the region of the Ferrihydrite precipitation barrier (4.5-5 *pH* range). These observations are in agreement with previous studies such as the one performed by Sánchez-España et al. [63] who reported Schwertmannite precipitation starting around *pH* 3.0 and finishing at around *pH* 3.5. Finally, *Cu* sorption into Ferrihydrite accounts only for 0.1-2% of total *Cu* partition, where the largest sorption percentages are associated with the cases with less total *Cu*. This is because the largest amount of *Fe* precipitation occurs at low *pH* values, mainly generating Schwertmannite, and leaving a small amount of Ferrihydrite where *Cu* sorption can occur. Moreover, from Fig. 7, there seems to be a relation between Hydrobasaluminite precipitation and *Cu* partition, as indicated by the overlap of the shaded areas. Carrero et al. [20], proposed Hydrobasaluminite as a *Cu* sink, thus considering it as a potential mineral for *Cu* sorption along the creek. Reactions of *Cu* sorption into Hydrobasaluminite are not well established, so further research in

this area should aim to incorporate this process into the model. Moreover, considering that *Cu* sorption into Ferrihydrite is a small portion of the *Cu* partition (0.1-2%), *Cu* sorption will be neglected in this case study.

4.4. Mineral and metal transport

Results for December 2013 are shown in Fig.8. Plots show quantile 25% and quantile 75% (dark shaded area) along with the min and max values (clear shaded area) of the complete month simulation. This figure also shows the results for December 11, 2013 (star symbols), the day when a field campaign was done. Modeled flow discharge in December 2013 varies between 15-450 l/s at the beginning of the river and between 700-1250 l/s at the catchment exit. This increase is due to different tributaries existing along the river. Modeled flow rates during December 11, 2013, are near the minimum values obtained during the month and underestimate the field measurements. This difference can be attributed to the fact that flow rate measurements are instantaneous and that significant intraday flow variations are expected during the melting season while modeled flow rates correspond to daily means. The effect of the modeled streamflow can also be observed in Calcium(*Ca*), which acts as a conservative tracer. The modeled *Ca* is lower than

the measurements, suggesting that the streamflow for a concentrated *Ca* inflow is underestimated. In spite of the observed differences between simulated and measured flow rates, modeled pH and metals/minerals concentrations show good agreement with measured values. Also, the model shows a big variation in the water quality through the month, represented by the shaded areas. These differences are mainly due to pH changes that control mineral precipitation. For example, in days with low pH-values ($pH < 4.5$), the water doesn't reach the necessary pH for Hydrobasaluminite precipitation, and Al precipitation is inhibited even at the lower part of the Yerba Loca creek.

Our results suggest significant amounts of particulate Al and Fe concentrations in the riverbed sediments, following pH variations along the channel. Even if these results are not validated against field measurements, they coincide with the observed distribution of orange-reddish (Fe) and white (Al) precipitates along the creek. Particulate Al and Fe concentrations in the bottom sediments follow the same tendency observed in the water column, with higher values of Fe concentrations after the confluence with *Chorrillos* (YL-3*) and higher values of Al concentrations after the confluence with *Leonera* (YL-5*), following pH neutralization along the Yerba Loca creek. However, both particulate Fe and Al concentrations show to be significantly higher in the bottom sediments than in the water column, suggesting bottom sediments as sink of Fe and Al in the system.

Table 2 shows two criteria for evaluating the model performance compared with measured data for the three simulated days (See complementary material Figs. A.10 and ??). The used criteria are the normalized root-mean-square error (NRMSE, normalized with mean observation values), the coefficient of determination (r^2) and the Kling-Gupta efficiency (KGE) [35]. In terms of r^2 , all parameters show good correlation with observations, evidencing that the model represents the increase or decrease in element/metal concentrations. Particularly, pH r^2 values are high, showing that the model can represent when the river is neutralized, indicated by a pH increase, and when it is acidified, as pH decreases. Moreover, with the exception of KGE value for pH in 2013, both NRMSE and KGE indicators are good for pH, showing that the model is able to represent the pH along the stream. In general all the other variables show a good KGE and NRMSE, with some exceptions, mainly in 2014, where negative values of KGE are obtained for some variables.

To test the relative importance of the different sub-models, three comparative cases for December 2013 are presented in Fig. 9. The first case corresponds to the complete model (CM), the same shown in Fig. 8. For the second case, the hydrogeochemical sub-model is turned off (without hydrogeochemistry, WH), while for the third case, the erosion-sedimentation sub-model is not considered (without erosion-sedimentation, WES). For dissolved Fe, there are no considerable differences between cases CM and WES, as the erosion-sedimentation process affects mainly the particulate phase. However, the WH case overestimates dissolved Fe concentrations in near ~ 500%, as mineral precipitation transfers mass from the dissolved phase to the particulate phase. This explains the underestimation of

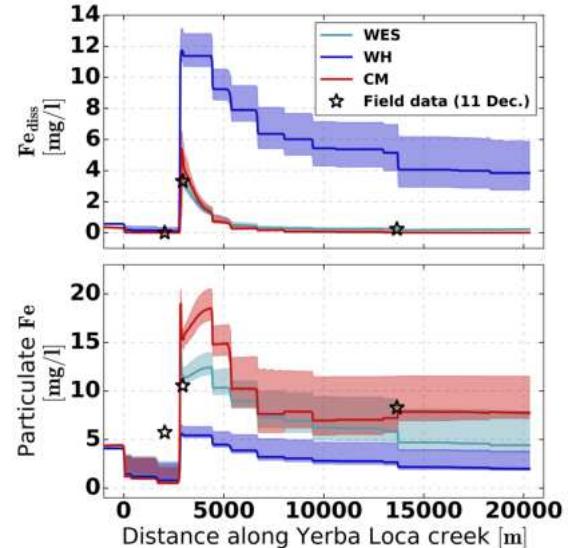


Figure 9: Comparative cases for model results for December 2013. Shaded areas represent the window for percentile 25% and 75% for month results of each variable. Field data observation is represented by star symbols. Continuous lines correspond to the three tested scenarios: complete model (CM), without the hydrochemical model (WH) and without erosion-sedimentation (WES).

particulate Fe for the WH case. The effect of the erosion-sedimentation sub-model (WES) is evident in particulate Fe concentrations, showing a decrease in near $\approx 25 - 70\%$ respect to the complete model (CM). These results suggest the existence of a dominant mass transfer mass from the storage zone (SZ) to the water column (WC) generated by the erosion.

4.5. Future Work

Future work should improve the representation of relevant physical processes for snow dominated catchments on a sub-daily scale, in order to get a better representation on the distributed behavior of flow generation in YL basin. Also, further mineralogical studies are necessary to improve our knowledge of the aluminum in the system and metals co-precipitation, where Cu sorption into Hydrobasaluminite seems plausible to explain the partition of Cu on the system. For this is also important to have a better spatial resolution in order to study in more detail the changes along the stream (e.g. [62]).

5. Conclusion

To generate realistic and useful pollution management strategies in rivers affected by AMD and ARD it is fundamental to understand and predict the water quality along the river. Here we presented an integrated model composed of five different sub-models combining hydraulic, hydrodynamic, hydrogeochemical and sediment transport approaches to study and predict metal and mineral transport in ARD and AMD.

Our proposed integrated model was able to generate a realistic representation of the main variables controlling ARD and AMD river systems (i.e. pH, metal and mineral concentrations,) along the ARD Yerba Loca creek, in central Chile (Fig. 8). The

Table 2: Efficiency criteria for three simulated days.

	Q	pH	Al	Part. Al	Fe	Part. Fe	SO₄²⁻	Cu	Ca
Units	m³/s	Dimensionless	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
DAY 11-12-2013									
KGE	0,1	-0,01	0,44	0,96	0,24	-0,49	0,42	0,2	0,61
NRMSE	84	23	36	3	100	53	32	33	27
<i>r</i> ²	1	0,84	0,91	1	1	0,82	0,89	0,97	0,83
DAY 16-12-2014									
KGE	0,53	0,48	-0,7	0,92	0,46	-2,77	-0,58	-0,32	-0,08
NRMSE	43	7	55	11	65	330	47	49	43
<i>r</i> ²	0,7	0,84	0,7	0,97	0,68	0,01	0,58	0,99	0,17
DAY 24-11-2015									
KGE	0,18	0,69	0,56	0,49	0,22	0,17	0,58	0,76	0,65
NRMSE	82	17	51	56	127	99	42	43	35
<i>r</i> ²	0,73	0,75	0,89	0,32	0,98	0,87	0,83	0,84	0,83

water hydrochemistry, in particular *pH*-values, varies significantly along the channel and in time, showing to be strongly correlated with the catchment hydrology. Mineral precipitation, mainly control by pH-values ranging from ~ 3 to ~ 7 , appears as a key process for correctly representing the system hydrochemistry. Significant amount of *Fe* and *Al* precipitation occurs for certain pH limiting values. Our results suggest that an important portion of this precipitating metals sink into the bottom sediments.

The contribution of both hydrogeochemical and erosion-sedimentation sub-models to the integrated model was evaluated (Fig. 9). For acidic mountainous rivers like Yerba Loca it can be concluded that the hydrogeochemical sub-model is essential to estimate metal concentrations. If the hydrogeochemistry of the system is not considered, dissolved metal concentrations could be overestimated. For example, *Fe* is overestimated by up to 500%. The same effect was observed for *Al* and *Cu*, but to a lower extent, most likely due to the higher pH values needed for the precipitation of the minerals capturing those element (i.e Hydrobasaluminate and Cu hydroxy sulfate). The contribution of the erosion-sedimentation submodel has an important contribution to the transfer of minerals from the riverbed to the water column. For example, resuspension of *Fe* minerals account for near $\simeq 25 - 70\%$ of the articulated *Fe* in the water column.

In summary, the integrated model presented in this article not only provides a useful tool to understand an acid drainage system in terms of its *pH* and metals concentrations, but it also allows the estimation of the spatial and temporal evolution of the river water chemistry resulting from the complex interactions between the hydraulic, hydrodynamic, hydrogeochemical and sediment transport. Future work will explore the effect of high-flow events and the expected hydrometeorological and water quality changes due to climate change.

Acknowledgment

This research was partially supported by the Department of Civil Engineering, Universidad de Chile, the Advanced Mining Technology Center (AMTC), Universidad de Chile, and the Chilean National Commission for Scientific and Tech-

nological Research, CONICYT, through Fondecyt Project Number 1140767 and Fondecyt Iniciación 11150002. Powered@NLHPC: This research was partially supported by the supercomputing infrastructure of the NLHPC (ECM-02). The authors thanks R. Runkel for fruitfull review and comments.

Appendix A.

References

- Acero, P., Hudson-Edwards, K. A., mar 2018. Influence of pH and Temperature on Basaluminate Dissolution Rates. ACS Earth and Space Chemistry 2 (3), 203–209.
- Allison, J. D., Allison, T. L., Ambrose, R. B., 2005. Partition coefficients for metals in surface water, soil, and waste. Rep. EPA/600/R-05 74.
- Allison, J. D., Brown, D. S., Novo-Gradac, K. J., 1991a. A geochemical assessment model for environmental systems: version 3.0 user's manual. British Library, Document Supply Centre.
- Allison, J. D., Brown, D. S., Novo-Gradac, K. J., 1991b. MINTEQA2/PRODEFA2, A geochemical assessment model for environmental systems: Version 3.0 User's Manual. Environmental Research Laboratory, Office of Research and Development, US Environmental Protection Agency.
- Alvarez-Garreton, C., Mendoza, P. A., Boisier, J. P., Addor, N., Galleguillos, M., Zambrano-Bigiarini, M., Lara, A., Cortes, G., Garreaud, R., McPhee, J., et al., 2018. The camels-cl dataset: catchment attributes and meteorology for large sample studies-chile dataset. Hydrology and Earth System Sciences 22 (11), 5817–5846.
- Ayala, L., Oyarce, O., 1993. Energy loss in mountain streams conditioned by armouring and bedload transport. In: Proc., IX Chilean Hydraulics Congress. Santiago, Chile.
- Babiarcz, C. L., Hurley, J. P., Benoit, J. M., Shafer, M. M., Andren, A. W., Webb, D. A., 1998. Seasonal influences on partitioning and transport of total and methylmercury in rivers from contrasting watersheds. Biogeochemistry 41 (3), 237–257.
- Barceló, J., 1984. Geología del santuario de la naturaleza yerba loca, región metropolitana, chile. Corporación Nacional Forestal, Santiago, Chile.
- Barnett, T. P., Adam, J. C., Lettenmaier, D. P., nov 2005. Potential impacts of a warming climate on water availability in snow-dominated regions. Nature 438 (7066), 303–309.
- URL <http://www.nature.com/articles/nature04141>
- Bencala, K. E., Walters, R. A., jun 1983. Simulation of solute transport in a mountain pool-and-riffle stream: A transient storage model. Water Resources Research 19 (3), 718–724.
- URL <http://doi.wiley.com/10.1029/WR019i003p00718>

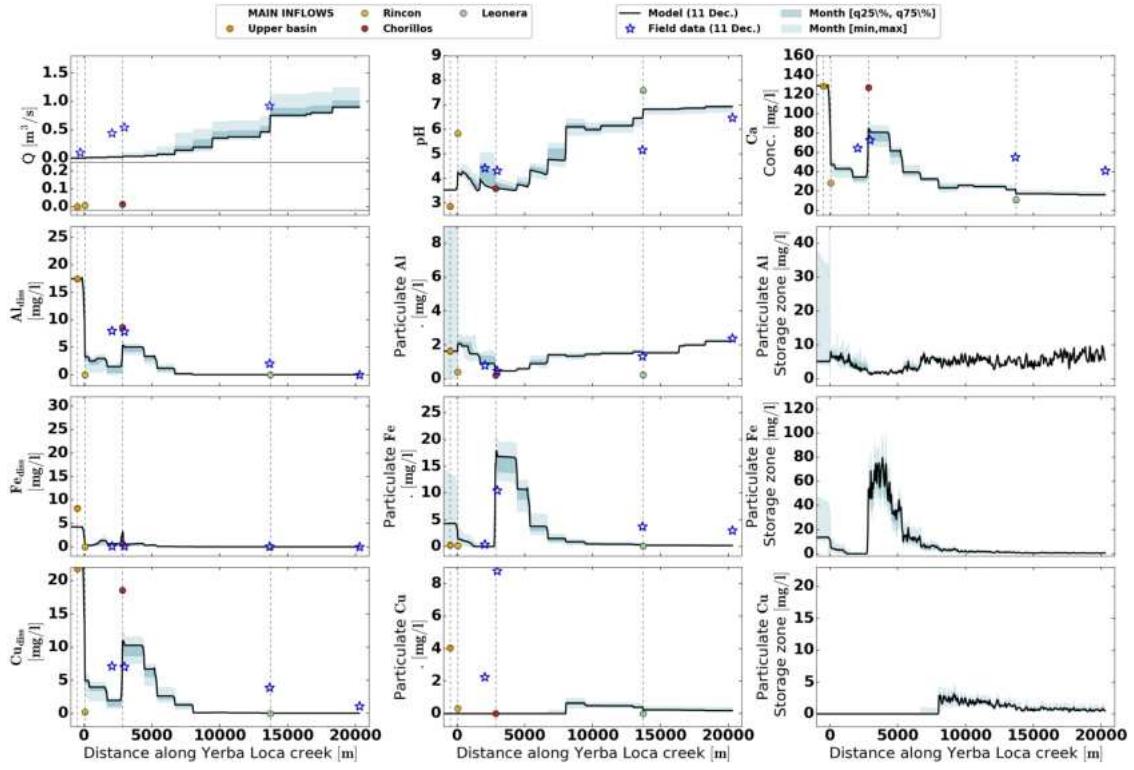


Figure A.10: Integrated model results for December 2015. The dark blue shaded area represents the window for percentile 25% and 75% for month results of each variable, and the light blue shaded area represents the window for minimum and maximum for month results of each variable. In the 1 the main inflows are shown, where Upper basin is YL-0, Rincon is YL-1*, Chorillos is YL-3* and Leonera YL-5*

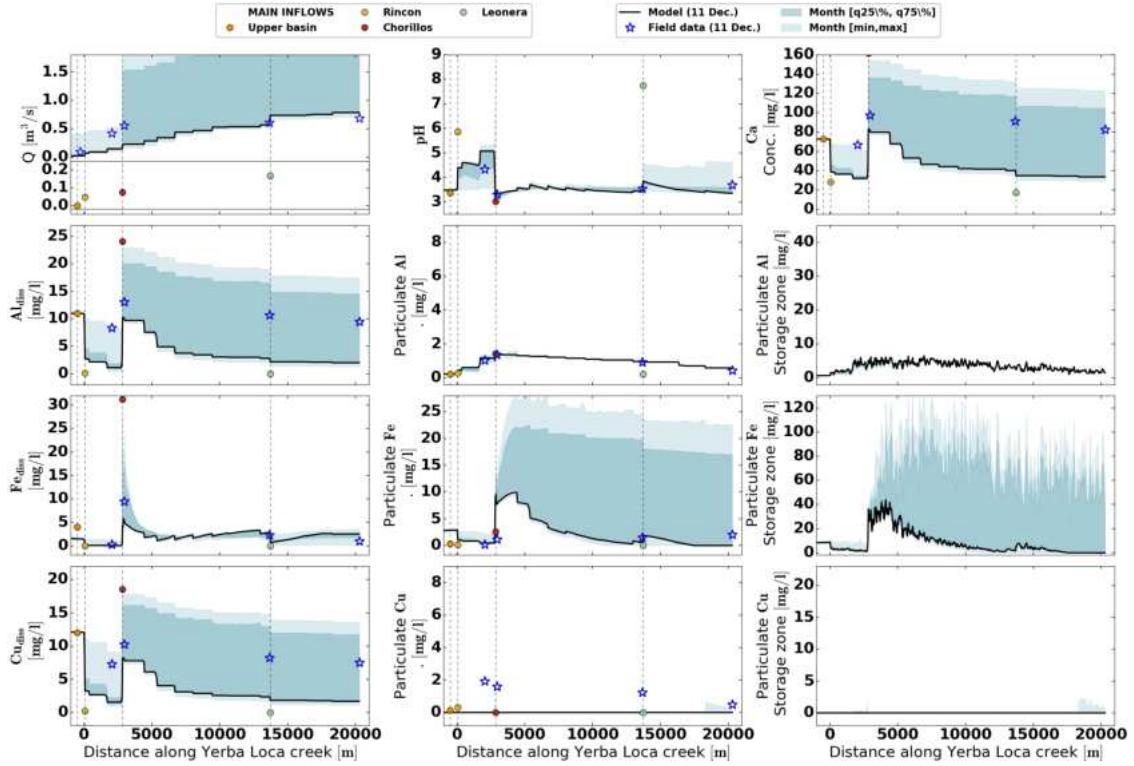


Figure A.11: Integrated model results for December 2014. The dark blue shaded area represents the window for percentile 25% and 75% for month results of each variable, and the light blue shaded area represents the window for minimum and maximum for month results of each variable. In the 1 the main inflows are shown, where Upper basin is YL-0, Rincon is YL-1*, Chorillos is YL-3* and Leonera YL-5*

- Benischke, R., Harum, T., 1990. Determination of discharge rates in turbulent streams by salt tracer dilution applying a microcomputer system. comparison with current meter measurements. Hydrology in mountainous regions, I, Hydrological measurements: The water cycle, IAHS Publ 193, 215–221.
- Bethke, C. M., Brady, P. V., 2000. How the kd approach undermines ground water cleanup. *Groundwater* 38 (3), 435–443.
- Bigham, J., Carlson, L., Murad, E., 1994. Schwertmannite, a new iron oxyhydroxysulphate from pyhäsalmi, finland, and other localities. *Mineralogical Magazine* 58 (393), 641–648.
- Bigham, J., Nordstrom, D. K., 2000. Iron and aluminum hydroxysulfates from acid sulfate waters. *Reviews in mineralogy and geochemistry* 40 (1), 351–403.
- Boisier, J. P., P. J., 2015. Anthropogenic Contribution to the Southeast Pacific Precipitation Decline and Recent (2010–2015) Mega-Drought in Chile. American Geophysical Union, Fall Meeting 2015, abstract id. H43E-1549, 413–421.
URL <http://adsabs.harvard.edu/abs/2015AGUFM.H43E1549B>
- Candal, R. J., Regazzoni, A. E., Blesa, M. A., 1992. Precipitation of copper (ii) hydrous oxides and copper (ii) basic salts. *Journal Of Materials Chemistry* 2 (6), 657–661.
- Caraballo, M. A., Macías, F., Nieto, J. M., Ayora, C., 2016. Long term fluctuations of groundwater mine pollution in a sulfide mining district with dry mediterranean climate: implications for water resources management and remediation. *Science of the Total Environment* 539, 427–435.
- Caraballo, M. A., Rimstidt, J. D., Macías, F., Nieto, J. M., Hochella Jr, M. F., 2013. Metastability, nanocrystallinity and pseudo-solid solution effects on the understanding of schwertmannite solubility. *Chemical Geology* 360, 22–31.
- Caraballo, M. A., Sarmiento, A. M., Sánchez-Rodas, D., Nieto, J. M., Parvainen, A., 2011. Seasonal variations in the formation of al and si rich stromatolites in the highly polluted acid mine drainage of agua agria creek (tharsis, sw spain). *Chemical Geology* 284 (1-2), 97–104.
- Carrero, S., Pérez-López, R., Fernandez-Martinez, A., Cruz-Hernández, P., Ayora, C., Poulain, A., 2015. The potential role of aluminium hydroxysulfates in the removal of contaminants in acid mine drainage. *Chemical Geology* 417, 414–423.
- Condom, T., Escobar, M., Purkey, D., Pouget, J., Suarez, W., Ramos, C., Apaestegui, J., Zapata, M., Gomez, J., Vergara, W., 2011. Modelling the hydrologic role of glaciers within a water evaluation and planning system (weap): a case study in the rio santa watershed (peru). *Hydrology and Earth System Sciences Discussions* 8 (1), 869–916.
- Condom, T., Escobar, M., Purkey, D., Pouget, J. C., Suarez, W., Ramos, C., Apaestegui, J., Tacsi, A., Gómez, J., 2012. Simulating the implications of glaciers' retreat for water management: a case study in the rio santa basin, peru. *Water International* 37 (4), 442–459.
- Cornwell, E., Molotch, N., McPhee, J., 2016. Spatio-temporal variability of snow water equivalent in the extra-tropical andes cordillera from distributed energy balance modeling and remotely sensed snow cover. *Hydrology and Earth System Sciences* 20 (1).
- Dee, D. P., Uppala, S. M., Simmons, A., Berrisford, P., Poli, P., Kobayashi, S., Andrae, U., Balmaseda, M., Balsamo, G., Bauer, d. P., et al., 2011. The era-interim reanalysis: Configuration and performance of the data assimilation system. *Quarterly Journal of the royal meteorological society* 137 (656), 553–597.
- Di Toro, D. M., 1976. Combining chemical equilibrium and phytoplankton models—a general methodology. Modeling biochemical processes in aquatic ecosystems, 233—56.
- Diz, H. R., Novak, J. T., Rimstidt, J. D., 1999. Iron precipitation kinetics in synthetic acid mine drainage. *Mine Water and the Environment* 18 (1), 1–14.
URL <http://link.springer.com/10.1007/BF02687246>
- Dzombak, D. A., Morel, F. M., 1990. Surface complexation modeling: hydrous ferric oxide. John Wiley & Sons.
- Galán, E., Gómez-Ariza, J., González, I., Fernández-Calani, J., Morales, E., Giráldez, I., mar 2003. Heavy metal partitioning in river sediments severely polluted by acid mine drainage in the Iberian Pyrite Belt. *Applied Geochemistry* 18 (3), 409–421.
- Garcia, M., Parker, G., apr 1991. Entrainment of Bed Sediment into Suspension. *Journal of Hydraulic Engineering* 117 (4), 414–435.
- Garneau, C., Sauvage, S., Probst, A., And Sanchez-Pérez, J.-M., Sauvage, S., Probst, A., Sánchez-Pérez, J. M., 2015. Modelling of trace metal transfer in a large river under different hydrological conditions (the Garonne River in southwest France). *Ecological Modelling* 306, 195–204.
URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.ecolmodel.2014.09.011>
- Garneau, C., Sauvage, S., Sánchez-Pérez, J.-M., Lofts, S., Brito, D., Neves, R., Probst, A., mar 2017. Modelling trace metal transfer in large rivers under dynamic hydrology: A coupled hydrodynamic and chemical equilibrium model. *Environmental Modelling & Software* 89, 77–96.
- Garreaud, R. D., Alvarez-Garreton, C., Barichivich, J., Boisier, J. P., Christie, D., Galleguillos, M., LeQuesne, C., McPhee, J., Zambrano-Bigiarini, M., 2017. The 2010-2015 megadrought in central chile: impacts on regional hydroclimate and vegetation. *Hydrology & Earth System Sciences* 21 (12).
- Ginocchio, R., Hepp, J., Bustamante, E., Silva, Y., DE LA FUENTE, L., CASALE, J. F., DE LA HARPE, J. P., Urrestarazu, P., Anic, V., Montenegro, G., 2008. Importance of water quality on plant abundance and diversity in high-alpine meadows of the yerba loca natural sanctuary at the andes of north-central chile. *Revista Chilena de Historia Natural* 81 (4).
- Goldstein, S., mar 1929. The Steady Flow of Viscous Fluid Past a Fixed Spherical Obstacle at Small Reynolds Numbers. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 123 (791), 225–235.
- Gupta, H. V., Kling, H., Yilmaz, K. K., Martinez, G. F., oct 2009. Decomposition of the mean squared error and NSE performance criteria: Implications for improving hydrological modelling. *Journal of Hydrology* 377 (1-2), 80–91.
- Gutiérrez, F., Pincetti, G., Payacán, I., Tristram, E., Vela, I., 2015. Composición natural de las aguas en la cuenca alta del santuario de la naturaleza yerba loca, santiago. *Acta Congreso Geológico Chileno*, 14, La Serena, Chile, 292–295.
- Hall, D. K., Riggs, G. A., Salomonson, V. V., DiGirolamo, N. E., Bayr, K. J., nov 2002. MODIS snow-cover products. *Remote Sensing of Environment* 83 (1-2), 181–194.
- Hansen, E., 1994. WEAP-A System For Tackling Water Resource Problems.
- Jorquera, C. O., Oates, C. J., Plant, J. A., Kyser, K., Ihlenfeld, C., Voulvoulis, N., feb 2015. Regional hydrogeochemical mapping in Central Chile: natural and anthropogenic sources of elements and compounds. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis* 15 (1), 72–96.
- Kimball, B. A., Runkel, R. L., Wanty, R. B., Verplanck, P. L., jan 2010. Reactive solute-transport simulation of pre-mining metal concentrations in mine-impacted catchments: Redwell Basin, Colorado, USA. *Chemical Geology* 269 (1-2), 124–136.
- Kirk Nordstrom, D., Blaine McCleskey, R., Ball, J. W., feb 2009. Sulfur geochemistry of hydrothermal waters in Yellowstone National Park: IV Acid-sulfate waters. *Applied Geochemistry* 24 (2), 191–207.
- Lagos, M., Jara, F., 2017. Estimación de la línea de nieves utilizando técnicas de percepción remota entre -28° y -36° de latitud. ¿Qué ha pasado desde Peña y Vidal?. In: XXIII Congreso Chileno de Ingeniería Hidráulica. SOCHID, Valparaíso.
- Lechner, A. M., McIntyre, N., Witt, K., Raymond, C. M., Arnold, S., Scott, M., Rifkin, W., jul 2017. Challenges of integrated modelling in mining regions to address social, environmental and economic impacts. *Environmental Modelling & Software* 93, 268–281.
- Leonard, B. P., 1979. A stable and accurate convection modeling procedure based on quadratic upstream interpolation. *Computer Methods in Applied Mechanics & Engineering* 19 (1), 59–98.
- Limerinos, J. T., 1970. Determination of the Manning Coefficient From Measured Bed Roughness in Natural Channels. *USGS Water-Supply Paper 1898-B* (1898B), 53.
URL <https://pubs.usgs.gov/wsp/1898b/report.pdf>
- Macías, F., Pérez-López, R., Caraballo, M. A., Sarmiento, A. M., Cánovas, C. R., Nieto, J. M., Olías, M., Ayora, C., 2017. A geochemical approach to the restoration plans for the odiel river basin (sw spain), a watershed deeply polluted by acid mine drainage. *Environmental Science and Pollution Research* 24 (5), 4506–4516.
- Martin, J.-M., Meybeck, M., 1979. Elemental mass-balance of material carried by major world rivers. *Marine chemistry* 7 (3), 173–206.
- Massoudieh, A., Bombardelli, F. A., Ginn, T. R., mar 2010. A biogeochemical model of contaminant fate and transport in river waters and sediments. *Journal of Contaminant Hydrology* 112 (1-4), 103–117.
- Nieto, J. M., Sarmiento, A. M., Olías, M., Canovas, C. R., Riba, I., Kalman, J., Delvalls, T. A., may 2007. Acid mine drainage pollution in the Tinto and Odiel rivers (Iberian Pyrite Belt, SW Spain) and bioavailability of the transported metals to the Huelva Estuary. *Environment International* 33 (4),

- 445–455.
- Niño, Y., Licanqueo, W., Janampa, C., Tamburrino, A., sep 2018. Front of unimpeded infiltrated sand moving as sediment transport through immobile coarse gravel. *Journal of Hydraulic Research* 56 (5), 697–713.
- Nordstrom, D. K., Alpers, C. N., 1999. Geochemistry of acid mine waters. *The Environmental Geochemistry of Mineral Deposits* 6 (October), 133–160.
- Null, S. E., Viers, J. H., Mount, J. F., 2010. Hydrologic response and watershed sensitivity to climate warming in California's Sierra Nevada. *PLoS One* 5 (4), e9932.
- Olfás, M., Nieto, J., Sarmiento, A., Cerón, J., Cáñovas, C., oct 2004. Seasonal water quality variations in a river affected by acid mine drainage: the Odiel River (South West Spain). *Science of The Total Environment* 333 (1-3), 267–281.
- Papassiopi, N., Zaharia, C., Xenidis, A., Adam, K., Liakopoulos, A., Romaidis, I., oct 2014. Assessment of contaminants transport in a watershed affected by acid mine drainage, by coupling hydrological and geochemical modeling tools. *Minerals Engineering* 64, 78–91.
- Parkhurst, D. L., Appelo, C. A. J., 1999. User's guide to PHREEQC (Version 2): A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. US Geological Survey Denver, CO.
- Richardson, J., Zaki, W., apr 1954. The sedimentation of a suspension of uniform spheres under conditions of viscous flow. *Chemical Engineering Science* 3 (2), 65–73.
- Rubin, J., oct 1983. Transport of reacting solutes in porous media: Relation between mathematical nature of problem formulation and chemical nature of reactions. *Water Resources Research* 19 (5), 1231–1252.
URL <http://doi.wiley.com/10.1029/WR019i005p01231>
- Runkel, R., 2010. One-Dimensional Transport with Equilibrium Chemistry. A Reactive Transport Model for Streams and Rivers. In: U.S. Geological Survey Techniques and Methods. Ch. B6.
- Runkel, R. L., 1998. One-dimensional transport with inflow and storage (OTIS): A solute transport model for streams and rivers. US Department of the Interior, US Geological Survey.
- Runkel, R. L., Bencala, K. E., Broshears, R. E., Chapra, S. C., feb 1996. Reactive Solute Transport in Streams: 1. Development of an Equilibrium-Based Model. *Water Resources Research* 32 (2), 409–418.
URL <http://doi.wiley.com/10.1029/95WR03106>
- Runkel, R. L., Kimball, B. A., McKnight, D. M., Bencala, K. E., dec 1999. Reactive solute transport in streams: A surface complexation approach for trace metal sorption. *Water Resources Research* 35 (12), 3829–3840.
- Runkel, R. L., Kimball, B. A., Walton-Day, K., Verplanck, P. L., Broshears, R. E., 2012. Evaluating remedial alternatives for an acid mine drainage stream: A model post audit. *Environmental Science and Technology* 46 (1), 340–347.
- Sánchez-España, J., Yusta, I., Diez-Ercilla, M., sep 2011. Schwermannite and hydrobasaluminite: A re-evaluation of their solubility and control on the iron and aluminium concentration in acidic pit lakes. *Applied Geochemistry* 26 (9-10), 1752–1774.
- Shafer, M. M., Overdier, J. T., Hurley, J. P., Armstrong, D., Webb, D., mar 1997. The influence of dissolved organic carbon, suspended particulates, and hydrology on the concentration, partitioning and variability of trace metals in two contrasting Wisconsin watersheds (U.S.A.). *Chemical Geology* 136 (1-2), 71–97.
- Sillitoe, R. H., 2010. Porphyry copper systems. *Economic geology* 105 (1), 3–41.
- Te Chow, V., 1959. Open-channel hydraulics. Vol. 1. McGraw-Hill New York.
- Tipping, E., Loftis, S., Sonke, J. E., 2011. Humic Ion-Binding Model VII: a revised parameterisation of cation-binding by humic substances. *Environmental Chemistry* 8 (3), 225.
URL <http://www.publish.csiro.au/?paper=EN11016>
- Valenzuela-Díaz, M. J., Navarrete-Calvo, A., McPhee, J., García, A., Correa-Burrows, J. P., Navarro-Valdivia, L., Caraballo, M. A., 2020. Hydrogeochemical and environmental water quality standards in the overlap between high mountainous natural protected areas and copper mining activities (mapocho river upper basin, Santiago, Chile). *Journal of Hydrology*, 125063.
- Versteeg, Malalasekra W., H., 2007. An Introduction to Computational Fluid Dynamics: The Finite Volume Method. Pearson Education.
URL [/Literatur/allgemein/versteeg_cfd.pdf](https://Literatur/allgemein/versteeg_cfd.pdf)
- Vicuña, S., Garreaud, R. D., McPhee, J., 2011. Climate change impacts on the hydrology of a snowmelt driven basin in semiarid Chile. *Climatic Change* 105 (3-4), 469–488.
- Viviroli, D., Dürr, H. H., Messerli, B., Meybeck, M., Weingartner, R., jul 2007. Mountains of the world, water towers for humanity: Typology, mapping, and global significance. *Water Resources Research* 43 (7), 1–13.
URL <http://doi.wiley.com/10.1029/2006WR005653>
- Wagener, T., Boyle, D. P., Lees, M. J., Wheater, H. S., Gupta, H. V., Sorooshian, S., 2001. A framework for development and application of hydrological models. *Hydrology and Earth System Sciences* 5 (1), 13–26.
URL <http://www.hydrol-earth-syst-sci.net/5/13/2001/>
- Wanner, C., Pöthig, R., Carrero, S., Fernandez-Martinez, A., Jäger, C., Furrer, G., oct 2018. Natural occurrence of nanocrystalline Al-hydroxysulfates: Insights on formation, Al solubility control and As retention. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 238, 252–269.



Certifico que el presente documento electrónico es copia fiel e íntegra de ACTA REUNION DE DIRECTORIO otorgado el 28 de Enero de 2025 reproducido en las siguientes páginas.

Repertorio N° 1139 - 2025.-
Santiago, 28 de Enero de 2025.-

Emito el presente documento con firma electr?nica avanzada (ley No19.799, de 2002), conforme al procedimiento establecido por Auto Acordado de 13/10/2006 de la Excmo. Corte Suprema.-

Certificado Nro 123456970219.- Verifique validez en Fojas.cl
CUR Nro: F4727-123456970219.-



123456970219
www.fojas.cl

Rep. N°:1.139/2025.-

AB/S. Moena

OT:171937.-J.R:V.Calvuen.- D.DR

ACTA DE REUNIÓN DE DIRECTORIO DE ANGLO AMERICAN SUR S.A.

DE FECHA 02 DE OCTUBRE DE 2024, EN 17 CHARTERHOUSE STREET,
LONDON, SALA DEL DIRECTORIO.

En Santiago de Chile, a veintiocho de enero de dos mil
veinticinco, ante mí, [REDACTED] abogado,
Notario Público, Titular de la Décimo Octava Notaría de
Santiago, domiciliada en [REDACTED]

[REDACTED] comparece:
doña [REDACTED], chilena, casada, abogado, cédula

[REDACTED] s
[REDACTED]
[REDACTED] a

[REDACTED] Comuna de
[REDACTED], Región Metropolitana; la compareciente mayor de
edad, quien acredita su identidad con la cédula mencionada y
expone: Que, debidamente facultada, viene en reducir en su
parte pertinente a escritura pública ACTA SESION DE DIRECTORIO
"ANGLO AMERICAN SUR S.A." (LA "COMPAÑÍA") REALIZAA EL DOS DE
OCTUBRE DE DOS MIL VEINTICUATRO, EN DIECISIETE CHARTERHOUSE
STREET, LONDON, SALA DEL DIRECTORIO, cuyo tenor es el
siguiente: UNO. **Asistencia.** La reunión comenzó a las dos pm,
estando presentes los directores: [REDACTED]
pudo asistir a la reunión y l [REDACTED]

participó, en persona, como Directora Suplente. [REDACTED]

[REDACTED] participaron en persona a la reunión mediante. Asistieron como observadores por parte de MC Inversiones Limitada los señores [REDACTED], los que participaron de la reunión en persona. Asistieron como observadores por parte de Inversiones Mineras Becrux S.p.A los señores [REDACTED], [REDACTED], los que participaron de la reunión en persona. Presente de parte de la administración de Anglo American Sur S.A. los señores [REDACTED].
[REDACTED] Con la presencia de los miembros del Directorio y habiendo sido citados a todos los Directores, la sesión se encuentra válidamente constituida, pudiendo el Directorio deliberar las materias programadas. Se dejó constancia que toda la documentación y discusiones son estrictamente reservadas y confidenciales y sujetas al Pacto de Accionistas (Shareholders Agreement) y al cumplimiento de la ley de Libre Competencia. Actuó como Presidenta la señora [REDACTED] en ausencia de [REDACTED] quien debidamente informó este hecho y como Secretaria la señora [REDACTED] dos.

Renuncia y Designación de Directores. El Presidente hizo presente que el [REDACTED] presentó su renuncia a su cargo de director de la Compañía con efecto inmediatamente anterior a la sesión de hoy. El Presidente también hizo presente que el director suplente del señor Abe, el señor [REDACTED], presentó su renuncia a su cargo de director de la Compañía, con efecto inmediatamente anterior a la sesión de hoy. De acuerdo a lo establecido en el Pacto de Accionistas, para llenar estas vacantes, MC Inversiones Limited designó al [REDACTED]

Okamoto como director titular de Anglo American Sur S.A. y designó a [REDACTED] como director suplente del [REDACTED] MC Inversiones Limited solicitó al directorio que, de conformidad al artículo treinta y dos de la Ley de Sociedades Anónimas, designará a los señores [REDACTED] en los cargos señalados, para desempeñarlos hasta la próxima Junta Ordinaria de Accionistas de la sociedad, en la cual se deberá renovar la totalidad del directorio. El directorio aprobó unánimemente, la designación del [REDACTED], como director titular y del [REDACTED] como su respectivo director suplente. El señor [REDACTED], presente en la sesión, aceptó su designación y tomó posesión del cargo con efecto inmediato.

tres. Aprobación del Acta de la Reunión de Directorio anterior. Por el voto unánime de todos los directores asistentes se aprueba el acta de la reunión de directorio anterior, realizada el veintiséis de junio de dos mil veinticuatro.

cuatro. Aprobación de Poderes para la Compañía La secretaría informó a los miembros del directorio sobre la necesidad de nombrar nuevos apoderados de la Compañía, quienes ejercerán los poderes generales y especiales de administración y representarán a la Compañía en todos los actos, contratos y acciones que sean requeridos. El Directorio, en forma unánime, acordó revocar el poder de fecha tres de Agosto de dos mil veintitrés, otorgada en la Notaría Pública de Santiago de don [REDACTED] repertorio doce mil trescientos cuarenta y siete guión dos mil veintitrés. El Directorio acuerda, por unanimidad, que esta revocación sólo producirá efectos una vez que los poderes aquí otorgados hayan sido reducidos a escritura pública. Sin

perjuicio de lo anterior, la revocación de poderes materia de este acuerdo no afectará la validez de los actos ejecutados por los mandatarios, en ejercicio de sus facultades, hasta la fecha ya indicada. Expresamente se deja constancia que se mantienen plenamente vigentes los mandatos judiciales que se hayan otorgado para juicios que se encuentren actualmente en tramitación y los mandatos y poderes otorgados que no son expresamente revocados en este acto.

de Administración El Directorio, por voto unánime de los miembros presentes, acordó otorgar poderes a los señores

P [REDACTED] la
Is [REDACTED] os
Co [REDACTED] ey
Ka [REDACTED] lo
Se [REDACTED] ne
As [REDACTED] en

adelante, Apoderados Generales A, a fin de que actuando conjuntamente dos cualesquiera de ellos, puedan representar a ANGLO AMERICAN SUR S.A. con las más amplias facultades de administración, incluyendo, sin limitación, las qu

[REDACTED] ación. Se comprenden las facultades de [REDACTED]

y todas las que, directa o indirectamente, sean o necesarias o conducentes a la ejecución del objeto [REDACTED] a la conservación o incremento de los haberes de la

[REDACTED] Quedan incluidas cuantas facultades sean necesarias

[REDACTED] lante toda clase de actos, contratos, negocios y operaciones civiles, comerciales, mineras, administrativas, judiciales o de otro orden y ejercitar, abandonar y renunciar derechos y acciones de

cualquiera índole, todo por cuenta propia o ajena o actuando en la representación de terceros. No obstante lo anterior, uno cualquiera de los referidos apoderados, actuando individual e indistintamente, podrá representar a ANGLO AMERICAN SUR S.A. en el ejercicio de las facultades señaladas en los numerales dos), veintinueve), treinta y uno), treinta y dos), treinta y tres), treinta y cuatro), treinta y cinco), treinta y seis), treinta y siete), cuarenta y dos), cuarenta y tres), cuarenta y cuatro) y cuarenta y cinco) siguientes. En especial, actuando de la forma antes indicada, los apoderados podrán, sin que la enumeración que sigue pueda estimarse en ningún caso como limitativa: uno) disponer de bienes y todas las facultades que, directa o indirectamente, sean o parezcan necesarias o conducentes a la ejecución del objeto social o a la conservación o incremento de los haberes de la Sociedad. Quedan incluidas cuantas facultades sean necesarias para convenir, realizar y llevar adelante toda clase de actos, contratos, negocios y operaciones civiles, comerciales, mineras, administrativas, judiciales o de otro orden y ejercitar, abandonar y renunciar derechos y acciones de cualquiera índole, todo por cuenta propia o ajena o actuando en la representación de terceros. Asimismo, dichos apoderados, en el ejercicio de sus facultades, podrán celebrar válidamente actos, contratos o convenciones en los cuales el mismo apoderado, por si sólo o en conjunto con otros apoderados, comparezca por una o más de las restantes partes de dicho acto jurídico; dos) ser notificado y/o emplazado en representación de la Sociedad respecto de investigaciones, procedimientos administrativos, procedimientos judiciales voluntarios o

contenciosos, o respecto de cualquier tipo de acción, demanda o requerimiento; tres) contratar con bancos e instituciones públicas o privadas y particulares, tanto en el país como en el exterior, en moneda nacional o extranjera, préstamos o mutuos de cualquiera especie, líneas de crédito, avances contra aceptación, cuentas corrientes comerciales, sobregirar en las cuentas corrientes bancarias de cualquier especie, abrir acreditivos, realizar operaciones de factoring, de compra o venta a futuro de monedas o productos y las denominadas derivativas, contratos de derivados, futuros, etc., abrir y cerrar cuentas corrientes bancarias de depósito, de crédito o especiales; contratar, arrendar y abrir cajas de seguridad, incluyendo la facultad de designar a las personas autorizadas para tener acceso a ellas; y terminar cualquiera de los contratos antes mencionados; y, en general, contratar y convenir en el financiamiento de toda clase de operaciones y actividades sociales, conviniendo en las condiciones de reajustabilidad, intereses, cláusulas de exigibilidad o aceleración y toda otra relacionada con tales operaciones; cuatro) operar en las cuentas corrientes bancarias de depósito que la Sociedad mantiene abiertas o que en el futuro abra, tanto en moneda nacional como extranjera, con amplias facultades, pudiendo girar en ellas, aprobar e impugnar los saldos que arrojen, firmar cartas de instrucciones bancarias, retirar talonarios de cheques, girar, revalidar, cobrar, protestar, cancelar, depositar y endosar cheques y otros documentos susceptibles de estas operaciones a los efectos de ser depositados en las cuentas corrientes de la Sociedad, dar órdenes de no pago de los cheques girados y tomar vales vista

a nombre de la Sociedad; cinco) girar, suscribir, aceptar, reaceptar, endosar en forma simple o en cobranza, descontar, prorrogar, revalidar, renovar, renegociar, cobrar, protestar y cancelar letras de cambio, pagarés, cheques, libranzas y otros documentos mercantiles o bancarios, tomar cartas u órdenes de crédito, depositar y retirar valores en custodia o garantía y pólizas o certificados de seguros, contratar y cancelar boletas de garantía bancaria respecto de obligaciones sociales; seis) operar con amplias facultades en el llamado Mercado de Capitales pudiendo al efecto, comprar, vender y negociar en cualquier forma acciones, bonos, pagarés, letras de cambio, debentures y cualquiera otra clase de valores mobiliarios e instrumentos de crédito o efectos de comercio, sea que hayan sido emitidos por el Estado o por instituciones públicas o privadas, bancos de cualquiera clase o particulares, efectuar depósitos a la vista o a plazo, efectuar colocaciones de dinero de la Sociedad en el mercado financiero local e internacional, y rescatar, cobrar y percibir los dineros objeto de estas colocaciones en cualquier tiempo; siete) comprar y vender divisas, al contado o a futuro; ocho) efectuar toda clase de operaciones de cambios internacionales y de comercio exterior, especialmente aquellas contempladas en las Normas de Cambios Internacionales y en las Normas Financieras del Banco Central de Chile; nueve) otorgar mandatos a empresas bancarias autorizadas para operar en el país para que, actuando por cuenta de la Sociedad, efectúen las operaciones y tramitaciones conducentes a la aplicación de títulos de la deuda externa chilena a inversiones que realice o reciba la Sociedad de acuerdo a los

Capítulos Dieciocho y Diecinueve de las Normas de Cambios Internacionales del Banco Central de Chile, o las normas que las modifiquen o reemplacen; diez) otorgar mandatos a empresas bancarias autorizadas para operar en el país para que, actuando por cuenta de la Sociedad, vendan moneda extranjera al Banco Central de Chile con pacto de recompra, de acuerdo al Capítulo Cuatro-Uno-E de las Normas Financieras del Banco Central de Chile, o las normas que las modifiquen o reemplacen; once) celebrar toda clase de contratos nominados o innominados y convenciones, declaraciones y actos jurídicos, pudiendo convenir en ellos toda clase de pactos, estipulaciones o declaraciones, estén o no contemplados especialmente por las leyes y sean de su esencia, de su naturaleza o meramente accidentales, fijar precios, intereses, rentas, honorarios, remuneraciones, reajustes, riesgos, indemnizaciones, plazos, quitas o esperas, condiciones, deberes, atribuciones, épocas y formas de pago y de entrega, facultades de percibir y entregar, así como enmendarlos, modificarlos o reformarlos, extenderlos, prorrogarlos y renovarlos, dejarlos sin efecto, rescindirlos, extinguirlos o resolverlos, desahuciarlos, resciliarlos y, en general, terminarlos o solicitar su terminación, ejercitar todos los derechos que a la Sociedad le correspondan conforme a los mismos, exigir rendiciones de cuentas, aprobarlas u objetarlas, ceder contratos o subcontratar; doce) comprar, adquirir, vender, permutar, enajenar a cualquier título, dar y tomar en arrendamiento, leasing, depósito, comodato o consignación, uso o usufructo, celebrar contratos de avío, o celebrar contratos de promesa en relación a los contratos antes mencionados, respecto de



toda clase de bienes raíces, concesiones mineras, conjuntos industriales y universalidades, derechos o cuotas de derechos en dichos bienes, pudiendo convenir en ellos toda clase de pactos, estipulaciones o declaraciones, estén o no contemplados especialmente por las leyes y sean de su esencia, de su naturaleza o meramente accidentales; aceptar o constituir sobre ellos gravámenes, hipotecas, servidumbres, prohibiciones y limitaciones de dominio respecto de bienes raíces o derechos sobre ellos; trece) comprar, adquirir, vender, permutar, enajenar a cualquier título, dar y tomar en arrendamiento, leasing, depósito, comodato o consignación, uso o usufructo, o celebrar contratos de promesa en relación a los contratos antes mencionados, respecto de toda clase de bienes muebles incorporales o cuotas de derechos en dichos bienes, pudiendo convenir en ellos toda clase de pactos, estipulaciones o declaraciones, estén o no contemplados especialmente por las leyes y sean de su esencia, de su naturaleza o meramente accidentales; aceptar o constituir sobre ellos gravámenes, prohibiciones y limitaciones de dominio respecto de ellos o derechos sobre ellos; catorce) comprar, adquirir, vender, permutar, enajenar a cualquier título, dar y tomar en arrendamiento, leasing, depósito, comodato o consignación, uso o usufructo, o celebrar contratos de promesa en relación a los contratos antes mencionados, respecto de toda clase de bienes muebles corporales, tales como maquinarias, equipos, instalaciones, partes, repuestos, piezas, materias primas, insumos, mercaderías y productos, pudiendo convenir en ellos toda clase de pactos, estipulaciones o declaraciones, estén o no contemplados

especialmente por las leyes y sean de su esencia, de su naturaleza o meramente accidentales; aceptar o constituir sobre ellos gravámenes, hipotecas, prohibiciones y limitaciones de dominio o derechos sobre ellos; quince) contratar la prestación de servicios en cualquier carácter, sea como prestador o prestatario de los servicios, pudiendo convenir en ellos toda clase de pactos, estipulaciones o declaraciones, estén o no contemplados especialmente por las leyes y sean de su esencia, de su naturaleza o meramente accidentales; **dieciséis**) celebrar contratos de ejecución de obras y de construcción, por administración, suma alzada u otra forma, presentarse a propuestas o licitaciones públicas o privadas para la celebración de los contratos para los cuales se encuentra facultado, incluso suministros, formulando cotizaciones y firmar los contratos que resulten de sus adjudicaciones, pudiendo convenir en ellos toda clase de pactos, estipulaciones o declaraciones, estén o no contemplados especialmente por las leyes y sean de su esencia, de su naturaleza o meramente accidentales; **diecisiete**) celebrar contratos de seguro, de fletamento, transporte dentro o fuera del país, de cambio, de correduría, de distribución, concesión para comprar o vender con o sin carácter exclusivo, recibir y entregar consignaciones y determinar condiciones, participaciones, descuentos y demás pactos que se estimen convenientes, celebrar contratos para constituir agentes, representantes, comisionistas, concesionarios y para constituir a la Sociedad en tales caracteres, pudiendo convenir en ellos toda clase de pactos, estipulaciones o declaraciones, estén o no contemplados especialmente por las

MARIA PILAR GUTIERREZ RIVERA
NOTARIO PUBLICO
DECIMA OCTAVA NOTARIA
SANTIAGO



leyes y sean de su esencia, de su naturaleza o meramente accidentales; **dieciocho)** celebrar contratos para el establecimiento de Warrants o Almacenes Generales de Depósito, pudiendo endosar los respectivos vales de depósito y prenda y realizar las demás actuaciones y trámites relativos a estas operaciones, pudiendo convenir en ellos toda clase de pactos, estipulaciones o declaraciones, estén o no contemplados especialmente por las leyes y sean de su esencia, de su naturaleza o meramente accidentales; **diecinueve)** respecto de los actos, convenciones y contratos para los cuales se encuentra facultado, presentarse a propuestas públicas o privadas para la contratación de bienes o servicios, convenir los precios, rentas, cánones, intereses, reajustes, condiciones, plazos y modalidades que estime del caso; **veinte)** ceder créditos, derechos y derechos litigiosos, y aceptar cesiones; **veintiuno)** pactar prohibiciones de gravar o enajenar, ejercitar o renunciar sus acciones como las de nulidad, rescisión, resolución, evicción, etcétera, y aceptar la renuncia de derechos y acciones; rescindir, resolver, resciliar, dejar sin efecto, poner término o solicitar la terminación de los contratos; exigir rendición de cuentas, aprobarlas u objetarlas y, en general, ejercitar y renunciar todos los derechos y acciones que competen a la Sociedad; **veintidós)** constituir prendas, sean estas comunes civiles o comerciales, bancarias, agrarias, industriales, sobre cosas muebles compradas a plazo, sin desplazamiento, especiales o de cualquiera otra clase, endosar documentos en garantía y, en general, constituir toda clase de garantías, tales como boletas de garantía bancaria, pólizas de seguro u otras, pero

solamente para caucionar obligaciones sociales; aceptar toda clase de garantías y cauciones de cualquier clase o especie, alzarlas, liberarlas y cancelarlas, pudiendo convenir en ellas toda clase de pactos, estipulaciones o declaraciones, estén o no contemplados especialmente por las leyes y sean de su esencia, de su naturaleza o meramente accidentales; **veintitrés)** solicitar para la Sociedad concesiones administrativas de cualquier naturaleza u objeto, y suscribir los contratos a que dichas concesiones den lugar, pudiendo convenir en ellos toda clase de pactos, estipulaciones o declaraciones, estén o no contemplados especialmente por las leyes y sean de su esencia, de su naturaleza o meramente accidentales; **veinticuatro)** cobrar y percibir todo cuanto se adeude a la Sociedad por cualquier causa o título, otorgando los correspondientes recibos, cancelaciones y finiquitos en la medida que se encuentre facultado para celebrar los contratos o convenciones a que se refieren los créditos respectivos, para depositar en las cuentas a nombre de la Sociedad lo que perciba y tan pronto lo haga; **veinticinco)** pagar en efectivo, por dación en pago, por consignación, por subrogación, por cesión de bienes, etcétera, todo lo que la Sociedad adeudare, novar, compensar, resciliar y en general extinguir por cualquier medio o título obligaciones, renunciar acciones resolutorias o de otra especie y derechos, celebrar transacciones y toda clase de contratos nominados o innominados y convenciones no expresados en la presente enumeración de facultades, extinguiendo por cualquier medio lícito toda clase de obligaciones; **veintiséis)** convenir en y concurrir a la constitución de toda clase de sociedades

civiles o comerciales, de asociaciones o cuentas en participación, de corporaciones y fundaciones, de cooperativas y comunidades de toda clase, pactar indivisión, ingresar a las existentes, actuar como socio, participe, gestor, administrador, accionista o comunero, comprometer aportes, suscribir y pagar acciones, retirar títulos y dividendos, concurrir a sus modificaciones aun aquellas que impliquen cesión de derechos, a sus juntas y asambleas generales, con amplias facultades, entre éstas las de transformar, fusionar y dividir las sociedades en que participe, ejerciendo todos los derechos que le correspondan, disolverlas y liquidarlas, instalar agencias, oficinas, sucursales o establecimientos, dentro o fuera del país; **veintisiete)** retirar mercancías de Aduanas, puertos, aeródromos, ferrocarriles, correos, o autorizar a otras personas para hacerlo, así como efectuar los pagos de gravámenes, derechos e impuestos que se recauden por Aduanas por la importación de bienes o productos; **veintiocho)** comprar toda clase de bienes corporales muebles y contratación de todo tipo de servicios, sea en territorio nacional o en el extranjero, mediante la emisión de órdenes de compra y/o órdenes de servicios; firmar solicitudes de cotización, requisiciones de compra y órdenes de compra para la adquisición de toda clase de bienes y productos, así como requisiciones de contratación de servicios y órdenes de servicios para la contratación de éstos.; **veintinueve)** celebrar contratos individuales de trabajo, de prestación de servicios a honorarios, modificarlos y ponerles término en cualquier forma, y firmar toda la documentación correspondiente, incluyendo finiquitos; **treinta)** negociar

colectivamente, y celebrar contratos y convenios colectivos de trabajo, modificarlos o ponerles término; **treinta y uno)** efectuar las declaraciones y pagos de los impuestos, cotizaciones e imposiciones previsionales relativos a contratos de trabajo, sean de cargo de los trabajadores o del empleador, y que corresponden ser declarados y/o pagados por la Sociedad; **treinta y dos)** representar extrajudicialmente a la Sociedad ante las autoridades del trabajo tales como Inspecciones y Direcciones del ramo, y ante los organismos públicos o privados de previsión o seguridad social, salud y de accidentes del trabajo y enfermedades profesionales, como Superintendencia de Seguridad Social, Superintendencia de Administradoras de Fondos de Pensiones, Caja de Empleados Particulares, Servicio de Seguro Social, Administradoras de Fondos de Pensiones, Instituto de Normalización Previsional y cajas de previsión, Instituciones de Salud Previsional o ISAPRES, Caja de Accidentes del Trabajo y Enfermedades Profesionales, Comisiones de Medicina Preventiva, Mutualidades de empleadores, Cajas de Compensación, y cualesquier otros organismos, entidades o empresas de, o relacionadas con, previsión o seguridad social, salud, y accidentes del trabajo y enfermedades profesionales. En virtud de dicha representación, podrán hacerse cargo de citaciones o concurrencias, elevando solicitudes, presentaciones, presentando y firmando planillas, formularios, peticiones y aclaraciones y en general toda la documentación que se requiera tramitar ante ellos en interés de la Sociedad o de sus trabajadores; **treinta y tres)** representar a la Sociedad en o ante la Dirección Nacional, Direcciones Regionales e

Inspecciones del Servicio de Impuestos Internos en relación a citaciones, reclamaciones, infracciones tributarias, consultas, solicitudes y tramitaciones; y en o ante la Tesorería General de la República, Tesorerías Regionales, Provinciales o Comunales, en relación a consultas, solicitudes y tramitaciones, pudiendo cobrar y percibir cuanto se le adeude o adeudare a la Sociedad, por cualquier razón o título, y otorgar recibos, cancelaciones y finiquitos; **treinta y cuatro**) declarar, retener y pagar los impuestos señalados en la Ley sobre Impuesto a la Renta; el impuesto al valor agregado e impuestos especiales a las ventas y servicios; los impuestos de timbres y estampillas; el impuesto territorial; los impuestos, derechos y patentes municipales; la patente anual sobre concesiones o pertenencias mineras; el ex impuesto habitacional, si procediere; y cualquier otro impuesto, derecho, tasa, patente o gravamen establecido en otras leyes o reglamentos o que se establezcan en el futuro o que los reemplacen, modifiquen o complementen que correspondan ser declarados y/o pagados ante el Servicio de Impuestos Internos, Servicio de Tesorerías u otros servicios, bancos e instituciones financieras encargados de recibir dichas declaraciones y pagos; **treinta y cinco**) efectuar las declaraciones y recuperaciones del impuesto al valor agregado de exportadores a que se refiere el Decreto Supremo Número trescientos cuarenta y ocho del año mil novecientos setenta y cinco del Ministerio de Economía, Fomento y Reconstrucción, reglamento del Artículo treinta y seis del Decreto Ley Número ochocientos veinticinco del año mil novecientos setenta y cuatro, o los textos legales que los reemplacen, modifiquen o

complementen; efectuar las declaraciones y recuperación del impuesto específico a los combustibles a que se refiere la Ley Número dieciocho mil quinientos dos del año mil novecientos ochenta y seis, o los textos legales que la reemplacen, modifiquen o complementen; y hacer las declaraciones y recuperaciones de cualquier otro impuesto, derecho, tasa o gravamen que corresponda declarar y recuperar a la Sociedad; **treinta y seis)** efectuar las declaraciones y pagos de los impuestos, cotizaciones e imposiciones previsionales relativos a contratos de trabajo, sean de cargo de los trabajadores o del empleador, y que corresponden ser declarados y/o pagados por la Sociedad; **treinta y siete)** representar judicialmente a la Sociedad en o ante toda clase de juicios y en asuntos de jurisdicción voluntaria, sea en calidad de denunciante, demandante, querellante, reclamante, recurrente, denunciada, demandada, querellada, reclamada, recurrida, tercerista, interesada, o en cualquier otra forma, ante toda clase de tribunales, sean éstos ordinarios, especiales, administrativos o arbitrales, con todas las facultades que se contienen en ambos incisos del artículo séptimo del Código de Procedimiento Civil, incluyéndose la facultad de reconvenir, contestar reconvenciones, desistirse en primera instancia de la acción deducida, aceptar la demanda contraria, absolver posiciones, renunciar los recursos o los términos legales, celebrar compromisos o cláusulas compromisorias, otorgar a los árbitros facultades de arbitradores, aprobar convenios y percibir, celebrar avenimientos, conciliaciones y transacciones judiciales y extrajudiciales, designar también peritos, contadores,

[REDACTED]

[REDACTED]

depositarios, corredores y martilleros, fijar domicilio y prorrogar competencia o jurisdicción; iniciar, tramitar y concluir toda clase de gestiones judiciales en que la Sociedad tenga interés actualmente o lo tuviere en el futuro ante cualquier tribunal y en juicio de cualquier naturaleza, hasta la completa ejecución de la sentencia; asumir personalmente el patrocinio y/o poder de los juicios, en los asuntos de jurisdicción voluntaria o en las reclamaciones en que intervengan a nombre de la Sociedad, otorgar patrocinios y/o poder a otras personas habilitadas para el ejercicio de la profesión de abogado, con algunas o todas las facultades a que se refiere este mandato; **treinta y ocho)** constituir propiedad minera solicitando concesiones para explorar o explotar a través de pedimentos o manifestaciones y realizar todos y cada uno de los trámites y diligencias tendientes a ello, adquirir servidumbres mineras, requerir la protección material o jurídica de las propiedades o solicitudes en trámite, interponiendo las acciones o excepciones de nulidad, caducidad y demás que correspondan; **treinta y nueve)** comercializar, en cualquier forma, en el territorio nacional o en el extranjero, los productos minerales y/o generados en los diversos procesos productivos y de fundición, pudiendo firmar al efecto todos los documentos públicos y privados que den cuenta de los acuerdos que se adopten; **cuarenta)** realizar operaciones de importación y exportación y en general de comercio exterior, suscribir contratos, establecer relaciones, registrar e informes, solicitudes administrativas y toda clase de documentación que se requiera presentar por los organismos competentes, [REDACTED] y endosar pólizas de [REDACTED]

garantía y pedir su devolución, retirar los documentos y conocimientos de embarque, endosándolos y negociándolos en cualquier forma, solicitar la modificación de las condiciones bajo las cuales se ha autorizado una determinada operación y, en general, ejecutar todos los actos necesarios para llevar a cabo dichas operaciones, realizar operaciones de cambios internacionales, presentar solicitudes de giro, adquirir y vender y efectuar remesas de divisas y suscribir todos los documentos relativos a estas operaciones, pudiendo representar con amplias facultades a la Sociedad ante el Banco Central de Chile, Servicio de Aduanas, bancos comerciales y demás organismos que intervengan en ellas, elevando solicitudes, firmando formularios y demás documentos pertinentes y diligenciar los trámites ante ellos; **cuarenta y uno)** celebrar los contratos de transporte que sean necesarios, dentro o fuera del país, para el traslado de los productos y subproductos o para el traslado de los bienes o productos que se compren o vendan en el mercado nacional, y convenir los fletes, portes, seguros y demás gastos relativos al transporte de la producción, bienes o productos referidos; convenir contratos de embarque o desembarque, carga o descarga, mediciones o pesajes, análisis o pruebas de los productos, y los demás que sean necesarios para la comercialización de productos y subproductos; **cuarenta y dos)** representar extrajudicialmente a la Sociedad con las más amplias facultades ante toda clase de personas naturales o jurídicas, de derecho público o privado, corporaciones, fundaciones y asociaciones gremiales, autoridades de gobierno, municipales, servicios públicos y en general entes de la administración

pública cualquier que sea su régimen o estatuto jurídico, Banco Central y comerciales, Ministerio Público, Servicios de Aduana, de Impuestos Internos y de Tesorería, pudiendo elevar solicitudes, efectuar ante ellos gestiones, rectificaciones de declaraciones de impuestos, pedir autorizaciones, permisos y concesiones, presentar reclamos y recursos de toda especie; **cuarenta y tres**) solicitar y/o inscribir propiedad industrial, intelectual, nombres y marcas, comerciales y modelos industriales, patentar inventos, deducir oposiciones o solicitar nulidades con relación a tales materias y, en general, efectuar todas las tramitaciones y actuaciones que sean procedentes en relación con las mismas; **cuarenta y cuatro**) entregar y/o retirar de las oficinas de correos, telégrafos, aduanas y empresas estatales o particulares, de transporte terrestre, marítimo o aéreo toda clase de correspondencia, certificada o no, piezas postales, giros, reembolsos, cargas, encomiendas, mercadería, etc., dirigidas o consignadas a la Sociedad o expedidas por ella; **cuarenta y cinco**) representar a la Sociedad en o ante el Ministerio del Medio Ambiente, Servicio de Evaluación Ambiental, Superintendencia del Medio Ambiente, Ministerio de Minería, Servicio Nacional de Geología y Minería y/u Oficinas Regionales, Dirección General de Aguas, Superintendencia de Electricidad y Combustibles, Secretaría Regional Ministerial de Salud y Subsecretaría de Telecomunicaciones o los organismos que reemplacen o subroguen a cualquiera de ellos, para efectuar presentaciones y tramitar, hasta su total terminación, todas las solicitudes de autorizaciones, permisos, concesiones, constitución de derechos, o

modificaciones de todos ellos, que sean de competencia de cualesquiera de dichos Servicios, Dirección, Superintendencias, Secretaría Regional Ministerial o Subsecretaría; y **cuarenta y seis**) delegar todo o en parte sus facultades y conferir poderes amplios o especiales, modificarlos, terminarlos y revocar las delegaciones y poderes reasumiendo en cualquier instante sus facultades, sin limitaciones. A todos los efectos señalados el mandatario o mandatarios podrán suscribir los documentos y escrituras públicas o privadas, escritos, formularios, planillas, declaraciones y demás que sean necesarios. **DOS. PODERES ESPECIALES:** Por el presente acto, se otorgan los siguientes poderes: **A) Poderes Bancarios y Financieros:** A los apoderados que se señalan a continuación, quienes actuando en la forma en que se indica, tendrán las facultades de: a) contratar con bancos e instituciones públicas o privadas y particulares, tanto en el país como en exterior, en moneda nacional o extranjera; abrir y cerrar cuentas corrientes bancarias de depósito, de crédito o especiales; contratar, arrendar y abrir cajas de seguridad, incluyendo la facultad de designar a las personas autorizadas para tener acceso a ellas; y terminar cualquiera de los contratos antes mencionados. b) contratar con bancos e instituciones públicas o privadas y particulares, tanto en el país como en el exterior, en moneda nacional o extranjera, préstamos o mutuos de cualquiera especie, líneas de crédito, avances contra aceptación, cuentas corrientes comerciales, sobreregar en las cuentas corrientes bancarias de cualquier especie, abrir acreditivos, realizar operaciones de factoring, de compra o venta a futuro de monedas o productos

y las denominadas derivativas, contratos de derivados, futuros, etc., y, en general, contratar y convenir en el financiamiento de toda clase de operaciones y actividades sociales, conviniendo en las condiciones de reajustabilidad, intereses, cláusulas de exigibilidad o aceleración y toda otra relacionada con tales operaciones; c) operar en las cuentas corrientes bancarias de depósito que la Sociedad mantiene abiertas o que en el futuro abra, tanto en moneda nacional como extranjera, con amplias facultades, pudiendo girar en ellas, aprobar e impugnar los saldos que arrojen, firmar cartas de instrucciones bancarias, retirar talonarios de cheques, girar, revalidar, cobrar, protestar, cancelar, depositar y endosar cheques y otros documentos susceptibles de estas operaciones a los efectos de ser depositados en las cuentas corrientes de la Sociedad, dar órdenes de no pago de los cheques girados y tomar vales vista a nombre de la Sociedad; d) girar, suscribir, aceptar, reaceptar, endosar en forma simple o en cobranza, descontar, prorrogar, revalidar, renovar, renegociar, cobrar, protestar y cancelar letras de cambio, pagarés, cheques, libranzas y otros documentos mercantiles o bancarios, tomar cartas u órdenes de crédito, depositar y retirar valores en custodia o garantía y pólizas o certificados de seguros, contratar y cancelar boletas de garantía bancaria respecto de obligaciones sociales; e) operar con amplias facultades en el llamado Mercado de Capitales pudiendo al efecto, comprar, vender y negociar en cualquier forma acciones, bonos, pagarés, letras de cambio, debentures y cualquiera otra clase de valores mobiliarios e instrumentos de crédito o efectos de comercio, sea que hayan sido emitidos

por el Estado o por instituciones públicas o privadas, bancos de cualquiera clase o particulares, efectuar depósitos a la vista o a plazo, efectuar colocaciones de dinero de la Sociedad en el mercado financiero local e internacional, y rescatar, cobrar y percibir los dineros objeto de estas colocaciones en cualquier tiempo; f) comprar y vender divisas, al contado o a futuro; g) efectuar toda clase de operaciones de cambios internacionales y de comercio exterior, especialmente aquellas contempladas en las Normas de Cambios Internacionales y en las Normas Financieras del Banco Central de Chile; h) otorgar mandatos a empresas bancarias autorizadas para operar en el país para que, actuando por cuenta de la Sociedad, efectúen las operaciones y tramitaciones conducentes a la aplicación de títulos de la deuda externa chilena a inversiones que realice o reciba la Sociedad de acuerdo a los Capítulos Dieciocho y Diecinueve de las Normas de Cambios Internacionales del Banco Central de Chile, o las normas que las modifiquen o reemplacen; y i) otorgar mandatos a empresas bancarias autorizadas para operar en el país para que, actuando por cuenta de la Sociedad, vendan moneda extranjera al Banco Central de Chile con pacto de recompra, de acuerdo al Capítulo Cuatro-Uno-E de las Normas Financieras del Banco Central de Chile, o las normas que las modifiquen o reemplacen.

Las facultades señaladas en esta sección podrán ser ejercidas de las siguientes maneras: /i/ actuando conjuntamente dos cualesquiera de los Apoderados Generales A, sin limitaciones de monto; o /ii/ actuando conjuntamente dos cualesquiera de los Apoderados Bancarios, sin limitaciones de monto.

Apoderados Bancarios: uno. Patricio Ignacio Hidalgo Zapata;

B) Poderes Contractuales. B.UNO.

Facultades Contractuales Clase A: A los apoderados que se señalan a continuación, quienes actuando en la forma en que se indica, tendrán las siguientes facultades: a) celebrar toda clase de contratos nominados o innominados y convenciones, declaraciones y actos jurídicos, pudiendo convenir en ellos toda clase de pactos, estipulaciones o declaraciones, estén o no contemplados especialmente por las leyes y sean de su esencia, de su naturaleza o meramente accidentales, fijar precios, intereses, rentas, honorarios, remuneraciones, reajustes, riesgos, indemnizaciones, plazos, quitas o esperas, condiciones, deberes, atribuciones, épocas y formas de pago y de entrega, facultades de percibir y entregar, así como enmendarlos, modificarlos o reformarlos, extenderlos, prorrogarlos y renovarlos, dejarlos sin efecto, rescindirlos, extinguirlos o resolverlos, desahuciarlos, resciliarlos y, en general, terminarlos o solicitar su terminación, ejercitar todos los derechos que a la Empresa le correspondan conforme a los mismos, exigir rendiciones de cuentas, aprobarlas u objetarlas, ceder contratos o subcontratar; b) comprar, adquirir, vender, permutar, enajenar a cualquier título, dar y tomar en arrendamiento, leasing, depósito, comodato o consignación, uso o usufructo, celebrar contratos de avio; o celebrar contratos de promesa en relación a los contratos antes mencionados, respecto de toda clase de bienes raíces, concesiones mineras, conjuntos industriales y

universalidades, o cuotas de derechos en dichos bienes, pudiendo convenir en ellos toda clase de pactos, estipulaciones o declaraciones, estén o no contemplados especialmente por las leyes y sean de su esencia, de su naturaleza o meramente accidentales; aceptar o constituir sobre ellos gravámenes, hipotecas, servidumbres, prohibiciones y limitaciones de dominio respecto de bienes raíces o derechos sobre ellos; y c) comprar, adquirir, vender, permutar, enajenar a cualquier título, dar y tomar en arrendamiento, leasing, depósito, comodato o consignación, uso o usufructo, o celebrar contratos de promesa en relación a los contratos antes mencionados, respecto de toda clase de bienes muebles incorporales o cuotas de derechos en dichos bienes, pudiendo convenir en ellos toda clase de pactos, estipulaciones o declaraciones, estén o no contemplados especialmente por las leyes y sean de su esencia, de su naturaleza o meramente accidentales; aceptar o constituir sobre ellos gravámenes, prohibiciones y limitaciones de dominio respecto de ellos o derechos sobre ellos. **Las facultades señaladas en esta sección podrán ser ejercidas de cualquiera de las siguientes maneras:** /i/ actuando conjuntamente dos cualesquiera de los Apoderados Generales A, sin limitaciones de monto; o /ii/ actuando conjuntamente dos cualesquiera Apoderados Clase A Contractuales, sin limitaciones de monto. **B.DOS. Facultades Contractuales Clase B.** A los apoderados que se señalan a continuación, quienes actuando en la forma en que se indica, tendrán las siguientes facultades: a) comprar, adquirir, vender, permutar, enajenar a cualquier título, dar y tomar en arrendamiento, leasing,



Certificado
123456970219
Verifique validez
<http://www.fojas.com>



MARIA PILAR GUTIERREZ RIVERA
NOTARIO PUBLICO
DECIMA OCTAVA NOTARIA
SANTIAGO



depósito, comodato o consignación, uso o usufructo, o celebrar contratos de promesa en relación a los contratos antes mencionados, respecto de toda clase de bienes muebles corporales, tales como maquinarias, equipos, instalaciones, partes, repuestos, piezas, materias primas, insumos, mercaderías y productos, pudiendo convenir en ellos toda clase de pactos, estipulaciones o declaraciones, estén o no contemplados especialmente por las leyes y sean de su esencia, de su naturaleza o meramente accidentales; aceptar o constituir sobre ellos gravámenes, hipotecas, prohibiciones y limitaciones de dominio o derechos sobre ellos; b) contratar la prestación de servicios en cualquier carácter, sea como prestador o prestatario de los servicios, pudiendo convenir en ellos toda clase de pactos, estipulaciones o declaraciones, estén o no contemplados especialmente por las leyes y sean de su esencia, de su naturaleza o meramente accidentales; c) celebrar contratos de ejecución de obras y de construcción, por administración, suma alzada u otra forma, presentarse a propuestas o licitaciones públicas o privadas para la celebración de los contratos para los cuales se encuentra facultado, incluso suministros, formulando cotizaciones y firmar los contratos que resulten de sus adjudicaciones, pudiendo convenir en ellos toda clase de pactos, estipulaciones o declaraciones, estén o no contemplados especialmente por las leyes y sean de su esencia, de su naturaleza o meramente accidentales; d) celebrar contratos de seguro, de fletamiento, transporte dentro o fuera del país, de cambio, de correduría, de distribución, concesión para comprar o vender con o sin carácter exclusivo, recibir y entregar

consignaciones y determinar condiciones, participaciones, descuentos y demás pactos que se estimen convenientes, celebrar contratos para constituir agentes, representantes, comisionistas, concesionarios y para constituir a la Sociedad en tales caracteres, pudiendo convenir en ellos toda clase de pactos, estipulaciones o declaraciones, estén o no contemplados especialmente por las leyes y sean de su esencia, de su naturaleza o meramente accidentales; e) celebrar contratos para el establecimiento de Warrants o Almacenes Generales de Depósito, pudiendo endosar los respectivos vales de depósito y prenda y realizar las demás actuaciones y trámites relativos a estas operaciones, pudiendo convenir en ellos toda clase de pactos, estipulaciones o declaraciones, estén o no contemplados especialmente por las leyes y sean de su esencia, de su naturaleza o meramente accidentales; f) respecto de los actos, convenciones y contratos para los cuales se encuentra facultado, presentarse a propuestas públicas o privadas para la contratación de bienes o servicios, convenir los precios, rentas, cánones, intereses, reajustes, condiciones, plazos y modalidades que estime del caso; g) ceder créditos, derechos y derechos litigiosos, y aceptar cesiones; h) pactar prohibiciones de gravar o enajenar, ejercitar o renunciar sus acciones como las de nulidad, rescisión, resolución, evicción, etcétera, y aceptar la renuncia de derechos y acciones; rescindir, resolver, resciliar, dejar sin efecto, poner término o solicitar la terminación de los contratos; exigir rendición de cuentas, aprobarlas u objetarlas y, en general, ejercitar y renunciar todos los derechos y acciones que competen a la Sociedad; i)

constituir prendas, sean estas comunes civiles o comerciales, bancarias, agrarias, industriales, sobre cosas muebles compradas a plazo, sin desplazamiento, especiales o de cualquiera otra clase, endosar documentos en garantía y, en general, constituir toda clase de garantías, tales como boletas de garantía bancaria, pólizas de seguro u otras, pero solamente para caucionar obligaciones sociales; aceptar toda clase de garantías y cauciones de cualquier clase o especie, alzarlas, liberarlas y cancelarlas, pudiendo convenir en ellas toda clase de pactos, estipulaciones o declaraciones, estén o no contemplados especialmente por las leyes y sean de su esencia, de su naturaleza o meramente accidentales; j) solicitar para la Sociedad concesiones administrativas de cualquier naturaleza u objeto, y suscribir los contratos a que dichas concesiones den lugar, pudiendo convenir en ellos toda clase de pactos, estipulaciones o declaraciones, estén o no contemplados especialmente por las leyes y sean de su esencia, de su naturaleza o meramente accidentales; k) cobrar y percibir todo cuanto se adeude a la Sociedad por cualquier causa o título, otorgando los correspondientes recibos, cancelaciones y finiquitos en la medida que se encuentre facultado para celebrar los contratos o convenciones a que se refieren los créditos respectivos, para depositar en las cuentas a nombre de la Sociedad lo que perciba y tan pronto lo haga; l) pagar en efectivo, por dación en pago, por consignación, por subrogación, por cesión de bienes, etcétera, todo lo que la Sociedad adeudare, novar, compensar, resciliar y en general extinguir por cualquier medio o título obligaciones, renunciar acciones resolutorias o de otra

especie y derechos, celebrar transacciones y toda clase de contratos nominados o innominados y convenciones no expresados en la presente enumeración de facultades, extinguendo por cualquier medio lícito toda clase de obligaciones; m) convenir en y concurrir a la constitución de toda clase de sociedades civiles o comerciales, de asociaciones o cuentas en participación, de corporaciones y fundaciones, de cooperativas y comunidades de toda clase, pactar indivisión, ingresar a las existentes, actuar como socio, partícipe, gestor, administrador, accionista o comunero, comprometer aportes, suscribir y pagar acciones, retirar títulos y dividendos, concurrir a sus modificaciones aun aquellas que impliquen cesión de derechos, a sus juntas y asambleas generales, con amplias facultades, entre éstas las de transformar, fusionar y dividir las sociedades en que participe, ejerciendo todos los derechos que le correspondan, disolverlas y liquidarlas, instalar agencias, oficinas, sucursales o establecimientos, dentro o fuera del país; y n) retirar mercancías de Aduanas, puertos, aeródromos, ferrocarriles, correos, o autorizar a otras personas para hacerlo, así como efectuar los pagos de gravámenes, derechos e impuestos que se recauden por Aduanas por la importación de bienes o productos. Las facultades señaladas en esta sección podrán ser ejercidas de las siguientes maneras: /i/ actuando conjuntamente dos cualesquiera de los Apoderados Generales A, sin limitaciones de monto; /ii/ actuando conjuntamente dos cualesquiera Apoderados Clase A Contractuales, sin limitaciones de monto; /iii/ actuando uno cualquiera de los Apoderados Clase A Contractuales conjuntamente con uno cualquiera de los

[REDACTED]

[REDACTED]

Apoderados Clase B Contractuales, hasta por un monto de diez millones de dólares de los Estados Unidos; o /iv/ actuando conjuntamente dos cualesquiera de los Apoderados Clase B Contractuales, hasta por un monto equivalente a un millón de dólares de los Estados Unidos de América. **B.TRES. Facultades Contractuales Clase C.** A los apoderados que se señalan a continuación, quienes actuando en la forma en que se indica, tendrán las facultades de comprar de toda clase de bienes corporales muebles y contratación de todo tipo de servicios, sea en territorio nacional o en el extranjero, mediante la emisión de órdenes de compra y/o órdenes de servicios; firmar solicitudes de cotización, requisiciones de compra y órdenes de compra para la adquisición de toda clase de bienes y productos, así como requisiciones de contratación de servicios y órdenes de servicios para la contratación de éstos. Retirar mercancías de Aduanas, puertos, aeródromos, ferrocarriles, correos, o autorizar a otras personas para hacerlo, así como efectuar los pagos de gravámenes, derechos e impuestos que se recauden por Aduanas por la importación de bienes o productos. Las facultades señaladas en esta sección podrán ser ejercidas mediante la actuación conjunta de uno cualesquiera de los Apoderados Clase C Contractuales, con uno cualesquiera de los Apoderados Clase B Contractuales, hasta por un monto equivalente a cincuenta mil dólares de los Estados Unidos de América. **B.CUATRO. Facultades Contractuales Clase D.** A los apoderados que se señalan a continuación, quienes actuando de la forma en que se indica, tendrán las facultades de celebrar contratos de ventas de escorias y chatarras. Las facultades señaladas en esta sección podrán ser ejercidas mediante la

actuación conjunta de dos cualquiera de los Apoderados Clase D Contractuales. Apoderados Clase A Contractuales: uno.

Moya; seis. [REDACTED]; siete. [REDACTED] P. S. [REDACTED]
cho. [REDACTED] lao,
y nueve. [REDACTED] Osbén. Apoderados Clase B

Siete. [REDACTED] [REDACTED] [REDACTED] [REDACTED] [REDACTED] [REDACTED] [REDACTED]

[REDACTED]

DECIMAOCTAVA NOTARIA
SANTIAGO

[REDACTED]

Pedraza; y dos. [REDACTED] C)

Poderes Recursos Humanos: A los apoderados que se señalan a continuación, quienes actuando en la forma en que se indica, tendrán las siguientes facultades: a) celebrar contratos individuales de trabajo, de prestación de servicios a honorarios, modificarlos y ponerles término en cualquier forma, y firmar toda la documentación correspondiente, incluyendo finiquitos; b) negociar colectivamente, y celebrar contratos y convenios colectivos de trabajo, modificarlos o ponerles término; c) efectuar las declaraciones y pagos de los impuestos, cotizaciones e imposiciones previsionales relativos a contratos de trabajo, sean de cargo de los trabajadores o del empleador, y que corresponden ser declarados y/o pagados por la Sociedad; y d) representar extrajudicialmente a la Sociedad ante las autoridades del trabajo tales como Inspecciones y Direcciones del ramo, y ante los organismos públicos o privados de previsión o seguridad social, salud y de accidentes del trabajo y enfermedades profesionales, como Superintendencia de Seguridad Social, Superintendencia de Administradoras de Fondos de Pensiones, Caja de Empleados Particulares, Servicio de Seguro Social, Administradoras de Fondos de Pensiones, Instituto de

Normalización Previsional y cajas de previsión, Instituciones de Salud Previsional o ISAPRES, Caja de Accidentes del Trabajo y Enfermedades Profesionales, Comisiones de Medicina Preventiva, Mutualidades de empleadores, Cajas de Compensación, y cualesquier otros organismos, entidades o empresas de, o relacionadas con, previsión o seguridad social, salud, y accidentes del trabajo y enfermedades profesionales. En virtud de dicha representación, podrán hacerse cargo de citaciones o concurrencias, elevando solicitudes, presentaciones, presentando y firmando planillas, formularios, peticiones y aclaraciones y en general toda la documentación que se requiera tramitar ante ellos en interés de la Sociedad o de sus trabajadores. Las facultades señaladas en las letras a) y d), serán ejercidas de las siguientes maneras: /i/ actuando uno cualquiera de los Apoderados Generales A individualmente, sin limitaciones de monto; o /ii/ actuando uno cualquiera de los Apoderados Laborales individualmente, sin limitaciones de monto. Las facultades señaladas en la letra b), serán ejercidas de las siguientes maneras: /i/ actuando conjuntamente dos cualesquier de los Apoderados Generales A sin limitación de monto; o /ii/ actuando conjuntamente dos cualesquier de los Apoderados Laborales, sin limitación de monto. Las facultades señaladas en la letra c), serán ejercidas actuando cualquiera de los Apoderados Laborales individualmente, sin limitaciones de

Godoy. D) **Poderes Tributarios:** A los apoderados que se señalan a continuación, quienes actuando en la forma en que se indica, tendrán las siguientes facultades: a) representar a la Sociedad en o ante la Dirección Nacional, Direcciones Regionales e Inspecciones del Servicio de Impuestos Internos en relación a citaciones, reclamaciones, infracciones tributarias, consultas, solicitudes y tramitaciones; y en o ante la Tesorería General de la República, Tesorerías Regionales, Provinciales o Comunales, en relación a consultas, solicitudes y tramitaciones, pudiendo cobrar y percibir cuanto se le adeude o adeudare a la Sociedad, por cualquier razón o título, y otorgar recibos, cancelaciones y finiquitos; b) declarar, retener y pagar los impuestos señalados en la Ley sobre Impuesto a la Renta; el impuesto al valor agregado e impuestos especiales a las ventas y servicios; los impuestos de timbres y estampillas; el impuesto territorial; los impuestos, derechos y patentes municipales; la patente anual sobre concesiones o pertenencias mineras; el ex impuesto habitacional, si procediere; y cualquier otro impuesto, derecho, tasa, patente o gravamen establecido en otras leyes o reglamentos o que se establezcan en el futuro o que los reemplacen, modifiquen o complementen que correspondan ser declarados y/o pagados ante el Servicio de Impuestos Internos, Servicio de Tesorerías u otros servicios, bancos e

instituciones financieras encargados de recibir dichas declaraciones y pagos; c) efectuar las declaraciones y recuperaciones del impuesto al valor agregado de exportadores a que se refiere el Decreto Supremo Número trescientos cuarenta y ocho del año mil novecientos setenta y cinco del Ministerio de Economía, Fomento y Reconstrucción, reglamentario del Artículo treinta y seis del Decreto Ley Número ochocientos veinticinco del año mil novecientos setenta y cuatro, o los textos legales que los reemplacen, modifiquen o complementen; efectuar las declaraciones y recuperación del impuesto específico a los combustibles a que se refiere la Ley Número dieciocho mil quinientos dos del año mil novecientos ochenta y seis, o los textos legales que la reemplacen, modifiquen o complementen; y hacer las declaraciones y recuperaciones de cualquier otro impuesto, derecho, tasa o gravamen que corresponda declarar y recuperar a la Sociedad; y d) efectuar las declaraciones y pagos de los impuestos, cotizaciones e imposiciones previsionales relativos a contratos de trabajo, sean de cargo de los trabajadores o del empleador, y que corresponden ser declarados y/o pagados por la Sociedad. Las facultades señaladas en esta sección podrán ser ejercidas de las siguientes maneras: /i/ actuando uno cualquiera de los Apoderados Generales A individualmente, sin limitaciones de monto; o /ii/ actuando uno cualquiera de los Apoderados Tributarios individualmente, sin limitaciones de monto.

Apoderados Tributarios uno.

E) Representación Judicial: A

los apoderados que se señalan a continuación, quienes actuando en la forma en que se indica, tendrán las siguientes facultades: a) representar judicialmente a la Sociedad en o ante toda clase de juicios y en asuntos de jurisdicción voluntaria, sea en calidad de denunciante, demandante, querellante, reclamante, recurrente, denunciada, demandada, querellada, reclamada, recurrida, tercerista, interesada, o en cualquier otra forma, ante toda clase de tribunales, sean éstos ordinarios, especiales, administrativos o arbitrales, con todas las facultades que se contienen en ambos incisos del artículo séptimo del Código de Procedimiento Civil, incluyéndose la facultad de reconvenir, contestar reconvenciones, desistirse en primera instancia de la acción deducida, aceptar la demanda contraria, absolver posiciones, renunciar los recursos o los términos legales, celebrar compromisos o cláusulas compromisorias, otorgar a los árbitros facultades de arbitradores, aprobar convenios y percibir, celebrar avenimientos, conciliaciones y transacciones judiciales y extrajudiciales, designar también peritos, contadores, depositarios, corredores y martilleros, fijar domicilio y prorrogar competencia o jurisdicción; iniciar, tramitar y concluir toda clase de gestiones judiciales en que la Sociedad tenga interés actualmente o lo tuviere en el futuro ante cualquier tribunal y en juicio de cualquier naturaleza, hasta la completa ejecución de la sentencia; asumir personalmente el patrocinio y/o poder de los juicios, en los asuntos de jurisdicción voluntaria o en las reclamaciones en que intervengan a nombre de la Sociedad, otorgar patrocinios

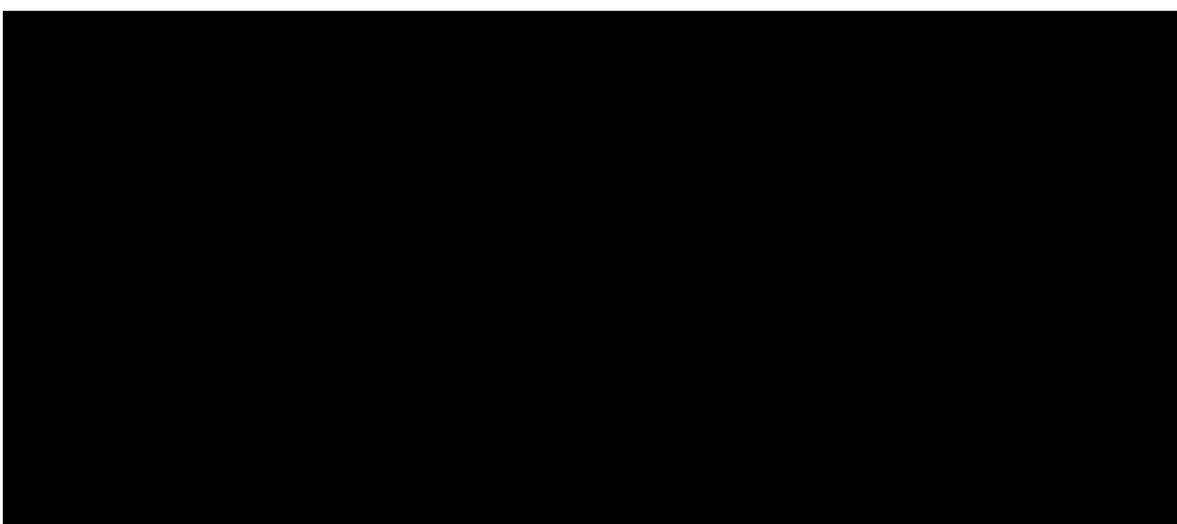
y/o poder a otras personas habilitadas para el ejercicio de la profesión de abogado, con algunas o todas las facultades a que se refiere este mandato. Todo lo anterior, con la expresa limitación de no poder contestar demandas sin previa notificación a los apoderados generales de la Sociedad; y b) constituir propiedad minera solicitando concesiones para explorar o explotar a través de pedimentos o manifestaciones y realizar todos y cada uno de los trámites y diligencias tendientes a ello, adquirir servidumbres mineras, requerir la protección material o jurídica de las propiedades o solicitudes en trámite, interponiendo las acciones o excepciones de nulidad, caducidad y demás que correspondan.

Las facultades señaladas en esta sección podrán ser ejercidas mediante la actuación individual de uno cualquiera de los Abogados Designados, con la limitación de no poder contestar demandas nuevas sin previa notificación a los Apoderados Generales A. Abogados Designados: uno. [REDACTED]

[REDACTED]
[REDACTED] F) Poderes Marketing: A los apoderados que se señalan a continuación, quienes actuando en la forma en que se indica, tendrán las siguientes facultades: a) comercializar, en cualquier forma, en el territorio nacional o en el extranjero, los productos minerales y/o generados en los diversos procesos productivos y de fundición, pudiendo firmar al efecto todos los documentos públicos y privados que den cuenta de los acuerdos que se adopten; b) realizar operaciones de importación y exportación y en general de comercio exterior, presentar y firmar registros e informes, solicitudes anexas, cartas explicativas

y toda clase de documentos que le fueren exigidos por los organismos competentes, firmar boletas bancarias y endosar pólizas de garantía y pedir su devolución, retirar los documentos y conocimientos de embarque, endosándolos y negociándolos en cualquier forma, solicitar la modificación de las condiciones bajo las cuales se ha autorizado una determinada operación y, en general, ejecutar todos los actos necesarios para llevar a cabo dichas operaciones, realizar operaciones de cambios internacionales, presentar solicitudes de giro, adquirir y vender y efectuar remesas de divisas y suscribir todos los documentos relativos a estas operaciones, pudiendo representar con amplias facultades a la Sociedad ante el Banco Central de Chile, Servicio de Aduanas, bancos comerciales y demás organismos que intervengan en ellas, elevando solicitudes, firmando formularios y demás documentos pertinentes y diligenciar los trámites ante ellos; c) celebrar los contratos de transporte que sean necesarios, dentro o fuera del país, para el traslado de los productos y subproductos o para el traslado de los bienes o productos que se compren o vendan en el mercado nacional, y convenir los fletes, portes, seguros y demás gastos relativos al transporte de la producción, bienes o productos referidos; convenir contratos de embarque o desembarque, carga o descarga, mediciones o pesajes, análisis o pruebas de los productos, y los demás que sean necesarios para la comercialización de productos y subproductos; y d) retirar mercancías de Aduanas, puertos, aeródromos, ferrocarriles, correos, o autorizar a otras personas para hacerlo, así como efectuar los pagos de gravámenes, derechos e impuestos que se recauden por Aduanas

por la importación de bienes o productos. Las facultades señaladas en esta sección podrán ser ejercidas de las siguientes maneras: /i/ actuando conjuntamente dos cualesquiera de los Apoderados Generales A, sin limitaciones de monto; /ii/ actuando conjuntamente dos cualesquiera de los Apoderados Clase A Marketing, sin limitaciones de monto; /iii/ actuando uno cualquiera de los Apoderados Clase A Marketing, conjuntamente con uno cualquiera de los Apoderados Clase B Marketing, hasta por un monto de diez millones de dólares de los Estados Unidos; /iv/ actuando conjuntamente dos cualesquiera de los Apoderados Clase B Marketing, hasta por un monto equivalente a un millón de dólares de los Estados Unidos; o /v/ actuando ANGLO AMERICAN SUR S.A., a través de sus Apoderados Generales A o apoderados designados especialmente al efecto, sin limitaciones de monto. Apoderados Clase A Marketing: uno. Carlos Alberto Gil; dos. Paola Cifuentes Miranda; y tres. Eleanor Mary Blyth. Apoderados



Representación ante Organismos: A los apoderados que se señalan a continuación, quienes actuando en la forma en que se indica, tendrán las siguientes facultades: a) representar extrajudicialmente a la Sociedad con las más amplias



facultades ante toda clase de personas naturales o jurídicas, de derecho público o privado, corporaciones, fundaciones y asociaciones gremiales, autoridades de gobierno, municipales, servicios públicos y en general entes de la administración pública cualquier que sea su régimen o estatuto jurídico, Banco Central y comerciales, Ministerio Público, Servicios de Aduana, de Impuestos Internos y de Tesorería, pudiendo elevar solicitudes, efectuar ante ellos gestiones, rectificaciones de declaraciones de impuestos, pedir autorizaciones, permisos y concesiones, presentar reclamos y recursos de toda especie; b) solicitar y/o inscribir propiedad industrial, intelectual, nombres y marcas comerciales y modelos industriales, patentar inventos, deducir oposiciones o solicitar nulidades con relación a tales materias y, en general, efectuar todas las tramitaciones y actuaciones que sean procedentes en relación con las mismas; c) entregar y/o retirar de las oficinas de correos, telégrafos, aduanas y empresas estatales o particulares, de transporte terrestre, marítimo o aéreo toda clase de correspondencia, certificada o no, piezas postales, giros; reembolsos, cargas, encomiendas, mercadería, etc., dirigidas o consignadas a la Sociedad o expedidas por ella; y d) representar a la Sociedad en o ante el Ministerio del Medio Ambiente, Servicio de Evaluación Ambiental, Superintendencia de Medio Ambiente, Ministerio de Minería, Servicio Nacional de Geología y Minería y/o Oficinas Regionales, Dirección General de Aguas, Superintendencia de Electricidad y Combustibles, Secretaría Regional Ministerial de Salud y Subsecretaría de Telecomunicaciones o los organismos que reemplacen o subroguen a cualquiera de ellos, para efectuar

presentaciones y tramitar, hasta su total terminación, todas las solicitudes de autorizaciones, permisos, concesiones, constitución de derechos, o modificaciones de todos ellos, que sean de competencia de cualesquiera de dichos Servicios, Dirección, Superintendencias, Secretaría Regional Ministerial o Subsecretaría, con la limitación que el inicio de las gestiones sólo pueden ser efectuados por los apoderados generales de la Sociedad o un apoderado por medio de un poder especialmente otorgado al efecto. Las facultades señaladas en esta sección podrán ser ejercidas de las siguientes maneras: /i/ actuando individualmente uno cualquiera de los Apoderados Generales A, sin limitaciones de monto; o /ii/ actuando individualmente uno cualquiera de los Abogados Designados, sin limitaciones de monto. **Facultad para reducir a escritura**

[REDACTED] s
[REDACTED] y
Hugo Frías para que uno cualquiera de los anteriores proceda a reducir esta columna en español de la presente acta a escritura pública, sin esperar su posterior aprobación, y al portador de una copia autorizada de la misma, para requerir las inscripciones, subinscripciones y anotaciones que procedan en el Registro de Comercio de Santiago. **Otros Asuntos** No habiendo otros asuntos que tratar, se puso término a la reunión a las cuatro diez pm. Hay seis firmas electrónicas sobre los [REDACTED]

A

[REDACTED] En comprobante y previa lectura, firma
la compareciente. Di copia. Doy fe.

Repertorio: 1139/2025
J.Registro: V CALVUEN
Asistente: D Romero
número Firmas : 1
número Copias : —
O.T.: 171937

