



**UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
GEOLOGÍA**

**ORIGEN Y COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LAS
AGUAS SUBTERRÁNEAS DEL ACUÍFERO TORO
BAYO (39.85°S, 73.28°W), VALDIVIA, REGIÓN DE
LOS RÍOS, CHILE**

Memoria para optar al Título de Geóloga

Josefa Camila Belén Sánchez Cortez

Profesora Guía: Dra. Fernanda Carolina Álvarez Amado

Profesor Co-Guía: Dr. Daniele Tardani

Profesora Comisión: Dra. Javiera Paz Gerding González

Concepción, 2024

A mi mamá y papá.

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer al proyecto Fondecyt Iniciación N°11220777, adjudicado por el Dr. Daniele Tardani, por el financiamiento de este trabajo.

Mi más sincero agradecimiento a mis profesores, Fernanda Álvarez Amado y Daniele Tardani, por brindarme la oportunidad y confianza para realizar este trabajo bajo su orientación. Agradezco su valiosa guía, respaldo y conocimientos compartidos a lo largo del desarrollo de este trabajo. Agradezco a la profesora Javiera Gerding González por su disponibilidad y tiempo proporcionando retroalimentación en este trabajo. Asimismo, agradezco a Camila Poblete González por haberme compartido sus conocimientos y nuevas metodologías del área, enriqueciendo mi experiencia como estudiante.

Agradezco a Matías Taucare, Linda Daniele y Linda Godfrey por su valiosa contribución a este proyecto. El aportar sus conocimientos y tiempo fue fundamental para la adquisición y análisis de datos, contribuyendo significativamente al desarrollo de este trabajo.

Quiero expresar mi sincero agradecimiento a todas las personas que estuvieron presentes durante esta etapa universitaria. En especial agradezco a mi familia, mi padre y mi madre, quienes son los pilares fundamentales de mi vida, brindándome todo lo necesario para mi desarrollo y permitirme soñar. A mis cinco niñas, Cami, Isa, Cata, Nati y Vale quienes me regalaron momentos de risas en medio de los estudios, gracias a cada una por su presencia, enseñanza y por ser fuente de motivación. Agradezco a Nicolás por su presencia a lo largo de todos los años de carrera y su apoyo incondicional en esta última etapa. Finalmente, expreso mi gratitud a todas las personas que me brindaron su apoyo y presencia en el recorrido de este camino.

TABLA DE CONTENIDO

1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. Planteamiento del problema	1
1.2. Objetivos.....	4
1.3. Ubicación y Accesos.....	5
1.4. Hidrografía	6
1.5. Clima	6
1.6. Régimen fluvial.....	7
2. MARCO GEOLÓGICO	8
2.1. Unidades morfoestructurales.....	8
2.2. Unidades geológicas	9
2.3. Geología estructural	11
3. MARCO HIDROGEOLÓGICO.....	13
3.1. Balance hídrico.....	13
3.2. Unidades hidrogeológicas.....	13
3.3. Superficie piezométrica.....	16
3.4. Hidrogeoquímica	17
4. METODOLOGÍA Y MATERIALES.....	19
4.1. Muestreo y análisis de laboratorio	19
5. RESULTADOS	22
5.1. Elementos mayores	22
5.2. Elementos menores y traza.....	23
5.3. Sistemas isotópicos	24
5.4. Análisis jerárquico.....	26
6. DISCUSIÓN	28
6.1. Diagrama de Piper	28
6.2. Factor salino.....	29
6.3. Intrusión salina	32
6.4. Interacción agua-roca.....	33

6.5.	Contaminación antropogénica	37
6.1.	Elementos menores y traza	40
6.2.	Isótopos estables	45
7.	CONCLUSIONES	50
8.	REFERENCIAS.....	52
9.	ANEXOS.....	56

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1. Mapa de ubicación, accesos y principales localidades cerca del área de estudio	5
Figura 2.1. Unidades morfoestructurales en el rango latitudinal de la Región de los Ríos.....	8
Figura 2.2. Mapa geológico con las principales litologías de la zona de estudio.....	10
Figura 3.1. Mapa hidrogeológico con los principales acuíferos de la zona de estudio	14
Figura 3.2. Piezometría para enero 2020 (izquierda) y enero 2021 (derecha)	16
Figura 4.1. Mapa de los pozos muestreados en el sector Toro Bayo.	19
Figura 5.1. Box-Plot de las concentraciones de elementos mayores de las muestras del acuífero Toro Bayo.....	22
Figura 5.2. Box-Plot de las concentraciones de elementos menores y traza de las muestras. Se observa la dispersión de los datos para cada elemento.....	24
Figura 5.3. Composición isotópica de $\delta^{18}\text{O}$ vs $\delta^2\text{H}$ para las muestras de agua del acuífero Toro Bayo.....	25
Figura 5.4. Dendrograma del análisis jerárquico utilizando método de Ward y distancia euclidiana.	27
Figura 6.1. Diagrama de Piper de las muestras de agua subterránea y superficial del acuífero Toro Bayo etiquetadas según sus respectivos clusters.	29
Figura 6.2. Distribución espacial de los resultados del porcentaje de mezcla de agua dulce-salada respecto a la concentración de Cl^- del estero Estancilla (fsea EE) en la cuenca de Toro Bayo.....	30
Figura 6.3. Gráfico bivariado de Na^+ vs Cl^- junto con las 4 asociaciones, agua de lluvia y la línea de mezcla.	32
Figura 6.4. Gráfico bivariado de las concentraciones de Ca^{+2} y HCO_3^- y la recta que indica meteorización de anortita.....	34
Figura 6.5. Gráfico bivariado de SiO_2 (izquierda) y Na^+ (derecha) vs HCO_3^- y la línea que indica la relación estequiométrica de la meteorización de plagioclasas.	35
Figura 6.6. Gráfico bivariado de SiO_2 (izquierda) y Ca^{+2} (derecha) vs HCO_3^- y la línea que indica la relación estequiométrica de la meteorización de anfíboles.	36
Figura 6.7. Gráfico bivariado de Mg^{+2} (izquierda) y Ca^{+2} (derecha) vs HCO_3^- y la línea que indica la relación estequiométrica de la meteorización de piroxenos.	36
Figura 6.8. Gráfico bivariado de K^+ vs HCO_3^- (izquierda) y SiO_2 (derecha) y la línea que indica la relación estequiométrica de la meteorización de micas.	37
Figura 6.9. Gráfico bivariado de NO_3^- y Cl^- junto con las 4 asociaciones, agua de lluvia y la línea de mezcla	39
Figura 6.10. Gráfico bivariado de Cu (izquierda) y Zn (derecha) vs Cl^- junto con las 4 asociaciones.	39
Figura 6.11. Gráfico bivariado de B (izquierda) y Sr (derecha) vs Cl^- junto con las 4 asociaciones, agua de lluvia y la línea de mezcla.	41
Figura 6.12. Gráfico bivariado de las concentraciones de Sr vs Ca junto con las 4 asociaciones.	41
Figura 6.13. Gráfico bivariado de las concentraciones de K^+ vs Rb para las muestras de agua. .	42
Figura 6.14. Gráfico bivariado de la razón B/Sr y B para las muestras de agua	44
Figura 6.15. Composición isotópica de $\delta^{18}\text{O}$ vs $\delta^2\text{H}$ para cada asociación.....	45
Figura 6.16. Gráfico bivalente de la razón isotópica de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ y el ion Sr.....	46
Figura 6.17. Gráfico bivalente de la razón isotópica de $\delta^7\text{Li}$ y $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	47
Figura 6.18. Gráfico bivalente de la razón isotópica de $\delta^{11}\text{B}$ y el ion B.....	49

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 5.1. Concentraciones mínimas, máximas y promedio de los elementos menores y traza. .	23
Tabla 5.2. Composición isotópica de B, Li y Sr para los pozos muestreados.	26

ÍNDICE DE ANEXOS

Anexo 1. Tabla con los resultados de los parámetros fisicoquímicos de temperatura (°C) y pH.	56
Anexo 2. Base de datos de las concentraciones de elementos mayores para cada muestra de agua del acuífero Toro Bayo.	57
Anexo 3. Base de datos de las concentraciones de elementos menores y traza para cada muestra de agua del acuífero Toro Bayo.	58
Anexo 4. Base de datos con los contenidos isotópicos de $\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^2\text{H}$.	61
Anexo 5. Resultados del cálculo del porcentaje de mezcla agua dulce – agua salada (fsea).	63
Anexo 6. Distribución espacial de los resultados del porcentaje de mezcla de agua dulce – salada (fsea AM) con respecto a la concentración de Cl^- en la cuenca de Toro Bayo.	65
Anexo 7. Distribución espacial de las 4 asociaciones o “clusters” (C1, C2, C3 y C4) en la cuenca de Toro Bayo.	66
Anexo 8. Gráficos bivariados de las concentraciones del Cl^- en comparación con los iones	67
Anexo 9. Relación entre las especies iónicas en función de las reacciones químicas de hidrólisis de mineralogía	69
Anexo 10. Mapa de puntos ponderados de las concentraciones de NO_3^- en la cuenca de Toro Bayo	70
Anexo 11. Gráficos bivariados de las concentraciones NO_3^- y SO_4^{2-} para cada asociación.	71
Anexo 12. Gráficos bivariados de las concentraciones B y Sr para cada asociación.	72
Anexo 13. Gráficos bivariados de las concentraciones del Cl^- en comparación con los valores de $\delta^7\text{Li}$ y $\delta^{11}\text{B}$ de cada asociación.	73
Anexo 14. Gráfico bivariado de las concentraciones del ion Li en comparación con los valores de $\delta^7\text{Li}$ de cada asociación.	74
Anexo 15. Gráficos bivariados de los valores de $\delta^{11}\text{B}$ y $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de cada asociación.	74

RESUMEN

El acuífero de Toro Bayo ubicado en el estuario del río Valdivia a 5 km al suroeste de la ciudad de Valdivia, representa una compleja interacción entre diversos cuerpos de agua: agua de río, agua de mar y agua subterránea. El creciente desarrollo y aumento de la población de los últimos años, ha provocado un incremento considerable de la demanda de agua dulce y con esto un bombeo excesivo de este acuífero costero, lo que ha resultado en una contaminación por intrusión salina de las aguas dulces. Debido a esto resulta de gran importancia comprender la composición química y procesos de salinización del acuífero Toro Bayo para en el futuro mejorar la gestión y prevenir el aumento de la intrusión de agua salada. Para ello, se han utilizado las concentraciones de iones mayores, menores y trazas, así como las firmas isotópicas de H, O, Li, B y Sr, obtenidas de 37 muestras de agua subterránea del sector Toro Bayo, 2 muestras de agua superficial recolectadas del estero Estancilla y río Valdivia, y una muestra de agua de lluvia del área.

Se han identificado asociaciones de muestras de agua (C1, C2, C3 y C4), las cuales se atribuyen a diferentes procesos que determinan la química de estas aguas. Los principales procesos identificados incluyen mezcla de agua dulce-salada, fuentes continentales asociadas a la meteorización de roca y actividades antropogénicas. Estos procesos actúan de manera conjunto, con diferentes intensidades para cada asociación. La identificación de los procesos se llevó a cabo mediante el cálculo del factor salino, que indica contenidos de agua de mar de hasta un 49% en los pozos muestreados. Además, se analizaron las proporciones iónicas y relaciones estequiométricas que resultan de la meteorización de minerales presentes en el área.

La asociación C1 se relacionó principalmente con la meteorización de la litología presente en la zona (feldespatos, minerales ferromagnesianos y sulfuros), mientras que C2 se asocia a aguas dulces con procesos de meteorización menores, C3 corresponde a aguas con procesos de mezcla con agua de mar moderada y en menor medida de meteorización, y C4 se caracteriza principalmente por tener un elevado porcentaje de mezcla con agua salada. La clara presencia de iones derivados de la hidrólisis de la roca indica el tiempo de residencia del agua en equilibrio con la litología. La falta de una relación espacial entre las asociaciones con elevado porcentaje de mezcla con agua de mar y el resto de los pozos, probablemente se explican por ser pozos con una sobreexplotación y/o presentar una mayor profundidad de extracción, muy cercana a la cuña salina que se encuentra por debajo del acuífero.

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Planteamiento del problema

Los reservorios de agua dulce no congelados en el planeta son los ríos, lagos y acuíferos subterráneos. El agua subterránea, almacenada en acuíferos, es hoy en día la principal fuente de agua dulce utilizada para agua potable y actividades económicas (DGA, 2016). Sin embargo, la interacción entre la disponibilidad de este recurso, los asentamientos humanos y el desarrollo económico suele ser desequilibrada y desproporcional, lo que aumenta la vulnerabilidad de este recurso (Nava & Medrano, 2019).

Las zonas costeras abarcan la compleja interacción entre diferentes cuerpos de agua (agua de río, agua de mar y agua subterránea). Son áreas que han tenido un rápido desarrollo económico y aumento de la población, lo que ha provocado un incremento considerable de la demanda de agua dulce y con esto un bombeo excesivo de los acuíferos costeros (Han & Currell, 2018). Producto de esta sobreexplotación se generan problemas únicos con respecto a la sostenibilidad del agua subterránea en las regiones costeras, principalmente la contaminación causada por el proceso de salinización debido a la intrusión de agua de mar, es decir, a la incursión de agua de mar hacia tierra (Barlow & Richard, 2010; Daniele et al., 2022; Espinoza & Molina, 2005). Esto provoca un aumento de la concentración de sal en las aguas subterráneas, lo que puede volverse inadecuado para el consumo humano y el uso industrial (Abd-elaty et al., 2019).

La intrusión salina representa un problema grave en las zonas costeras a nivel global. Puede ocurrir debido a actividades antrópicas y por eventos naturales como el cambio climático, el aumento del nivel del mar, entre otros. El efecto del cambio climático, incluyendo el aumento del nivel del mar ejerce un impacto significativo en la posición de la interfaz agua dulce-agua salada, lo que genera un deterioro en grandes zonas del acuífero (Abd-elaty et al., 2019; Daniele et al., 2022). El agua salada puede contaminar un acuífero de agua dulce a través de varias vías, incluida la intrusión lateral desde el océano, intrusión ascendente desde zonas más profundas y salinas de un sistema de agua subterránea, y la intrusión descendente de aguas costeras (como ensenadas y estuarios). Además, las inundaciones provocadas por tormentas o mareas en las zonas costeras bajas también pueden contribuir a esta contaminación con agua salada (Barlow & Riechard, 2010; Han & Currell, 2018). Estudios indican que la intrusión de agua de mar es más sensible a la extracción de aguas

subterráneas y a las tasas de recarga en comparación con la fluctuación de las mareas y el aumento del nivel del mar (Barlow & Riechard, 2010; Ferguson & Gleeson 2012; Han & Currell, 2018)

El acuífero de Toro Bayo (39.85°S, 73.28°W) está ubicado en el estuario del río Valdivia a 5 km al suroeste de la ciudad de Valdivia, Región de Los Ríos, Chile. Corresponde a una sub-subcuenca de la gran cuenca del río Valdivia. Este acuífero es la principal fuente de suministro de agua potable para los habitantes e industrias de este sector. Debido al aumento de viviendas en los últimos años y a la falta de un suministro de agua municipal, se ha producido un incremento exponencial en la demanda por el recurso hídrico subterráneo, lo que ha llevado a una sobreexplotación del acuífero y a la consiguiente contaminación por intrusión salina (Espinoza & Molina, 2005). Por tanto, resulta de gran importancia comprender con precisión la composición química del acuífero, junto con los procesos de salinización de sus aguas y los factores causales, con el fin de caracterizar la extensión y magnitud de la intrusión salina para mejorar la gestión y prevenir el aumento de la intrusión de agua salada en el recurso hídrico subterráneo de la zona.

En condiciones naturales, el agua subterránea mantiene una carga variable de sustancias disueltas, en la forma de iones (cationes y aniones). La composición de estas soluciones acuosas resulta de múltiples factores, entre los que destacan la composición inicial, el tipo del material mineral con el cual el agua interactúa, el pH y potencial de oxidación de la solución. Los iones disueltos más comunes en el agua se conocen como iones mayores y son: Na, Ca, Mg, K, Cloruro, bicarbonato y sulfato. Los iones presentes en concentraciones inferior a 10 mg/L se denominan elementos menores (p.ej., Fe, B, entre otros) y los elementos presentes en concentraciones inferiores a 100µg/L se denominan elementos trazas (p.ej., As, V, entre otros). La proporción relativa entre los iones mayores permiten caracterizar químicamente al agua y a los acuíferos que la contienen. Basándonos en la legislación Chilena en vigor (NCh 1333; INN,1978), el estudio de los parámetros fisicoquímicos y de los elementos en trazas potencialmente tóxicos permiten evaluar la calidad de agua según su uso (Abd-elaty et al., 2019; Páez et al., 2014).

Los isótopos estables de $\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^2\text{H}$ se utilizan comúnmente en el estudio de aguas subterráneas, ya que son indicadores sensibles de fuentes de agua y salinidad, lo que permite distinguir el agua de mar de otras fuentes de sal. Estos isótopos pueden proporcionar información valiosa sobre las características hidrogeoquímicas de las aguas subterráneas y su relación con las aguas superficiales (White, 2015).

El uso de las razones isotópicas de $\delta^7\text{Li}$, $\delta^{11}\text{B}$ y $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ en conjunto con la composición química del agua subterránea, constituyen una herramienta que contribuye a definir el origen de la salinidad del agua subterránea (origen marino o terrestre), evaluar la mezcla de agua subterránea y caracterizar el grado de interacción agua-sedimento (Han & Currell, 2018; Meredith et al., 2013).

El Li y B son elementos móviles que tienden a generar un fuerte fraccionamiento de sus isótopos en los procesos relacionados con los fluidos, en donde los isótopos más pesados de cada sistema tenderán a particionarse en sitios de baja coordinación (como el agua), debido a que forman enlaces más estables, mientras que sus isótopos más livianos tienen mayor afinidad por la fase mineral (Herrera et al., 2023; Qi et al., 2019).

El Li es el metal alcalino más ligero y tiene dos isótopos estables, ^6Li y ^7Li , los cuales tienen una abundancia natural de 7.589‰ y 92.411‰, respectivamente, con una diferencia de masa considerable (17%). Presenta un fraccionamiento en equilibrio donde las fuerzas de sus enlaces covalentes son las responsables de su partición. Su variación isotópica está dominada por el fraccionamiento que ocurre entre los minerales, en particular los silicatos, y el agua. Durante esta reacción el isótopo más pesado, ^7Li , se reparte preferencialmente hacia la solución (Qi, et al., 2019; White, 2015).

El B posee dos isótopos estables naturales, el ^{10}B y ^{11}B , con abundancias relativas de 18,9-20,3% y 79,7-81,1%, respectivamente (Rosman y Taylor, 1998). Presenta un fraccionamiento en equilibrio que depende de la coordinación de las especies (formas trigonales y tetraédricas) y del pH. Este sistema isotópico se particiona fuertemente durante la evaporación y precipitación de aguas, en donde el fluido se enriquece en el isótopo pesado (^{11}B). En procesos de meteorización, la composición isotópica del boro se fracciona donde el ^{10}B tiende a retenerse de manera preferencial en las arcillas secundarias (Foster et al., 2016; White, 2015).

El Sr tiene cuatro isótopos estables naturales: ^{84}Sr , ^{86}Sr , ^{87}Sr , ^{88}Sr , con una abundancia aproximada de 0,56%, 9,87%, 7,04% y 82,53%, respectivamente (Rosman y Taylor, 1998). Los valores isotópicos de Sr son un buen trazador de los procesos de interacción agua-roca, permitiendo rastrear el origen del agua subterránea, ya que está hereda la relación isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de las rocas con las que entra en contacto debido a que la disolución o precipitación de minerales no produce fraccionamiento de este sistema (Herrera et al., 2023).

Se pueden utilizar varios criterios geoquímicos para identificar el origen de la salinidad en los acuíferos costeros. Este estudio pretende realizar un análisis multivariable utilizando las concentraciones de iones mayores y trazas, relaciones iónicas y la evaluación de los sistemas isotópicos mencionadas para identificar el origen y composición química de acuífero Toro Bayo con el fin de estimar la extensión y magnitud de la contribución del agua salada.

1.2.Objetivos

1.2.1. Objetivo general

- Determinar el origen de los solutos y caracterizar la composición química del acuífero Toro Bayo.

1.2.2. Objetivos específicos

- Calcular el porcentaje de mezcla en las aguas subterráneas, estableciendo el grado de la intrusión salina.
- Identificar los procesos hidrogeoquímicos que afectan la calidad del agua en el acuífero y sus implicaciones.
- Determinar la extensión y magnitud de la intrusión salina en el acuífero.

1.3. Ubicación y Accesos

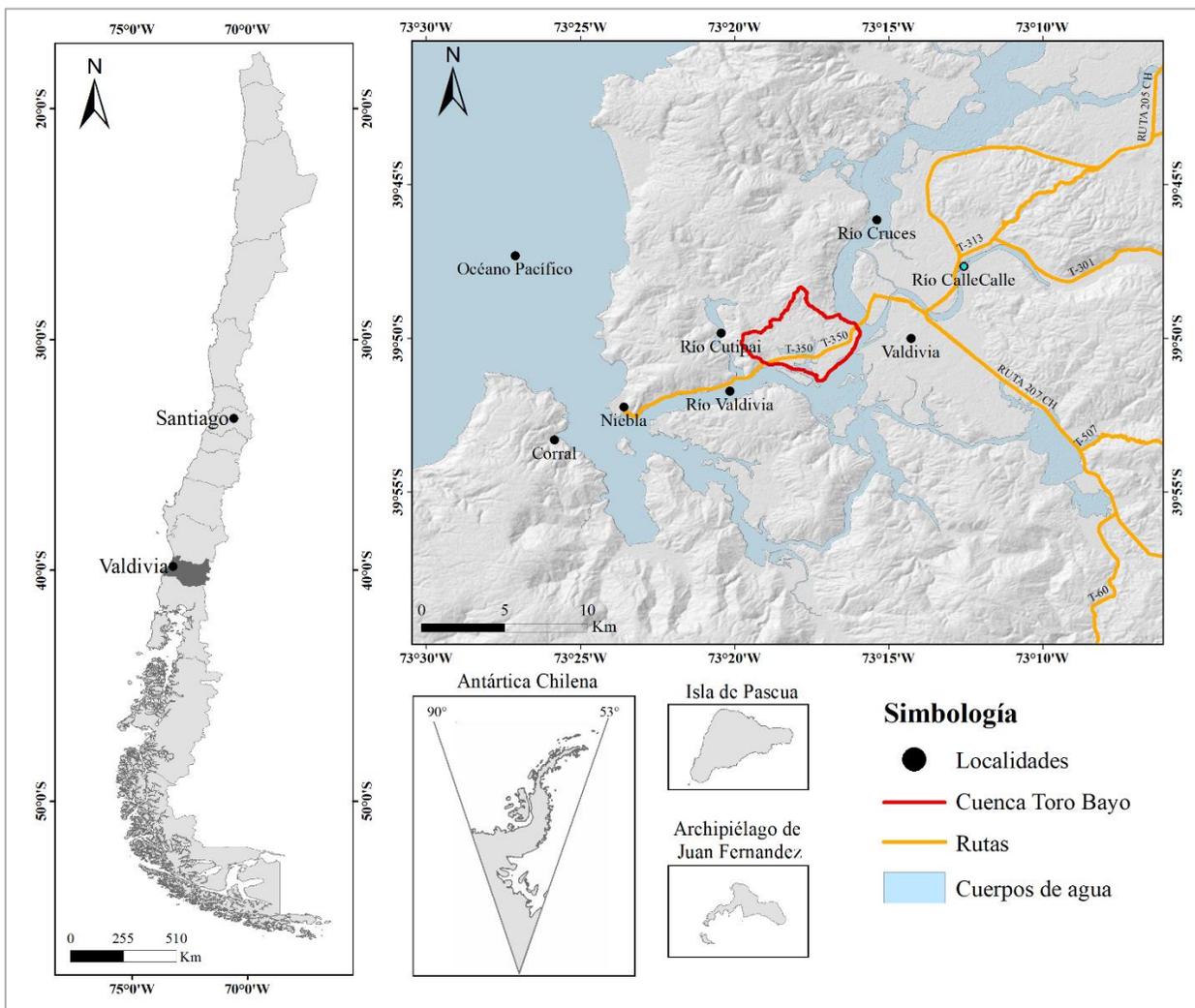


Figura 1.1. Mapa de ubicación, accesos y principales localidades cerca del área de estudio.

El área de estudio se sitúa en la costa del centro-sur de Chile, específicamente en el sector Toro Bayo (39.85°S , 73.28°W), ubicado en el estuario del río Valdivia, a 5 km al suroeste de la ciudad de Valdivia y 10 km de la costa, en la XIV Región de Los Ríos, Chile (Figura 1.1). Se encuentra limitada por el río Cruces en su parte este, por el río Valdivia hacia el sur y el estero Estancilla hacia el oeste.

Desde la capital regional, Valdivia, se puede acceder a la zona de estudio tomando las vías Carampangue hacia el Puente Pedro de Valdivia, cruzando hacia Los Robles; luego los Lingues,

ruta que cruza el puente Río Cruces; y finalmente la ruta T-350. Estas rutas se encuentran pavimentadas y en buen estado.

1.4.Hidrografía

La Región de Los Ríos se destaca por sus cursos hidrográficos, con alrededor de 6.900 km de ríos y esteros, como el río Valdivia, Cruces, Calle-Calle, entre otros. También cuenta con numerosos lagos y lagunas, cubriendo aproximadamente 380 km² de extensión, siendo el Lago Calafquén el más extenso de la cuenca del río Valdivia (Juárez et al., 2012).

La cuenca del río Valdivia se extiende latitudinalmente entre los 39°20'S y 40°10'S, es una cuenca binacional que cubre un área de 11300 km², de los cuales 10400 km² se encuentran en territorio chileno, abarcado parte de la Región de Los Ríos y Araucanía (Arenas et al., 2005; Páez et al., 2014). Se compone principalmente de las subcuencas de los ríos Cruces y Calle-Calle. El río Cruces nace en el margen oeste de la cordillera andina, entre los lagos Villarrica y Calafquén, posee entre sus principales tributarios a los ríos Leufucade y Pichoy, y fluye hacia el sureste hasta unirse con el río Calle-Calle en la ciudad de Valdivia, originando el río Valdivia. La subcuenca del río Calle-Calle se origina en el lago Lacar en Argentina y abarca desde el paso internacional Huahum hasta la confluencia con el río Cruces. En la parte alta de esta subcuenca se encuentran varios grandes lagos, como Calafquén, Pirihueico, Neltume, Panguipulli y Riñihue, los cuales se encuentran sucesivamente concatenados por medio de emisarios fluviales (Juárez et al., 2012; Páez et al., 2014).

1.5.Clima

La cuenca del río Valdivia posee dos regímenes climáticos. En la parte centro-occidental, existe un clima templado cálido lluvioso con influencia mediterránea; se caracteriza por precipitaciones durante todo el año y con menor pluviosidad en los meses de verano; posee temperaturas con leves oscilaciones, que varían de aproximadamente 7°C sobre la media anual de 12,9°C debido a una moderada influencia del océano Pacífico. En el sector precordillerano, se encuentra un clima templado frío lluvioso con influencia mediterránea, se caracteriza por bajas temperaturas durante todo el año (mínima de -3°C y máxima de 18°C) y aumento de las precipitaciones con la altura, llegando a los 3000 mm anuales sobre los 1200 m s.n.m. (Juárez et al., 2012; Páez et al., 2014).

Las precipitaciones suelen ser de origen ciclonal o frontal, a veces durando varios días y superando los 100 mm por tormenta, con intensidades de hasta 10 mm/h. La evaporación es mayor en el mes de enero, con un promedio de 152 mm, y menor en junio, con 11 mm. Anualmente, se registran en promedio 807 mm de precipitación. Entre noviembre y marzo, la evaporación supera las precipitaciones (Páez et al., 2014).

Existen dos fenómenos, relacionados a las corrientes marinas, que ocurren constantemente en la cuenca del río Valdivia, lo que provoca períodos superávit o bien períodos de déficit en las precipitaciones. Estos fenómenos son El Niño y La Niña, respectivamente. La Niña provoca intensas sequías mientras que El Niño provoca intensas precipitaciones en el área (Juárez et al., 2012).

1.6. Régimen fluvial

La mayor parte de la cuenca del río Valdivia se caracteriza por poseer un régimen pluvial con dos tendencias anuales, una más húmeda con caudales altos y una más seca con caudales bajos. Los ríos registran sus caudales de descarga más altos en los meses de junio a agosto, meses en donde se concentran las mayores precipitaciones. Por otro lado, los caudales más bajos se registran en los meses de enero a abril, durante los cuales la precipitación es menor (Juárez et al., 2012; Páez et al., 2014).

2. MARCO GEOLÓGICO

2.1. Unidades morfoestructurales

En el rango latitudinal de la Región de los Ríos, las unidades morfoestructurales son, de oeste a este, Cordillera de la Costa, Macizo central, Depresión central, Cordillera de los Andes, Sistema Neuquino y Macizo Norpatagónico (Figura 2.1). Las dos últimas son las únicas que no forman parte de la cuenca del río Valdivia.

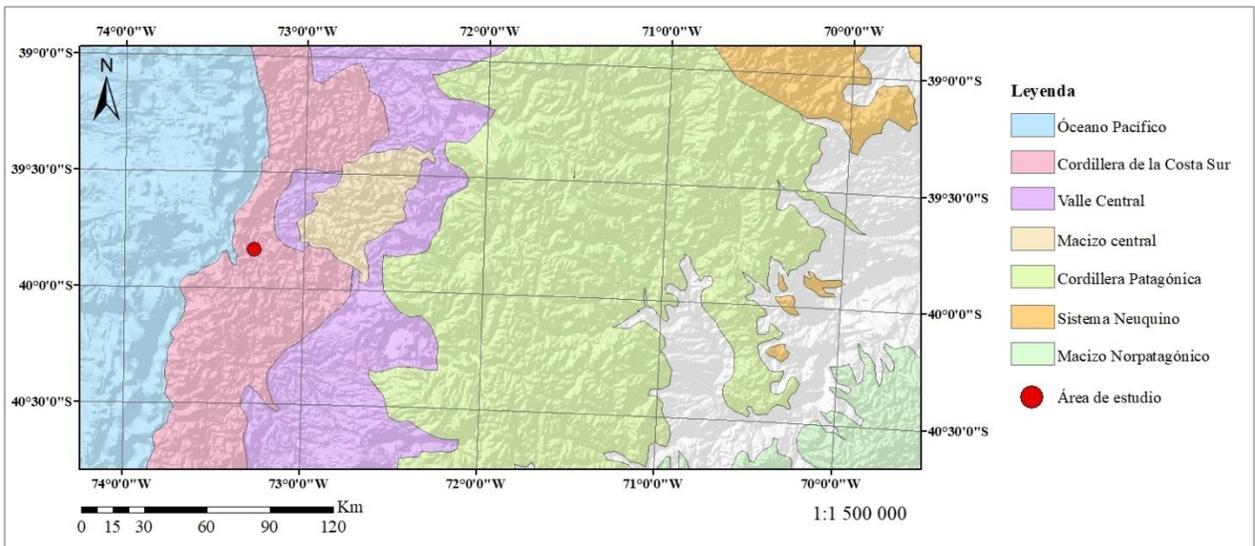


Figura 2.1. Unidades morfoestructurales en el rango latitudinal de la Región de los Ríos.

La Cordillera de la Costa se describe como un dominio de macizo segmentados de hasta 708 ms.n.m., separados por depresiones tectónicas y valles epigenéticos profundos. Se compone principalmente de rocas metamórficas del Paleozoico y remanentes dislocados de rocas sedimentarias del Cenozoico (Roco, 2022; Páez et al., 2014). La zona de estudio, ubicada en esta morfoestructura, presenta alturas máximas de alrededor de los 60 ms.n.m. con un promedio de 14ms.n.m.

El Macizo central o dorsal de Loncoche es un dominio montañoso formado por cordones y cerros que alcanzan 800 ms.n.m. que participa en la fragmentación e interrupción de la Depresión central (Páez et al., 2014).

El Valle o Depresión central presenta una topografía de llanuras y superficies de suave ondulación, con cotas inferiores a 30 ms.n.m. Posee un relleno sedimentario que registra del Mioceno al

presente, con un nivel superficial de depósitos glaciofluviales y fluvioestuarinos del Pleistoceno-Holoceno. Se reconoce un dominio precordillerano morrénico y glaciofluvial, que reemplaza a esta morfoestructura en su parte este de la región, en donde se ha desarrollado un relieve irregular de llanuras, serranías y valles (Juárez et al., 2012; Páez et al., 2014).

La Cordillera de los Andes (volcánica activa), también conocida como Cordillera Patagónica, se caracteriza por presentar un relieve fuertemente rebajado por la erosión de glaciares y ríos, modelando sierras y cordilleras empinadas entre 1000 y 1600 ms.n.m. Compuesto principalmente de rocas intrusivas del Paleozoico al Mioceno y de rocas volcánicas del Plioceno a Holoceno (Juárez et al., 2012; Páez et al., 2014).

2.2.Unidades geológicas

2.2.1. Complejo Metamórfico Bahía Mansa (Devónico - Triásico) (PzTrbm(a))

Definida por Dunhart et al. (2001) como Complejo Metamórfico Bahía Mansa (CMBM) correspondiente a un conjunto heterogéneo de rocas metamórficas, que incluye a esquistos pelíticos a semipelíticos y menor proporción de metaareniscas, esquistos máficos, rocas máficas y ultramáficas. En el área de estudio afloran hacia el oeste la asociación de litologías de esquistos pelíticos, semipelíticos y cuarcitas. La base de esta unidad no está expuesta y en techo está cubierta, discordantemente, por rocas de la Formación Santo Domingo (Mioceno) y depósitos fluvioestuarinos (Pleistoceno). Los afloramientos de esta unidad se distribuyen en gran parte de la Cordillera de la Costa y representa un sistema de acreción, basal y frontal, por subducción entre el Devónico Superior y el Triásico Inferior (Mella et al., 2012). Duhart et al. (2001) reportan edades U-Pb en circones detríticos de esquistos pelíticos entre 278 a 309 Ma, correspondiente a las edades máxima para el metamorfismo y para el protolito sedimentario.

2.2.3. Depósitos Fluvioestuarinos (Plioceno medio - Pleistoceno superior) (Plfe)

Esta unidad se compone de arenas medias a gruesas, semicementadas, compuestas por una matriz de arenas finas, arenas limo-arcillosas, limos y gravas intercaladas con lentes de arena. Presentan selección del material de regular a muy buena. Los depósitos se presentan macizo, en casos con estratificación horizontal y planar de bajo ángulo, ondulitas y marcas de fondo, con abundantes fósiles de bivalvos y gastrópodos. Presenta un dominio del componente clástico-volcánico, con líticos de andesitas y basaltos, fragmentos de plagioclasa, vidrio, máficos alterados y escaso cuarzo. En algunos sectores se han reportado niveles de paleosuelo con lentes de turba (Mella et al., 2012). Corresponden a depósitos del último periodo interglacial, del Plioceno Medio al Pleistoceno Superior. Localmente, estos depósitos son conocidos como “Cancagua”, una especie de ripio fluvial-glaciar cementado por toba que se relaciona a la actividad volcánica de la zona (Juárez et al., 2012; Roco, 2022; Vega et al., 2018)

2.2.4. Depósitos Fluviales Antiguos (Pleistoceno superior – Holoceno) (PIHf)

Corresponden a depósitos no consolidados fluviales y fluvioestuarinos que conforman terrazas de 5 m máximo por sobre el lecho de los ríos de la zona. Se componen de gravas imbricadas, medias y finas, presentan selección moderada a buena, buen redondeamiento y están inmersas en una matriz de arena media y gruesa. Están interestratificadas con arenas medias a finas, con estratificación planar horizontal, en artesa y, a menudo, con limos laminados. Sobreyace en inconformidad al CMBM y en paraconformidad a la Formación Santo Domingo y a los depósitos del último interglacial. Según el estudio de Mella et al. (2012) en las cercanías de la ciudad de Valdivia, estos depósitos aumentan su contenido en arenas y presentan restos de conchas de moluscos. Las características de estos depósitos sugieren un ambiente fluvial a estuarino asignado al Pleistoceno Superior - Holoceno (Juárez et al., 2012; Mella et al., 2012).

2.3. Geología estructural

En la Cordillera de la Costa Sur, donde se ubica la zona de estudio, se distinguen dos patrones principales de lineamientos, un sistema de orientación NE y otro de orientación NW. Los lineamientos de orientación NE corresponden a fallas extensionales, las cuales son interceptadas y desplazadas por los sistemas de orientación NW, que corresponden a fallas transcurrentes (Juárez et al., 2012; Mella et al., 2012; Muñoz, 1997).

Una de estas estructuras ubicada en la parte occidental de la zona es la Falla Río Cruces (Figura 2.2), la cual presenta una orientación NE-SW y manteos entre 60 - 80° NW. Está cubierta por depósitos glaciofluviales del Pleistoceno, y su pared colgante contiene estratos marinos de la Formación Santo Domingo. Por lo tanto, se considera que su desplazamiento está restringido entre el Mioceno medio y el Pleistoceno (Mella et al., 2012).

3. MARCO HIDROGEOLÓGICO

3.1. Balance hídrico

Roco (2022) realiza el análisis del balance hídrico de la cuenca de Toro Bayo. Basándose en datos de precipitaciones históricas para identificar las precipitaciones mínimas y máximas registradas en la cuenca y determinar el balance hídrico para años seco (año 1998) y húmedo (año 2002). Las entradas al acuífero corresponden a las precipitaciones, mientras que las salidas del acuífero corresponden a la evapotranspiración potencial (ETR), escorrentía superficial y extracción de agua a través de pozos de bombeo.

Con esto se determina que las precipitaciones varían de 18,75 a 37,75 hm³, el ETR va de 16,55 a 15,11 hm³ y la extracción por bombeo de 0,113 a 0,121 hm³, así el balance hídrico varía entre 2,09 a 22,52 hm³, dependiendo si es un año seco o húmedo, respectivamente. Los datos para un año promedio (2019) muestran un almacenamiento de 6,93 hm³ de agua. La tendencia decreciente en las precipitaciones sugiere que no se repetirán eventos de precipitación máximas históricas, lo que resultará en una disminución en la recarga del acuífero. Por lo tanto, el balance hídrico futuro no superará el máximo registrado de 22,59 hm³ de agua (Roco, 2002).

3.2. Unidades hidrogeológicas

Una unidad hidrogeológica se define como agrupaciones de rocas o depósitos sedimentarios que tienen propiedades uniformes de porosidad y permeabilidad definidas por su petrografía, textura o estructura, y con límites claramente definidos. Aquellas con permeabilidad suficientes para permitir el flujo de agua que se encuentra en ellas se consideran acuíferos, que pueden variar en calidad, desde un potencial alto a nulo (Páez et al., 2014)

En la zona de Valdivia se han diferenciado dos tipos de acuíferos: confinados o libres con porosidad primaria o granular, de menor extensión areal; y los acuíferos confinados o libres con porosidad secundaria o fisural, presentes en un área mayor. Esto según las características hidrológicas determinadas a partir de los sondajes o pozos existentes en el área de Valdivia. Se han identificado diferentes acuíferos o sistemas de acuíferos según su relevancia hidrogeológica en términos de productividad y extensión: acuíferos o sistemas de acuíferos de alta importancia hidrogeológica en depósitos no consolidados (A1, A2, A3, A4 y A5), acuífero de baja importancia hidrogeológica en depósitos no consolidados (B1), acuíferos de media importancia hidrogeológica en roca fisurada

(B2 y B3) y acuífero de baja importancia hidrogeológica en roca fisurada (C). El área de estudio se conforma por los acuíferos de las unidades //A3, B2 y C (Arenas et al., 2005).

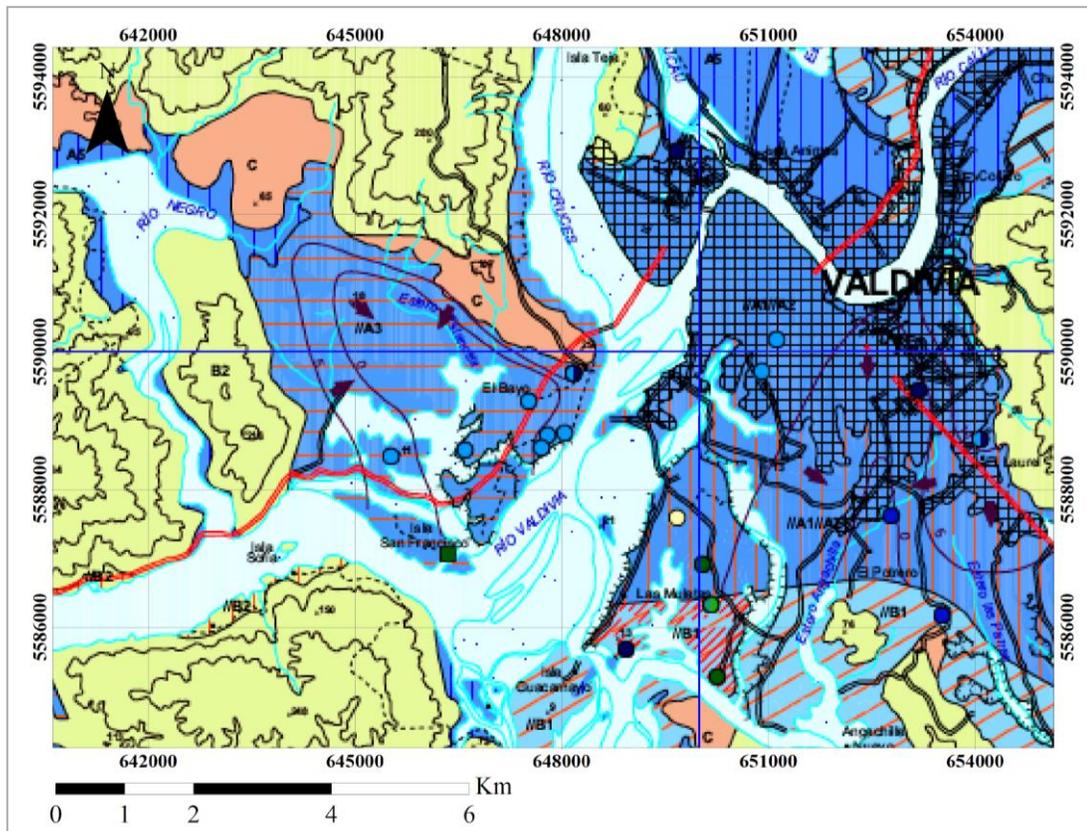


Figura 3.1. Mapa hidrogeológico con los principales acuíferos de la zona de estudio. Modificado de Arenas et al. (2005).

3.2.1. Características del acuífero //A3

Corresponde a un acuífero confinado a semiconfinado en depósitos fluvioestuarinos (PIfe), cubierto por arenas finas, limosas y consolidadas pertenecientes al mismo depósito, y localmente cubierta por arenas limosas y arcillas (PIHf), con 8 a 28 m de espesor expuesto en el sector Toro Bayo. Tiene transmisividades bajas a medias-altas ($T: 10$ y $300 \text{ m}^2/\text{d}$), un caudal explotable variable entre 1 y 6 l/s, con un caudal específico entre 0,1 y 3 (l/s)/m, permeabilidades bajas a medias ($K: 10^{-5}$ a $2 \times 10^{-4} \text{ m/s}$) y niveles estáticos a profundidades variables entre 2,4 y 15 m. Las isopropfundidades determinadas para este acuífero indican que la profundidad del agua subterránea en las inmediaciones del estero Estancilla varía entre 20 y 23 m, y aumenta hacia el sur hasta 28 m. Presentan acuíferos colgados en los estratos confinantes superiores. El agua se encuentra

frecuentemente en fisuras, a profundidades menores que 10 m, en el estrato tradicionalmente denominado canagua, correspondiente a arenas limosas arcillosas moderadamente cementadas (Arenas et al., 2005; Páez et al., 2014). Roco (2022) caracteriza esta unidad, en el sector Toro Bayo, con un espesor aproximado de 60 m y conductividad hidráulica baja (máximo de 64 m/s). Arenas et al. (2005) clasifica este acuífero con una vulnerabilidad a la contaminación baja y permeabilidad moderada a baja.

3.2.1. Características del acuífero C

Este acuífero se encuentra en rocas fisuradas de la Formación Santo Domingo (Msd). Corresponde a un acuífero libre en areniscas y arcillolitas, cubierto localmente por sedimentos permeables, fluviales (PIHf), de baja importancia como acuífero. Se estima un espesor máximo para la unidad entre 200 y 300 m. El predominio de litologías finas y el avanzado grado de alteración de los clastos y matriz otorgan a estas rocas una permeabilidad baja. El caudal reportado varía entre 0,6 y 4,5 l/s, con caudales específicos de 0,002 a 0,4 (l/s)/m. Esta unidad se encuentra subyaciendo a las unidades //A3 confiriéndole una base semipermeable y se asienta sobre rocas metamórficas de la unidad B2 (Arenas et al., 2005; Páez et al. 2014). Roco (2022) define esta unidad, en el sector Toro Bayo, con un espesor promedio de 25 m y transmisividad muy baja (promedio de 2,5 m²/día). Arenas et al. (2005) clasifica este acuífero con una vulnerabilidad a la contaminación media con una permeabilidad en general baja pero que localmente se incrementa debido a fracturas.

3.2.2. Características del acuífero B2

Este acuífero se encuentra en rocas fisuradas del CMBM (PzTrbm). Es un acuífero libre en esquistos pelíticos a semipelíticos, con intercalaciones de esquistos máficos y anfibolitas (PzTrbm), con foliación penetrativa y fracturas abiertas. No presenta porosidad primaria, por lo que no forman acuíferos de tipo intergranular. Sin embargo, presentan distintos grados de meteorización (física y química) que varía de leve a intensa, lo que permite que la recarga ocurra por infiltraciones de precipitaciones, a través de fracturas y por el aporte de los esteros en zonas con presencia de estructuras, favoreciendo la infiltración. Se reconocieron cubiertas superficiales de rocas metamórficas meteorizadas que alcanzan hasta 20 m de espesor. El nivel freático se sitúa entre los 0 y 10 m de profundidad. Las siguientes características hidráulicas se determinaron a partir del bombeo de escasos pozos en este acuífero: se registraron caudales de aprovechamiento entre 1,5 y

7,5 l/s, y caudales específicos entre 0,03 y 0,12 (l/s) /m (Arenas et al., 2005; Páez et al. 2014). Roco (2022) define esta unidad, en el sector de Toro Bayo, con una transmisividad muy baja a baja (2,4 a 36,4 m²/día). Arenas et al. (2005) clasifica este acuífero con una vulnerabilidad a la contaminación media, puesto que en algunos sectores este no se encuentra cubierto por ningún tipo de depósito; y presenta permeabilidad de moderada a baja.

3.3. Superficie piezométrica

En el estudio de Roco (2022) se determinaron las isopiezas (curvas de igual altura de agua) del sector de Toro Bayo, a partir de la medición del nivel de agua subterránea obtenidos en terreno en enero 2020 y 2021 para determinar la piezometría del área para esos años (Figura 3.2). Para la interpretación de la piezometría solo consideraron los niveles de agua subterránea y no los cuerpos de agua subterráneos.

En enero de 2020, el flujo principal de agua en la cuenca se desplazaba mayoritariamente hacia el sur, en dirección al río Valdivia. En el área centro-norte, existe una excepción, donde el flujo se adentraba en la cuenca hacia el noroeste, destacando un pozo con niveles piezométricos más bajos que los que los rodean.

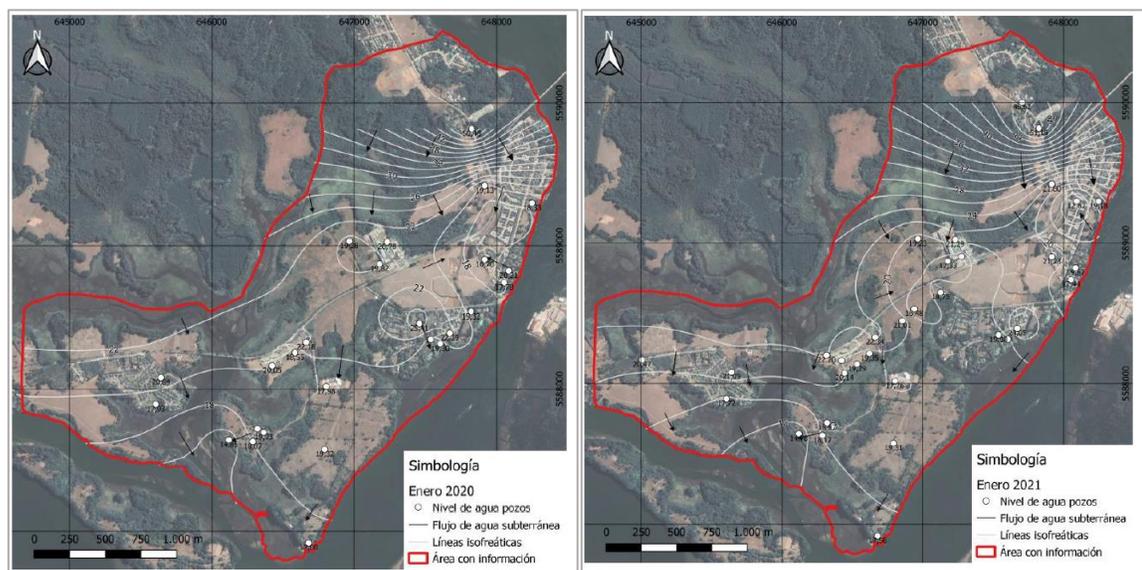


Figura 3.2. Piezometría para enero 2020 (izquierda) y enero 2021 (derecha). El área delimitada corresponde a la cuenca de estudio en donde se obtuvo información. Extraído de Roco (2022).

En enero de 2021, continúa el predominio del flujo hacia el sur. Las áreas norte y oeste mantuvieron sus niveles piezométricos. En el centro, existe una ligera disminución de la isopieza, pasando de 20 a 18 m en relación con el año anterior. En el centro-norte, continúa el flujo hacia el noroeste, pero con un cono de depresión en esa zona. La mayor diferencia respecto a 2020 se encontró en el centro, donde el flujo de agua se desvió hacia el noreste.

3.4. Hidrogeoquímica

Arenas et al. (2005) realizan una caracterización hidrogeoquímica de las aguas subterráneas del acuífero en el área de Valdivia. También realizó análisis in situ de NH_4^+ , PO_4^{3-} , conductividad, temperatura, pH y O_2 ; que permitieron determinar las facies químicas, parámetros fisicoquímicos, mineralización y calidad de las aguas.

Se determinó que las aguas del acuífero //A3 se clasifican predominantemente como bicarbonatadas cálcicas-sódicas o sódicas-cálcicas, y subordinadamente bicarbonatadas cálcicas-magnésicas. Posee valores de conductividad entre 3 y 131 mS/cm, pH entre 5,5 y 7,6 (medida en terreno), con un total de sólidos disueltos entre 65 y 115 mg/l, dureza total entre 18 y 41 mg/l CaCO_3 , alcalinidad entre 25 y 38 mg/l CaCO_3 , los contenidos de SiO_2 varía entre 28 y 53 mg/l, el oxígeno disuelto fluctúa entre 1,4 y 91,9% con promedio de 55,3%, y el potencial de óxido-reducción promedia 262,42 mV. En general, las aguas son aptas para el consumo humano, ya que los contenidos de elementos y sustancias no superan las concentraciones máximas establecidas por la NCh409/1 (INN, 1984) (Arenas et al., 2005; Roco, 2022).

Las aguas del acuífero C se clasifican como cloruradas sódicas, posee valores bajos de conductividad entre 26 y 27 mS/cm, total de sólidos disueltos entre 14,5 y 18,6 mg/l, O_2 disuelto de 8,65 mg/l, pH entre 4,5 y 6,82 (medida en terreno), dureza total entre 1,9 y 3,8 mg/l CaCO_3 , alcalinidad entre 2 y 4,1 mg/l y potencial óxido-reducción entre 307,8 – 344,5 mV. En general, los contenidos de sus elementos no sobrepasan las concentraciones máximas establecidas por la NCh. 409/1 (INN, 1984) para el consumo humano (Arenas et al., 2005; Roco, 2022).

El acuífero B2 se clasifica principalmente como cloruradas-sódicas y subordinadamente bicarbonatadas-sódicas, cloruradas-sulfatadas sódicas, cloruradas-bicarbonatadas sódicas y bicarbonatadas-cloruradas sódicas. Presentan valores de conductividad entre 16 y 101 uS/cm, total de sólidos disueltos entre 9 y 63 mg/l, O_2 disuelto entre 5,64 y 11 mg/l, pH entre 4,5 y 7,77 (medida

en terreno), dureza total entre 1,6 y 14 mg/l CaCO₃, alcalinidad entre 2,1 y 5,4 mg/l CaCO₃ y el potencial óxido-reducción entre 347,7 - 723 mV. De acuerdo con los valores obtenidos y la norma NCh. 409/1 (INN, 1984), estas aguas son aptas para el consumo humano (Arenas et al., 2005; Roco, 2022).

En términos generales, las aguas en el área de estudio son dulces y blandas, con variaciones en el pH. Los acuíferos en roca fisurada tienen pH ácido a levemente ácido, mientras que los acuíferos en depósitos no consolidados muestran un pH que va desde ácido a alcalino. Según las normativas chilenas vigentes (NCh. 409/1; INN, 1984), estas aguas serían adecuadas para el consumo humano (Arenas et al., 2005; Roco, 2022). Arenas et al. (2005) concluye que las aguas subterráneas de mejor calidad en la región de Valdivia se encuentran en el acuífero //A3 debido a su mayor circulación, impulsada por la recarga lateral de los acuíferos en roca fisurada desde el norte y oeste.

4. METODOLOGÍA Y MATERIALES

4.1. Muestreo y análisis de laboratorio

Se realizaron 2 campañas de terreno en verano enero 2021 (campaña I) y otoño abril 2021 (campaña II). En la campaña I se recolectaron 37 muestras de aguas subterráneas de diferentes pozos en el área, 2 muestras de agua superficial correspondiente a los afluentes cercanos a la cuenca: estero Estancilla y río Valdivia; además, para cada pozo fueron medidos *in situ* parámetros fisicoquímicos de temperatura (T) y pH (Anexo 1) utilizando un multiparámetro portátil modelo Hanna Hi98194. En la campaña II se obtuvieron muestras de agua lluvia del área.

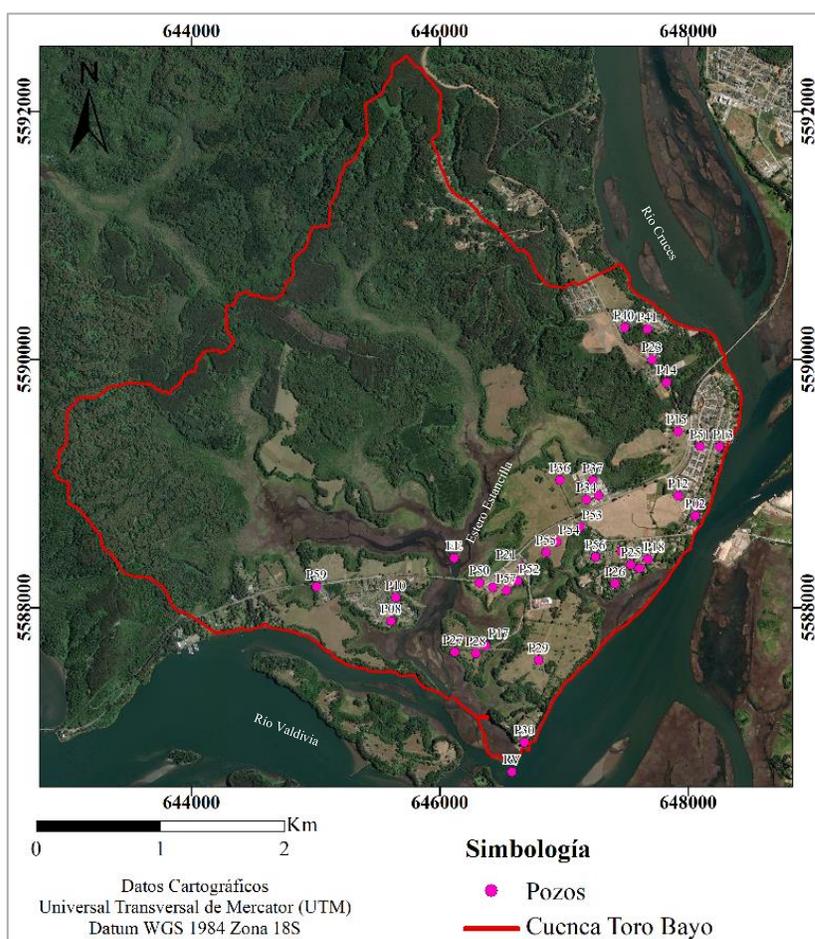


Figura 4.1. Mapa de los pozos muestreados en el sector Toro Bayo. Se presenta una delimitación de la cuenca de Toro Bayo realizada por Roco (2018), junto con los pozos de estudio enumerados con su número correspondiente y las aguas superficiales correspondientes al estero Estancilla (EE) y río Valdivia (EV).

Para la toma de muestras, se utilizaron botellas de polietileno de alta densidad previamente lavadas con 0,05M de ácido clorhídrico (HCl) y enjuagadas con agua desionizada. Al recolectar las muestras, se filtraron mediante filtro Milipore 0,45 μ m. Posteriormente las muestras se sellaron y almacenaron a 4°C hasta el análisis. Para el análisis de cationes, además, se añadió 1 ml de ácido nítrico (HNO₃) de concentración 4N para evitar la precipitación o la absorción.

Posterior a cada campaña de terreno, para la determinación de aniones, cationes y elementos trazas las muestras de agua fueron enviadas al Laboratorio de Geoquímica de fluidos de la Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas de la Universidad de Chile, donde se utilizó cromatógrafo de intercambio iónico Thermo Scientific Dionex (ICS-2100) para el análisis de aniones; para cationes mayores se empleó espectrofotómetro de absorción atómica con llama (F-AAS) Perkin Elmer PinAAcle 900F; y la medición de elementos trazas se realizó mediante espectrometría de masas cuadrupolo con plasma inductivamente acoplado (ICP-MS Q). La alcalinidad se determinó mediante un titulador automático con electrodo de vidrio combinado, y la determinación de carbonatos y bicarbonatos en agua usando el Método de Giggenbach en el laboratorio.

El análisis de los sistemas isotópicos de Li, B y Sr se desarrolló en la Universidad de Rutgers (Estados Unidos) mediante espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS). Las composiciones isotópicas de Li se expresan en notación delta en ‰ (permil) en relación con el estándar IRMM-016.

$$\delta \text{ } ^7\text{Li} = \frac{(\text{}^7\text{Li}/\text{}^6\text{Li})_{\text{Muestra}} - (\text{}^7\text{Li}/\text{}^6\text{Li})_{\text{Estándar}}}{(\text{}^7\text{Li}/\text{}^6\text{Li})_{\text{Estándar}}} \times 100$$

La composición isotópica de B se calculó en notación delta en ‰ utilizando las soluciones de referencia AE120 y AE122.

La medición de los isótopos de O y H se realizó en el Departamento de ciencias de la Tierra y la Atmósfera de la Universidad de Quebec en Montreal, Canadá; mediante espectrometría de cavidad de salida integrada (OA-ICOS). Estos valores isotópicos se expresan en ‰ en relación con el estándar de referencia internacional VSMOW.

En este trabajo se determinó el contenido de agua de mar para cada muestra mediante el cálculo del factor salino (fsea) donde se calcula la desviación iónica a partir de una mezcla conservativa de

agua de mar y agua dulce, asumiendo que el cloro (Cl^-) se comporta como un trazador conservativo (Daniele et al., 2022; Han & Currell, 2018). Para esto se utiliza la siguiente fórmula según Appelo y Postma (2005):

$$f_{\text{sea}} = \frac{\text{Cl}_{\text{Cl, muestra}} - \text{Cl}_{\text{Cl, fw}}}{\text{Cl}_{\text{Cl,sw}} - \text{Cl}_{\text{Cl, fw}}} \times 100$$

donde $\text{Cl}_{\text{Cl,muestra}}$ representa la concentración de Cl^- de la muestra, $\text{Cl}_{\text{Cl, fw}}$ la concentración de Cl^- de agua dulce y $\text{Cl}_{\text{Cl,sw}}$ la concentración de Cl^- de agua de mar. Para el cálculo, la concentración de Cl^- de agua dulce corresponde al resultado obtenido de la muestra con la menor concentración de este elemento en su composición y para la concentración de Cl^- en agua de mar, tenemos dos casos, uno donde la concentración de Cl^- corresponde a la muestra con mayor concentración de este elemento, correspondiente al estero Estancilla; el otro caso, corresponde a la concentración de Cl^- en el agua de mar estándar (20093 mg/l).

En este estudio, se utilizó un análisis estadístico multivariable correspondiente al análisis de conglomerados jerárquicos, con el propósito de clasificar las muestras de agua según sus similitudes hidrogeoquímicas. Previo al análisis se realizó un preprocesamiento de datos donde se descartaron los parámetros que presentaban un número significativo de muestras por debajo del límite de detección, parámetros faltantes y parámetros que muestran muy pequeñas variaciones (Cloutier et al., 2008). Se aplicó el análisis multivariable mediante el software STATGRAPHICS, donde se incluyeron iones mayores (Na^+ , K^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2} , Cl^- , SO_4^{-2} , NO_3^- , HCO_3^- , SiO_2), así como elementos menores y traza (Li, B, Al, Fe, Mn, Cu, Zn, As, Rb, Sr, Ba, V).

5. RESULTADOS

Se analizaron 40 muestras de agua, correspondientes a 37 pozos de agua, 2 cursos superficiales y 1 muestra de agua proveniente de las precipitaciones. Para cada muestra se obtuvo las concentraciones de elementos mayores, menores y traza; además de composiciones isotópicas de Li, B, Sr, O y H.

5.1. Elementos mayores

Para los cationes mayores, el Na^+ medido varía entre 0,022 y 51,979 mEq/L ($\bar{x}=3.502$), el K^+ entre 0,005 y 1,228 mEq/L ($\bar{x}=0,092$), el Ca^{+2} entre 0,017 y 3,593 mEq/L ($\bar{x}=0.473$), el Mg^{+2} entre 0,005 y 12,483 mEq/L ($\bar{x}=0,891$) y el SiO_2 varía entre 0,002 y 2,14 mEq/L ($\bar{x}=1,098$). En general, las menores concentraciones de estos elementos se encuentran en las aguas provenientes de las precipitaciones. Mientras que las mayores concentraciones, con excepción del SiO_2 , se encuentran en las aguas provenientes de los afluentes superficiales (ver Anexo 2).

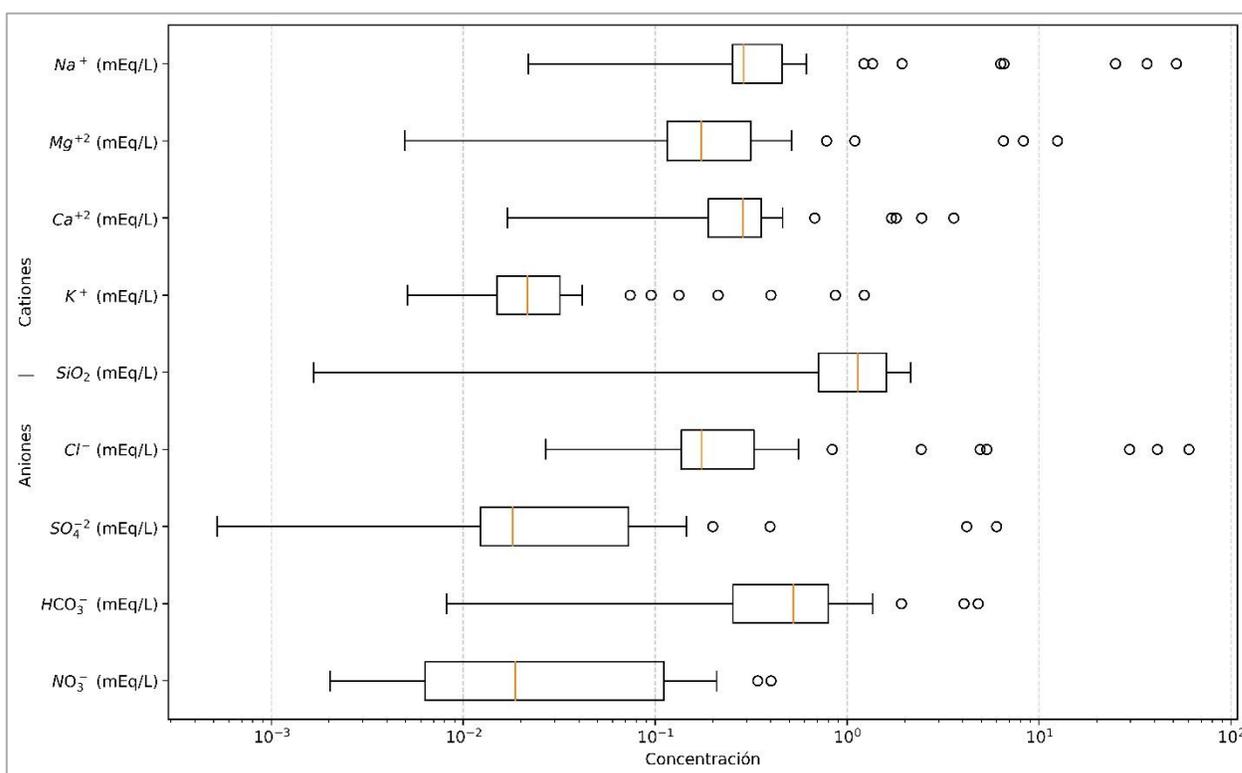


Figura 5.1. Box-Plot de las concentraciones de elementos mayores de las muestras del acuífero Toro Bayo. Se observa la dispersión de los datos (valores extremos, los cuartiles y mediana de los datos) para cada elemento.

Respecto a los aniones, el Cl^- oscila en el rango de 0,027 a 60,415 mEq/L ($\bar{x}=3,778$), el SO_4^{2-} de 0,001 a 6,007 mEq/L ($\bar{x}=0,3$), el NO_3^- de 0,002 a 0,401 mEq/L ($\bar{x}=0,073$) y el HCO_3^- oscila entre 0,008 a 4,819 mEq/L ($\bar{x}=0,75$). El Cl^- y SO_4^{2-} , al igual que en los cationes, las concentraciones más elevadas se encuentran en las aguas superficiales, esto no se aprecia para el caso del NO_3^- y HCO_3^- (Figura 5.1).

5.2.Elementos menores y traza

En la Tabla 5.1, se presenta un resumen de las concentraciones de elementos menores y trazas, acompañado de una representación gráfica en la Figura 5.2 que ilustra la distribución estadística de la totalidad de los datos (Anexo 3). El B destaca como el elemento con las concentraciones más elevadas en las aguas subterráneas del acuífero, seguido por Fe, Cu, Sr, Al, V, Mn, Zn, Li, As, Ba y, por último, el Rb, que corresponde al elemento con las concentraciones más bajas medidas.

Tabla 5.1. Concentraciones mínimas, máximas y promedio de los elementos menores y traza.

Concentración (mEq/L)	Mínima	Máxima	\bar{x}
B	0,001	0,1350	0,011
Fe	1,00E-05	0,0400	0,004
Cu	3,15E-06	0,0292	0,002
Sr	1,23E-05	0,0261	0,003
Al	1,00E-03	0,0240	0,003
V	2,00E-05	0,0220	0,001
Mn	1,00E-05	0,0100	0,001
Zn	4,00E-04	0,0070	0,002
Li	4,32E-06	2,33E-03	1,46E-04
As	1,20E-06	2,17E-03	9,15E-05
Ba	7,43E-06	1,13E-03	1,47E-04
Rb	4,56E-06	1,83E-04	2,66E-05

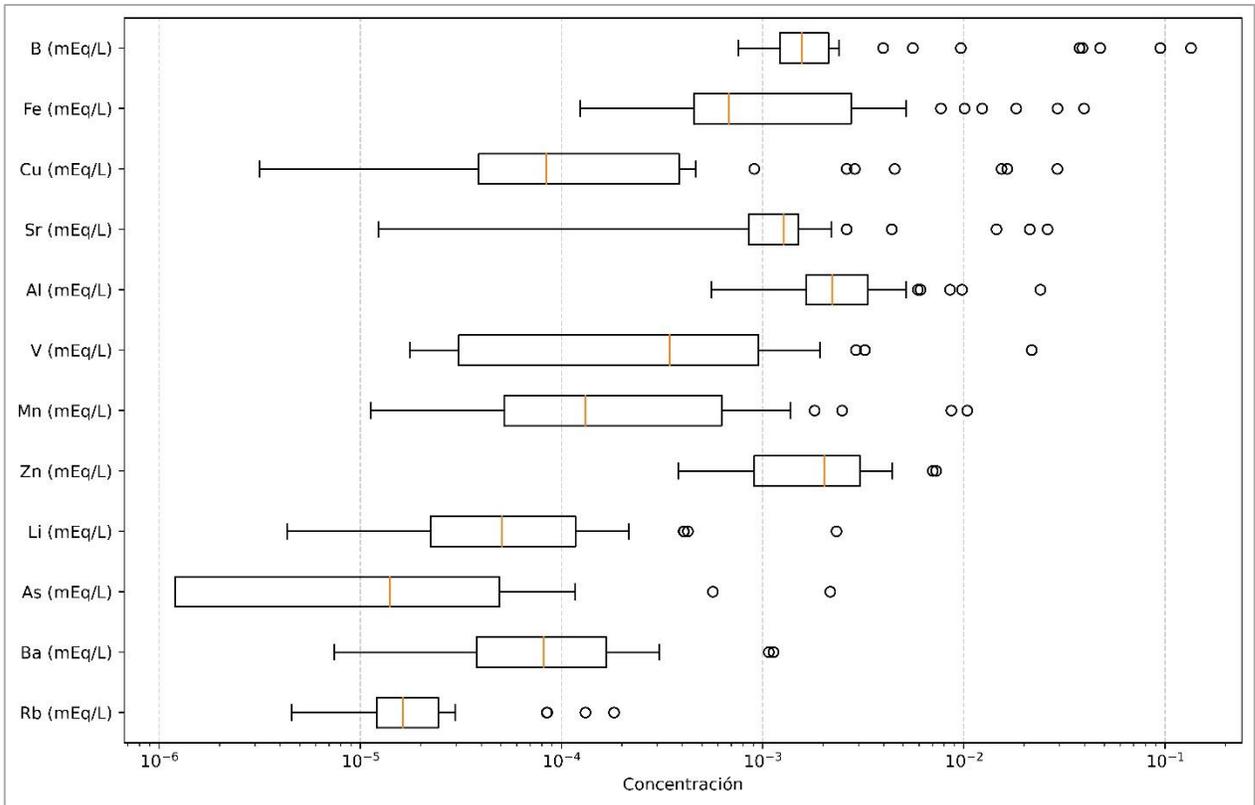


Figura 5.2. Box-Plot de las concentraciones de elementos menores y traza de las muestras. Se observa la dispersión de los datos para cada elemento.

5.3. Sistemas isotópicos

En la Figura 5.3 se observa la distribución de las muestras de agua según sus contenidos isotópicos de $\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^2\text{H}$ en contraste con la línea de agua meteórica mundial (GMWL; $\delta^2\text{H} = 8 \times \delta^{18}\text{O} + 10$) y la línea local de agua meteórica correspondiente a La chamiza, Puerto Montt (LMWL; $\delta^2\text{H} = 6,68 \times \delta^{18}\text{O} + 0,7$; $R^2=0,93$; $N=283$; International Atomic Energy Agency, IAEA). Las composiciones isotópicas para el $\delta^{18}\text{O}$ varían de $-6,9$ a $-5,4\text{‰}$ y presenta una media de $-6,1\text{‰}$. Para el $\delta^2\text{H}$ el rango de las composiciones va de $-49,8$ a $-35,8\text{‰}$ y promedio de $-38,7\text{‰}$. El río Valdivia (RV) corresponde a la muestra de agua que plotea en el extremo más negativo del sistema isotópico con $\delta^{18}\text{O}$ de $-6,9\text{‰}$ y $\delta^2\text{H}$ de $-49,8\text{‰}$, mientras por el otro extremo las muestras de agua con los contenidos isotópicos más livianos corresponden a P22 y P51 (Anexo 4).

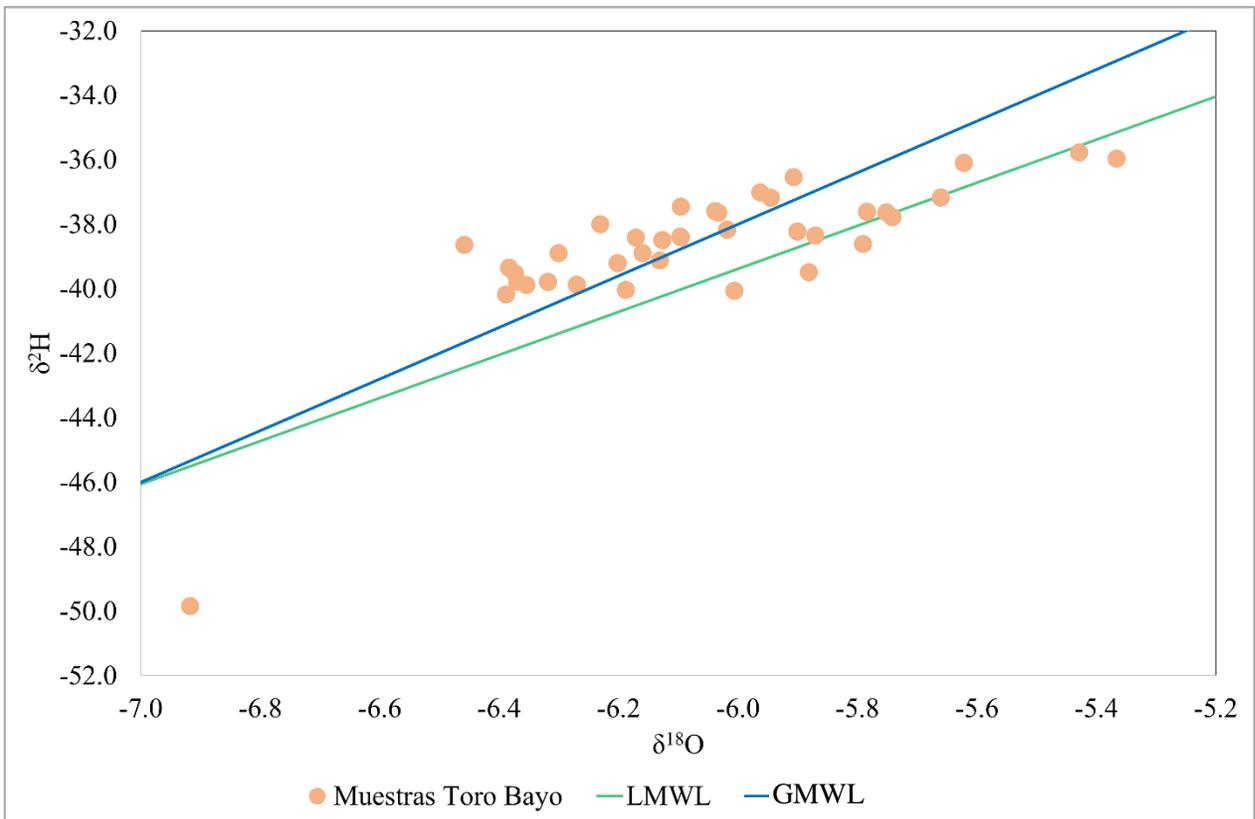


Figura 5.3. Composición isotópica de $\delta^{18}\text{O}$ vs $\delta^2\text{H}$ para las muestras de agua del acuífero Toro Bayo. GMWL es la Línea Global de Agua Meteórica, y LMWL es la Línea de Agua Meteóricas de Puerto Montt (La Chamiza).

El rango de $\delta^7\text{Li}$ en las aguas muestreadas abarca desde +5,00 a +29,69‰ (Tabla 1) con una media de +14,12‰. Los mayores valores se obtienen de los cursos superficiales correspondientes al estero Estancilla (EE) seguido del río Valdivia (RV), mientras que el menor valor se encuentra en el P18.

Los valores isotópicos del $\delta^{11}\text{B}$ en las aguas muestran rangos que varían de +12,2 a +43,3‰ con un promedio de 28,69‰. Las aguas correspondientes al P10 contienen los mayores valores de $\delta^{11}\text{B}$, seguido de P17 y río Valdivia (RV) (Tabla 5.2).

Para la razón $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, se observa un valor mínimo de 0,704, máximo de 0,709 y una media de 0,706. De manera similar al sistema isotópico de Li, los mayores valores para $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ se observan en el estero Estancilla seguido del río Valdivia.

Tabla 5.2. Composición isotópica de B, Li y Sr para los pozos muestreados.

Muestra	$\delta^{11}\text{B}$	$\delta^7\text{Li}$	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$
P10	43,3	19,62	0,708415
P12	40,7	11,52	0,706097
P17	43,2	6,38	0,704895
P18	35,7	5,00	0,704725
P26	15,8	8,60	0,704160
P34	13,2	10,80	0,704270
P37	15,0	8,67	0,704044
P53	14,9	16,63	0,705771
P59	12,2	9,20	0,704323
EE	39,9	29,69	0,709751
RV	41,5	29,26	0,709027

5.4. Análisis jerárquico

Las asociaciones de muestras (pozos) en función de su geoquímica de elementos mayores, menores y traza se presentan en la Figura 5.5. En este estudio, se optó por utilizar la distancia euclidiana como medida de similitud entre los sitios muestreados, y se aplicó el método de Ward como criterio de vinculación en el análisis de conglomerados. Esta selección se realizó con el fin de obtener los grupos más distintos para el estudio.

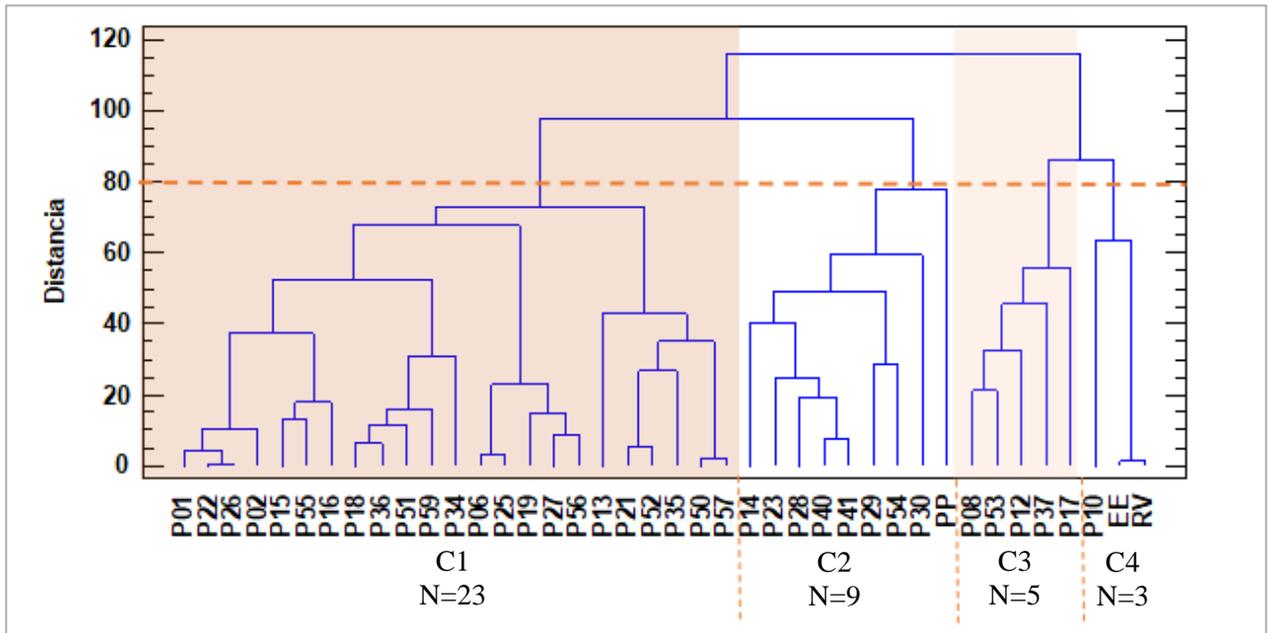


Figura 5.4. Dendrograma del análisis jerárquico utilizando método de Ward y distancia euclidiana. Se observan los 4 *cluster* principales, con distancias de vinculación menor a 80 (línea segmentada naranja). N corresponde al número de muestras de cada asociación.

El dendrograma muestra la división en 4 asociaciones o “*clusters*” (C1, C2, C3, C4), con una distancia euclidiana igual a 80. La primera asociación (C1) está conformado por 23 pozos, la segunda asociación (C2) contiene 9 muestras de agua entre las cuales está la muestra de agua proveniente de precipitaciones, la tercera asociación (C3) contiene 5 muestras de agua de pozos y la cuarta asociación (C4) contiene 3 muestras de agua siendo 2 correspondientes a aguas superficiales.

6. DISCUSIÓN

6.1. Diagrama de Piper

En la Figura 6.1 se presenta el diagrama de Piper, que permite la clasificación de la composición química de las aguas y la identificación de algunos procesos geoquímicos dominantes. Se presentan las muestras de agua subterránea y agua superficial, etiquetadas según sus respectivos grupos.

Las familias catiónicas resultantes son principalmente sódicas y mixtas, siendo C1 predominantemente de aguas mixtas y C4 de aguas sódicas. En cuanto a las familias aniónicas, se distinguen las cloruradas, bicarbonatadas y mixtas, destacándose que C1 corresponde principalmente a aguas bicarbonatadas y C4 únicamente cloruradas. Para los C2 y C3 no se observan clasificaciones específicas.

Así, las facies hidrogeoquímicas corresponden a: C1 mayoritariamente presenta facies bicarbonatadas mixtas, a excepción de P35, que corresponde a sulfatada mixta. C2 se clasifica principalmente con facies clorurada sódica, salvo P28, que corresponde bicarbonatada mixta, y P29, a facies bicarbonatada sódica. C3 se asocia con facies clorurada sódica, con la excepción de P08, clasificado como bicarbonatada sódica, y P37, como bicarbonatadas mixtas. C4 se clasifica exclusivamente con facies cloruradas sódicas.

En términos generales, las aguas del área de estudio se agrupan en dos facies hidrogeoquímicas: aguas bicarbonatadas mixtas (HCO_3 -Mixta) y aguas cloruradas sódicas (Cl-Na). Las aguas pertenecientes a las facies HCO_3 -Mixta indican aguas subterráneas poco profundas o aguas dulces, mientras que la facies Cl-Na sugiere aguas subterráneas salinizadas, marinas o agua subterránea antigua y profundas (Mendoza, 2015). En consecuencia, C1 sugiere la existencia de aguas subterráneas dulces, mientras que C2, C3 y, en particular C4, sugieren un importante proceso de salinización o aguas que se encuentran a mayores profundidades.

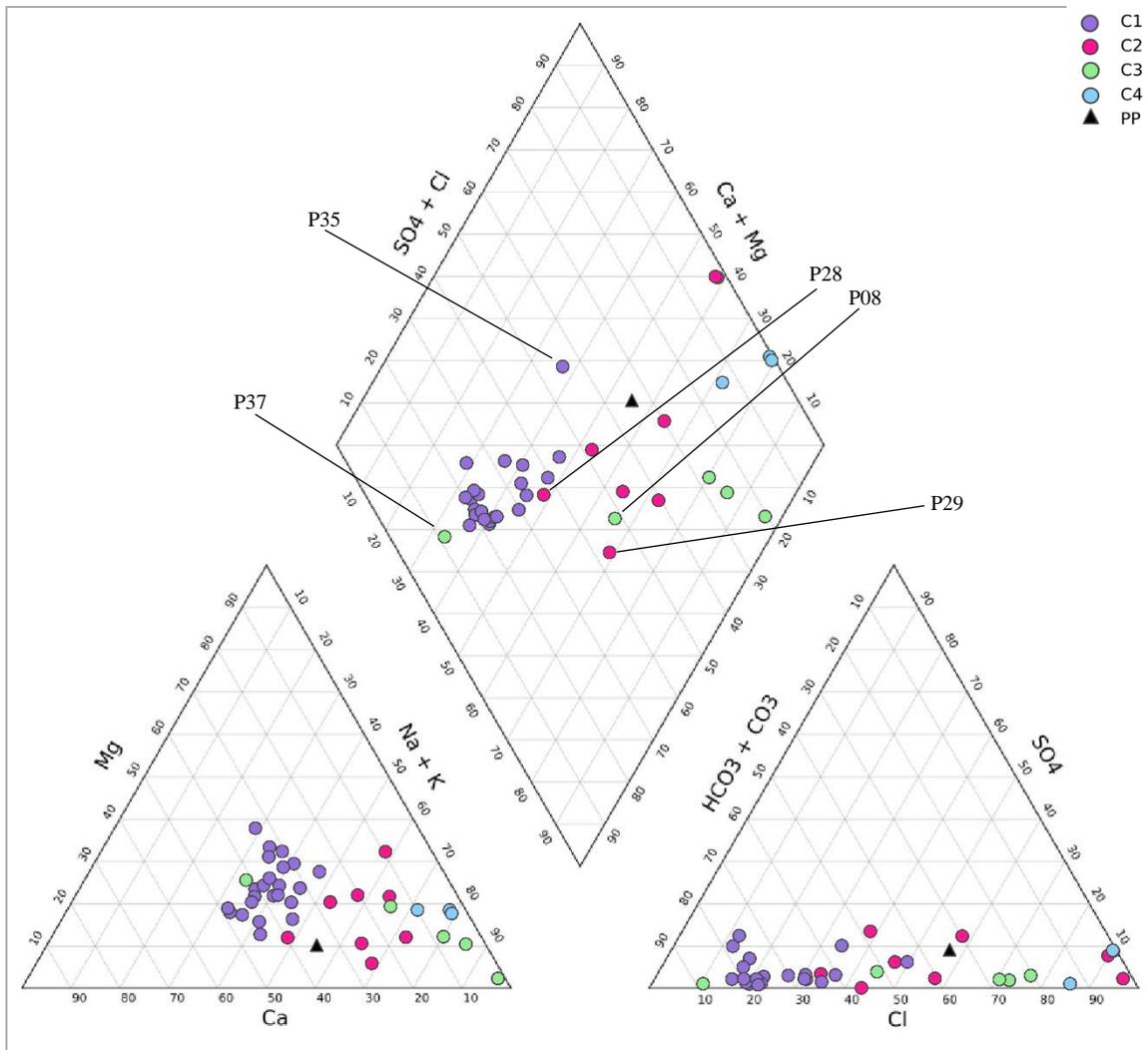


Figura 6.1. Diagrama de Piper de las muestras de agua subterránea y superficial del acuífero Toro Bayo etiquetadas según sus respectivos *clusters*.

6.2. Factor salino

En términos generales, la mayoría de los pozos muestran un bajo porcentaje de mezcla de agua dulce-salada en comparación con el estero Estancilla, que varía de 0 a 0,41%. Luego, se observa un aumento en los pozos P08, 035, 037 y P53, con porcentajes que oscilan entre 0,41 y 3,88%, para luego pasar a un aumento significativo en la mezcla de agua, alcanzado un 8,02 y 8,7% para los pozos P17 y P12, respectivamente. Finalmente, el porcentaje más alto de mezcla de agua con el estero Estancilla se encuentra en el P10 con un valor de 68,39% (Figura 6.2).

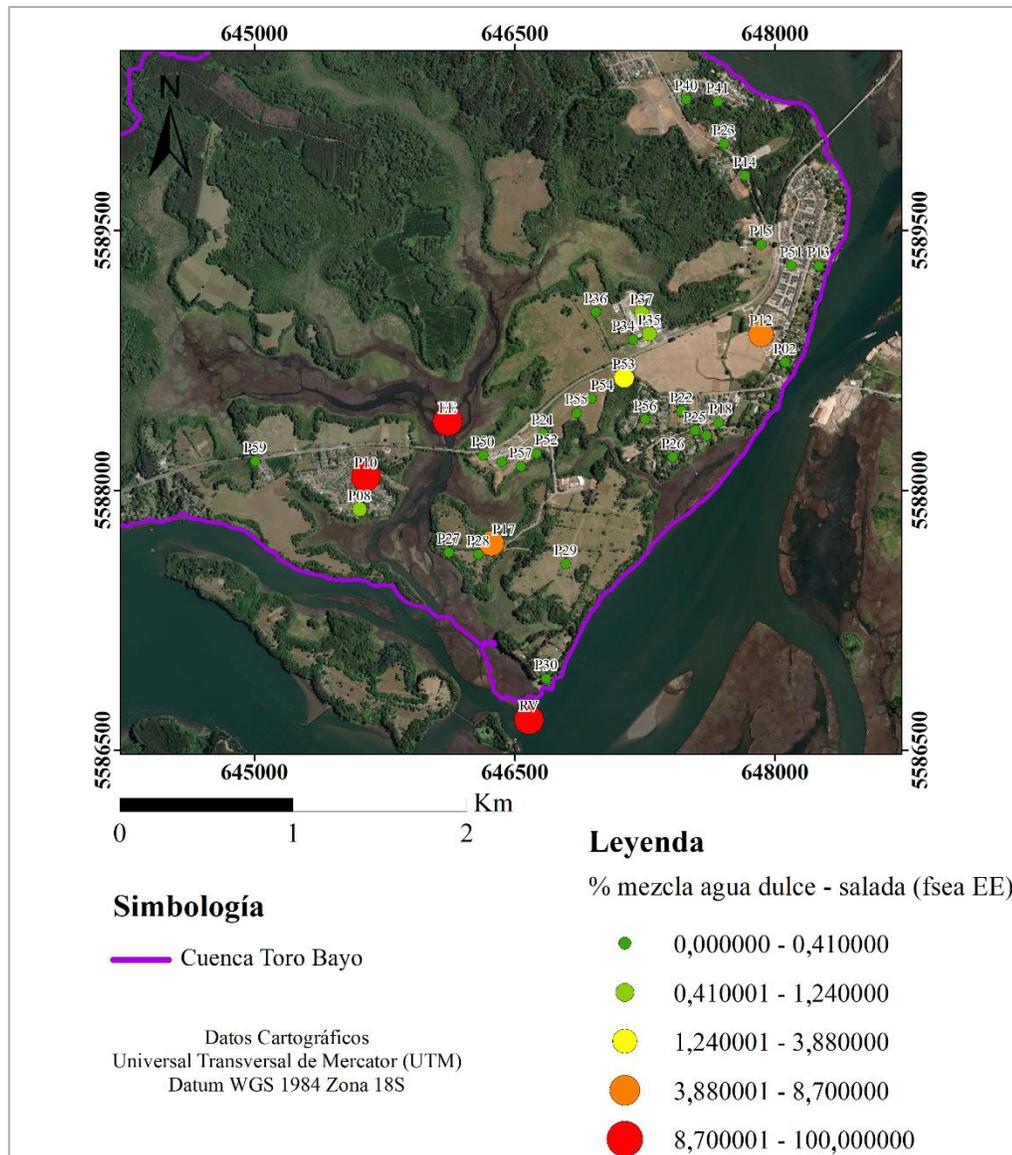


Figura 6.2. Distribución espacial de los resultados del porcentaje de mezcla de agua dulce-salada respecto a la concentración de Cl⁻ del estero Estancilla (fsea EE) en la cuenca de Toro Bayo.

Para la mezcla con agua de mar utilizando la concentración estándar de agua de mar (20093 mg/l), se observa que el estero Estancilla presentan una mayor mezcla con el agua de mar que el río Valdivia, con porcentajes de 10,66% y 7,29%, respectivamente. Estos valores son los más altos, seguidos del P10 con un 5,21% de mezcla de agua dulce – salada, para luego la mayoría de los pozos poseer valores entre 0,93 a 0% de mezcla (Anexo 5 y Anexo 6).

Para el consumo humano, contenidos de un 2% de agua de mar en un acuífero de agua dulce supera los límites organolépticos para el cloruro, manifestándose con un sabor salado en el agua. Si la mezcla excede el 4% el agua se vuelve prácticamente inutilizable, y si la proporción supera el 6%, el agua solo puede ser empleada con fines de enfriamiento (de maquinaria o sistemas industriales) y descarga controlada al medio ambiente (Mahlknecht et al., 2017).

Se evidencia una correlación directa entre los porcentajes más elevados de mezcla de agua dulce-salada y la asociación C4, seguida de C3, que exhibe los segundos valores más altos de mezcla. Esta relación no es evidente para las asociaciones C1 y C2 (ver Anexo 7). La muestra P35 pertenece a la asociación C1, sin embargo, presenta valores de mezcla superiores a los observados para dicha asociación, muestra que se clasificaba en una facies diferente de su *cluster*.

Debido a que el área de estudio se encuentra en una zona con desarrollo poblacional, es esperable cierto aumento de la salinidad del agua subterránea en el acuífero como consecuencia de la recirculación del agua subterránea, ocasionada por el bombeo para fines de riego e infiltración de los flujos de retorno de riesgo. Mahlkecht et al. (2017) sugieren que las concentraciones de agua salada pueden aumentar hasta cinco veces sus valores naturales si se mantiene un régimen de extracción intenso. En consecuencia, se presume que los pozos P53, P17, P12 y P10 están experimentando una sobreexplotación debido a la extracción excesiva de agua subterránea, la cual supera la recarga total de agua dulce del acuífero.

Garcés-Vargas et al. (2013) señala que el estuario del río Valdivia exhibe una naturaleza dinámica, clasificándose como parcialmente mezclado. Esta característica dinámica se atribuye a la variabilidad estacional en el caudal del río, influenciado por los cambios estacionales, así como por las fuerzas atmosféricas y oceánicas. Durante la primavera e invierno, el estuario adopta un comportamiento de cuña salina, producto del mayor caudal de los ríos afluentes. En contraste, en verano y otoño, se presenta como parcialmente mezclado, producto del menor caudal de los cursos superficiales en esos períodos (Garcés-Vargas et al., 2013). Es por esto que el elevado porcentaje de mezcla agua dulce-salada para el río Valdivia (RV) y estero Estancilla (EE), se vincula a la interacción con el agua de mar, debido a su proximidad, lo que resulta en el transporte de agua salada por los canales de estos afluentes en época donde la cuenca recibe los menores caudales.

6.3. Intrusión salina

El ion cloruro (Cl^-) se considera un trazador conservador en el agua subterránea, siendo fundamental para evaluar la salinización del agua al comparar su concentración con otros iones y con el agua de mar. Este halógeno se destaca por ser biofílica y petrológicamente incompatible, ya que no se ve afectado significativamente por procesos de sorción o transformaciones biológicas. Se asocia principalmente con la intrusión de agua de mar y, en menor medida, con aerosoles marinos debido a la proximidad del mar (Álvarez et al., 2016; Daniele et al., 2011; Daniele et al., 2022; Mahlknecht et al., 2017).

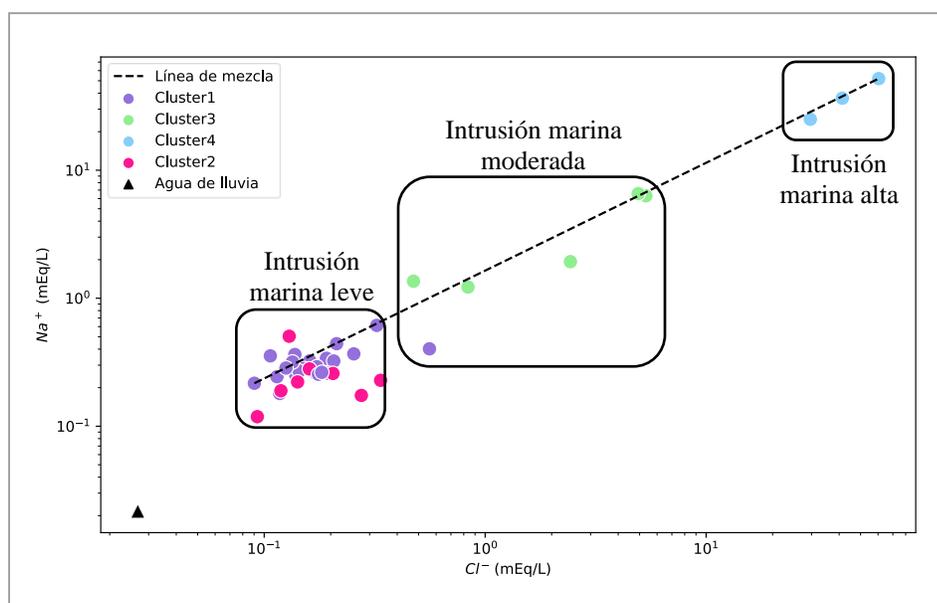


Figura 6.3. Gráfico bivariado de Na^+ vs Cl^- junto con las 4 asociaciones, agua de lluvia y la línea de mezcla.

En la Figura 6.3, se representan las concentraciones de los iones Cl^- y Na^+ para cada asociación, contrastadas con la línea de mezcla que conecta la muestra con la mayor concentración de Cl^- (EE) y la de menor concentración (P55). En general se observa una correlación positiva del Na^+ con el Cl^- que sigue la tendencia de la línea de mezcla, lo que sugiere un origen común para estas especies químicas, principalmente relacionado con la intrusión de agua de mar.

La correlación más evidente se observa en el *cluster 4*, el cual corresponde a las muestras con las concentraciones más altas de Cl^- y Na^+ , indicativas de un elevado grado de salinidad asociado a la intrusión marina. El *cluster 3* corresponde a muestras con una intrusión salina moderada, evidenciada por concentraciones menores de Cl^- y Na^+ . Por otro lado, los *clusters 1 y 2* incluyen

muestras con las concentraciones más bajas de Cl^- y Na^+ , sugiriendo una menor influencia del proceso de intrusión salina. La falta de una clara separación entre estas dos últimas asociaciones podría sugerir que estos *clusters* están siendo afectados por otros procesos hidrogeoquímicos.

De manera similar, se observa una correlación positiva en la concentración de los iones Mg^{+2} , K^+ y SO_4^{-2} con respecto al Cl^- (ver Anexo 8). La asociación C4, que presenta la mayor salinidad, exhibe concentraciones elevadas de estos iones, mientras que C3 muestra una salinidad moderada. Por otro lado, las asociaciones C1 y C2 presentan las menores concentraciones de salinidad, sin una clara separación entre estos dos últimos grupos.

En los casos donde no existe una relación directa con el Cl^- y otras especies químicas (Anexo 8), las agrupaciones de muestras de agua podrían estar vinculada con la hidrogeología del acuífero (Daniele et al., 2011) o bien sugerir más de una fuente para estos elementos.

6.4. Interacción agua-roca

La geología desempeña un papel fundamental en la señal geoquímica del transporte de metales. En una cuenca hidrográfica, los metales pueden originarse a partir de las concentraciones naturales presentes en las rocas y suelos. Estos metales tienden a movilizarse hacia los cursos de agua mediante procesos como la escorrentía superficial, erosión y lixiviación (Fischer, 2023).

El Al, Fe y Mg son elementos formadores de rocas. El Al es un componente principal en minerales silicatados como feldspatos y olivinos en el caso de rocas ígneas, y micas en el caso de rocas metamórficas foliadas (Fischer, 2023; Hem, 1985; Winter, 2001). El Fe y Mg son elementos esenciales en minerales secundarios ferromagnesianos, como anfíboles, piroxenos o micas, donde el Mn a menudo sustituye los sitios estructurales de Fe y Mg (Fischer, 2023; Hem, 1985; Winter, 2001).

En la región de estudio el CMBM comprende a la mayor parte de la Cordillera de la Costa y a las rocas sedimentarias del Cenozoico (Juárez et al., 2012). Los esquistos pelíticos, esquistos máficos y rocas máficas y ultramáficas que componen a este complejo, es el material parental dominante de la zona (Tardani et al., 2023). Específicamente en el sector Toro Bayo, los esquistos pelíticos asociados al CMBM exhiben asociaciones minerales que incluyen micas, albita y minerales ferromagnesianos como anfíboles, magnetita y clorita subordinadas (Mella et al., 2012). Además, los depósitos fluvioestuarinos (Plfe) en su mayoría presentan un cemento compuesto por óxidos de

hierro, esmectitas, sílice y zeolita en menor medida. La componente clástico-volcánica de Plfe, que predomina en la zona, contiene fragmentos de plagioclasa básica a intermedia y máficos alterados (Mella et al., 2012). Todas estas fases minerales podrían actuar como fuente de Ca, Fe, Mg, Al y, en menor medida, de Mn.

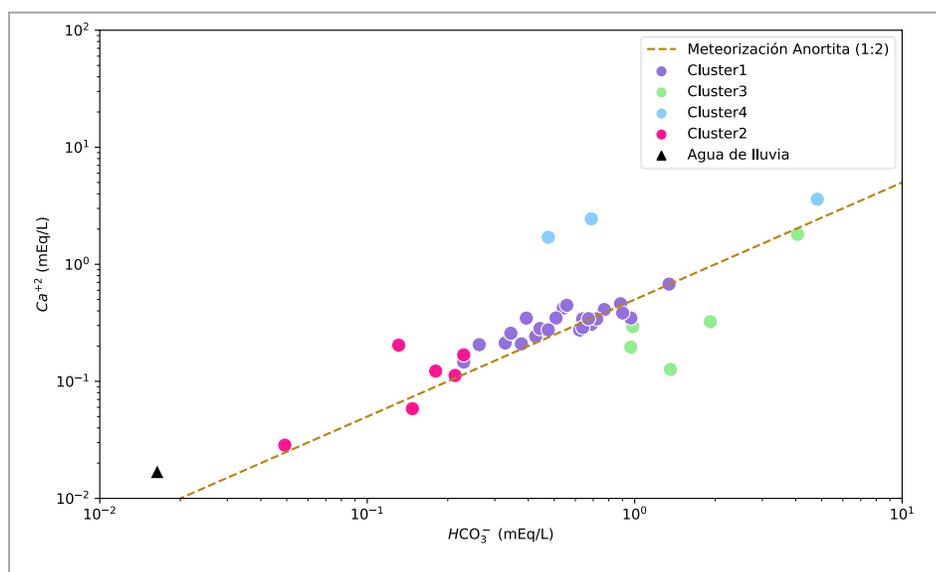


Figura 6.4. Gráfico bivariado de las concentraciones de Ca^{+2} y HCO_3^- y la recta que indica meteorización de anortita.

El Ca se puede encontrar en minerales de plagioclasa, piroxenos, anfíboles, olivino y feldespatos (Nanzyo & Kanno, 2018). En la Figura 6.4 se observa la relación entre las especies químicas de Ca^{+2} y HCO_3^- . Las asociaciones C1 y C2 se ajustan bien a la línea 1:2 que indica una fuente común relacionada a la meteorización de anortita. Esto puede ser corroborado analizando las relaciones entre los iones Ca^{+2} y HCO_3^- en función de las reacciones químicas de hidrólisis de algunas plagioclasas, en este caso anortita, que se muestran a continuación y define la relación estequiométrica entre los iones considerados.



Para C3 y C4 la mayoría de las muestras se grafican alejadas de esta recta, indicando otra fuente para estas especies químicas, probablemente asociada a la intrusión salina o a más de una litología.

De manera similar, se observa un patrón análogo en las concentraciones de SiO_2 y Na^+ en el agua subterránea, las cuales son originadas por la meteorización feldespatos. En la Figura 6.5, se observa

que la asociación C1 se ajusta bien a la línea 1:2 indicativa de una fuente relacionada a la hidrólisis de albita para SiO_2 y a la línea 1.18:0.82 para la meteorización de plagioclasa intermedias, ambos con relación a HCO_3^- (Anexo 9). En el caso de las asociaciones C2, algunas muestras se ajustan bien a las rectas, mientras que otras se encuentran alejadas, lo cual sugiere la presencia de una fuente adicional de estos elementos. Este patrón se repite de manera similar para C3 y C4.

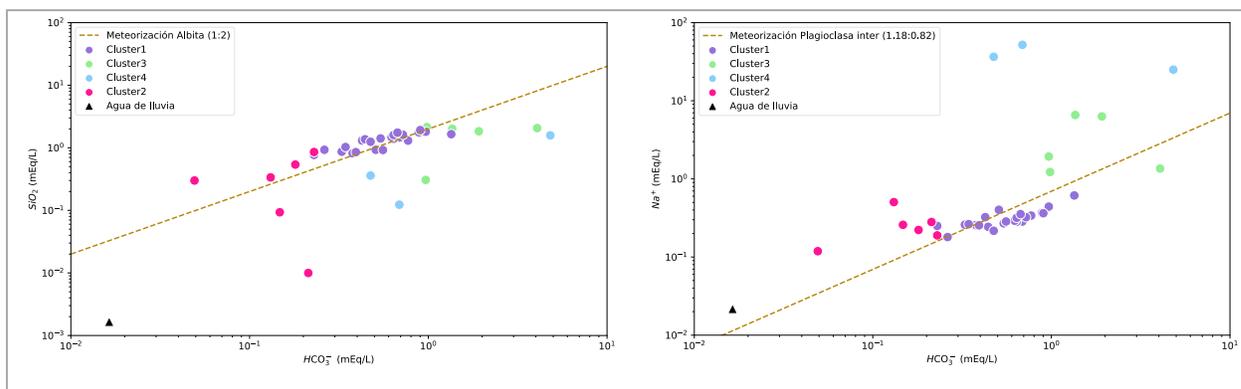


Figura 6.5. Gráfico bivariado de SiO_2 (izquierda) y Na^+ (derecha) vs HCO_3^- y la línea que indica la relación estequiométrica de la meteorización de plagioclasas.

La hidrólisis de anfíboles, presentes tanto en CMBM como en Plfe, también contribuye a la presencia de especies químicas en las aguas. En la Figura 6.6, se observan las líneas estequiométricas que indican la meteorización de anfíboles (ver Anexo 9). Similar a la meteorización de plagioclasa, la asociación C1 es la que mejor se ajusta a la línea estequiométrica, mientras que en C2, C3 y C4, al no ajustarse adecuadamente todas las muestras a la recta, sugiere la presencia de otras fuentes adicionales de las especies químicas en esas aguas, posiblemente relacionadas con la intrusión de agua de mar u otras litologías presentes en la zona.

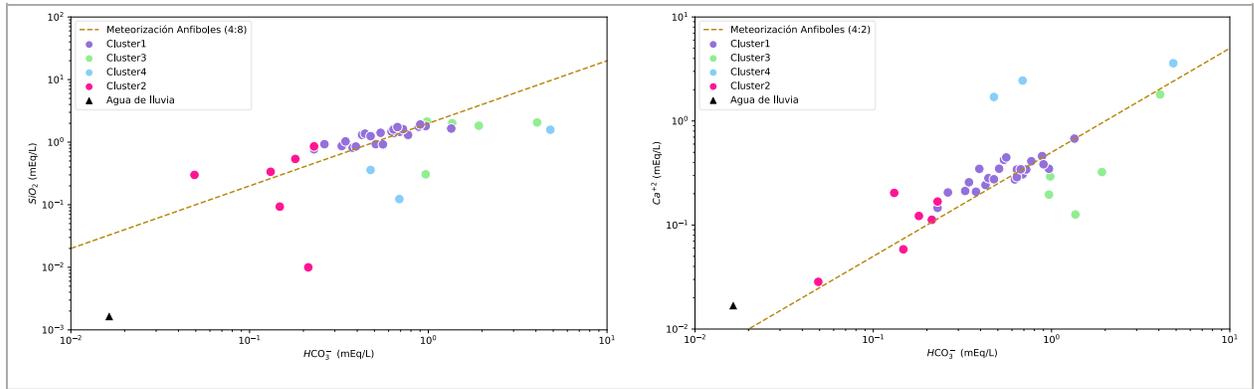


Figura 6.6. Gráfico bivariado de SiO_2 (izquierda) y Ca^{+2} (derecha) vs HCO_3^- y la línea que indica la relación estequiométrica de la meteorización de anfíboles.

Respecto al Mg, es común encontrarlo en fases minerales de olivino, piroxenos y anfíboles, también en silicatos, biotita y minerales arcillosos como clorita (Nanzyo & Kanno, 2018). Generalmente se considera como un elemento principalmente móvil durante el proceso de meteorización, liberándose a la fase acuosa en forma de iones solubles mediante la lixiviación de minerales (Fischer, 2023; Hem, 1985). Fischer (2023) señala que la concentración de Mg en el agua es originada por las micas que constituyen los esquistos correspondientes al CMBM. En la Figura 6.7, se observa la relación estequiométrica de la meteorización de piroxenos para el Mg^{+2} y el Ca^{+2} con relación al HCO_3^- . En este caso, se observa una buena correlación para Mg^{+2} en C1, C2 y C3, mientras que para el Ca^{+2} , C3 parece agotado en comparación con la línea de meteorización. Para ambos iones, C4 muestra una desviación significativa de la recta, indicando una fuente adicional.

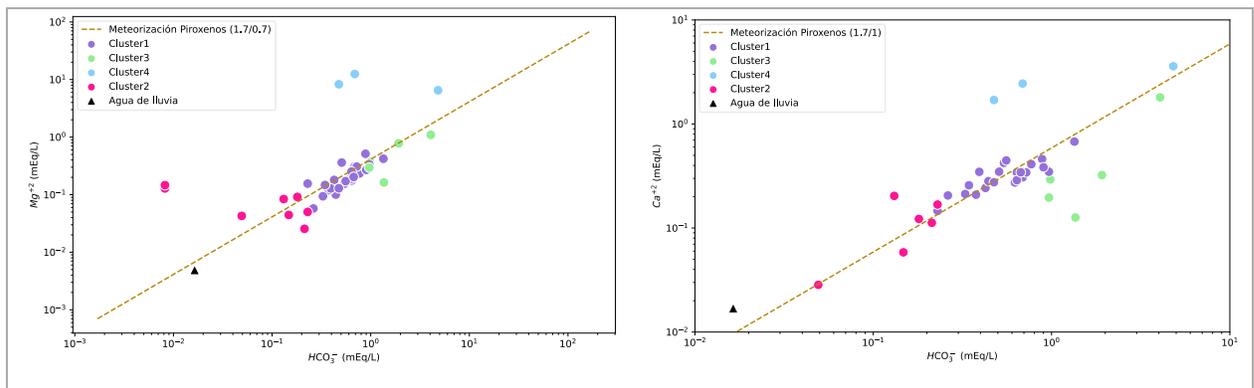


Figura 6.7. Gráfico bivariado de Mg^{+2} (izquierda) y Ca^{+2} (derecha) vs HCO_3^- y la línea que indica la relación estequiométrica de la meteorización de piroxenos.

En relación con el K, este elemento forma parte de plagioclasas y micas. Dado que hemos identificado la hidrólisis de plagioclasas y minerales máficos en la zona de estudio, los productos de estos procesos son minerales secundarios de alteración, como arcillas y zeolitas. En la zona de estudio se ha identificado la presencia de estas arcillas y zeolitas, las cuales podrían conducir a la sorción de iones y contribuir al agotamiento o concentración de ciertos elementos.

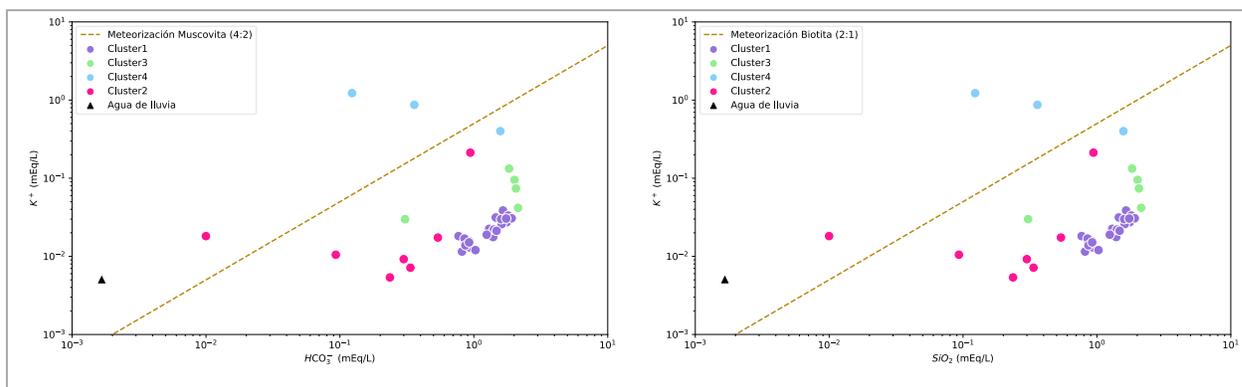


Figura 6.8. Gráfico bivariado de K^+ vs HCO_3^- (izquierda) y SiO_2 (derecha) y la línea que indica la relación estequiométrica de la meteorización de micas.

En la Figura 6.8, se observa que las muestras correspondientes a C1 presentan una pendiente similar a las rectas que representan la relación estequiométrica de la hidrólisis de muscovita y biotita (Anexo 9). Sin embargo, estas muestras están por debajo de las rectas, lo que indica agotamiento de K^+ . Este agotamiento se relaciona con la adsorción de las arcillas presentes en la zona. Las asociaciones C2 y C3 también se sitúan por debajo de las rectas, pero no muestran una correlación evidente con estas. Esto sugiere la presencia de otros procesos que complementan la sorción y contribuyen al origen del K^+ . En C2, se observa una muestra atípica que se ubica sobre las rectas, pero con concentraciones bajas de los iones graficados, similar al agua de lluvia. Por otro lado, C4 se encuentra sobre las rectas de meteorización, indicando un exceso de este ion originado por la mezcla con agua de mar, proceso identificado previamente que caracteriza a esta asociación.

6.5. Contaminación antropogénica

La aparición de altas concentraciones de nitrato (NO_3^-) en aguas subterráneas, tanto en zonas costeras como en áreas interiores, indican que la contaminación antropogénica es un proceso relevante que impacta la salinidad y calidad del agua subterránea (Han & Currell, 2018).

En las últimas décadas, la Cordillera de la Costa en la región centro-sur de Chile ha experimentado un significativo proceso de deforestación y transformación en el uso del suelo. Este cambio se ha traducido en la conversión de áreas de bosque nativo a plantaciones forestales y zonas destinadas a la agricultura y la ganadería (Echeverría et al., 2006; Oyarzún et al., 2011).

Gráficos bivariados de Cl^- contrastados con las concentraciones de NO_3^- en las aguas subterráneas, se pueden utilizar para identificar las fuentes de nitrato y los patrones de mezcla, incluyendo infiltración de agua de mar contaminada, así como otras fuentes terrestres antropogénicas de NO_3^- en tierra (agua residual doméstica o industrial, y/o aportes de fertilizantes a través de flujo de retorno de riego; Han & Currell, 2018; Mahlknecht et al., 2017).

En la mayoría de las muestras analizadas, las concentraciones de NO_3^- son claramente más elevadas de lo esperado si la intrusión de agua de mar fuera el único proceso que estuviera ocurriendo. A partir de la Figura 6.9, se infiere que la principal fuente de NO_3^- en el agua subterránea proviene de aportes antropogénicos en tierra en lugar de la mezcla con agua de mar, principalmente para C1 y C2. Sin embargo, las muestras de EE y RV se presentan como excepciones a esta tendencia, exhibiendo una clara mezcla con agua de mar con contenidos de nitrato. Las aguas subterráneas de P15 y P30, presentan las mayores concentraciones de nitrato, probablemente asociado a infiltraciones desde la superficie de las aguas residuales domésticas o fertilizantes utilizados por las viviendas o industrias (Anexo 10). Estas infiltraciones son facilitadas debido a las características de los acuíferos descritos en la zona, los cuales se desarrollan en rocas fracturadas o contienen el agua en fisuras.

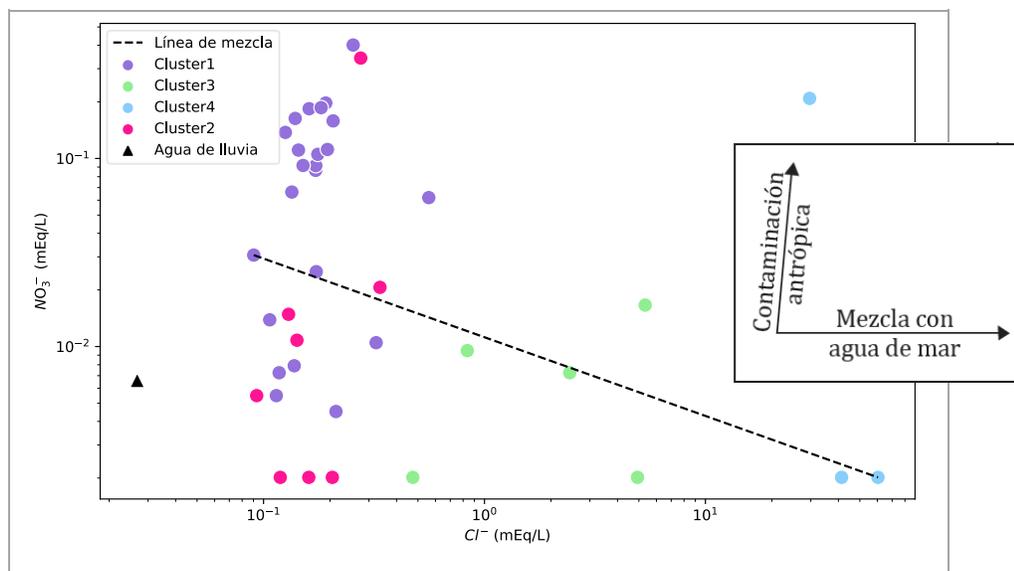


Figura 6.9. Gráfico bivariado de NO_3^- y Cl^- junto con las 4 asociaciones, agua de lluvia y la línea de mezcla. Se presenta esquema que representa la trayectoria de la contaminación antropogénica y la trayectoria de mezcla con agua de mar.

Las concentraciones elevadas de sulfatos (SO_4^{2-}) en las aguas subterráneas también indican contaminación de origen humano. Por lo general, se esperaría una correlación fuerte entre NO_3^- y SO_4^{2-} si no estuvieran presentes otros procesos significativos de salinización (Han & Currell, 2018). En las muestras analizadas, no se evidencian valores significativamente altos de SO_4^{2-} (Anexo 8d), ni tampoco una correlación entre sulfato y nitrato (Anexo 11). Esto sugiere la influencia de otros procesos hidrogeoquímicos adicionales que están contribuyendo a la presencia de estas especies químicas en el agua subterránea.

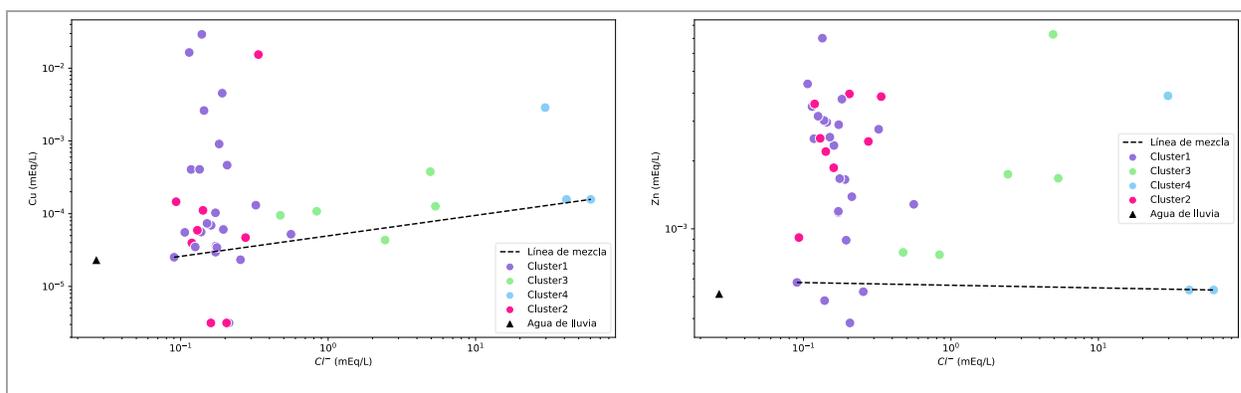


Figura 6.10. Gráfico bivariado de Cu (izquierda) y Zn (derecha) vs Cl^- junto con las 4 asociaciones.

Las concentraciones de Zn y el Cu en los suelos de Valdivia se han asociado principalmente tráfico vehicular, con aportes de actividades industriales y de ferrocarril, fuentes comunes para estos elementos (Binner et al., 2023; Tardani et al., 2023). Tardani et al. (2023) señala que la urbanización histórica (iniciada en 1845) debe considerarse como una fuente potencial de contaminantes en la zona de Valdivia, ya que el desarrollo industrial y la expansión urbana llevaron al relleno de esteros y ríos con material de construcción de edificios y viviendas, lo que podría haber afectado la calidad del agua subterránea. En la Figura 6.10 se observa que las concentraciones de Cu y Zn no aumentan gradualmente con la salinidad del agua, sino más bien presentan una trayectoria similar al nitrato, señalando una fuente antropogénica para estos elementos, principalmente para las asociaciones C1 y C2.

6.1.Elementos menores y traza

La presencia y concentración total de un metal específico en el agua están fuertemente influenciadas por su disponibilidad desde la fuente litológica. En otras palabras, los metales predominantes asociados a minerales formadores de roca y a hidróxidos comunes en los suelos se reflejarán en mayor medida en el agua, mientras que los metales litológicamente secundarios o aquellos presentes en trazas se traducirán en una proporción menor. Así, la concentración en el agua de metales secundarios o de carácter traza dependerá de la fase mineral específica que presenten las distintas rocas y de anomalías particulares que pudieran haberse producido durante su formación primaria (Fischer, 2023).

Los iones B, Li y Sr se utilizan comúnmente como indicadores de intrusión de agua de mar en entornos costeros. Dada su concentración relativamente elevada en el agua de mar, estos elementos pueden servir como marcadores de la intrusión marina en acuíferos costeros donde no hay otras fuentes de aporte significativas (Daniele et al., 2011). Las concentraciones medidas de B y Sr aumentan con el incremento de la salinidad (Figura 6.11), pero no se ajustan de manera óptima a la línea de mezcla y no se observa una clara separación entre las asociaciones C1 y C2. Esto sugiere un proceso gradual de salinización, junto con otros procesos adicionales que dan origen a estos iones.

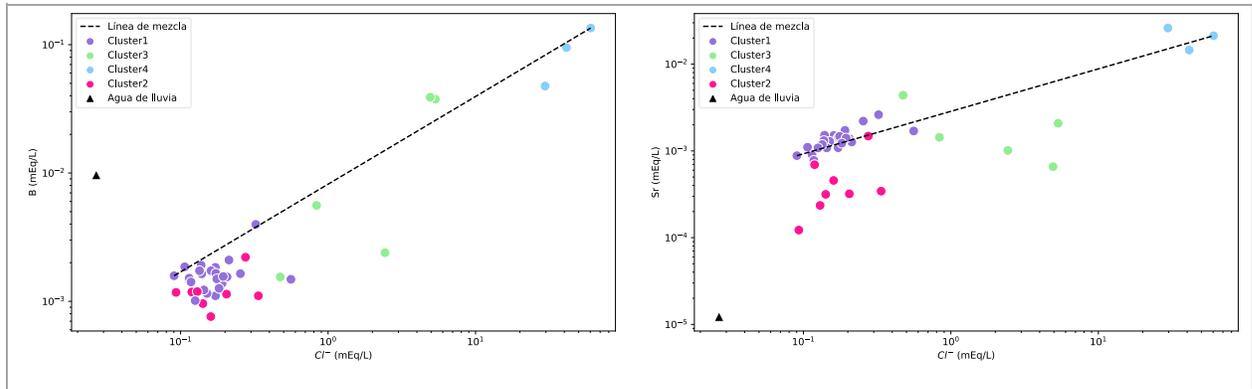


Figura 6.11. Gráfico bivariado de B (izquierda) y Sr (derecha) vs Cl⁻ junto con las 4 asociaciones, agua de lluvia y la línea de mezcla.

El Sr es un elemento alcalino térreo con un radio iónico similar al del Ca. Debido a esta similitud, el Sr puede presentar comportamiento químico similar al Ca y/o sustituirlo en minerales como plagioclasa, feldespatos, apatito, sulfatos y carbonatos (Capo y et al., 1998). La correlación positiva entre Sr y Ca⁺² observada en la Figura 6.12 indica una fuente común, lo que sugiere que los procesos que originan al ion Ca⁺² son los mismos que originan al Sr, procesos que corresponde a la mezcla con agua de mar y a la meteorización de litologías presentes en el área que están en equilibrio con el agua.

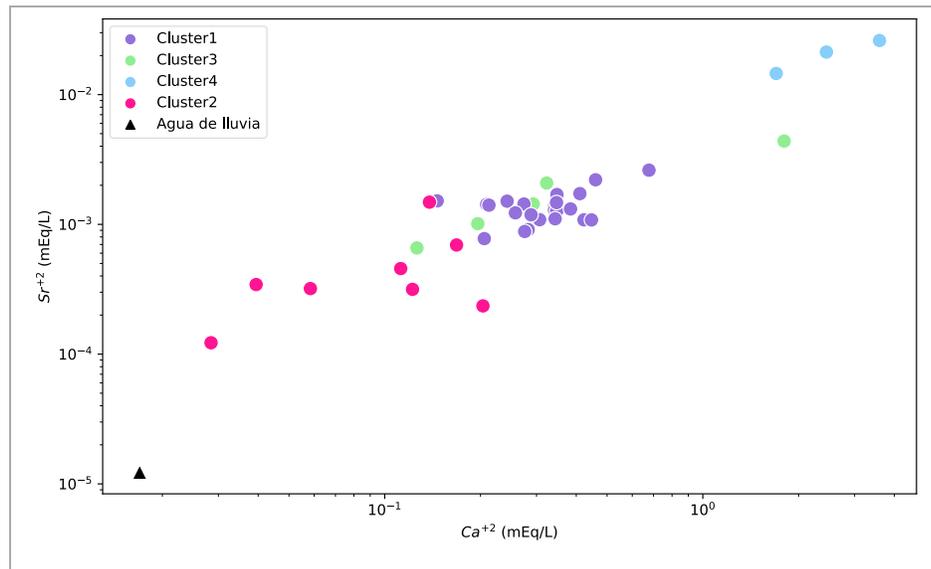


Figura 6.12. Gráfico bivariado de las concentraciones de Sr vs Ca junto con las 4 asociaciones.

El Rb tiende a sustituir al K debido a su radio iónico similar. Por lo tanto, se encuentra comúnmente en minerales como muscovita, biotita, feldespato alcalino, arcillas y evaporitas. Debido al comportamiento químico similar, generalmente las rocas y minerales que tiene alto contenido de K, también tiene alto contenido de Rb (Capo et al., 1998). Así, las fuentes generadoras de K en el agua subterránea son también las fuentes que originan el Rb, procesos ya identificados, correspondientes a intrusión salina y meteorización de litología. Esto se evidencia en la Figura 6.13 donde se observa que las concentraciones de Rb aumentan con el aumento de las concentraciones de K^+ en las asociaciones C1, C2 y C4. Esta tendencia no es clara para C3, lo que podría indicar la meteorización de litologías que son fuente de K y no de Rb.

El Li se incorpora fácilmente en minerales como las arcillas, sustituyendo a los iones Mg y Fe debido a que comparten propiedades fisicoquímicas similares producto de sus radios iónicos semejantes (Álvarez-Amado et al., 2022; Qi et al., 2019). En este contexto, las concentraciones de Li aumentan gradualmente con las concentraciones de Cl^- para C3 y C4, indicando un proceso de mezcla (Anexo 8h). Sin embargo, no existe una clara relación para C1 y C2, lo que podría atribuirse a un origen litológico relacionado con la sorción en arcillas.

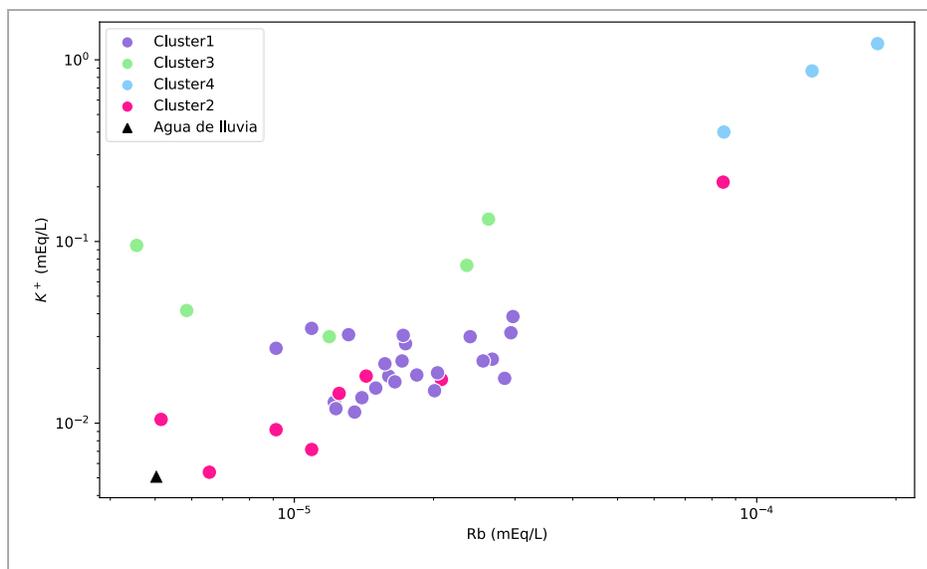


Figura 6.13. Gráfico bivariado de las concentraciones de K^+ vs Rb para las muestras de agua.

En la zona de Valdivia, se ha identificado mineralización de Cu, Fe, Mn, Cr, Ni y Sb en forma de sulfuros como piritita, galena, calcopiritita y arsenopiritita, asociados al Complejo metamórfico (Becerra et al., 2022; Di Biase & Lillo, 1973). Además, se ha reconocido la presencia de oro en las

rocas metamórficas de la Cordillera de la Costa, las cuales habrían dado origen a yacimientos aluvionales de este metal, que en otra época fueron de gran importancia en la provincia de Valdivia (Di Biase & Lillo, 1973). Di Biase & Lillo (1973) señalan que es probable que los altos contenidos de Cu y Zn en la zona estén relacionados con la mineralización metálica, facilitado por la relativamente alta solubilidad del Zn. Además, elementos como el Cu y Zn suelen estar asociados a minerales de composición máfica como la biotita, piroxenos y anfíboles (Core et al., 2005). Adicionalmente, Fischer (2023) añade que la concentración de Mg y Mn en el agua provienen por la meteorización de las micas que contienen los esquistos correspondientes al CMBM y por ser relativamente solubles. Además, en este complejo metamórfico se han reportado varios depósitos metálicos asociados a vetas de pirolusita las que podrían actuar como fuente adicional de Mn (Mella et al., 2012).

El Al y Fe al ser constituyentes principales de minerales silicatados formadores de roca como feldespato y micas. La erosión directa de las rocas que contienen estos minerales contribuiría a la concentración de estos metales en el agua y suelo de Valdivia (Fischer, 2023; Tardani et al., 2023).

La concentración de Ba en C4 y C3 aumenta con el proceso de mezcla con el agua salada, pero no existe una separación clara entre C1 y C2 (Anexo 8n). Este elemento generalmente se encuentra como elemento traza o de reemplazo en feldespatos y micas (Winter, 2001). Fischer (2023) señala que las concentraciones de este elemento en el agua estarían determinadas por la litología de la zona. Así, la separación entre C1 y C2 podrían asociarse a la meteorización de minerales. De manera similar, ocurre con el V, elemento que suele asociarse a minerales máficos (Tardani et al., 2023), por lo que su origen es principalmente litológico (no se observa un aumento claro con la salinidad del agua; Anexo 8m).

Graficar las concentraciones de B frente a la relación B/Sr resulta especialmente efectivo para distinguir entre pozos donde el agua de mar y otros procesos se mezclan con el agua dulce (Hogan & Blum, 2003). La relación B/Sr cercana a 1 sugiere que existe una fuente común de estos solutos. Además, como se identificó anteriormente, las muestras con concentraciones elevadas de B corresponden a aquellas con procesos de mezcla con agua de mar, mientras que bajos contenidos de B indican procesos de meteorización y sorción. Por otro lado, la concentración de Sr es alta en el agua de mar, pero más baja en la meteorización y el agua dulce. Así, en la Figura 6.14 se traza la trayectoria de los diferentes procesos que originan a C1, C2 y C4. Aunque Hogan & Blum (2003)

indican que la relación B/Sr no se utiliza para la clasificación de agua dulce porque no hay ninguna razón a priori para esperar una relación B/Sr alta o baja para el miembro final de agua dulce, en la Figura 6.14 se ve una clara separación entre C1 y C2. Sumado a lo anterior y considerando los antecedentes descritos en los subcapítulos anteriores podemos clasificar a C2 como aguas dulces (con procesos de meteorización menores a C1). La asociación C3 presenta altas concentraciones de B pero una relación B/Sr intermedia (se mantienen los valores de Sr y aumenta el B con respecto a C2; Anexo 12) lo que se ha clasificado como aguas que presentan tantos procesos de mezcla como de meteorización.

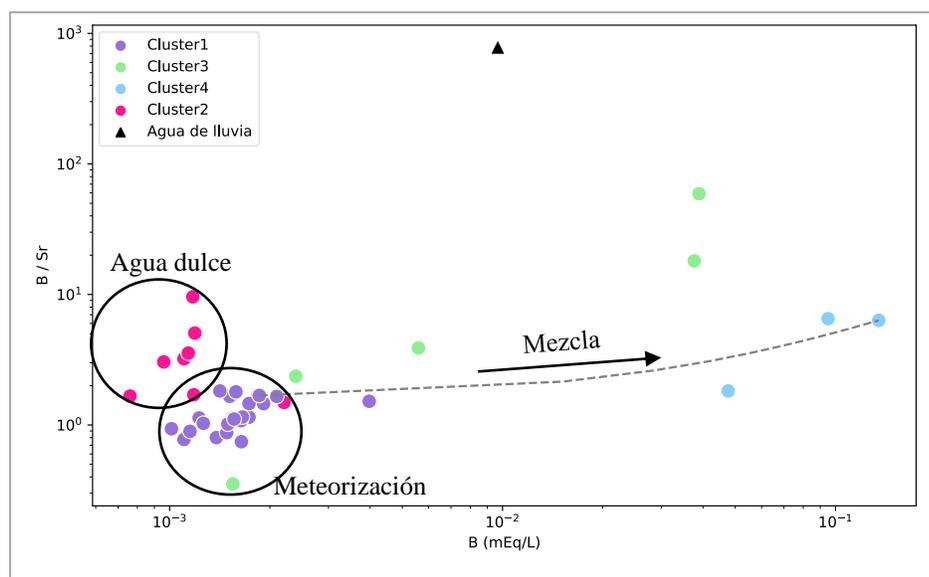


Figura 6.14. Gráfico bivariado de la razón B/Sr y B para las muestras de agua. Se observan los procesos que afectan a cada asociación, con la línea punteada representando la trayectoria de mezcla.

A pesar de que el B es considerado un elemento altamente soluble (Daniele et al., 2022; Foster et al., 2016), este tiene una tendencia a ser absorbido por óxidos y minerales arcillosos (Álvarez-Amado et al., 2022; Mitzavard et al., 2020). En la Figura 6.14 se observa que, en general, las muestras presentan razones muy distintivas al agua de lluvia, relacionado a procesos de agotamiento del B por adsorción de arcillas y minerales secundarios, principalmente para C1 y C2.

6.2. Isótopos estables

6.2.1. Isótopos de H y O

La composición de los isótopos estables de $\delta^2\text{H}$ y $\delta^{18}\text{O}$ de las muestras de agua se grafican de muy cercanas a las rectas GMWL y LMWL (Figura 6.15), sin evidencia clara de una separación entre las asociaciones. Según la gráfica obtenida, la línea de tendencia de los datos del acuífero Toro Bayo (línea segmentada negra en Figura 6.15) presenta una pendiente significativamente menor que la línea de aguas meteóricas local o global, indicando que el proceso de evaporación es un factor importante que controla la composición isotópica (H y O) del acuífero. Dado que las muestras fueron recolectadas en meses de verano donde las lluvias son menores y las temperaturas mayores, la ocurrencia de un proceso de evaporación es coherente.

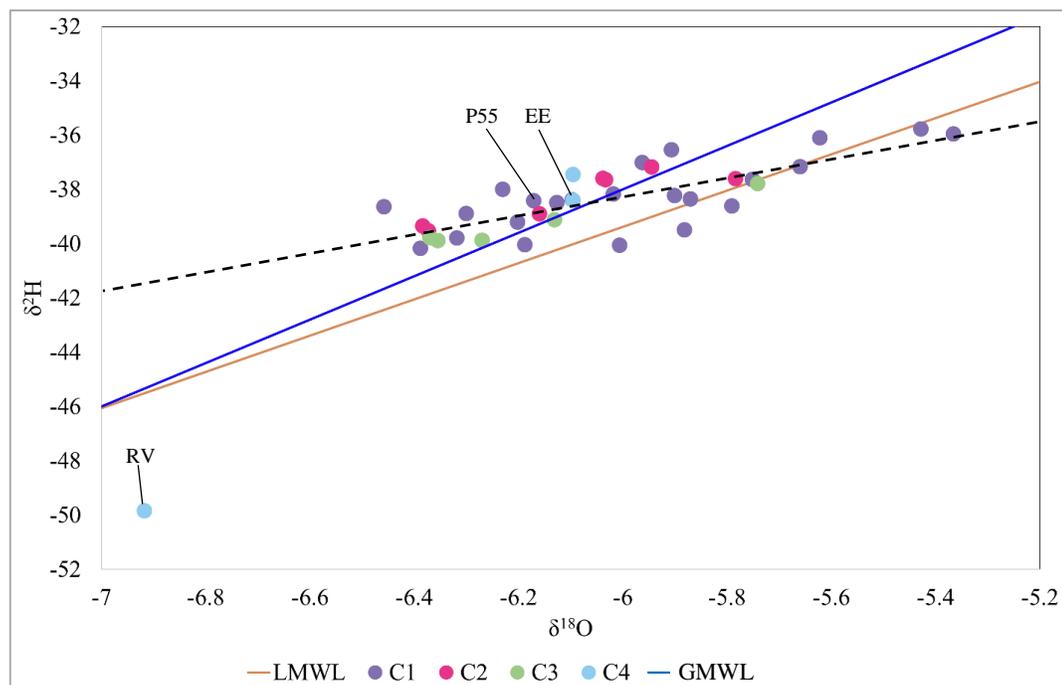


Figura 6.15. Composición isotópica de $\delta^{18}\text{O}$ vs $\delta^2\text{H}$ para cada asociación. GMWL es la Línea Global de Agua Meteórica y LMWL es la Línea de Agua Meteóricas local.

En la Figura 6.15, se destaca P55 y EE, los cuales corresponden a los miembros extremos menos salino y más salino que definen la línea de mezcla. Esto para evidenciar que el proceso que define la composición isotópica de $\delta^2\text{H}$ y $\delta^{18}\text{O}$ del agua de Toro Bayo afecta a la totalidad de muestras, sin discriminar por asociación. Además, se identifica a RV como una muestra con valor atípico u

outlier, debido a sus composiciones isotópicas extremas que difieren de la tendencia de las aguas del acuífero dulce y de EE.

6.2.1. Sistema de Sr

La relación $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ no se ve afectada por los procesos de fraccionamiento debido a la extensa vida media del ^{87}Rb (48,8 Ga), su valor depende directamente de las fuentes de agua o rocas (Mahlknecht et al, 2017). En el océano, el Sr presenta un tiempo de residencia de varios millones de años, resultando en una composición isotópica altamente homogénea con un valor de 0.7092. Por otro lado, en los ríos, la concentración y composición isotópica del Sr exhiben una amplia variación de 0.704-7.922 (Capo et al., 1998). En las aguas subterráneas y superficiales la razón $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ está sujeta al grado de alteración de la litología a lo largo de su trayectoria y a la intensidad de la interacción agua-roca, influenciada por el tiempo de reacción (Herrera et al., 2023).

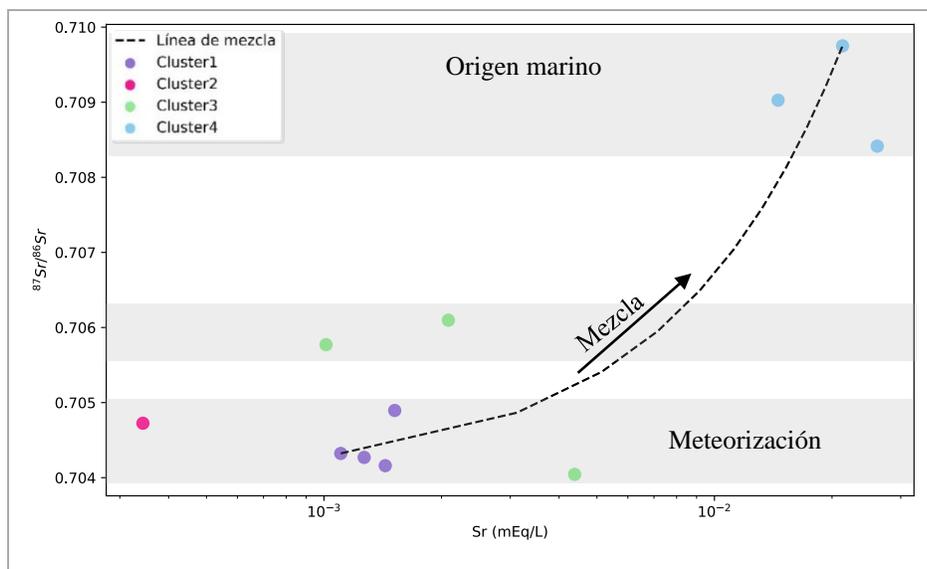


Figura 6.16. Gráfico bivariente de la razón isotópica de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ y el ion Sr. Las zonas sombreadas corresponden a los diferentes procesos hidrogeoquímicos que afectan las muestras del acuífero dulce. La línea punteada corresponde a la trayectoria de mezcla agua dulce-salada.

Los valores de las razones isotópicas de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ reportados para CMBM en la localidad de Valdivia se ubican en el rango de 0.70409 a 0.70425 (Duhart et al., 2001). En cuanto al agua de mar en la zona de Valdivia, la razón isotópica registrada es 0.70920 (Molina-Kescher et al., 2014).

Basándose en lo anterior, en la Figura 6.16 se identifican tres procesos que originan las firmas isotópicas medidas en las muestras de agua del Toro Bayo. Las asociaciones C1 y C2 contienen los menores valores de ion Sr junto con las firmas isotópicas de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ similares a la de las litologías de la zona, esto sugiere que las aguas de esta asociación están afectadas principalmente por procesos de meteorización. Por otro lado, C4 corresponde a las muestras con mayores valores de ion Sr y con firma $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de origen marino, indicando un origen marino para estas muestras, lo que se traduce en un proceso intenso de mezcla con agua de mar para este *cluster*. En cuanto a C3, presenta valores intermedios de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, sugiriendo procesos de mezcla moderado con el agua de mar.

6.2.2. Sistema de Li

Los resultados de $\delta^7\text{Li}$ abarcan una amplia gama de valores, los cuales son el resultado de diversas fuentes de soluto con distintos valores de $\delta^7\text{Li}$ y procesos de fraccionamiento en el entorno de agua subterránea, como consecuencia de procesos de mezcla o intercambio catiónico (identificados previamente).

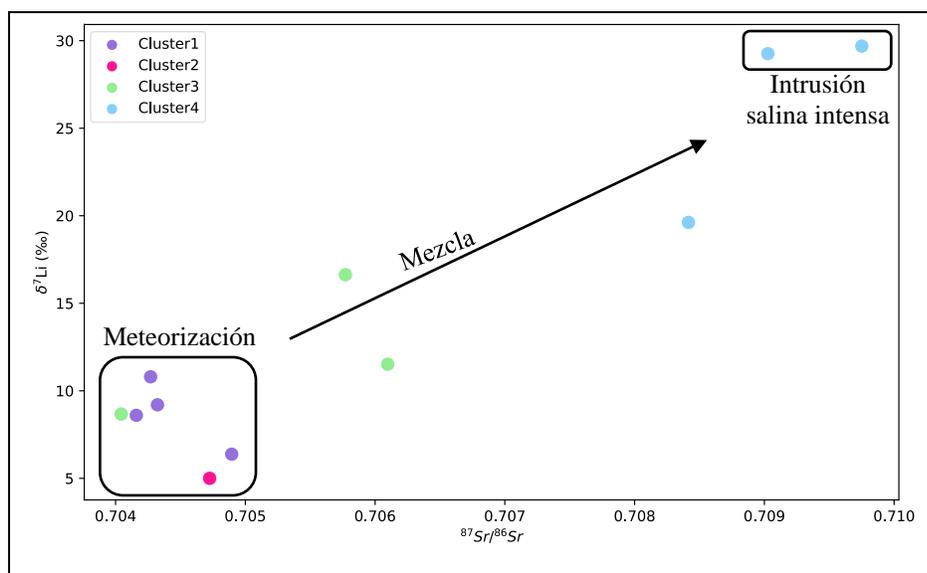


Figura 6.17. Gráfico bivalente de la razón isotópica de $\delta^7\text{Li}$ y $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$. Se señalan los diferentes procesos hidrogeoquímicos que afectan las aguas del acuífero dulce.

Utilizando los procesos identificados anteriormente y considerando los resultados de $\delta^7\text{Li}$, se observa en la Figuras 6.17 que los valores más altos corresponden a C4, asociación con un intenso proceso de mezcla de agua de mar. Estos resultados concuerdan con lo mencionado por Tomascak

(2004), quien señala que los océanos presentan valores uniformes de $\delta^7\text{Li}$ (31‰) debido a su prolongado período de residencia (~1 Ma).

Se observa que C3 exhibe valores intermedios, con una tendencia en la gráfica hacia los valores de la asociación C1, la cual muestra valores más bajos. Estas asociaciones sugieren procesos de mezcla con agua de mar moderado a bajo, donde el proceso de meteorización comienza a ser más relevante para C1. Por otro lado, C2 presenta los valores más bajos del isótopo, indicativos de agua dulce con procesos de meteorización leves. Esta observación es consistente con los valores reportados para materiales continentales de +10 a -20% (Hoefs, 2015).

6.2.3. Sistema de B

Como en el caso de los isótopos de Li, se encontró que los valores de $\delta^{11}\text{B}$ presentan una amplia gama que son resultado de los diferentes procesos hidrogeoquímicos ya descritos.

El B presenta un extenso tiempo de residencia en los océanos, de 10 a 20 Ma, y exhibe uniformidad en su contenido y composición isotópica de +39,61‰ (Foster et al., 2016). En los ríos, el $\delta^{11}\text{B}$ varía en un rango que va desde -6 a +43‰, con un promedio ponderado de +10‰ (Foster et al., 2016). Godfrey (2019) señala que, dado que el $\delta^{11}\text{B}$ del agua de mar presenta valores notablemente altos, cualquier proceso que involucre a esta agua o a sedimentos marinos mostrará una composición isotópica distintivamente más pesada. Esto es coherente con las firmas isotópicas de C4, asociación que contiene a los afluentes muestreados (RV y EE; Figura 6.18) y que presentan procesos de mezcla con agua de mar.

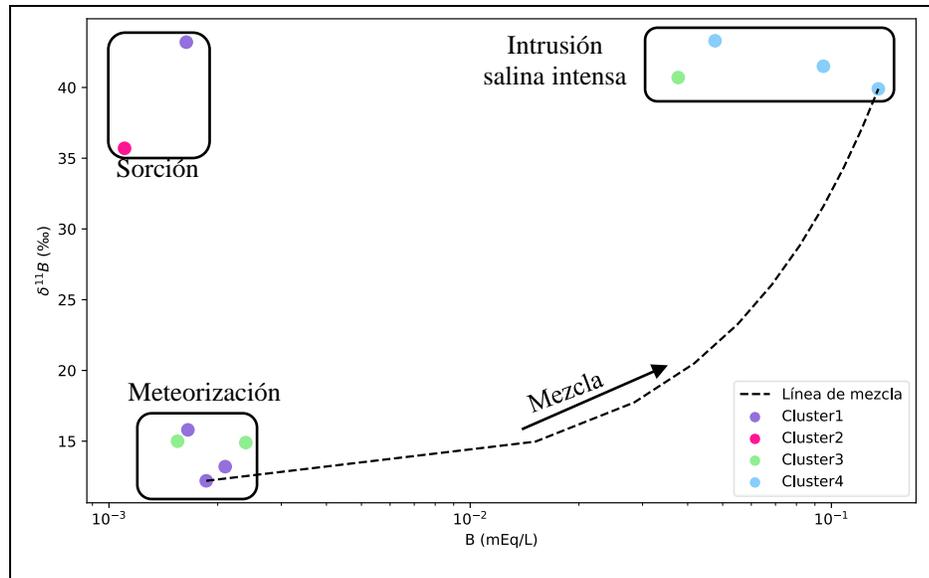


Figura 6.18. Gráfico bivalente de la razón isotópica de $\delta^{11}\text{B}$ y el ion B. Se señalan los diferentes procesos hidrogequímicos que afectan las aguas del acuífero dulce.

En la Figura 6.18 se observan dos muestras pertenecientes a C1 y C2 que se desvían del resto de muestras hacia valores más positivos de $\delta^{11}\text{B}$ (P13 y P14). La adsorción de B en arcillas y la precipitación de minerales secundarios incorporan preferentemente el isótopo más liviano, lo que resulta en un aumento del valor de $\delta^{11}\text{B}$ en el fluido y en bajas concentraciones del ion B (Foster et al., 2016; Vengosh et al., 1995). Esto confirma la presencia de los procesos de sorción con arcillas previamente identificados.

La mayoría de las muestras pertenecientes a C1 y C3 se grafican con valores de $\delta^{11}\text{B}$ más bajos, pero que se encuentran en el rango de valores para las aguas subterráneas (-15.9 y +44‰; Barth, 1993) y corresponden a las muestras donde el proceso de meteorización toma mayor importancia.

7. CONCLUSIONES

En este trabajo se proporciona evidencias hidrogeoquímica e isotópicas (H, O, Li, B y Sr) para investigar los procesos de salinización del agua subterránea en el acuífero Toro Bayo. En general, en lo que se refiere a iones mayoritarios, las diferentes facies hidrogeoquímicas muestran tendencias que permiten interpretar diferentes fuentes de los iones disueltos y procesos hidrogeoquímicos que controlan la química de las aguas. Los resultados indican que los procesos identificados actúan con diferentes intensidades y se superponen en la mayoría de las muestras analizadas, sin una clara distribución espacial. Cada muestra presenta un proceso dominante, dando lugar a agrupaciones o asociaciones de muestras (C1, C2, C3 y C4) caracterizadas por ese proceso hidrogeoquímico particular.

El proceso de intrusión de agua de mar está presente en las aguas del acuífero Toro Bayo. El factor salino se eleva sobre el 5% en una muestra recogida cercana al estero Estancilla y a las muestras pertenecientes al río Valdivia y estero Estancilla. Se ha identificado que el proceso de intrusión salina origina solutos disueltos de Cl^- , Na^+ , Mg^{+2} , K^+ y SO_4^{-2} , principalmente para las muestras pertenecientes a C4 y, en menor medida para C3. Donde C4 coincide con las muestras que exhiben los valores más elevados de fsea, y C3 representa los segundos valores más altos. Dado que no existe una distribución espacial clara de los pozos con contaminación marina, resulta difícil delimitar espacialmente la cuña salina. Se plantea que estos pozos podrían tener mayores profundidades de extracción y/o una extracción que excede la recarga del acuífero, permitiendo el ascenso de la cuña salina que se encuentra por debajo del acuífero dulce.

La hidrólisis de rocas y sedimentos que están en equilibrio con el agua es una fuente de iones para el acuífero dulce. Minerales como plagioclasas, máficos, micas y sulfuros son componentes de las litologías presentes en el área. La meteorización de estos minerales concentra iones de HCO_3^- , Ca^{+2} , Na^+ , SiO_2 , Mg^{+2} en las aguas subterráneas. Se ha identificado que el K^+ es originado por la hidrólisis de micas, pero presenta un agotamiento en las aguas debido al proceso de adsorción en arcillas presentes en la zona. No se descarta que el proceso de sorción esté actuando en otros iones. El proceso de interacción agua-roca caracteriza principalmente a C1, asociación que se correlaciona muy bien a la relación estequiométrica de meteorización de minerales, seguido de C2 y luego C3, donde hay muestras que se escapan de la relación, atribuyéndose a una combinación de litologías o procesos que originan estos solutos en el agua.

Los elementos menores y trazas se han asignado a procesos previamente identificados, según su comportamiento químico y en estudios anteriores en la zona. Se ha llegado a la conclusión de que, en términos generales, la litología de la zona constituye la principal fuente de estos elementos. Para confirmar esto, sería útil determinar específicamente la mineralogía que se encuentra en equilibrio con el agua y la presencia de estos elementos traza. Para esto, se sugiere el uso de técnicas analíticas avanzadas, como la difracción de rayos X y la microscopía electrónica.

En el acuífero, se ha identificado el desarrollo de contaminación antropogénica, tanto en áreas cercanas a los cursos superficiales como en el interior. Las infiltraciones de aguas residuales domésticas, fertilizantes utilizados por viviendas e industrias, el tráfico vehicular y rellenos con materiales de construcción han resultado en concentraciones crecientes de NO_3^- , Cu y Zn en el agua subterránea. Estas concentraciones se ven favorecidas por las características fisurales del acuífero. Aunque no se encontró evidencia significativa, no se descarta que el SO_4^{2-} tenga un origen con componente antropogénico menor.

Respaldando lo anterior, el estudio isotópico del agua en el acuífero Toro Bayo revela la marcada influencia estacional y la complejidad en los procesos hidrogeoquímicos. La variabilidad en las firmas isotópicas entre las asociaciones indica la interacción de diversos procesos hidrogeoquímicos que afectan al acuífero. La relación $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ nos indica la fuente directa que contribuyen a esos valores a las aguas. Por otra parte, $\delta^7\text{Li}$ y $\delta^{11}\text{B}$ son indicadores sensibles de los procesos que afectan a las aguas, experimentando mayor fraccionamiento en las asociaciones influenciadas por el agua de mar y con proceso de sorción, y menor para la meteorización de roca.

8. REFERENCIAS

- Álvarez, F., Reich, M., Snyder, G., Pérez-Fodich, A., Muramatsu, Y., Daniele, L., & Fehn, U. (2016). Iodine budget in surface waters from Atacama: Natural and anthropogenic iodine sources revealed by halogen geochemistry and iodine-129 isotopes. *Applied Geochemistry*, 68, 53-63.
- Álvarez-Amado, F., Tardani, D., Poblete-González, C., Godfrey, L., & Matte-Estrada, D. (2022). Hydrogeochemical processes controlling the water composition in a hyperarid environment: New insights from Li, B, and Sr isotopes in the Salar de Atacama. *Science of The Total Environment*, 835, 155470.
- Appelo, C. A. J. & Postma, D. (2005). *Geochemistry, Groundwater and Pollution*, 2 Edn., A. A. Balkema Publishers, Amsterdam, the Netherlands.
- Arenas, M., Jara, C., Milovic, J., Pérez, Y., Troncoso, R., Behlau, J., Hanisch, J., Helms, F. (2005). Geología para el ordenamiento territorial: Área de Valdivia, Región de los Lagos. Servicio Nacional de Geología y Minería, Carta Geológica de Chile, Serie Geológica Ambiental, No. 8, 71p., 6 mapas escala 1:100000 y 1 mapa escala 1:25000.
- Barlow, P. M., & Reichard, E. G. (2010). Saltwater intrusion in coastal regions of North America. *Hydrogeology Journal*, 18(1), 247.
- Barth, S. 1993. Boron isotope variations in nature: A synthesis. *Geologische Rundschau*, Vol. 82, (4): 640-651.
- Becerra, P., Sanchez-Alfaro, P., Piquer, J., Plissart, G., Garroz, B., & Kunstmann, D. (2022). Gold Provenance in placers from Pureo area, southern Chile coastal cordillera, and their relationship with paleozoic metamorphic rocks. *Minerals*, 12(9), 1147.
- Binner, H., Sullivan, T., Jansen, M. A. K., & McNamara, M. E. (2023). Metals in urban soils of Europe: A systematic review. *Science of the Total Environment*, 854, 158734.
- Capo, R. C., Stewart, B. W., & Chadwick, O. A. (1998). Strontium isotopes as tracers of ecosystem processes: theory and methods. *Geoderma*, 82(1-3), 197-225.
- Cloutier, V., Lefebvre, R., Therrien, R., & Savard, M. M. (2008). Multivariate statistical analysis of geochemical data as indicative of the hydrogeochemical evolution of groundwater in a sedimentary rock aquifer system. *Journal of Hydrology*, 353(3-4), 294-313.
- Core, D. P., Kesler, S. E., Essene, E. J., Dufresne, E. B., Clarke, R., Arms, D. A., & Rivers, M. L. (2005). Copper and zinc in silicate and oxide minerals in igneous rocks from the Bingham: Park City Belt, Utah. *The Canadian Mineralogist*, 43(5), 1781-1796.
- Daniele, L., Tardani, D., Schmidlin, D., Quiroga, I., Cannatelli, C., & Somma, R. (2022). Seawater intrusion and hydrogeochemical processes in the Ischia Island groundwater system. *Journal of Geochemical Exploration*, 234, 106935.
- Daniele, L., Vallejos, A., Sola, F., Corbella, M., & Pulido-Bosch, A. (2011). Hydrogeochemical processes in the vicinity of a desalination plant (Cabo de Gata, SE Spain). *Desalination*, 277(1-3), 338-347.

- Di Biase Ferone, F., & Lillo Ramírez, F. (1973). Geología regional, Geoquímica del drenaje, Minería de la Provincia de Valdivia. (Pub. IREN N° 5).
- DGA (2016). Atlas del agua.
- Duhart, P., McDonough, M., Muñoz, J., Martin, M. & Villeneuve, M. (2001). El Complejo Metamórfico Bahía Mansa en la cordillera de la Costa del centro-sur de Chile (39°30'-42°00'S): geocronología K-Ar, 40Ar/39Ar y U-Pb e implicancias en la evolución del margen suroccidental de Gondwana. *Revista geológica de Chile*, 28(2), 179-208.
- Echeverría, C., Coomes, D., Salas, J., Rey-Benayas, J. M., Lara, A., & Newton, A. (2006). Rapid deforestation and fragmentation of Chilean temperate forests. *Biological conservation*, 130(4), 481-494.
- Espinoza, C., & Molina, M. E. (2005). Estudio de intrusión salina en acuíferos costeros: Sector costa Quebrada Los Choros, IV Región.
- Ferguson, G., & Gleeson, T. (2012). Vulnerability of coastal aquifers to groundwater use and climate change. *Nature climate change*, 2(5), 342-345.
- Fischer, T. (2023). Transporte de sedimentos en suspensión y metales pesados: una perspectiva desde fuentes geogénicas a escala de microcuencas proveedoras de agua potable. cordillera de la costa valdivia – corral, Región de Los Ríos, Chile. Tesis presentada a la Facultad de Ciencias de la Universidad Austral de Chile en cumplimiento parcial de los requisitos para optar al Grado de Magíster en Ciencias. Universidad Austral de Chile.
- Foster, G. L., Lécuyer, C., & Marschall, H. R. (2016). Boron stable isotopes. *Encyclopedia of geochemistry, encyclopedia earth science series*. Berlin: Springer, 1-6.
- Garcés-Vargas, J., Ruiz, M., Pardo, L. M., Nuñez, S., & Pérez-Santos, I. (2013). Caracterización hidrográfica del estuario del río Valdivia, centro-sur de Chile. *Latin american journal of aquatic research*, 41(1), 113-125.
- Godfrey, L. 2019. Light metal stable isotopes in the environment – a focus on Li and B. Apuntes de clases. Universidad de Concepción, (Inédito). Concepción
- Gómez, E. (2019). Situación de los recursos hídricos en Chile. *Asesoría Técnica*.
- Han, D., & Currell, M. J. (2018). Delineating multiple salinization processes in a coastal plain aquifer, northern China: hydrochemical and isotopic evidence. *Hydrology and Earth System Sciences*, 22(6), 3473-3491.
- Hem, J.D., (1985). Study and Interpretation of the Chemical Characteristics of Natural Water (3. ed.). U.S. *Geological Survey*.
- Herrera, C., Godfrey, L., Urrutia, J., Custodio, E., Gamboa, C., Jódar, J., Lam, E. & Fuentes, J. (2023). Origin of old saline groundwater in the deep coastal formations of the Atacama Desert region consideration of lithium, boron, strontium and uranium isotopes contents. *Journal of Hydrology*, 129919.
- Hoefs, J. 2015. Stable Isotope Geochemistry (7. Ed.). Berlin: Springer.

- Hogan, J. F., & Blum, J. D. (2003). Boron and lithium isotopes as groundwater tracers: a study at the Fresh Kills Landfill, Staten Island, New York, USA. *Applied Geochemistry*, 18(4), 615-627.
- International Atomic Energy Agency (IAEA). (2023). Nucleus. <https://nucleus.iaea.org/>
- Juárez, I., Enguita, P., Cortez, F., Montaner, D., Barrera, J. & Sanhueza, J. F. (2012). Estudio cuencas principales Región de Los Ríos.
- Mahlknecht, J., Merchán, D., Rosner, M., Meixner, A., & Ledesma-Ruiz, R. (2017). Assessing seawater intrusion in an arid coastal aquifer under high anthropogenic influence using major constituents, Sr and B isotopes in groundwater. *Science of the Total Environment*, 587, 282-295.
- Martínez, R. y Pino, M. (1979). Edad, paleoecología y sedimentología del Mioceno marino de la cuesta Santo Domingo, Provincia de Valdivia, X Región. *Segundo Congreso Geológico Chileno*, Actas, Volumen 3, pp. H103-H124. Arica.
- Mendoza, Y. (2015), Los diagramas de análisis hidroquímicos.
- Mella, M.; Duhart, P.; McDonough, M.; Antinao, J.; Elgueta, S.; Crignola, P. (2012). Geología del Área Valdivia-Corral, Región de Los Ríos. Servicio Nacional de Geología y Minería, Carta Geológica de Chile, Serie Geología Básica 137: 49 p., 1 mapa 1:100.000. Santiago.
- Meredith, K., Moriguti, T., Tomascak, P., Hollins, S., & Nakamura, E. (2013). The lithium, boron and strontium isotopic systematics of groundwaters from an arid aquifer system Implications for recharge and weathering processes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 112, 20-31.
- Mirzavand, M., Ghasemieh, H., Sadatinejad, S. J., & Bagheri, R. (2020). An overview on source, mechanism and investigation approaches in groundwater salinization studies. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 17, 2463-2476.
- Molina-Kescher, M., Frank, M., & Hathorne, E. C. (2014). Nd and Sr isotope compositions of different phases of surface sediments in the South Pacific: Extraction of seawater signatures, boundary exchange, and detrital/dust provenance. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 15(9), 3502-3520.
- Morell, I., Pulido-Bosch, A., Sánchez-Martos, F., Vallejos, A., Daniele, L., Molina, L., Calaforra, J., Roig, A., & Renau, A. (2008). Characterization of the salinisation processes in aquifers using boron isotopes; application to South-Eastern Spain. *Water, air, and soil pollution*, 187, 65-80.
- Muñoz, J. (1997). Sistemas estructurales Cenozoicos en la Región de los Lagos de Chile. Interpretación de Lineamientos en Imagen Radarsat. *Congreso Geológico Chileno* (No. 8, pp. 190-194). Antofagasta.
- Nanzyo, M., Kanno, H. (2018). Non-crystalline inorganic constituents of soil. *In Inorganic constituents in soil*. Springer.

- Nava, L. F., & Medrano Pérez, O. R. (2019). Retos y oportunidades de la gestión de los recursos hídricos subterráneos: Aproximación al problemático acceso al agua en Valles Centrales de Oaxaca, México. *Acta universitaria*, 29.
- Oyarzún, C. E., Frêne, C., Lacrampe, G., Huber, A., & Hervé, P. (2011). Propiedades hidrológicas del suelo y exportación de sedimentos en dos microcuencas de la Cordillera de la Costa en el sur de Chile con diferente cobertura vegetal. *Bosque (Valdivia)*, 32(1), 10-19.
- Páez, D.; Feuker, P.; Troncoso, R., Peres, Y. (2014). Hidrogeología de la cuenca del Río Valdivia, regiones de los Ríos y La Araucanía. Servicio Nacional de Geología y Minería, Carta geológica de Chile, No. 5, 97p., 1 mapa escala 1:200000. Santiago.
- Roco, Y. (2022). Caracterización hidrogeoquímica y balance hídrico del acuífero del sector de torobayo, valdivia: modelo conceptual de la cuenca. Trabajo presentado como parte de los requisitos para optar al Título de Geóloga. Universidad Austral de Chile.
- Rosman, K. J. R., & Taylor, P. D. P. (1998). Isotopic compositions of the elements 1997 (Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 70(1), 217-235.
- Tardani, D., Vera, F., Álvarez-Amado, F., Tolorza, V., Lacassie, J. P., Jullian, D., Sepúlveda, C., Sánchez-Alfaro, P., Daniele, L., & Gutiérrez, L. (2023). Evaluating natural and anthropogenic inputs on the distribution of potentially toxic elements in urban soil of Valdivia, Chile. *Environmental Geochemistry and Health*, 1-19.
- Tomascak, P. B. (2004). Developments in the understanding and application of lithium isotopes in the earth and planetary sciences. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 55(1), 153-195.
- Vega, R. M., Mella, M., Nielsen, S. N., & Pino, M. (2018). Stratigraphy and sedimentology of a late Pleistocene incised valley fill: a depositional and paleogeographic model for “Cancagua” deposits in north-western Patagonia, Chile. *Andean Geology*, 45(2), 161.
- Vengosh, A. C. H. I. V. A. S., Chivas, A. R., Starinsky, A., Kolodny, Y., Baozhen, Z., & Pengxi, Z. (1995). Chemical and boron isotope compositions of non-marine brines from the Qaidam Basin, Qinghai, China. *Chemical Geology*, 120(1-2), 135-154.
- Qi, H., Ma, C., He, Z., Hu, X., & Gao, L. (2019). Lithium and its isotopes as tracers of groundwater salinization a study in the southern coastal plain of Laizhou Bay, China. *Science of the total Environment*, 650, 878-890.
- White, W.M. (2015) *Isotope Geochemistry*. 493 p. Ed. Wiley-Blackwell.
- Winter, J., (2001). An introduction to igneous and metamorphic petrology (First Edition). *Petrice Hall Inc.*, New Jersey, United States of America, 697 p.

9. ANEXOS

Anexo 1. Tabla con los resultados de los parámetros fisicoquímicos de temperatura (°C) y pH de las muestras de agua recolectadas la campaña de terreno en verano enero 2021 (campaña I).

MUESTRA	Temperatura (°C)	pH
P01	20.2	7.123
P02	20.3	7.525
P06	20.2	6.942
P08	20.2	7.367
P10	20.4	7.558
P12	20.4	7.724
P13	19.6	6.676
P14	19.2	6.844
P15	19.8	7.362
P16	19.5	7.351
P17	19.7	7.637
P18	20	7.6
P19	20	7.722
P21	20.1	7.444
P22	20.1	7.478
P23	20.1	7.216
P25	19.8	6.986
P26	20	7.314
P27	20.3	7.393
P28	20.1	7.212

MUESTRA	Temperatura (°C)	pH
P29	20.2	7.477
P30	20.3	7.262
P34	20	7.466
P35	20.1	7.664
P36	20.3	7.497
P37	20	7.919
P40	20.2	7.875
P41	19.7	7.618
P50	20.5	7.42
P51	19.9	7.559
P52	19.1	7.045
P53	20	7.977
P54	19.8	7.694
P55	20.3	7.28
P56	19.4	7.414
P57	20	7.282
P59	18.2	6.844
EE	19.2	6.623
RV	19.7	7.758
PP	19.1	6.977

Anexo 2. Base de datos de las concentraciones de elementos mayores para cada muestra de agua del acuífero Toro Bayo.

ION (mEq/L)	P01	P02	P06	P08	P10	P12	P13	P14
Na⁺	0,2849	0,3241	0,3393	1,2223	25,0109	6,3071	0,2501	0,2284
K⁺	0,0315	0,0220	0,0225	0,0417	0,4003	0,1327	0,0182	0,0054
Ca⁺²	0,3069	0,2425	0,4107	0,2929	3,5930	0,3229	0,1462	0,0394
Mg⁺²	0,3078	0,1802	0,2337	0,3686	6,5213	0,7809	0,1555	0,1284
SiO₂	1,4579	1,3048	1,3015	2,1403	1,5778	1,8341	0,7689	0,2363
Cl⁻	0,1721	0,1608	0,1913	0,8361	29,6223	5,3374	0,1391	0,3365
SO₄⁻²	0,0125	0,0187	0,0102	0,0752	0,3960	0,1449	0,0416	0,0083
NO₃	0,0864	0,1839	0,1971	0,0095	0,2085	0,0166	0,1632	0,0206
HCO₃	0,6884	0,4262	0,7704	0,9834	4,8188	1,9177	0,2295	0,0082

ION (mEq/L)	P15	P16	P17	P18	P19	P21	P22	P23
Na⁺	0,3676	0,3232	6,5681	0,6133	0,2436	0,2566	0,2827	0,1187
K⁺	0,0274	0,0258	0,0951	0,0386	0,0184	0,0115	0,0176	0,0092
Ca⁺²	0,4601	0,3418	0,1263	0,6772	0,2824	0,2091	0,3418	0,0284
Mg⁺²	0,5135	0,3069	0,1629	0,4213	0,1004	0,1201	0,1753	0,0428
SiO₂	1,7642	1,6144	2,0138	1,6510	1,3681	0,8155	1,3947	0,2996
Cl⁻	0,2544	0,2065	4,9283	0,3233	0,1142	0,1724	0,1509	0,0931
SO₄⁻²	0,0329	0,0117	0,1993	0,0262	0,0102	0,0125	0,0112	0,0202
NO₃	0,4009	0,1584	0,0020	0,0105	0,0055	0,0916	0,0918	0,0055
HCO₃	0,8851	0,7212	1,3604	1,3440	0,4425	0,3770	0,6392	0,0492

ION (mEq/L)	P25	P26	P27	P28	P29	P30	P34	P35
Na⁺	0,2697	0,2914	0,1801	0,1892	0,2806	0,1740	0,4415	0,4023
K⁺	0,0220	0,0212	0,0130	0,0146	0,0182	0,2123	0,0332	0,0156
Ca⁺²	0,4232	0,2740	0,2056	0,1682	0,1123	0,1382	0,3473	0,3478
Mg⁺²	0,1547	0,1860	0,0576	0,0502	0,0255	0,1465	0,3382	0,3612
SiO₂	1,4113	1,4779	0,9287	0,8555	0,0100	0,9420	1,8074	0,9287
Cl⁻	0,1439	0,1732	0,1176	0,1190	0,1602	0,2753	0,2127	0,5597
SO₄⁻²	0,0158	0,0071	0,0127	0,0125	0,0005	0,0242	0,0899	0,0718
NO₃	0,1108	0,0250	0,0073	0,0020	0,0020	0,3417	0,0045	0,0619
HCO₃	0,5409	0,6228	0,2622	0,2295	0,2131	0,0082	0,9670	0,5081

ION (mEq/L)	P36	P37	P40	P41	P50	P51	P52	P53
Na⁺	0,3632	1,3571	0,2218	0,5046	0,2545	0,3175	0,2592	1,9313
K⁺	0,0307	0,0739	0,0174	0,0072	0,0169	0,0299	0,0138	0,0299

Ca⁺²	0,3838	1,8015	0,1223	0,2036	0,3468	0,2884	0,2126	0,1961
Mg⁺²	0,2699	1,0961	0,0913	0,0839	0,1284	0,2518	0,0938	0,2962
SiO₂	1,9173	2,0637	0,5392	0,3362	0,8521	1,5977	0,8654	0,3062
Cl⁻	0,1377	0,4739	0,1416	0,1298	0,1760	0,1343	0,1946	2,4322
SO₄⁻²	0,1156	0,0516	0,0504	0,0175	0,0133	0,0412	0,0173	0,0750
NO₃	0,0079	0,0020	0,0108	0,0148	0,1051	0,0663	0,1116	0,0073
HCO₃	0,9015	4,0648	0,1803	0,1311	0,3934	0,6392	0,3278	0,9670

ION (mEq/L)	P54	P55	P56	P57	P59	EE	RV	PP
Na⁺	0,2584	0,2166	0,2636	0,2849	0,3545	51,9791	36,5376	0,0217
K⁺	0,0105	0,0189	0,0120	0,0151	0,0304	1,2277	0,8688	0,0051
Ca⁺²	0,0584	0,2755	0,2575	0,4466	0,3433	2,4467	1,7012	0,0170
Mg⁺²	0,0444	0,1292	0,1473	0,1720	0,2033	12,4830	8,2905	0,0049
SiO₂	0,0932	1,2482	1,0285	0,9220	1,7442	0,1232	0,3595	0,0017
Cl⁻	0,2048	0,0903	0,1822	0,1255	0,1066	60,4150	41,3475	0,0268
SO₄⁻²	0,0087	0,0129	0,0083	0,0160	0,1110	6,0069	4,1945	0,0044
NO₃	0,0020	0,0306	0,1863	0,1376	0,0139	0,0020	0,0020	0,0066
HCO₃	0,1475	0,4753	0,3442	0,5573	0,6720	0,6884	0,4753	0,0164

Anexo 3. Base de datos de las concentraciones de elementos menores y traza para cada muestra de agua del acuífero Toro Bayo.

ION (mEq/L)	P01	P02	P06	P08	P10	P12	P13
Li	1,9,E-05	4,3,E-06	2,3,E-05	1,5,E-04	2,3,E-03	4,3,E-04	4,3,E-06
B	1,8,E-03	1,7,E-03	1,4,E-03	5,6,E-03	4,8,E-02	3,8,E-02	1,6,E-03
Al	2,1,E-03	2,4,E-03	1,8,E-03	5,1,E-03	6,1,E-03	5,9,E-03	2,7,E-03
V	7,8,E-04	3,4,E-04	1,6,E-04	2,9,E-03	3,2,E-03	1,1,E-03	1,8,E-05
Fe	4,3,E-04	5,0,E-04	2,1,E-04	3,5,E-03	7,7,E-03	1,8,E-02	3,9,E-04
Mn	8,3,E-05	1,6,E-04	1,3,E-04	1,8,E-04	1,0,E-02	1,1,E-03	6,2,E-04
Cu	1,0,E-04	6,9,E-05	4,5,E-03	1,1,E-04	2,9,E-03	1,3,E-04	2,9,E-02
Zn	1,2,E-03	2,3,E-03	1,7,E-03	7,7,E-04	3,9,E-03	1,7,E-03	4,8,E-04
As	3,9,E-05	8,4,E-06	6,8,E-06	1,2,E-04	5,7,E-04	4,9,E-05	1,2,E-06
Rb	2,9,E-05	1,7,E-05	2,7,E-05	5,9,E-06	8,5,E-05	2,6,E-05	1,6,E-05
Sr	1,1,E-03	1,5,E-03	1,7,E-03	1,4,E-03	2,6,E-02	2,1,E-03	1,5,E-03
Ba	5,7,E-05	2,0,E-04	5,4,E-05	5,9,E-05	1,1,E-03	1,0,E-04	2,1,E-05

ION (mEq/L)	P14	P15	P16	P17	P18	P19	P21
Li	8,4,E-05	4,3,E-05	7,2,E-05	4,0,E-04	8,1,E-05	2,0,E-05	2,6,E-05
B	1,1,E-03	1,6,E-03	1,6,E-03	3,9,E-02	4,0,E-03	1,5,E-03	1,1,E-03

Al	5,0,E-03	1,6,E-03	1,3,E-03	2,4,E-02	1,9,E-03	1,1,E-03	3,8,E-03
V	1,8,E-05	1,4,E-03	8,6,E-04	2,2,E-02	8,9,E-04	4,1,E-04	5,3,E-05
Fe	6,8,E-04	6,8,E-04	1,8,E-04	4,0,E-02	6,8,E-04	2,1,E-04	8,2,E-04
Mn	5,2,E-04	3,8,E-04	1,1,E-05	4,3,E-04	2,4,E-05	1,1,E-05	6,5,E-05
Cu	1,5,E-02	2,3,E-05	4,6,E-04	3,8,E-04	1,3,E-04	1,6,E-02	3,0,E-05
Zn	3,9,E-03	5,3,E-04	3,8,E-04	7,3,E-03	2,8,E-03	3,5,E-03	1,2,E-03
As	1,2,E-06	3,5,E-05	3,7,E-05	2,2,E-03	3,8,E-05	1,7,E-05	4,8,E-06
Rb	6,6,E-06	1,7,E-05	9,1,E-06	4,6,E-06	3,0,E-05	1,8,E-05	1,3,E-05
Sr	3,4,E-04	2,2,E-03	1,4,E-03	6,6,E-04	2,6,E-03	9,1,E-04	1,4,E-03
Ba	1,8,E-04	3,8,E-05	2,1,E-05	1,7,E-04	1,8,E-04	3,6,E-05	1,8,E-05

ION (mEq/L)	P22	P23	P25	P26	P27	P28	P29
Li	3,2,E-05	5,0,E-05	2,6,E-05	3,2,E-05	2,3,E-05	2,4,E-05	5,0,E-05
B	1,2,E-03	1,2,E-03	1,2,E-03	1,7,E-03	1,4,E-03	1,2,E-03	7,6,E-04
Al	2,3,E-03	3,0,E-03	1,7,E-03	2,1,E-03	1,3,E-03	5,0,E-03	1,5,E-03
V	3,3,E-04	1,8,E-05	3,5,E-04	7,6,E-04	6,5,E-05	6,5,E-05	1,8,E-05
Fe	6,8,E-04	5,4,E-04	4,7,E-04	5,4,E-04	4,7,E-04	8,6,E-04	1,8,E-03
Mn	3,3,E-05	7,9,E-05	2,1,E-05	2,1,E-05	1,7,E-05	1,0,E-04	1,4,E-04
Cu	7,4,E-05	1,5,E-04	2,6,E-03	3,6,E-05	4,1,E-04	4,0,E-05	3,1,E-06
Zn	2,6,E-03	9,1,E-04	3,0,E-03	2,9,E-03	2,5,E-03	3,6,E-03	1,9,E-03
As	1,3,E-05	3,6,E-06	1,5,E-05	2,0,E-05	1,2,E-06	1,2,E-06	1,2,E-06
Rb	2,9,E-05	9,1,E-06	2,6,E-05	1,6,E-05	1,2,E-05	1,3,E-05	1,4,E-05
Sr	1,3,E-03	1,2,E-04	1,1,E-03	1,4,E-03	7,8,E-04	6,9,E-04	4,6,E-04
Ba	8,6,E-05	9,6,E-05	1,1,E-04	6,3,E-05	4,5,E-05	1,1,E-04	1,0,E-04

ION (mEq/L)	P30	P34	P35	P36	P37	P40	P41
Li	1,1,E-04	1,3,E-04	4,3,E-05	1,1,E-04	2,0,E-04	4,1,E-04	1,5,E-04
B	2,2,E-03	2,1,E-03	1,5,E-03	1,9,E-03	1,5,E-03	9,6,E-04	1,2,E-03
Al	8,5,E-03	1,4,E-03	2,7,E-03	1,7,E-03	1,4,E-03	2,3,E-03	3,1,E-03
V	1,8,E-05	1,8,E-03	1,7,E-04	1,4,E-03	1,7,E-03	1,8,E-05	1,8,E-05
Fe	4,3,E-04	2,1,E-04	2,9,E-02	1,1,E-03	3,9,E-04	4,7,E-04	5,0,E-04
Mn	6,2,E-04	6,2,E-05	1,0,E-03	7,0,E-05	8,7,E-03	3,4,E-04	1,4,E-03
Cu	4,7,E-05	3,1,E-06	5,2,E-05	5,6,E-05	9,5,E-05	1,1,E-04	5,9,E-05
Zn	2,4,E-03	1,4,E-03	1,3,E-03	3,0,E-03	7,9,E-04	2,2,E-03	2,5,E-03
As	1,2,E-06	7,0,E-05	4,8,E-06	5,7,E-05	5,7,E-05	1,3,E-05	1,2,E-06
Rb	8,5,E-05	1,1,E-05	1,5,E-05	1,3,E-05	2,4,E-05	2,1,E-05	1,1,E-05
Sr	1,5,E-03	1,3,E-03	1,7,E-03	1,3,E-03	4,4,E-03	3,2,E-04	2,4,E-04
Ba	2,6,E-04	1,7,E-05	2,2,E-05	5,5,E-05	4,2,E-05	3,1,E-04	1,4,E-04

ION (mEq/L)	P50	P51	P52	P53	P54	P55	P56
Li	4,3,E-06	5,5,E-05	4,3,E-06	8,6,E-06	8,5,E-05	4,3,E-06	4,3,E-06
B	1,5,E-03	1,7,E-03	1,6,E-03	2,4,E-03	1,1,E-03	1,6,E-03	1,3,E-03
Al	5,2,E-03	2,4,E-03	2,5,E-03	2,1,E-03	2,1,E-03	2,2,E-03	1,7,E-03
V	3,5,E-05	7,7,E-04	1,8,E-05	1,2,E-03	1,8,E-05	8,3,E-04	1,7,E-04
Fe	9,3,E-04	5,0,E-04	2,0,E-03	5,2,E-03	4,3,E-03	6,8,E-04	3,2,E-04
Mn	5,1,E-05	7,5,E-05	7,0,E-04	4,4,E-04	7,5,E-04	5,2,E-05	1,5,E-05
Cu	3,4,E-05	4,1,E-04	6,1,E-05	4,3,E-05	3,1,E-06	2,5,E-05	9,1,E-04
Zn	1,7,E-03	7,0,E-03	8,9,E-04	1,7,E-03	4,0,E-03	5,8,E-04	3,8,E-03
As	1,2,E-06	3,3,E-05	1,2,E-06	6,2,E-05	1,2,E-06	4,1,E-05	1,2,E-06
Rb	1,6,E-05	2,4,E-05	1,4,E-05	1,2,E-05	5,1,E-06	2,0,E-05	1,2,E-05
Sr	1,5,E-03	1,2,E-03	1,4,E-03	1,0,E-03	3,2,E-04	8,8,E-04	1,2,E-03
Ba	1,4,E-04	3,0,E-05	2,9,E-05	2,2,E-04	1,1,E-03	3,0,E-05	5,8,E-05

ION (mEq/L)	P57	P59	EE	RV	PP	P57	P59
Li	4,3,E-06	9,1,E-05	2,2,E-04	2,2,E-04	8,4,E-05	4,3,E-06	9,1,E-05
B	1,0,E-03	1,9,E-03	1,3,E-01	9,5,E-02	9,7,E-03	1,0,E-03	1,9,E-03
Al	9,8,E-03	3,2,E-03	5,6,E-04	5,6,E-04	6,9,E-04	9,8,E-03	3,2,E-03
V	1,2,E-04	6,6,E-04	1,9,E-03	8,8,E-04	1,8,E-05	1,2,E-04	6,6,E-04
Fe	2,5,E-03	4,0,E-03	1,2,E-02	1,0,E-02	1,2,E-04	2,5,E-03	4,0,E-03
Mn	5,8,E-05	1,8,E-03	2,5,E-03	6,3,E-04	2,0,E-05	5,8,E-05	1,8,E-03
Cu	3,5,E-05	5,5,E-05	1,6,E-04	1,6,E-04	2,3,E-05	3,5,E-05	5,5,E-05
Zn	3,2,E-03	4,4,E-03	5,4,E-04	5,4,E-04	5,2,E-04	3,2,E-03	4,4,E-03
As	1,2,E-06	5,0,E-05	6,0,E-05	6,0,E-05	1,2,E-06	1,2,E-06	5,0,E-05
Rb	2,0,E-05	1,7,E-05	1,8,E-04	1,3,E-04	5,0,E-06	2,0,E-05	1,7,E-05
Sr	1,1,E-03	1,1,E-03	2,1,E-02	1,5,E-02	1,2,E-05	1,1,E-03	1,1,E-03
Ba	1,0,E-04	7,6,E-05	2,4,E-04	1,7,E-04	7,4,E-06	1,0,E-04	7,6,E-05

Anexo 4. Base de datos con los contenidos isotópicos de $\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^2\text{H}$ para las muestras del acuífero Toro Bayo junto con sus respectivas desviaciones estándar (stdev) que representan la incertidumbre analítica en la medición.

MUESTRAS	$\Delta^2\text{H}$	stdev	$\Delta^{18}\text{O}$	stdev
EE	-42,5	0,4	-6,0	0,1
RV	-49,8	0,2	-6,9	0,0
P01	-38,6	0,3	-5,8	0,0
P02	-40,0	0,3	-6,2	0,1
P06	-38,3	0,5	-5,9	0,1
P08	-39,9	0,2	-6,3	0,1
P10	-37,4	0,3	-6,1	0,1
P12	-39,8	0,3	-6,4	0,1
P13	-37,0	0,4	-6,0	0,2
P15	-38,6	0,2	-6,5	0,0
P16	-38,9	0,2	-6,3	0,1
P17	-39,1	0,0	-6,1	0,0
P18	-37,2	0,3	-5,7	0,1
P19	-38,2	0,5	-5,9	0,1
P19	-38,2	0,2	-6,0	0,1
P21	-36,0	0,2	-5,4	0,0
P22	-37,6	0,2	-5,8	0,1
P23	-39,8	0,2	-6,3	0,0
P25	-38,4	0,2	-6,1	0,0
P26	-39,5	0,2	-5,9	0,1
P27	-38,9	0,3	-6,2	0,1
P28	-37,6	0,2	-6,0	0,0
P29	-37,2	0,3	-5,9	0,0
P30	-36,5	0,4	-5,9	0,0
P34	-40,2	0,2	-6,4	0,1
P35	-38,5	0,2	-6,1	0,1
P36	-39,9	0,2	-6,4	0,1
P37	-37,6	0,2	-6,0	0,1
P40	-39,5	0,3	-6,4	0,0
P41	-38,0	0,1	-6,2	0,0
P50	-35,8	0,2	-5,4	0,1
P51	-40,1	0,3	-6,0	0,1
P52	-37,8	0,2	-5,7	0,1
P53	-39,3	0,3	-6,4	0,1

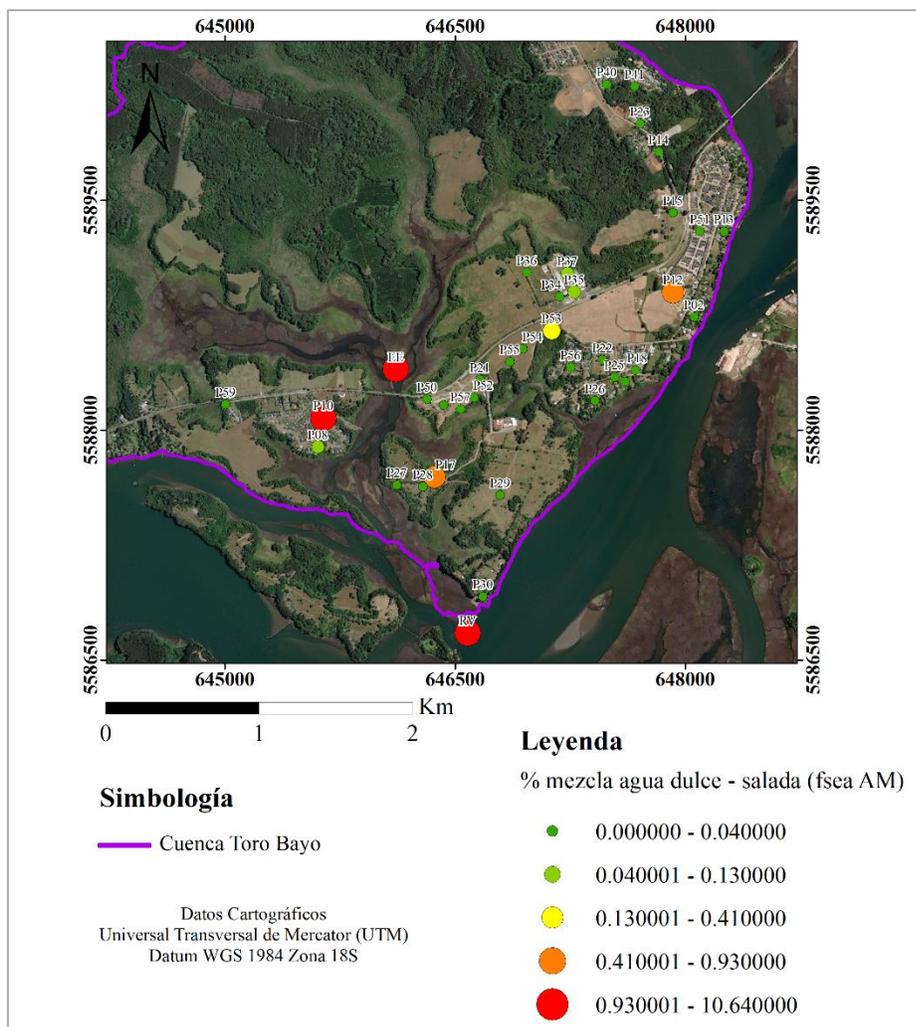
P54	-38,4	0,1	-6,2	0,1
P55	-39,2	0,2	-6,2	0,1
P56	-37,6	0,4	-5,8	0,1
P57	-36,1	0,1	-5,6	0,1
P59	-38,4	0,2	-6,1	0,1

Anexo 5. Resultados del cálculo del porcentaje de mezcla agua dulce – agua salada (fsea). fsea (AM) indica que la concentración de agua salada (sw) corresponde al agua de mar estándar (20093 mg/l), fsea (EE) indica que la concentración de agua salada (sw) corresponde a la muestra del estero Estancilla. En ambos casos la concentración de agua salada dulce corresponde al pozo 55 (muestra P55).

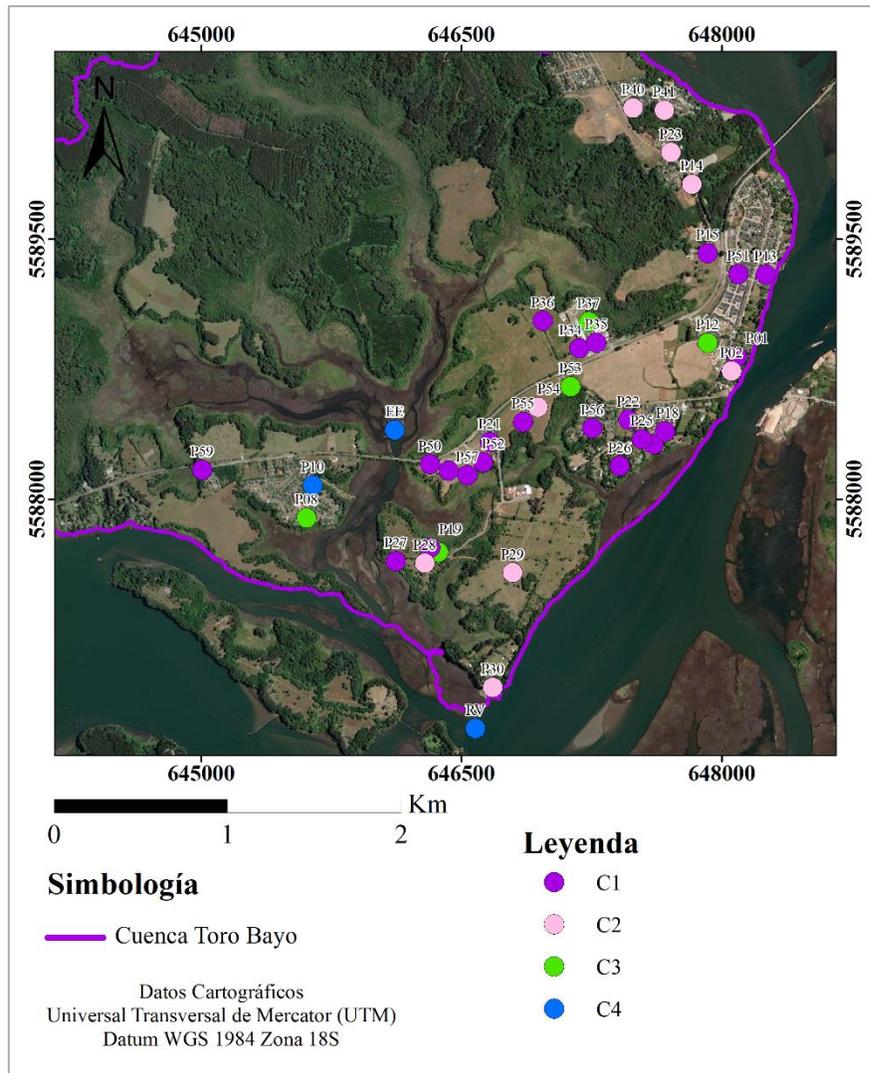
MUESTRA	Cloruro (mg/l)	fsea AM	fsea EE
P01	6,1	0,01	0,14
P02	5,7	0,01	0,12
P06	6,78	0,02	0,17
P08	29,64	0,13	1,24
P10	1050,11	5,21	48,96
P12	189,21	0,93	8,70
P13	4,93	0,01	0,08
P14	11,93	0,04	0,41
P15	9,02	0,03	0,27
P16	7,32	0,02	0,19
P17	174,71	0,85	8,02
P18	11,46	0,04	0,39
P19	4,05	0,00	0,04
P21	6,11	0,01	0,14
P22	5,35	0,01	0,10
P23	3,3	0,00	0,00
P25	5,1	0,01	0,09
P26	6,14	0,01	0,14
P27	4,17	0,00	0,05
P28	4,22	0,01	0,05
P29	5,68	0,01	0,12
P30	9,76	0,03	0,31
P34	7,54	0,02	0,20
P35	19,84	0,08	0,78
P36	4,88	0,01	0,08
P37	16,8	0,07	0,64
P40	5,02	0,01	0,09
P41	4,6	0,01	0,07
P50	6,24	0,02	0,14
P51	4,76	0,01	0,07
P52	6,9	0,02	0,17

P53	86,22	0,41	3,88
P54	7,26	0,02	0,19
P55	3,2	0,00	0,00
P56	6,46	0,02	0,15
P57	4,45	0,01	0,06
P59	3,78	0,00	0,03
EE	2141,71	10,64	100,00
RV	1465,77	7,28	68,39

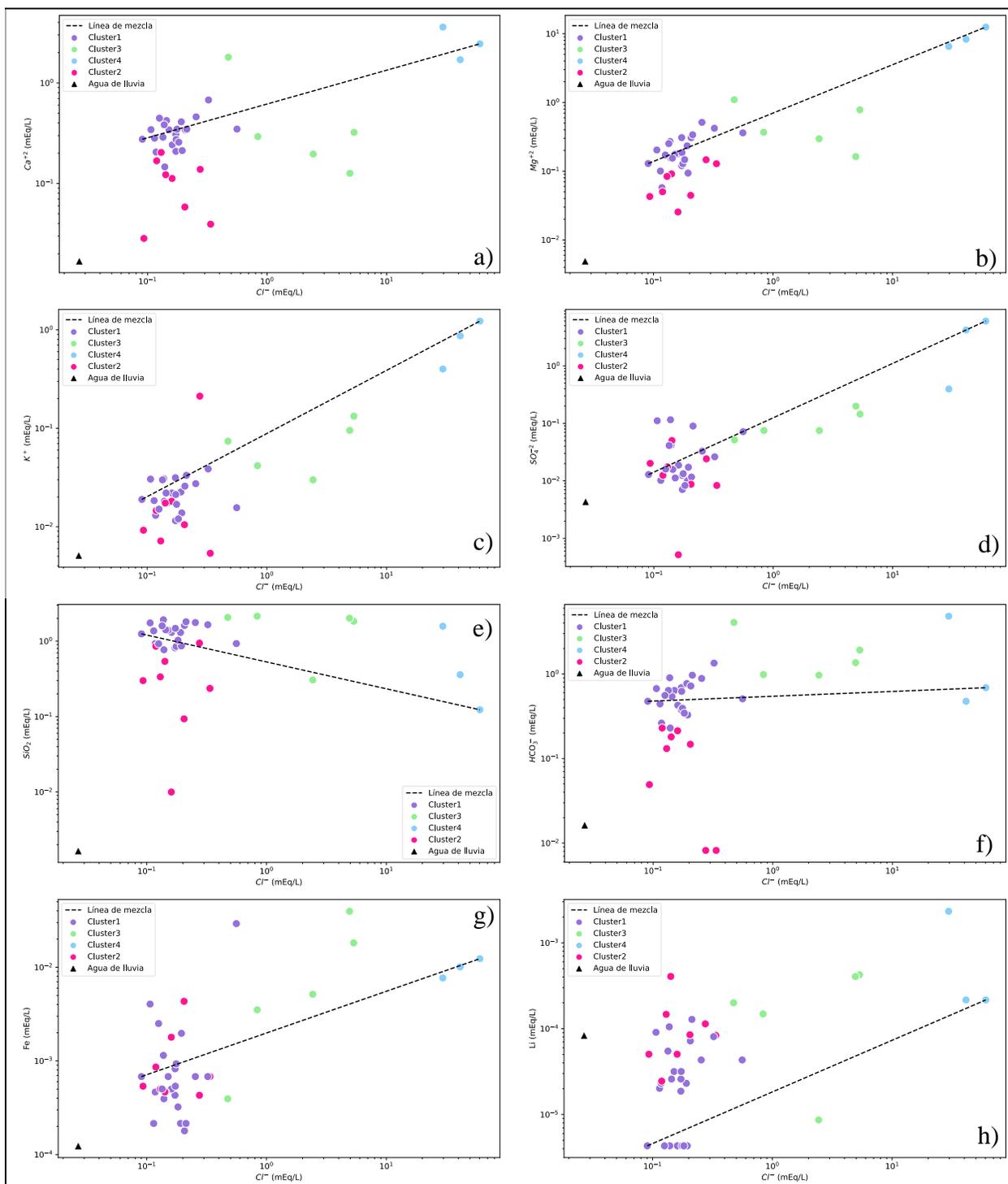
Anexo 6. Distribución espacial de los resultados del porcentaje de mezcla de agua dulce – salada (fsea AM) con respecto a la concentración de Cl⁻ en la cuenca de Toro Bayo.

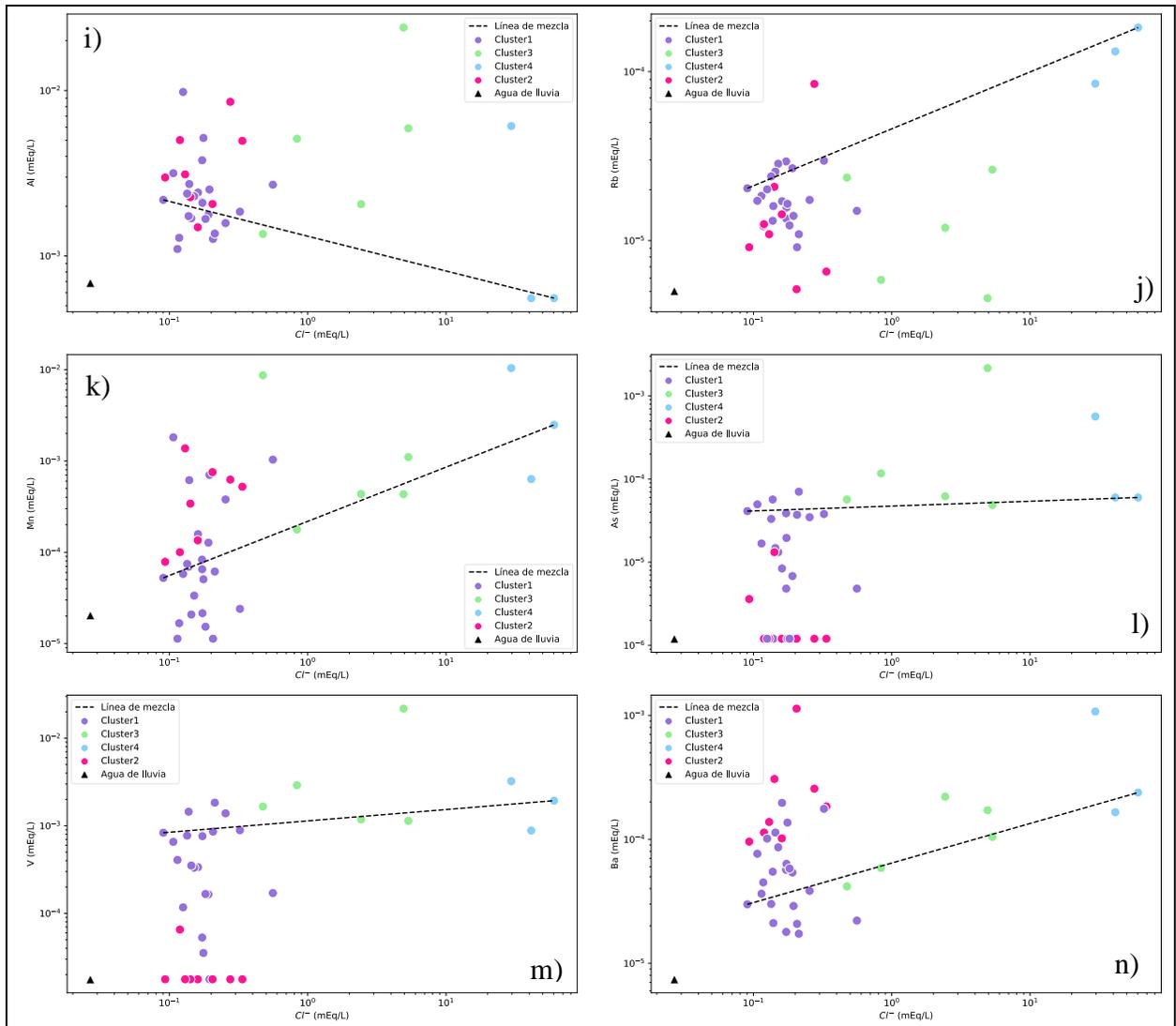


Anexo 7. Distribución espacial de las 4 asociaciones o “clusters” (C1, C2, C3 y C4) en la cuenca de Toro Bayo.



Anexo 8. Gráficos bivariados de las concentraciones del Cl^- en comparación con los iones mayores (Ca^{+2} (a), Mg^{+2} (b), K^+ (c), SO_4^{-2} (d), SiO_2 (e), HCO_3^- (f)) y elementos menores y traza (Fe (g), Li (h), Al (i), Rb (j), Mn (k), As (l), V (m), Ba(n)) para cada asociación, contrastadas con la línea de mezcla.



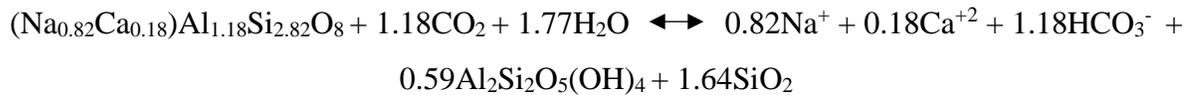


Anexo 9. Relación entre las especies iónicas en función de las reacciones químicas de hidrólisis de mineralogía como plagioclasas, micas y minerales máficos, que define la relación estequiométrica entre los iones considerados.

Albita:



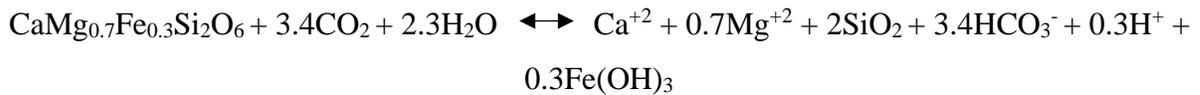
Plagioclasa intermedia:



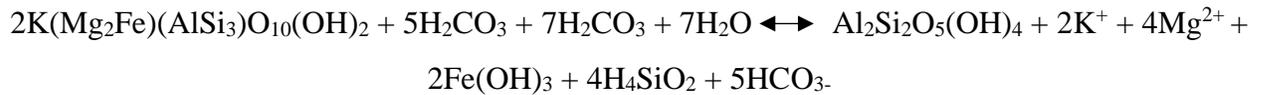
Anfíboles:



Piroxenos:



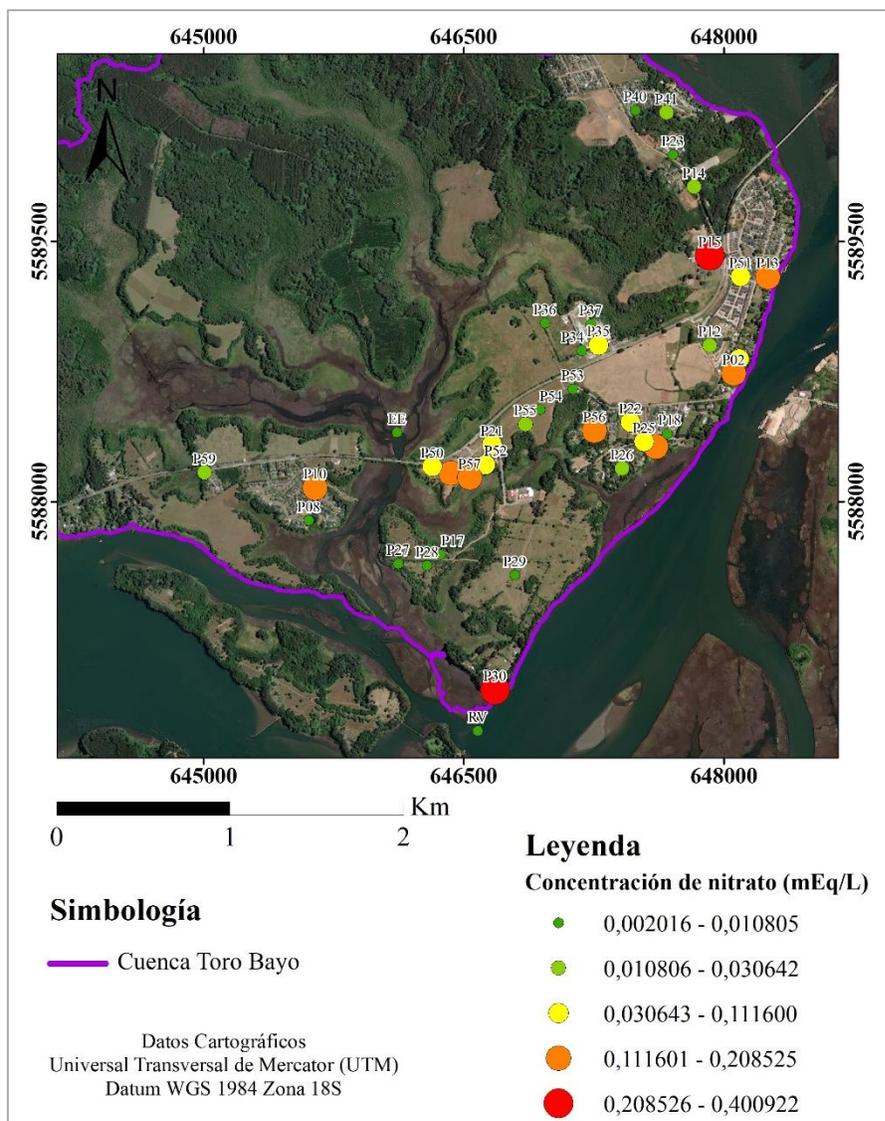
Biotita:



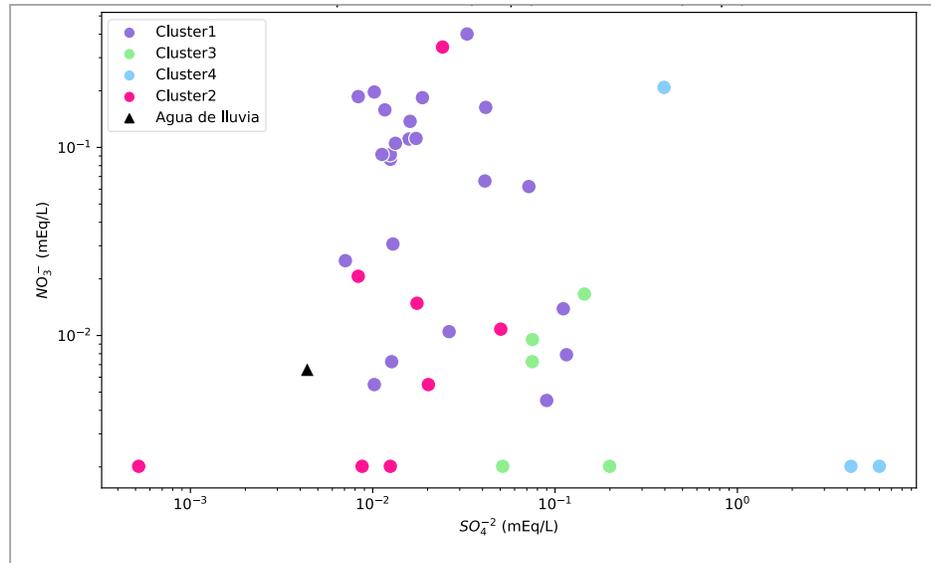
Muscovita:



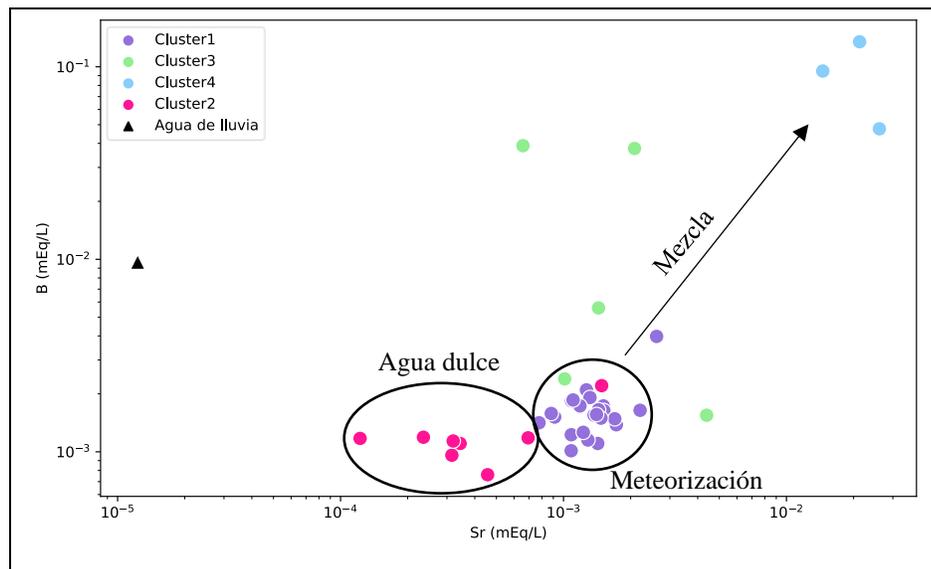
Anexo 10. Mapa de puntos ponderados de las concentraciones de NO_3^- en la cuenca de Toro Bayo. Las áreas con mayor infraestructura habitacional concentran los valores más altos de nitrato.



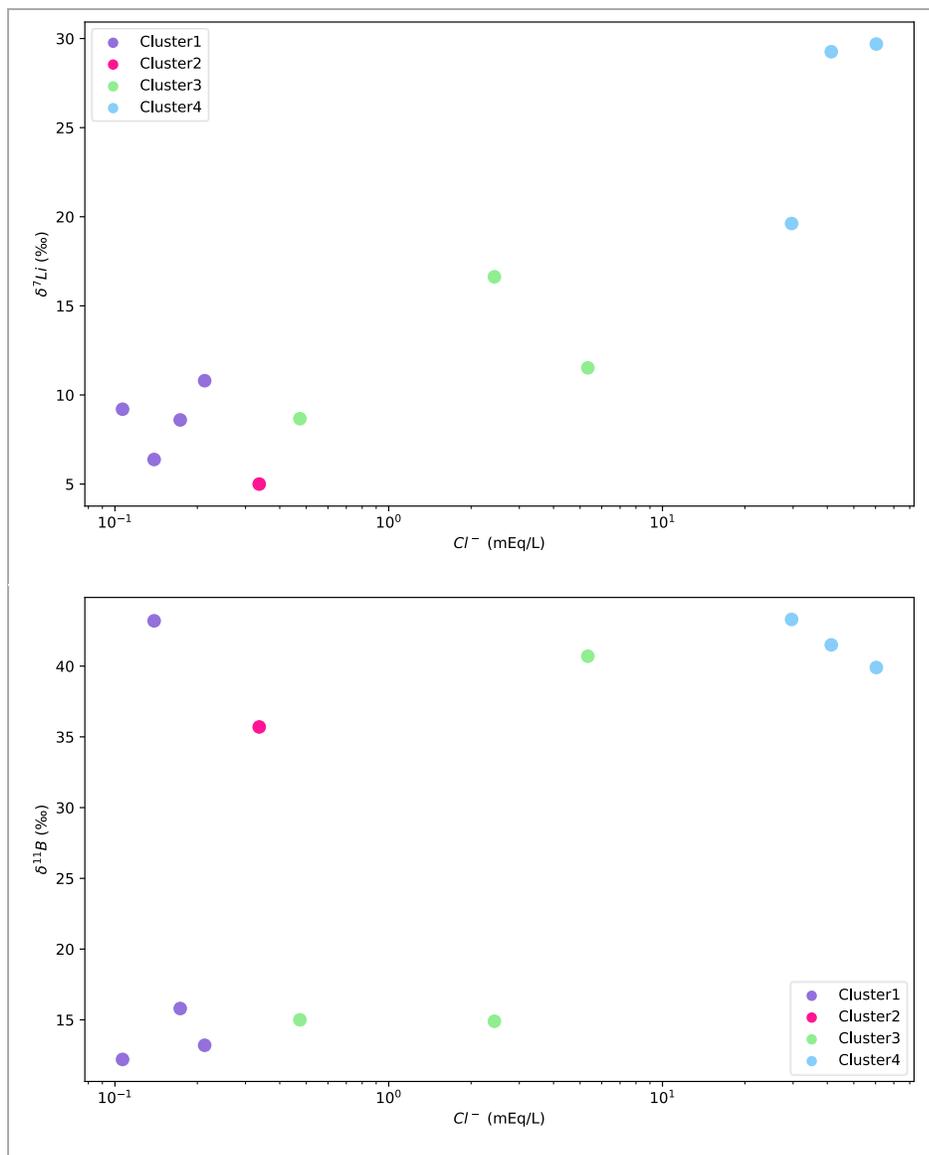
Anexo 11. Gráficos bivariados de las concentraciones NO_3^- y SO_4^{2-} para cada asociación. Se observa que no existe una fuerte correlación entre estas dos especies químicas que indiquen un proceso hidrogeoquímico único y común.



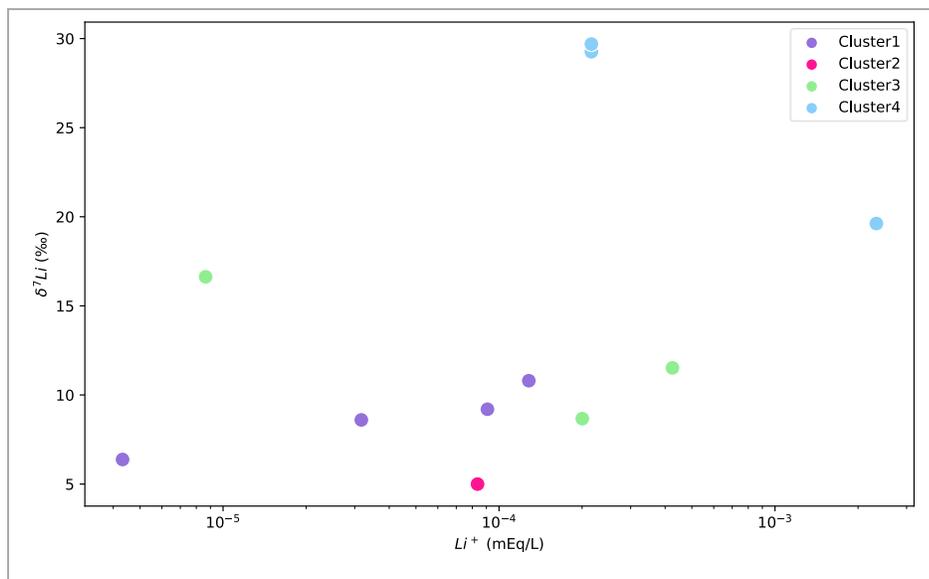
Anexo 12. Gráficos bivariados de las concentraciones B y Sr para cada asociación.



Anexo 13. Gráficos bivariados de las concentraciones del Cl^- en comparación con los valores de $\delta^7\text{Li}$ y $\delta^{11}\text{B}$ de cada asociación.



Anexo 14. Gráfico bivariado de las concentraciones del ion Li en comparación con los valores de $\delta^7\text{Li}$ de cada asociación.



Anexo 15. Gráficos bivariados de los valores de $\delta^{11}\text{B}$ y $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de cada asociación.

