

INFORME FINAL

Análisis y trazado hidrogeoquímico - isotópico de la contaminación del agua, como insumo para la elaboración de un Plan de Descontaminación en el Lago Villarrica.

Licitación N° OC608897-643-SE18 del Ministerio del Medio Ambiente



DEPARTAMENTO DE GEOLOGÍA, FCFM

UNIVERSIDAD DE CHILE

NOVIEMBRE 2019

MINISTERIO DEL MEDIO AMBIENTE

JEFA DE PROYECTO

Bióloga, PhD. Sra. Paula Díaz

JEFE SUBROGANTE DE PROYECTO

Ingeniero hidráulico, Sr. Sergio Sairafi

UNIVERSIDAD DE CHILE

JEFA DE PROYECTO

Hidrogeóloga, PhD. Sra. Dolorinda Daniele

EQUIPO DE TRABAJO

Hidrogeólogo, Sr. Agustín Valenzuela

EN COLABORACIÓN CON GRUPO MAIMA DE LA UNIVERSITAT DE BARCELONA

Hidrogeólogo, PhD. Sr. Albert Soler

Índice

Índice	i
Índice de Figuras	iii
Índice de Tablas	vii
1. Introducción	2
1.1. Objetivo general	3
1.2. Objetivos específicos	3
2. Efectos del exceso de nutrientes: Proliferaciones algales	5
3. Línea base natural de la cuenca	14
3.1. Background natural	14
3.1.1. Antecedentes geológicos e hidrogeológicos	14
4. Monitoreo de la cuenca del lago Villarrica	24
4.1. Insumos de muestreo	28
4.2. Metodología de muestreo	28
4.3. Descripción de muestras	29
4.4. Determinación analítica	32
5. Análisis de la composición química e isotópica de las muestras	33
5.1 Hidroquímica	33
5.1.1. Muestras de enero 2018	33
5.1.2. Muestras de enero 2019	40
5.2. Química del suelo	41
5.3. Química de alimento para peces y lodos acuícolas	41
5.4. Isótopos	43
5.4.1. Muestras de enero 2018	43
5.4.2. Muestras de enero 2019	45
6. Caracterización hidrogeoquímica e isotópica de las muestras	48
6.1 Análisis estadístico	48
6.1.1. Estadística descriptiva	48
6.1.2. Control de la calidad de los datos de laboratorio	56
6.1.3. Análisis multivariante	59
6.2. Isótopos	68
7. Determinación de los diferentes aportes de las fuentes identificadas en base al trazado hidrogeoquímico e isotópico realizado	78
8. Conclusiones y recomendaciones	95

9. Referencias.....	97
Anexos.....	101
Anexo A: Histogramas (muestras enero 2018).....	102
Anexo B: Boxplots (muestras enero 2018).....	106
Anexo C: Test de Grubbs (muestras enero 2018).....	110
Anexo D: Cálculo de aportes subterráneos	115
Anexo E: Informes de laboratorio	116

Índice de Figuras

Figura 1. Desarrollo de una proliferación algal. Primero ocurre la aparición de los organismos. Luego se concentran, primero regulando su flotabilidad, y luego por acción del viento. El proceso de concentración es crucial para formar una proliferación algal potencialmente nociva. La concentración de algas genera un producto denominado escoria algal. Modificado de WHO (1999).	6
Figura 2. Distintos parámetros con las proliferaciones algales de enero de 2016, enero de 2017, enero de 2018 y mayo de 2018 (líneas verticales en verde). Se ve claramente que a pesar de seguir una tendencia de la aparición de proliferaciones de algas cuando hay mayor temperatura de superficie, mayor radiación solar, menor presión, menor velocidad del viento y ocurrencias en estación seca, se tiene una proliferación que no se comporta como las otras. Registros de proliferaciones tomados de Fundación Red Nuevas Ideas (2015). Datos de parámetros climáticos tomados de la Red Agrometeorológica del Instituto de Investigaciones Agropecuarias (INIA) http://agromet.inia.cl/ . Tomado de Valenzuela (2019).	7
Figura 3. Gráfico que muestra valores de N-NO ₃ en distintas estaciones de monitoreo del lago Villarrica. Las líneas azules verticales indican un evento de proliferación de algas, según lo registrado en el informe de la Fundación Red de Nuevas Ideas (2018). Tomado de Valenzuela (2019).	8
Figura 4. Simulación de la estratificación térmica que ocurre en el lago Villarrica. La termoclina ocurre entre los 20 y 30 m de profundidad. Tomado de Bruning (2018).	8
Figura 5. Estratificación térmica que ocurre en el lago con sus distintas zonas. El epilimneo es la capa superior de temperaturas más altas, el metalimnio es la capa media donde la variación de la temperatura es mayor, y el hipolimnio es la capa inferior donde las temperaturas son menores. La termoclina es la línea imaginaria que separa las capas. Tomado de Bruning (2018).	9
Figura 6. Mapa de las áreas de vigilancia definidas en las NSCA del lago Villarrica. Tomado de MMA (2016).	11
Figura 7. Efectos de la microcistina MC-LR en embriones de pez cebra (Danio rerio). A: embrión normal, B: embrión expuesto a 10 mg/L de MC-LR.	13
Figura 8. Mapa de la geología de superficie del área de estudio. La leyenda de las unidades geológicas se encuentra en la página siguiente. Tomado de Valenzuela (2019), aunque está basado en la digitalización que se hizo en DGA (2016) de las cartas geológicas de la zona.	16
Figura 9. Mapa de unidades hidrogeológicas en la zona de estudio. Tomado de Valenzuela (2019), donde fue elaborado en base a datos de DGA (2016).	20
Figura 10. Mapa con valores de transmisividad (m ² /d) medidos en DGA (2016).	22
Figura 11. Mapa de pozos con su nivel piezométrico respectivo. Las flechas indican la dirección general de flujo subterráneo en la zona. Tomado de Valenzuela (2019), donde fue elaborado con datos de DGA (2016).	22
Figura 12. Muestreo de enero 2018. Los números indican el número de muestra. Los círculos indican muestras de agua subterránea, mientras que los triángulos indican muestras de agua superficial. Tomado de Valenzuela (2019).	25
Figura 13. Muestreo de enero 2019. Las muestras con el prefijo A indican muestras de agua, mientras que las con prefijo S indican muestras de suelo. Los círculos morados representan agua subterránea, los triángulos anaranjados representan agua superficial y los círculos verdes representan muestras de suelo.	26
Figura 14. Pisciculturas que se encuentran en el área de estudio. Las tres zonas donde se ubican son la ribera sur del lago Villarrica (A), en torno al río Caburga (B) y alrededor del estero Cavisañi (C).	27
Figura 15. Razón de la asimetría sobre su error típico para las variables del muestreo de agua de enero 2018. El rango +2 a -2 comprende las variables que tienen distribución normal. Casi todas las variables no tienen esta distribución.	51

Figura 16. Balance iónico admisible según la conductividad eléctrica, de acuerdo a lo señalado por Custodio y Llamas (1976) para las muestras de agua de 2018 y 2019. Modificado de Valenzuela (2019).	56
Figura 17. Dendograma de análisis jerárquico aglomerativo para las variables (arriba) y para las observaciones (abajo) de las muestras de enero 2018. Para las variables, la agrupación resultante tiene relación con los procesos que dan origen a la composición de las aguas. En el caso de las observaciones, básicamente se clasificó entre aguas superficiales, en negro, y aguas subterráneas, en azul, con algunas excepciones para cada uno. Para una descripción del lugar de cada punto de muestreo consultar la Tabla 11.	60
Figura 18. Diagramas de variables del ACP (Valenzuela, 2019), donde se ven los tres grandes grupos que dominan la hidrogeoquímica de la cuenca del lago Villarrica.	62
Figura 19. Diagramas ACP de las observaciones, con los centroides de los respectivos tipos de agua muestreada para enero 2018. Los triángulos anaranjados corresponden a muestras de agua superficial mientras que los círculos morados corresponden a muestras de agua subterránea. Los cuadrados verdes indican los centroides de las observaciones en base a la clasificación del tipo de muestra.	64
Figura 20. Diagramas ACP de los centroides de las observaciones, determinados según su ubicación, para las muestras de enero 2018. Los triángulos anaranjados corresponden a muestras de agua superficial mientras que los círculos morados corresponden a muestras de agua subterránea.	65
Figura 21. Diagrama de las variables del AF, con rotación Varimax, para las muestras de enero 2018.	66
Figura 22. Área de influencia isotópica del agua de lluvia definida a partir de los datos de isótopos de agua de lluvia de la región de La Araucanía en DGA (2016) y de GNIP correspondientes a Puerto Montt, Temuco y Chillán. En el caso de los datos de GNIP corresponden a datos isotópicos ($\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^2\text{H}$) ponderados según la cantidad de lluvia asociada a cada dato.	68
Figura 23. Valores isotópicos del oxígeno e hidrógeno del agua subterránea y superficial de DGA (2016) y de este estudio.	69
Figura 24. Isótopos estables del agua, arriba $\delta^{18}\text{O}$ y, abajo $\delta^2\text{H}$, en función de la elevación. El área de influencia de la amplitud de los datos se creó en base a los datos en DGA (2016) de precipitación.	70
Figura 25. Alturas de recarga estimadas para las muestras superficiales. Realizado con valores de $\delta^{18}\text{O}$ (arriba) y $\delta^2\text{H}$ (abajo).	71
Figura 26. Alturas de recarga estimadas para las muestras subterráneas. Realizado con valores de $\delta^{18}\text{O}$ (arriba) y $\delta^2\text{H}$ (abajo).	72
Figura 27. Ciclo del nitrógeno y procesos asociados a la formación de distintas moléculas de nitrógeno. Tomado de Cravotta (1995).	73
Figura 28. Posible origen de la muestra n°25 de enero 2018, marcado en rojo en la figura en base a los valores $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3$ y $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3$. Modificado de Snow (2018).	74
Figura 29. Valores de $\delta^{15}\text{N}-\text{N}_{\text{total}}$ para las muestras de suelo. La línea azul indica la muestra S01, la roja a S02, la anaranjada a S03 y la verde a S04. Modificado de Vittoria et al. (2004).	75
Figura 30. Concentraciones en ppm de nitrógeno total (arriba) y fósforo total (abajo) medidas en las muestras de suelos de enero 2019.	76
Figura 31. Valores de $\delta^{15}\text{N}-\text{NH}_4$ para la fase líquida de las muestras de lodo de enero 2019. Modificado de Vittoria et al. (2004).	77
Figura 32. Conversión de amonio (NH_4) en nitrato (NO_3) y los cambios en $\delta^{15}\text{N}$, luego de la aplicación de fertilizante de amoníaco (NH_3) anhídrico a un predio agrícola, y la subsecuente volatilización de amoníaco y nitrificación del amonio. Tomado de Kendall y McDonnell (1998).	77
Figura 33. Contribución porcentual de cada tipo de uso de suelo con relación a la carga total anual de nutrientes en el lago Villarrica (período 2005-2009). Tomado de MMA (2017).	78
Figura 34. Mapa con las posibles fuentes de contaminantes del lago Villarrica. Tomado de Valenzuela (2019).	82

Figura 35. Mapa de predios fertilizados y de uso de suelos, junto a concentraciones de nitrato (arriba) y fosfato (abajo) medidas en pozos cercanos al lago Villarrica. Creado con datos de 2018 (Valenzuela, 2019) y 2019. En ambos casos, el punto de muestreo más al oeste tiene dos valores debido a que fue muestreado en 2018 y 2019. El valor superior a este punto corresponde a 2019 y el que está a la derecha a 2018.83

Figura 36. Quincenas de los meses en las cuales es recomendado aplicar fertilizantes a los suelos trumaos. Durante los períodos en rojo no se recomienda la aplicación de fertilizantes, en verde es el momento óptimo de aplicación y en amarillo la aplicación está sujeta a condiciones climáticas favorables. Tomado de Vistoso et al. (2017).84

Figura 37. Estaciones de monitoreo DIRECTEMAR para matriz sedimentaria del lago Villarrica y para matriz acuosa del lago Villarrica.84

Figura 38. ACP con rotación Varimax en los datos químicos de la matriz sedimentaria del lago Villarrica elaborados por DIRECTEMAR. Las muestras fueron tomadas entre 1997 y 2011. Los puntos azules corresponden a las observaciones mientras que los puntos amarillos marcan los centroides de las variables suplementarias utilizadas, las cuales son mes del año, estación de muestreo y profundidad de muestreo. 85

Figura 39. ACP con rotación Varimax en los datos químicos de la matriz acuosa del lago Villarrica elaborados por DIRECTEMAR. Las muestras fueron tomadas entre 1993 y 2011. Los puntos azules corresponden a las observaciones mientras que los puntos amarillos marcan los centroides de las variables suplementarias utilizadas, las cuales son mes del año, estación de muestreo y profundidad de muestreo. 85

Figura 40. Concentraciones de nitrato (arriba) y fosfato (abajo) medidas para muestras de enero de 2018 y enero de 2019. Creado con datos de 2018 (Valenzuela, 2019) y 2019. El punto de muestreo más al oeste tiene dos valores debido a que fue muestreado en 2018 y 2019. El valor 0.93 mg/L corresponde a 2019. Zonas pobladas en la ribera sur del lago Villarrica. Las zonas en la ribera sur, entre Villarrica y Pucón, no cuentan con alcantarillado, y tienen fosas sépticas.86

Figura 41. Concentraciones de nitrato medidas en las zonas donde hay pisciculturas. Estas zonas pueden ser la ribera sur del lago (A), alrededor de la confluencia de los ríos Liucura y Caburga (B), y en torno al estero Cavisañi (C). Modificado de Valenzuela (2019). Contiene sólo datos de 2018.87

Figura 42. Aportes de nutrientes, en kg, de las diferentes zonas en las que se encuentran pisciculturas para un día cualquiera de un mes determinado. Calculado en base a las emisiones promedio de cada mes declaradas por las pisciculturas. No se tenían las declaraciones de todas las pisciculturas, y para las pisciculturas Quimeyco y Chehuilco se decidió no hacer el cálculo debido al elevado límite de detección de fósforo que tenían sus muestras (0,6) con respecto a las de otras pisciculturas (0,2), lo que puede generar problemas de cálculo para las estimaciones.88

Figura 43. Concentraciones de nitrato medidas antes y después de las descargas de aguas servidas sin tratamiento en Curarrehue (izquierda) y de la PTAS de Pucón (derecha). Modificado de Valenzuela (2019). Creado sólo con datos de enero 2018.89

Figura 44. Concentraciones medidas en un pozo de la PTAS de Villarrica. Creado con datos de 2018 (Valenzuela, 2019) y 2019. Concentraciones de nitrato (a la izquierda) y de fosfato (a la derecha), para muestras de 2018 y 2019. El punto de muestreo más al oeste tiene dos valores debido a que fue muestreado en 2018 y 2019. El valor a la izquierda a este punto corresponde a 2019 y el que está abajo a 2018.89

Figura 45. Aportes de nutrientes al lago Villarrica a través del río Pucón y de los esteros de la ribera sur. Se compara lo declarado por las pisciculturas para el mes correspondiente de las mediciones en UFRO (2018).90

Figura 46. Balance de nutrientes para el lago Villarrica entre los años 2010 y 2017, realizado con datos de la DGA de caudal y concentración de los ríos Pucón y Toltén. Las líneas horizontales azules representan los promedios de las cargas para el río Pucón, punteadas para los meses de octubre solamente, y sólidas para todos los datos.91

Figura 47. Comparación entre las cargas de nutrientes medidas por el monitoreo DGA y entre las cargas estimadas a partir de las emisiones declaradas por las pisciculturas, correspondientes para un día cualquiera de octubre 2017. Se mantiene la tendencia general de los datos históricos de la Figura 46.	92
Figura 48. Diagrama del proceso de flujo que representa la ecuación $Q = TiW$. El parámetro k corresponde a la conductividad hidráulica y b al espesor saturado.....	92
Figura 49. Estimación de aportes de las distintas fuentes, para dos periodos. Uno donde la aplicación de fertilizantes hace aportes al agua superficial, y otro donde sólo las pisciculturas hacen aportes en cursos superficiales. Los aportes estimados corresponden a un día cualquiera dentro del mes señalado.	94

Índice de Tablas

Tabla 1. Temperaturas (en °C) según profundidad en el lago Villarrica. Hay estratificación térmica una gran parte del año, la cual ocurre entre los meses de diciembre a mayo, aunque con mayor intensidad entre enero y abril. La estación de muestreo corresponde al centro del lago. Datos tomados en monitoreo UACH. Se indica la fecha de muestreo y el mes que representa. Mínimos absolutos en azul y máximos absolutos en rojo, con gradación en tonos amarillos. Elaborado con datos de UACH.....	9
Tabla 2. Carga de fósforo total, en toneladas, estimada para cada sección del lago, asumiendo que la concentración medida en el centro del lago es la misma en toda su extensión. Mínimos absolutos en verde y máximos absolutos en rojo, con gradación en tonos amarillos. Eventos de proliferación algal registrados durante este año corresponden a enero y noviembre de 2008. Elaborado con datos de UACH.	10
Tabla 3. Carga de fósforo total del fosfato disuelto, en toneladas, estimada para cada sección del lago, asumiendo que la concentración medida en el centro del lago es la misma en toda su extensión. Esta forma del fósforo es biodisponible para los organismos que habitan las aguas del lago. Mínimos absolutos en verde y máximos absolutos en rojo, con gradación en tonos amarillos. Eventos de proliferación algal registrados durante este año corresponden a enero y noviembre de 2008. Elaborado con datos de UACH.	10
Tabla 4. Rangos admisibles para algunos parámetros de la NSCA del lago Villarrica por estación de monitoreo.	11
Tabla 5. Monitoreo de la NSCA en distintas fechas, comparado con los valores norma. Se muestran sólo los parámetros superados. En anaranjado se tienen los parámetros que han sido superados en su norma en algún momento, en anaranjado pálido los que alcanzan un 80% del valor norma en algún momento del monitoreo, y en verde los que no han sido superados durante el monitoreo. Realizado con datos de MMA (2017).	12
Tabla 6. Tabla con niveles de orientación para la toma de decisiones en distintas situaciones de presencia de cianobacterias en aguas recreativas. Tomado de Valenzuela (2019).	13
Tabla 7. Análisis químicos de componentes mayores en muestras de dos unidades de la carta geológica de Villarrica-Huiscapi. Modificado de Jara et al. (2011).	18
Tabla 8. Análisis químicos de componentes menores y trazas en muestras de dos unidades de la carta geológica de Villarrica-Huiscapi. Modificado de Jara et al. (2011).	18
Tabla 9. Propiedades hidráulicas para pozos en la cuenca del río Toltén. Se muestran los rangos y promedio de la transmisividad (T) y la permeabilidad (K) por cada unidad hidrogeológica (UH). Tomado de DGA (2016).	21
Tabla 10. Propiedades hidráulicas para pozos en la cuenca del río Imperial. Se muestran los rangos y promedio de la transmisividad (T) y la permeabilidad (K) por cada unidad hidrogeológica (UH). Tomado de DGA (2016).	21
Tabla 11. Puntos de muestreo de agua para la campaña de enero 2018 con sus respectivas coordenadas UTM y descripciones.	30
Tabla 12. Muestras de agua de la campaña de enero 2019 con sus respectivas coordenadas UTM y descripciones.	31
Tabla 13. Muestras de suelo de la campaña de enero 2019 con sus respectivas coordenadas UTM y descripciones.	31
Tabla 14. Pisciculturas muestreadas en la campaña de enero 2019 con sus respectivas coordenadas UTM y el tipo de muestra tomada.	31
Tabla 15. Tabla resumen del tipo de muestra por año, con su cantidad correspondiente.	33
Tabla 16. Parámetros medidos in situ para las muestras de enero 2018.	34
Tabla 17. Aniones mayores para las muestras de enero 2018.	35
Tabla 18. Cationes mayores para las muestras de enero 2018.	36

Tabla 19. Cationes trazas para las muestras de enero 2018. Tabla 1 de 3.....	37
Tabla 20. Cationes trazas para las muestras de enero 2018. Tabla 2 de 3.....	38
Tabla 21. Cationes trazas para las muestras de enero 2018. Tabla 3 de 3.....	39
Tabla 22. Parámetros medidos in situ para las muestras de enero 2019.	40
Tabla 23. Aniones mayores para las muestras de enero 2019.	40
Tabla 24. Cationes mayores para las muestras de enero 2019.	40
Tabla 25. Cationes trazas para las muestras de enero 2019. Tabla 1 de 3.....	40
Tabla 26. Cationes trazas para las muestras de enero 2019. Tabla 2 de 3.....	41
Tabla 27. Cationes trazas para las muestras de enero 2019. Tabla 3 de 3.....	41
Tabla 28. Parámetros de las muestras de suelo de enero 2019.....	41
Tabla 29. Análisis químico de las muestras de alimento y lodo tomadas en cada piscicultura. Las filas anaranjadas corresponden a pisciculturas en la zona del estero Cavisañi, las filas verdes corresponden a las que se encuentran en la zona del río Caburga, y las filas azules corresponden a las pisciculturas que se encuentran en la ribera sur del lago Villarrica. Si se incluye “(F)”, significa que se ha muestreado un lodo que ha sido tratado con floculizante.....	42
Tabla 30. Análisis de isótopos para las muestras de enero 2018. Estas muestras sólo corresponden a agua.....	44
Tabla 31. Análisis químico realizado a las muestras de agua y a las fracciones líquidas de los lodos de enero 2019.....	45
Tabla 32. Resultados del análisis isotópico para las muestras de agua y la fracción líquida de los lodos de enero 2019.	46
Tabla 33. Resultados del análisis isotópico para las muestras de suelo, alimento para peces y la fracción sólida de los lodos acuícolas, de 2019.	47
Tabla 34. Estadística descriptiva de los parámetros in situ para las muestras de enero 2018.	49
Tabla 35. Estadística descriptiva de los aniones mayores para las muestras de enero 2018.	49
Tabla 36. Estadística descriptiva de los cationes mayores, más sílice, para las muestras de enero 2018.....	50
Tabla 37. Estadística descriptiva de los cationes trazas más relevantes para las muestras de enero 2018.....	50
Tabla 38. Estadística descriptiva de los parámetros in situ para las muestras de enero 2019.	52
Tabla 39. Estadística descriptiva de los aniones mayores para las muestras de enero 2019.	52
Tabla 40. Estadística descriptiva de los cationes mayores, más sílice, para las muestras de enero 2019.....	53
Tabla 41. Estadística descriptiva de los cationes trazas más relevantes para las muestras de enero 2019.....	53
Tabla 42. Estadística descriptiva para los parámetros analizados en laboratorio para las muestras de suelo de enero 2019.	54
Tabla 43. Estadística descriptiva de los parámetros medidos en el alimento utilizado en pisciculturas, muestreado en enero 2019.....	54
Tabla 44. Estadística descriptiva de los parámetros medidos en el lodo acuícola, muestreado en enero 2019.....	55
Tabla 45. Promedios de los parámetros medidos según la zona donde se encuentran las pisciculturas. Las zonas se definen de acuerdo al tributario al cual descargan, y si descargan en esteros o ríos que llegan directamente al lago Villarrica se nombran según la ribera donde se encuentran.....	55
Tabla 46. Variables del muestreo de enero 2018 con su respectivo porcentaje de observaciones bajo el límite de detección (% bajo LD). Modificado de Valenzuela (2019).	57
Tabla 47. Variables de las muestras de agua de enero 2019 con su respectivo porcentaje de observaciones bajo el límite de detección (% bajo LD).....	58

Tabla 48. Carga de cada variable para el ACP con rotación Varimax de las muestras de enero 2018.	62
Tabla 49. Resultados de la prueba de esfericidad de Bartlett y del KMO, para las muestras de enero 2018.	66
Tabla 50. Cargas factoriales para los factores obtenidos mediante AF con rotación Varimax para el muestreo de enero 2018.	67
Tabla 51. Valores de $\delta^{15}\text{N-N}_{\text{total}}$ para las muestras de suelo tomadas en enero 2019. Las muestras S01 y S02 corresponden a la ribera norte, S03 a la ribera oeste y S04 a la ribera sur.	74
Tabla 52. Carga de nutrientes del lago Villarrica. Tomado de MMA (2017).	78
Tabla 53. Estimación de carga de nutrientes por fuente. Modificado de Bruning (2018).	79
Tabla 54. Concentraciones de fósforo total de las descargas de las pisciculturas para cualquier día de enero 2018. Calculado en base a promedios de las emisiones declaradas para enero de 2018. No se tenían las declaraciones de todas las pisciculturas, y para las pisciculturas Quimeyco y Chehuilco se decidió no hacer el cálculo debido al elevado límite de detección que tenían sus muestras (0,6) con respecto a las de otras pisciculturas (0,2), lo que puede generar problemas de cálculo para las estimaciones.	87
Tabla 55. Cuatro casos distintos para la estimación de los aportes de nutrientes a través de las aguas subterráneas que fluyen hacia el lago Villarrica. Los casos se definen en base a las variables utilizadas, las cuales son transmisividad promedio total (Tt), transmisividad promedio de los pozos cercanos al lago (Tc), gradiente hidráulico promedio total (it), gradiente hidráulico promedio de los pozos cercanos al lago (ic), concentración promedio de nitrógeno total de nitrato en muestras de enero 2018 ($N\ NO3$) y concentración promedio de fósforo total de fosfato en muestras de enero 2018 ($P\ PO4$).	93

1. Introducción

El Ministerio del Medio Ambiente, tiene por ley la función de “Coordinar el Proceso de generación de las normas de calidad ambiental, de emisión y de planes de prevención y, o descontaminación, determinando los programas para su cumplimiento” (Ley 20.417, Art.70, letra n).

El Ministerio del Medio Ambiente (MMA) y la Ministra de la cartera, entre sus diferentes funciones, elaboran e implementan estudios y programas para favorecer el conocimiento, la conservación y recuperación de los ecosistemas terrestres y acuáticos considerando y evaluando su gran complejidad ambiental y su vulnerabilidad mediante el análisis de los recursos hídricos, la flora, la fauna y los hábitats.

Los planes de Prevención y/o Descontaminación del Medio Hídrico son instrumentos de gestión ambiental, cuya elaboración corresponde al Ministerio del Medio Ambiente, en colaboración con otros organismos sectoriales. De acuerdo a la Legislación Vigente los Planes de Prevención y/o Descontaminación del Medio Hídrico (DS N°39/2012– MMA, Art. 2), a través del establecimiento e implementación de medidas y acciones específicas, tiene como objetivo recuperar los niveles señalados en las Normas Secundarias de Calidad Ambiental (NSCA) de un área en la cual se ha identificado saturación en alguno de los parámetros normados. Una vez que se ha declarado esta Zona como Saturada, corresponde dictar una Resolución de Inicio del Anteproyecto del Plan de Descontaminación Ambiental (PDA).

La elaboración de PDA tiene tres etapas. La primera es la preparación de documentación técnica, científica y socioeconómica en el contexto de las NSCA, sus parámetros sobre la norma, y la formulación del anteproyecto del PDA. A continuación, se realiza una consulta pública sobre el anteproyecto para después, finalmente, hacer un análisis de las observaciones de la consulta pública y la elaboración del proyecto definitivo (MMA, 2017). Para cumplir estas etapas se requiere además relevar la necesidad de caracterizar oportuna y adecuadamente la condición ambiental de los ecosistemas acuáticos. La gestión ambiental del recurso hídrico y sus ecosistemas asociados, como el lacustre, requiere el aseguramiento de un uso sustentable, la protección y mantención de la calidad de las aguas, y la preservación de los sistemas acuáticos y la biota asociada.

En el lago Villarrica (Región de la Araucanía, Chile), se ha determinado la superación de los valores norma para los parámetros “Clorofila a”, “Transparencia” y “Fósforo (P) disuelto”, establecidos en la Norma Secundaria de Calidad Ambiental (NSCA) de la Cuenca del Lago Villarrica en la mayoría de las áreas de vigilancia. Debido a esto se ha declarado como Zona Saturada (Decreto N°43 del 19 de octubre de 2017) y se han iniciado las acciones para la realización de un PDA. Actualmente el Plan se encuentra en su primera etapa, por lo que es crucial desarrollar una buena base técnica para la elaboración del anteproyecto y para la definición de un adecuado PDA final (Res-Ex.1066 del 16 de noviembre 2018).

El lago Villarrica es receptor de diferentes actividades antrópicas y es un destino turístico de relevancia internacional. De acuerdo a datos del Servicio Nacional de Turismo (SERNATUR), con respecto a la Región de La Araucanía, Villarrica y Pucón generan el 40% de las ventas de hoteles y restaurantes y concentra el 56% de prestadores de servicios turísticos (SERNATUR, 2018).

A su alrededor y, a lo largo de sus afluentes, se encuentran diferentes actividades e infraestructuras: pisciculturas, descargas de aguas servidas, fosas sépticas, predios agrícolas y de pastoreo y, un vertedero.

Desde el 2005, con el inicio del desarrollo de, y posteriormente a su promulgación el 2013, las NSCA del Lago Villarrica, se han llevado a cabo cuatro estudios para la estimación de emisiones contaminantes de la cuenca (UACH-MMA, 2009; UCT-MMA, 2012; UDD-MMA, 2016; UFRO-MMA, 2018). Si bien los resultados

de estos estudios concuerdan de manera general, su aplicación para poder distinguir entre los aportes de cada una de las fuentes emisoras y actividades de la cuenca requiere mayor precisión.

Para poder disponer de información más precisa se ha decidido realizar un “Análisis y trazado hidrogeoquímico - isotópico de la contaminación del agua, como insumo para la elaboración de un Plan de Descontaminación en el Lago Villarrica” que, en combinación con los resultados de los anteriores estudios, está orientado a una actualización en cuanto al número y localización de nuevas fuentes contaminantes y a abordar los aportes del background natural provenientes de la lluvia y de las aguas subterráneas del acuífero al que pertenece la zona declarada como saturada en el Lago Villarrica.

Si bien los niveles de Clorofila “a” y Transparencia son los parámetros que superaron la norma de calidad del Lago Villarrica, resulta importante considerar las mediciones de nutrientes en el lago y los aportados por los afluentes al lago como insumos para la elaboración de medidas del futuro plan de descontaminación en el Lago Villarrica, por la comprobada correlación entre estos parámetros en los ambientes acuáticos: Un aumento de los nutrientes (N y P) lleva a un aumento de la fotosíntesis de microalgas, lo que a su vez genera un aumento de la clorofila microalgal. Esto finalmente produce una disminución de la transparencia (Vollenweider, 1969; Dillon, 1975; Bbalali et al, 2013; Walker et al, 2007).

1.1. Objetivo general

El objetivo principal se relaciona con el uso de una metodología considerada entre las más precisas disponibles en la determinación del origen de la contaminación en cuencas, el trazado hidrogeoquímico-isotópico de compuestos potencialmente contaminantes. Específicamente, se requiere aplicar esta metodología para la determinación de la contribución de fuentes de contaminación puntual y difusa en la cuenca del Lago Villarrica, así como de las aguas subterráneas, los sedimentos y el agua de lluvia. Del análisis de estos datos permitiría explicar cómo y por qué se habría provocado que la NSCA vigente en este ecosistema (DS N°19/2013 - MMA) se superara, alcanzándose la saturación o latencia en algunos de los parámetros normados, Clorofila a, Transparencia y Fósforo disuelto.

El propósito general de este trabajo es poder evaluar las diferencias fisicoquímicas y/o isotópicas de las aguas que alimentan el lago Villarrica con el fin de poder identificar la contribución de cada una de las posibles fuentes aportantes a este cuerpo de agua. La hipótesis se basa en el hecho que si las fuentes aportantes son suficientemente distintas (diferentes altitudes de recarga, distintos procesos de interacción agua-roca, procesos antrópicos, etc.) es posible identificar la contribución de cada una de ellas, tanto las naturales como las antrópicas.

1.2. Objetivos específicos

- a) Monitorear la cuenca del Lago Villarrica, de acuerdo con la distribución de las fuentes de contaminación puntual y difusa presentes.
- b) Caracterizar hidroquímicamente e isotópicamente las diferentes muestras de agua (superficial y subterránea) y sedimento recolectadas en la cuenca para determinar los mejores trazadores.
- c) Discriminar los aportes entre diferentes fuentes puntuales y difusas al Lago Villarrica.

A través de la caracterización geoquímica y análisis de la composición isotópica de agua y sedimentos:

- a) Determinar la línea base o background natural de la cuenca, incluyendo sus aguas subterráneas, para algunas de las normas superadas en el Lago Villarrica.

- b) Analizar los aportes de las fuentes de contaminación antrópica, presentes en la cuenca del Lago Villarrica.
- c) Realizar un balance de cargas contaminantes, considerando el background natural de la cuenca y los aportes antropogénicos.

2. Efectos del exceso de nutrientes: Proliferaciones algales

Uno de los efectos del exceso de nutrientes son las proliferaciones algales. Estas proliferaciones se definen como una ocurrencia excesiva, en términos de la sostenibilidad del ecosistema, del fitoplancton que habita el agua, generando un proceso denominado eutrofización.

Hay una gran variedad de fitoplancton, pero los que generan problemas generalmente son las algas verdes y las cianobacterias.

Estos florecimientos son bastante llamativos y, dependiendo de su extensión y severidad, pueden afectar negativamente la estética de los lugares donde ocurren. Luego de estos grandes florecimientos, las algas y cianobacterias mueren y comienzan a descomponerse, lo cual utiliza el oxígeno disponible en el agua, creando zonas en las que se utiliza completamente el oxígeno, produciendo la muerte de peces y otras especies.

Además, pueden generar, asociado solamente a la presencia de cianobacterias, la aparición de toxinas en el agua, las cuales pueden tener efectos hepatotóxicos o neurotóxicos en humanos y animales.

Considerando todo lo anterior, el tema de las proliferaciones algales cobra una alta relevancia cuando se tiene un lago como el Villarrica, el cual es un importantísimo punto turístico en la región. Sólo Villarrica y Pucón, ciudades aledañas al lago, concentran el 40% de las ventas de hoteles y restaurantes y el 56% de los prestadores de servicios turísticos de la región de La Araucanía (SERNATUR, 2018).

Tomando como ejemplo un estudio realizado en Inglaterra y Gales, Pretty et al. (2003) estiman que los daños que produce la eutrofización en agua dulce alcanzan entre 105 a 160 millones de dólares al año, tomando en cuenta los efectos en la disminución de los valores de las propiedades frente a cuerpos de agua afectados, costos asociados al tratamiento de agua para su potabilización, reducción del valor recreacional del agua, efectos negativos en la biota y pérdidas económicas de la industria turística, entre otros.

Se tiene registro de este tipo de eventos en el lago Villarrica desde 1991 (Fundación Red de Nuevas Ideas, 2018), los cuales han ocurrido intermitentemente hasta la fecha. En los registros, entre 1993 y 2008 no aparecen eventos registrados y, con la información disponible, no es posible esclarecer si es porque no han ocurrido o, porque no se realizaron mediciones en el intervalo de tiempo considerado.

El desarrollo de una proliferación ocurre en una serie de etapas, y para que se vuelva un elemento potencialmente nocivo, más allá del problema estético asociado, requiere que las células cianobacteriales se concentren en gruesas capas (Figura 1). Las cianobacterias naturalmente producen toxinas, las cuales pueden ser peligrosas si se acumulan en suficiente concentración en el agua. Generalmente, los animales son los más perjudicados, debido principalmente al consumo directo de agua contaminada con algas y toxinas. Casos letales en humanos son extremadamente raros, sin embargo, pueden producir problemas de salud a corto y largo plazo (WHO, 1999).

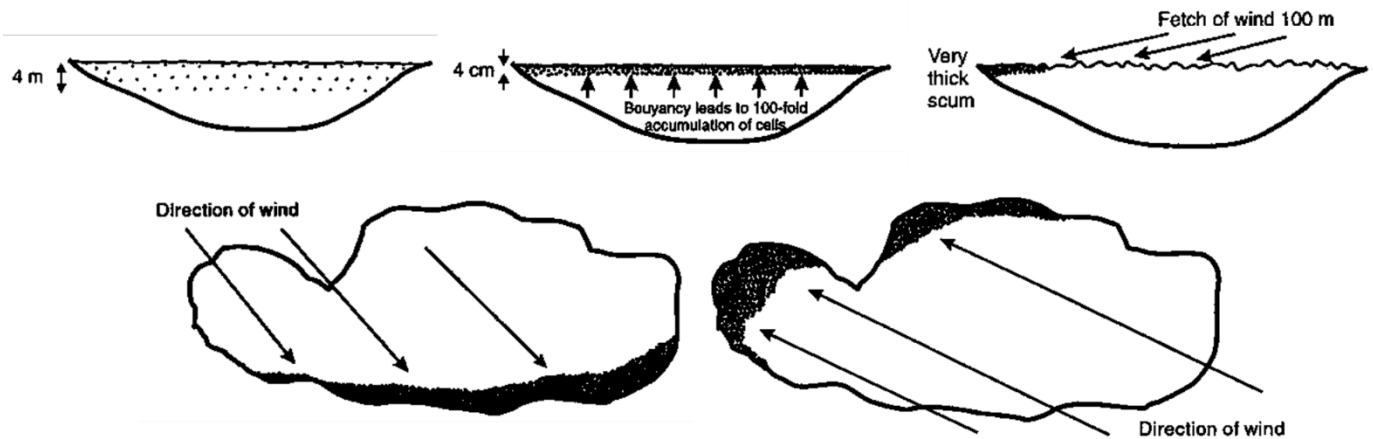


Figura 1. Desarrollo de una proliferación algal. Primero ocurre la aparición de los organismos. Luego se concentran, primero regulando su flotabilidad, y luego por acción del viento. El proceso de concentración es crucial para formar una proliferación algal potencialmente nociva. La concentración de algas genera un producto denominado escoria algal. Modificado de WHO (1999).

Es bastante difícil determinar el elemento principal que produce las proliferaciones, ya que involucra una multitud de factores, como disponibilidad de nutrientes, luz solar, temperatura, turbulencia del agua, el tipo de especie que prolifera y, el viento, entre otros. Una comparación de parámetros físicos y químicos con la aparición de estos eventos se presenta en las Figura 2 y Figura 3. Mirando los datos, se pueden apreciar ciertas generalidades, pero no tendencias claras.

En el caso de los nutrientes, son el nitrógeno y el fósforo los principales elementos que pueden dar origen a las proliferaciones algales. Desde ahora en adelante, si se habla de nutrientes se estará refiriendo indistintamente al nitrógeno, al fósforo o ambos.

El nitrógeno puede entrar a los cuerpos de agua por varias vías. Las más comunes son la lixiviación del suelo y las aguas servidas no tratadas o que no incluyan desnitrificación en su tratamiento. Se requiere que este elemento esté en forma de nitrato y disuelto en el agua para que pueda ser utilizado como alimento por el fitoplancton.

Para efectos de las proliferaciones algales no es un nutriente limitante, ya que varias especies de cianobacterias pueden fijar nitrógeno atmosférico. Esto implica que las cianobacterias pueden producir un aumento de algal durante períodos de menor nitrógeno disponible en el agua. Sin embargo, este proceso requiere una gran cantidad de luz solar para que ocurra por lo que se espera que tenga un efecto más potente en verano (WHO, 1999).

El fósforo es más escaso que el nitrógeno en los ecosistemas, y para el fitoplancton es un elemento limitante en su desarrollo, es decir, su presencia condiciona la subsistencia del fitoplancton. Aunque hay que remarcar que sólo podrá ser utilizado por los organismos si se encuentra en una forma biodisponible, como el fosfato.

Su forma de ingresar a los cuerpos de agua es a través de aguas servidas no tratadas o que no incluyan un proceso específico para eliminarlo. Además, cuando se encuentra como fosfato se adhiere fácilmente a partículas del suelo, más que el nitrato, por lo que la escorrentía y la erosión del suelo puede facilitar su entrada al agua. En su forma mineral el fosfato no es biodisponible por lo que otro mecanismo es la lixiviación de minerales fosfatados, como el apatito.

En definitiva, ambos nutrientes pueden entrar a los cuerpos de agua a través de las aguas superficiales y subterráneas y pueden tener un origen natural o antrópica.

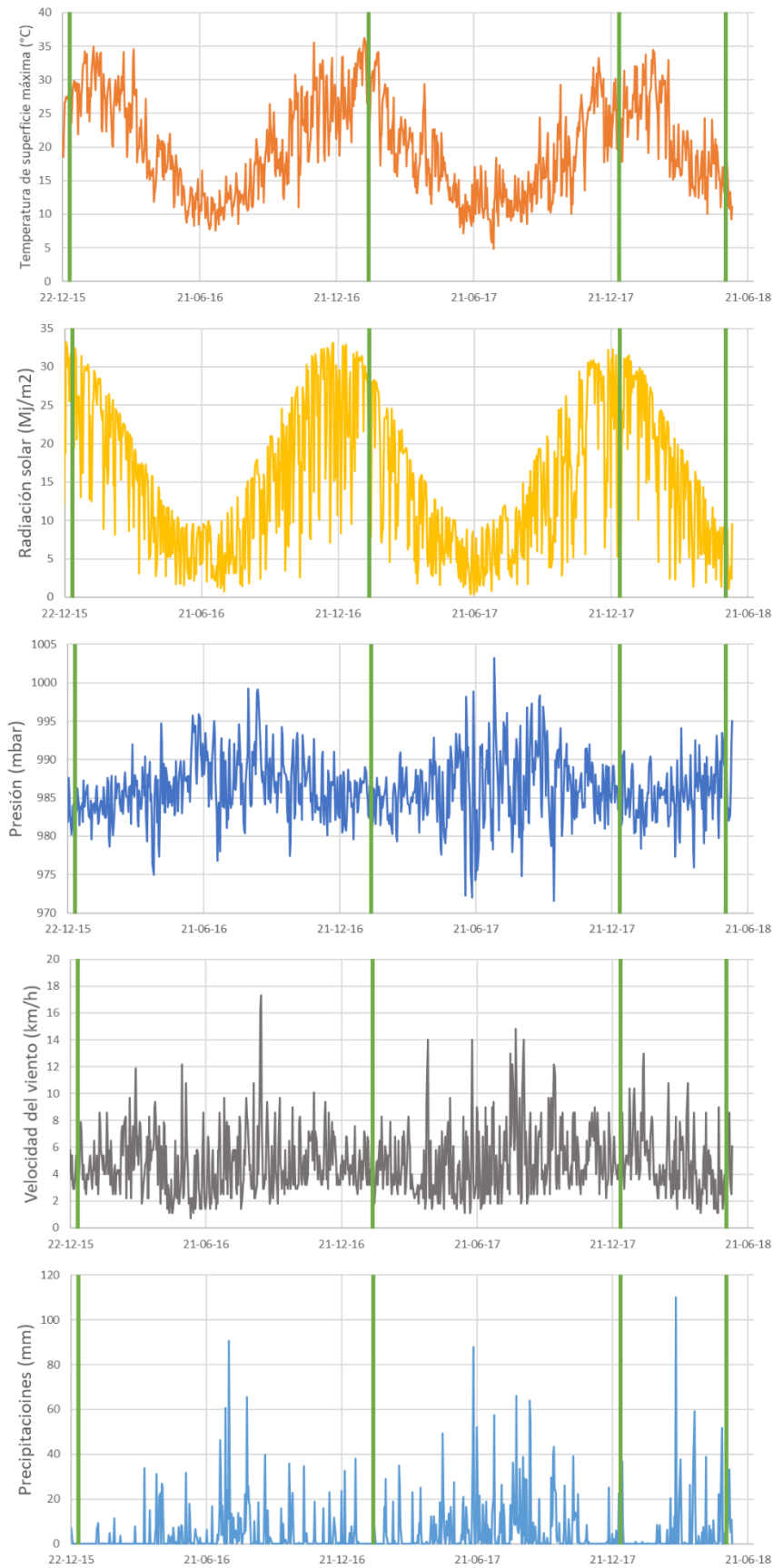


Figura 2. Distintos parámetros con las proliferaciones algales de enero de 2016, enero de 2017, enero de 2018 y mayo de 2018 (líneas verticales en verde). Se ve claramente que a pesar de seguir una tendencia de la aparición de proliferaciones de algas cuando hay mayor temperatura de superficie, mayor radiación solar, menor presión, menor velocidad del viento y ocurrencias en estación seca, se tiene una proliferación que no se comporta como las otras. Registros de proliferaciones tomados de Fundación Red Nuevas Ideas (2015). Datos de parámetros climáticos tomados de la Red Agrometeorológica del Instituto de Investigaciones Agropecuarias (INIA) <http://agromet.inia.cl/>. Tomado de Valenzuela (2019).

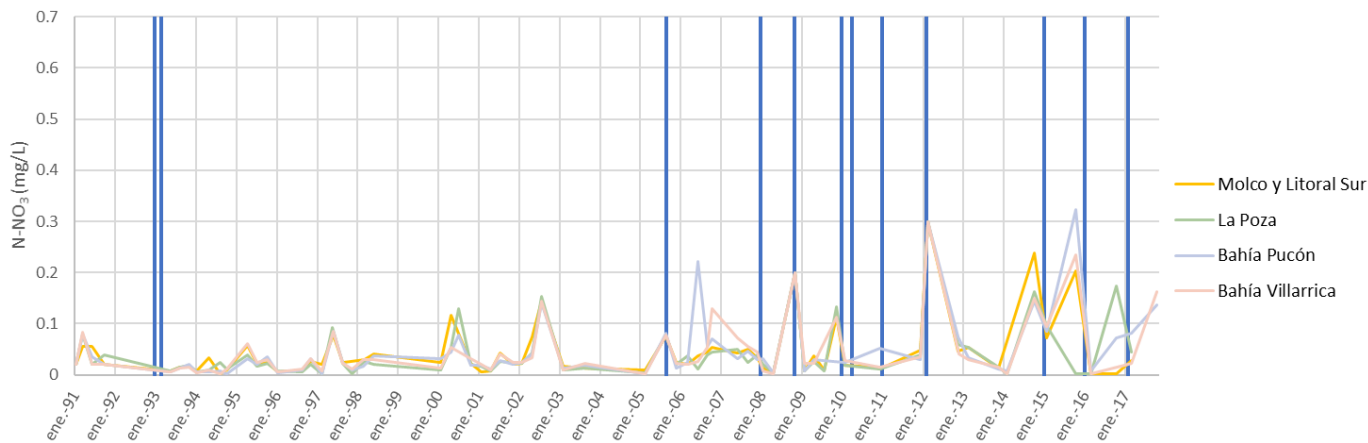


Figura 3. Gráfico que muestra valores de N-NO₃ en distintas estaciones de monitoreo del lago Villarrica. Las líneas azules verticales indican un evento de proliferación de algas, según lo registrado en el informe de la Fundación Red de Nuevas Ideas (2018). Tomado de Valenzuela (2019).

El fósforo, a pesar de ser un nutriente limitante para el fitoplancton, puede ser almacenado por cianobacterias en suficiente cantidad para realizar tres a cuatro divisiones celulares, por lo que pueden aumentar su biomasa hasta un 1000% aun cuando el sistema esté completamente desprovisto de fósforo (WHO, 1999).

No sólo es importante la entrada de los nutrientes al lago, sino también cómo éstos se mueven y dispersan dentro de los cuerpos de agua a los que llegan. En una caracterización de primer orden, el movimiento de los componentes químicos va a estar limitado por la estratificación térmica del lago. Si ésta ocurre, los compuestos tienen un menor volumen en el cual diluirse y los eventos de proliferación pueden ocurrir más fácilmente.

La estratificación térmica ocurre en el lago Villarrica durante el verano, mientras en las demás estaciones ocurre mezcla (Figura 4). Es en este período donde generalmente ocurren las proliferaciones algales.

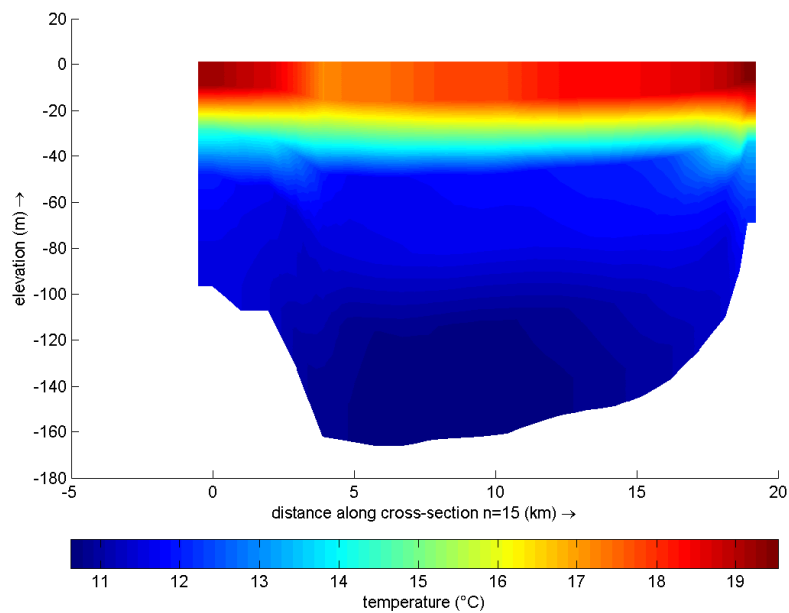


Figura 4. Simulación de la estratificación térmica que ocurre en el lago Villarrica. La termocline ocurre entre los 20 y 30 m de profundidad. Tomado de Bruning (2018).

Sólo hay una serie de datos donde se muestrea casi mensualmente durante todo un año, en el centro del lago (Tabla 1). Hay estratificación térmica entre diciembre y mayo, aunque con mayor intensidad entre enero y abril. Durante agosto y septiembre hay menores diferencias de temperatura por lo que se espera que durante estos meses ocurra mayor mezcla .

Tabla 1. Temperaturas (en °C) según profundidad en el lago Villarrica. Hay estratificación térmica una gran parte del año, la cual ocurre entre los meses de diciembre a mayo, aunque con mayor intensidad entre enero y abril. La estación de muestreo corresponde al centro del lago. Datos tomados en monitoreo UACH. Se indica la fecha de muestreo y el mes que representa. Mínimos absolutos en azul y máximos absolutos en rojo, con gradación en tonos amarillos. Elaborado con datos de UACH.

Profundidad (m)	13-12-07 Dec-07	24-01-08 Jan-08	12-02-08 Feb-08	04-03-08 Mar-08	03-04-08 Apr-08	07-05-08 May-08	11-06-08 Jun-08	02-07-08 Jul-08	30-07-08 Aug-08	09-09-08 Sep-08	10-10-08 Oct-08	02-12-08 Dec-08
0	16.2	20.3	22.0	21.8	19.1	15.1	11.4	10.6	9.8	10.0	10.3	18.6
10	16.1	18.4	22.3	21.7	18.6	15.0	11.4	10.6	9.7	9.3	10.4	17.2
20	15.8	16.3	18.8	21.2	17.8	15.0	11.4	10.6	9.7	9.3	10.3	15.2
30	13.8	12.4	12.8	13.9	13.9	13.0	11.4	10.6	9.7	9.3	10.2	13.1
40	13.6	10.6	10.9	10.8	11.7	11.0	11.4	10.5	9.7	9.3	9.9	11.4
50	11.5	9.5	10.3	9.9	10.3	10.1	11.2	10.4	9.7	9.3	9.9	10.8
60	11.0	9.4	9.9	9.9	9.8	9.5	10.5	10.4	9.7	9.3	9.9	10.7
80			9.3	9.2	9.4	9.3	9.7	10.3	9.5	9.3	9.7	10.0
100	9.8	9.1	9.3	9.2	9.4	9.3	9.3	9.8	9.5	9.3	9.6	10.0
130	9.2	9.1	9.3	9.2	9.2	9.1	9.3	9.7	9.4	9.2	9.5	10.1
160	9.2	9.1	9.2	9.2	9.2	9.1	9.3	9.7	9.2	9.2	9.5	10.1

Aunque estos datos no se pueden extrapolar a los demás años para conocer el período exacto de la ocurrencia de la estratificación, es útil para disponer de una idea general del comportamiento del lago. Para estos períodos de estratificación el lago funciona con dos capas independientes, el epilimnio y el hipolimnio, separados por el metalimnio, que es donde se encuentra la termoclina (Figura 5).

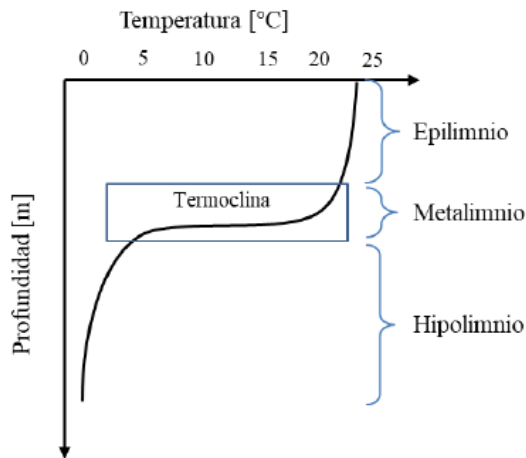


Figura 5. Estratificación térmica que ocurre en el lago con sus distintas zonas. El epilimnio es la capa superior de temperaturas más altas, el metalimnio es la capa media donde la variación de la temperatura es mayor, y el hipolimnio es la capa inferior donde las temperaturas son menores. La termoclina es la línea imaginaria que separa las capas. Tomado de Bruning (2018).

Para este período también se tiene la concentración de fósforo total y de fosfato disuelto en el agua. Asumiendo que esta concentración es la misma en distintas secciones longitudinales del lago, y conociendo el volumen de agua por sección, se puede hacer una estimación, de un orden general y que probablemente no refleje los procesos que ocurren realmente en el lago, de la cantidad de fósforo total (P_{total}) y de fósforo total del fosfato ($P-PO_4$) que tiene el lago al momento del muestreo (Tabla 2 y Tabla 3, respectivamente).

Tabla 2. Carga de fósforo total, en toneladas, estimada para cada sección del lago, asumiendo que la concentración medida en el centro del lago es la misma en toda su extensión. Mínimos absolutos en verde y máximos absolutos en rojo, con gradación en tonos amarillos. Eventos de proliferación algal registrados durante este año corresponden a enero y noviembre de 2008. Elaborado con datos de UACH.

Carga (ton P _{total}) por volumen de sección del lago	Dec-07	Jan-08	Feb-08	Mar-08	Apr-08	May-08	Jun-08	Jul-08	Aug-08	Sep-08	Oct-08	Dec-08
0-5 m	9	7	3	4	5	5	7	8	9	7	10	12
5-15 m	22	14	7	11	10	13	17	14	20	15	19	20
15-25 m	25	15	8	14	11	13	15	12	21	13	19	16
25-35 m	20	14	7	22	14	10	13	12	22	14	18	33
35-45 m	20	13	15	12	15	10	11	9	16	15	14	29
45-55 m	19	15	8	15	9	12	7	12	13	15	11	16
55-70 m	27	23	18	15	35	18	35	12	26	18	15	26
70-90 m			27	20	18	22	19	22	22	26	23	36
90-115 m	42	24	32	21	34	24	23	21	25	32	28	42
115-145 m	34	26	23	22	25	24	50	18	22	29	26	49
145-máx m	10	20	12	9	8	9	17	7	8	11	9	19
Total	229	170	162	165	185	160	212	147	205	196	193	297
Epilimnio	56	36	19	29	27	31						48
Hipolimnio	173	134	143	136	158	130						249

Tabla 3. Carga de fósforo total del fosfato disuelto, en toneladas, estimada para cada sección del lago, asumiendo que la concentración medida en el centro del lago es la misma en toda su extensión. Esta forma del fósforo es biodisponible para los organismos que habitan las aguas del lago. Mínimos absolutos en verde y máximos absolutos en rojo, con gradación en tonos amarillos. Eventos de proliferación algal registrados durante este año corresponden a enero y noviembre de 2008. Elaborado con datos de UACH.

Carga (ton P-PO ₄) por volumen de sección del lago	Dec-07	Jan-08	Feb-08	Mar-08	Apr-08	May-08	Jun-08	Jul-08	Aug-08	Sep-08	Oct-08	Dec-08
0-5 m	0.6	0.8	0.3	1.3	0.3	0.3	1.5	1.0	1.6	0.8	0.7	1.4
5-15 m	3.2	2.5	0.5	2.3	0.5	1.4	4.0	1.6	3.1	2.9	1.5	3.0
15-25 m	4.3	0.5	1.4	2.9	1.2	0.5	2.6	2.0	3.1	2.5	2.1	3.0
25-35 m	5.1	1.2	1.0	2.9	1.3	0.5	2.7	2.2	2.5	1.8	1.9	2.9
35-45 m	4.1	1.1	3.1	2.9	1.5	0.5	2.6	1.5	2.8	1.3	2.6	3.0
45-55 m	3.0	2.2	2.5	3.6	1.9	1.0	3.2	0.5	2.8	1.5	2.2	3.4
55-70 m	5.6	2.6	2.7	4.9	3.0	1.9	4.3	1.4	4.1	3.7	4.7	5.1
70-90 m			7.7	6.4	4.1	5.4	6.5	4.9	5.6	3.6	5.0	6.7
90-115 m	7.1	6.7	8.3	6.4	4.2	3.3	7.0	7.6	6.9	2.8	4.8	7.5
115-145 m	8.1	5.7	4.6	5.7	5.0	4.4	6.1	4.3	6.7	5.7	5.0	8.0
145-máx m	2.6	1.8	1.7	2.7	1.4	2.9	1.5	1.2	2.0	2.0		2.5
Total	44	25	34	42	24	22	42	28	41	29	30	46
Epilimnio	8	4	2	6	2	2						7
Hipolimnio	36	21	32	36	22	20						39

Es importante hacer esta distinción entre los distintos fósforos, ya que sólo el fósforo total del fosfato se considera biodisponible para el fitoplancton (WHO, 1999). Además, este es el nutriente limitante para las cianobacterias por lo que es el de mayor relevancia para efectos de los eventos de proliferación algal.

Hay una tendencia a acumular fósforo en el fondo del lago, el cual puede subir a la superficie durante eventos de mezcla, favoreciendo posibles eventos de proliferación. Los eventos de mezcla pueden producirse también en verano por efecto del viento Puelche (Meruane, 2005).

Los datos muestran valores parecidos de nutrientes en diferentes épocas del año y no todas asociadas a eventos de proliferación. Entonces no parece haber una relación directa entre la concentración de P-PO₄ y la ocurrencia de estos eventos. La complejidad del problema no es fácilmente abordable ya que se requiere de información continua en un tiempo suficientemente largo para analizar la relación entre las proliferaciones y los distintos parámetros que podrían influenciarlas.

En el lago Villarrica, las NSCA determinan mínimos o máximos de ciertos parámetros físicos y químicos (Tabla 4) para áreas determinadas (Figura 6). Si estos límites son sobrepasados se puede determinar zona de saturación para el lago Villarrica.

Tabla 4. Rangos admisibles para algunos parámetros de la NSCA del lago Villarrica por estación de monitoreo.

Parámetro	Unidad	Criterio	ÁREA DE VIGILANCIA					
			PEL	LIT-Poza	LIT-Pucón	LIT-Norte	LIT-Villarrica	LIT-Sur
Transparencia (Secchi)	m	Promedio anual	≥ 9	≥ 7	≥ 7	≥ 7	≥ 7	≥ 7
		Mínimo	≥ 5	≥ 4	≥ 4	≥ 4	≥ 4	≥ 4
Fósforo (P) disuelto	mg P/L	Promedio anual	≤ 0,010	≤ 0,015	≤ 0,015	≤ 0,015	≤ 0,015	≤ 0,015
		Máximo	≤ 0,015	≤ 0,025	≤ 0,025	≤ 0,025	≤ 0,025	≤ 0,025
Fósforo (P) total	mg P/L	Promedio anual	≤ 0,010	≤ 0,015	≤ 0,015	≤ 0,015	≤ 0,015	≤ 0,015
		Máximo	≤ 0,015	≤ 0,025	≤ 0,025	≤ 0,025	≤ 0,025	≤ 0,025
Nitrógeno (N) disuelto	mg N/L	Promedio anual	< 0,010	≤ 0,15	≤ 0,15	≤ 0,15	≤ 0,15	≤ 0,15
		Máximo	≤ 0,15	≤ 0,30	≤ 0,30	≤ 0,30	≤ 0,30	≤ 0,30
Nitrógeno (N) total	mg N/L	Promedio anual	≤ 0,15	≤ 0,15	≤ 0,15	≤ 0,15	≤ 0,15	≤ 0,15
		Máximo	≤ 0,20	≤ 0,30	≤ 0,30	≤ 0,30	≤ 0,30	≤ 0,30
Clorofila "a"	µg/L	Promedio anual	≤ 3	≤ 5	≤ 5	≤ 5	≤ 5	≤ 5
		Máximo	≤ 6	≤ 10	≤ 10	≤ 10	≤ 10	≤ 10

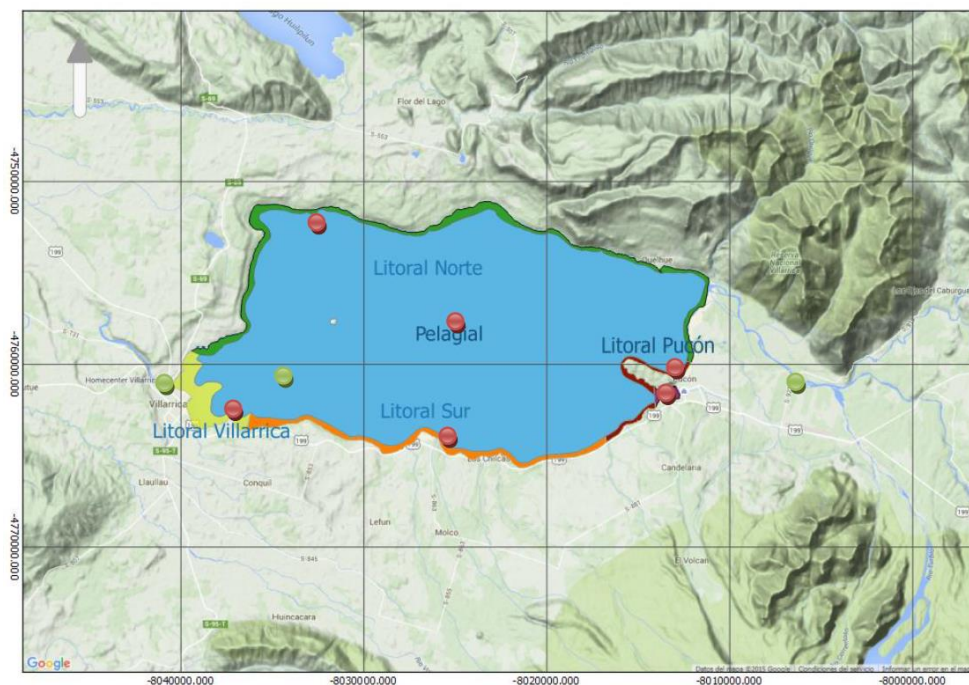


Figura 6. Mapa de las áreas de vigilancia definidas en las NSCA del lago Villarrica. Tomado de MMA (2016).

Los parámetros de las NSCA que han sido superados son transparencia, fósforo disuelto y Clorofila a (Tabla 5).

Tabla 5. Monitoreo de la NSCA en distintas fechas, comparado con los valores norma (destacados en gris). Se muestran sólo los parámetros superados. Realizado con datos de MMA (2017).

			ÁREA DE VIGILANCIA					
Parámetro	Unidad	Fecha de monitoreo	PEL	LIT-Poza	LIT-Pucón	LIT-Norte	LIT-Villarrica	LIT-Sur
Transparencia (Secchi)	m	27-01-15	9,4	10,5	10,5	10,5	8,1	8,1
		19-10-15	6,4	5,5	6,0	7,5	6,9	6,9
		01-03-16	9,9	9,5	11,5	10,0	10,6	12,3
		18-10-16	7,4	5,5	6,5	8,5	7,1	5,5
		NSCA Promedio anual	≥ 9	≥ 7	≥ 7	≥ 7	≥ 7	≥ 7
		NSCA Mínimo	≥ 5	≥ 4	≥ 4	≥ 4	≥ 4	≥ 4
Fósforo (P) disuelto	mg P/L	27-01-15	0,009	0,010	0,011	0,008	0,008	0,008
		19-10-15	0,021	0,030	0,020	0,022	0,035	0,027
		01-03-16	0,004	0,004	0,004	0,003	0,004	0,003
		18-10-16	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003
		NSCA Promedio anual	≤ 0,010	≤ 0,015	≤ 0,015	≤ 0,015	≤ 0,015	≤ 0,015
		NSCA Máximo	≤ 0,015	≤ 0,025	≤ 0,025	≤ 0,025	≤ 0,025	≤ 0,025
Clorofila "a"	µg/L	27-01-15	8,2	13,2	14,8	14,9	17,3	14,4
		19-10-15	9,9	10,7	8,5	8,2	17,9	14,8
		01-03-16	2,3	2,2	2,8	2,0	2,0	2,1
		18-10-16	1,5	1,9	1,5	1,5	1,8	1,8
		NSCA Promedio anual	≤ 3	≤ 5	≤ 5	≤ 5	≤ 5	≤ 5
		NSCA Máximo	≤ 6	≤ 10	≤ 10	≤ 10	≤ 10	≤ 10

Los eventos de florecimiento algal en el lago Villarrica involucran varios tipos de fitoplancton, incluyendo algas verdes y cianobacterias. Aunque varias especies de algas proliferan extensivamente, son las cianobacterias las que tienen la capacidad de acumularse en capas de gran densidad celular (WHO, 1999).

Como se dijo anteriormente, más allá del detrimento estético que producen estos eventos, está la posibilidad de que las cianobacterias produzcan cianotoxinas. Éstas, se clasifican de acuerdo a sus efectos, y pueden ser neurotóxicas, como la anatoxina a y las saxotoxinas, o hepatotóxicas, como la nodularina y las microcistinas. Estimaciones en WHO (1999) indican que en condiciones naturales 1 µg de Clorofila a cianobacterial puede contener hasta 1 µg de microcistinas. Estas concentraciones pueden ser mayores durante un evento de proliferación algal.

Uno de los géneros más recurrentes en los florecimientos algales del lago Villarrica es *Dolichospermum* (ex *Anabaena*) (Fundación Red de Nuevas Ideas, 2018), el cual se compone de especies que generan cianotoxinas hepatotóxicas como la microcistina (WHO, 1999).

Debido a la posibilidad de generar cianotoxinas, la Organización Mundial de la Salud recomienda un protocolo de acuerdo con la presencia y la densidad de organismos cianobacteriales para aguas de uso recreativo, como pueden ser las aguas del lago Villarrica (Tabla 6). La densidad de las cianobacterias se puede medir en base a la concentración de Clorofila a cianobacterial en el medio o al número de células por volumen, generalmente en células por litro o mililitro (cel/L o cel/ml).

Actualmente estas guías no son tomadas en cuenta de manera explícita en la normativa chilena con respecto al uso de agua recreativa (NCh 1333).

Tabla 6. Tabla con niveles de orientación para la toma de decisiones en distintas situaciones de presencia de cianobacterias en aguas recreativas. Tomado de Valenzuela (2019).

Nivel de orientación	Situación	Información para construir el nivel de orientación	Riesgos para la salud	Acción recomendada
3	Escoria cianobacterial formada en áreas de baño	<ul style="list-style-type: none"> - Envenenamientos letales de animales por ingestión - Casos históricos de humanos afectados 	<ul style="list-style-type: none"> - Potencial de envenenamiento agudo - Enfermedades crónicas - Efectos adversos en el corto plazo (irritación de la piel, enfermedades gastrointestinales) 	<ul style="list-style-type: none"> - Prevenir inmediatamente el contacto con la escoria (posible prohibición de uso de aguas recreativas) - Investigación de salud pública - Informar a las autoridades
2	100,000 cel/ml o 50 µg/L de Clorofila a cuando predominan cianobacterias	Guía provisional de agua potable para cianotoxinas	<ul style="list-style-type: none"> - Enfermedades crónicas - Efectos adversos en el corto plazo (irritación de la piel, enfermedades gastrointestinales) 	<ul style="list-style-type: none"> - Vigilar desarrollo de escorias cianobacteriales - Restringir baño e investigar riesgo - Informar a las autoridades
1	20,000 cel/ml o 10 µg/L de Clorofila a cuando predominan cianobacterias	Estudio epidemiológico en uso de aguas recreativas	Efectos adversos en el corto plazo (irritación de la piel, enfermedades gastrointestinales)	Investigar riesgo e informar a las autoridades

En el lago Villarrica, en la playa de La Poza, Nimptsch et al. (2015) encontraron densidades celulares de cianobacterias de 1400000 cel/ml durante una proliferación algal durante el verano de 2012. La especie identificada fue *Dolichospermum sp.*, capaz de generar microcistinas. Mediciones de las microcistinas indican que las concentraciones encontradas superan lo recomendado por la OMS para el agua potable.

Más allá del potencial daño a la salud humana, estas toxinas también pueden generar problemas en mamíferos, aves y peces, pudiendo afectar el desarrollo embrionario de ciertos organismos (Figura 7). Además, no sólo las cianotoxinas pueden producir estos efectos, también hay otros compuestos producidos por las cianobacterias que generan complicaciones a la salud de los organismos (Chorus, 2001).

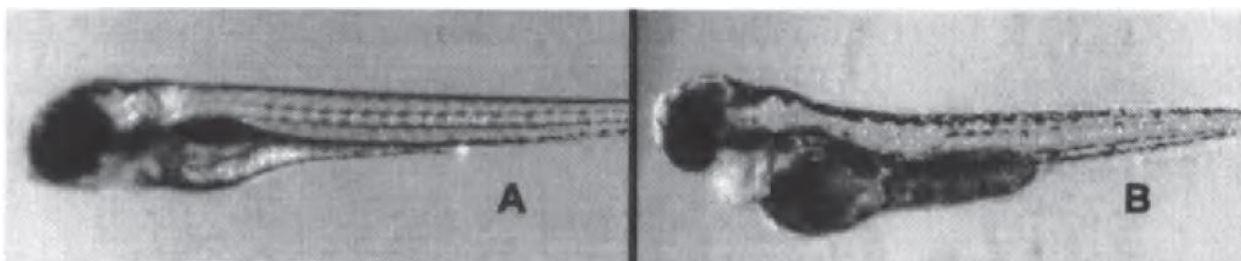


Figura 7. Efectos de la microcistina MC-LR en embriones de pez cebra (*Danio rerio*). A: embrión normal, B: embrión expuesto a 10 mg/L de MC-LR.

Como ya se ha mencionado, otro efecto de la eutrofización es la generación de zonas anóxicas en cuerpos de agua, los cuales pueden producir muertes de peces en masa en lagos, afectando negativamente la biodiversidad de las zonas en las que ocurren.

En resumen, la eutrofización y la subsecuente proliferación algal, no sólo afecta la vida humana en distintos ámbitos, como la salud o la actividad económica, sino al medioambiente y es una potencial amenaza para la biodiversidad.

Este proceso se sustenta en el flujo de nutrientes hacia los cuerpos de agua, y factores climáticos, hidrográficos e hidrogeológicos que facilitan su ocurrencia, por lo que en este informe se verá cómo y por cuáles vías pueden los nutrientes llegar al lago Villarrica a través del medio hidrogeológico, identificando posibles fuentes e intentar cuantificar los aportes que hace cada una.

3. Línea base natural de la cuenca

Es una tarea compleja establecer la línea base geoquímica e hidrogeoquímica en una cuenca. Generalmente, se requiere más información que la aportada por un único muestreo, por lo que se hará una revisión de la información de estudios anteriores para comprender el funcionamiento químico en la cuenca, y establecer los valores de fondo para ciertos elementos químicos.

En este apartado se resumen los estudios anteriores realizados en la zona que han servido de base para la elaboración del muestreo ya que ayudan a entender el sistema hidrogeológico y las características territoriales de la zona de estudio, además de la información aportada por el MMA.

Los antecedentes incluyen las cartas geológicas del Servicio Nacional de Geología y Minería (SERNAGEOMIN) y un informe encargado por la DGA para conocer la hidrología de la Región de la Araucanía, realizado por ARCADIS (DGA, 2016). Además del informe técnico para declarar el lago como zona saturada (MMA, 2017).

Estos antecedentes, junto a la información de las fuentes identificadas, sirven para establecer posibles mecanismos de transporte de los nutrientes, vías de ingreso a suelo y agua, límites de la zona de estudio, y determinar los métodos de muestreo para monitorear la zona.

3.1. Background natural

En esta sección se detalla la información que explica la condición natural de la zona de estudio, principalmente su geología e hidrogeología.

3.1.1. Antecedentes geológicos e hidrogeológicos

Los antecedentes geológicos e hidrogeológicos explican la morfología, la química, y ayudan a caracterizar tanto las aguas superficiales como las subterráneas. Con la información anterior se pueden comprender los procesos que dan origen a las particularidades del sistema lago Villarrica, entendido como el lago, y sus afluentes, tanto superficiales como subterráneos, además de sus efluentes.

3.1.1.1. Geología del área de estudio

El área de estudio, descrita por Moreno y Clavero (2006), Moreno y Lara (2008) y Jara et al. (2011), comprende depósitos del Cretácico al Holoceno, con intrusivos cretácicos (Kg) y miocenos (Mg), y lavas y material piroclástico del Paleoceno-Pleistoceno (KTvc, OMcm, PPlm, Plv), labrados por las glaciaciones Santa María (Plm2) y Llanquihue (Plgf1, Plm1), de este último período. Sobre éstos, se encuentran depósitos producidos por el volcanismo del Pleistoceno hasta los tiempos actuales (PIHdp, Hv, Hlh), además de los depósitos cuaternarios (Hrm, Hep, Hc, Hal, Hf).

Las unidades geológicas del área de estudio muestran la evolución del margen sudamericano desde el Cretácico Inferior hasta el Holoceno.

El área de estudio comprende parte del arco plutónico del Cretácico y Mioceno, en forma de una franja longitudinal de 300 km, que se extiende entre 38-40°S. En el Paleoceno se desarrolló una serie de cuencas intramontanas restringidas. Durante el Oligoceno a Mioceno Inferior se desarrollaron cuencas extensionales marinas y continentales con volcanismo básico a ácido en este sector, junto a una amplia zona entre los 38 y 42°, ubicada entre la Cordillera de la Costa y la Cordillera de los Andes (Muñoz et al., 2000; Jordan et al., 2001), representado por la Formación Curamallín (Moreno y Lara, 2008; Jara et al., 2011).

En el Plioceno-Pleistoceno, se desarrolló una actividad volcánica calcoalcalina, con centros de emisión hacia el este, y la depositación de materiales clásticos continentales, que son parte de la Formación Malleco (Jara et al., 2011). El Pleistoceno-Holoceno se caracteriza por una sucesión de procesos volcánicos y glaciales que modelan a la morfología local, evidenciados en los últimos tres ciclos glaciales y la edificación del volcán Villarrica (Moreno y Clavero, 2006; Jara et al., 2011), además del régimen transpresivo (Moreno y Lara, 2008).

En el área destacan dos rasgos estructurales de primer orden, correspondientes a dos lineamientos N-S a NNE-SSW, los cuales son la ZFLO y la Falla Reigolil-Pirehueico. Éstas definen un sistema estructural intra-arco de 1200 km de extensión, entre los 38-46°S (Cembrano et al., 1996; Cembrano et al., 2000). Estructuras subordinadas tienen una orientación NW-SE, como son la cadena de estratovolcanes Villarrica-Lanín, y estructuras más localizadas como la ribera norte del lago Villarrica y la mitad del curso del río Trancura (Moreno y Lara, 2008). Se observan estructuras locales, como fallas menores de orientación NW-SE, en afloramientos de las formaciones Curamallín y Malleco. Esta orientación coincide con lineamientos nombrados en los párrafos anteriores (Jara et al., 2011).

Esta información apoya la caracterización del área de estudio, acotando los posibles componentes químicos a encontrar en las aguas y los suelos que determinan la huella geoquímica de la zona. Se espera encontrar en los suelos y aguas de la zona de estudio concentraciones significativas de SiO₂, Mg, y Ca, así como elementos asociados a material volcánico andesítico-basáltico y los valores de nutrientes característicos del área.

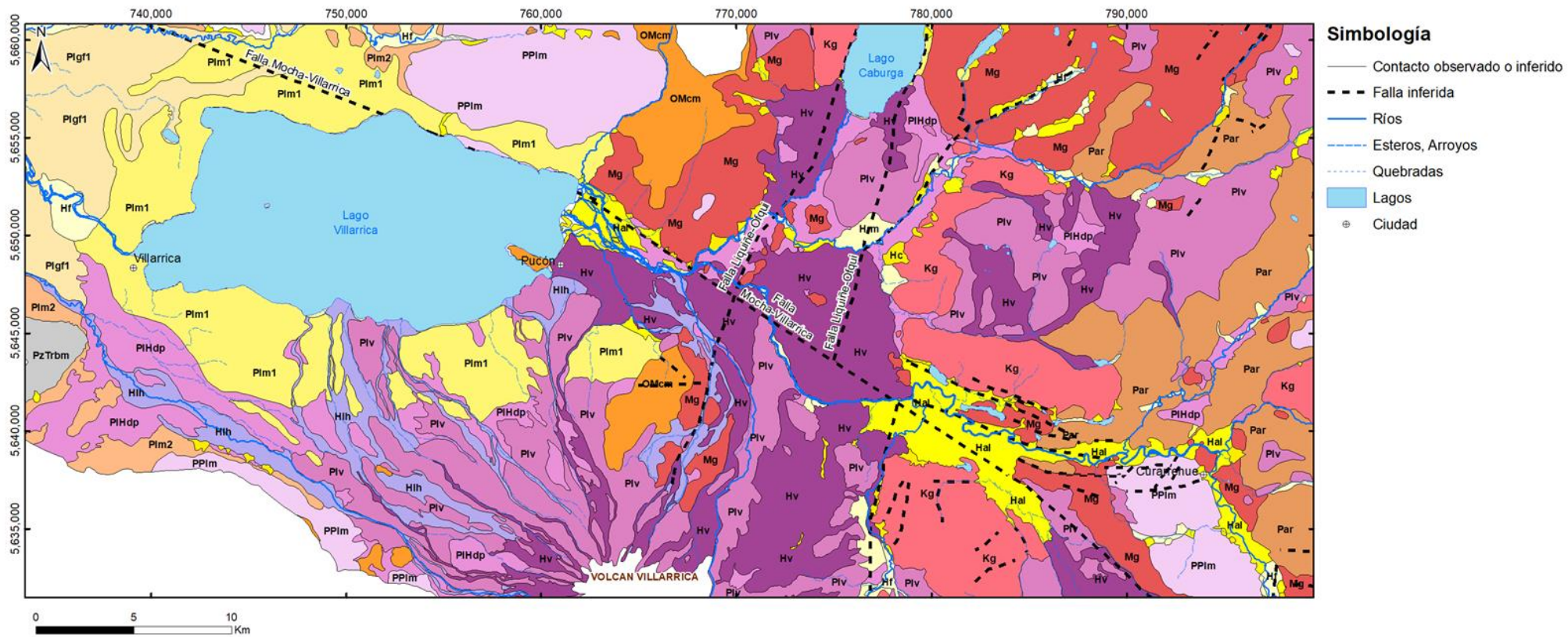


Figura 8. Mapa de la geología de superficie del área de estudio. La leyenda de las unidades geológicas se encuentra en la página siguiente. Tomado de Valenzuela (2019), aunque está basado en la digitalización que se hizo en DGA (2016) de las cartas geológicas de la zona.

3.1.1.2. Geoquímica del área de estudio

En la carta geológica de Villarrica-Huiscapi (Jara et al., 2011), se tienen datos geoquímicos de unidades del área de estudio (Tabla 7 y Tabla 8). Además, se tienen datos de análisis químicos en sedimentos del lago, realizados a cargo de la Dirección General del Territorio Marítimo y de Marina Mercante (DIRECTEMAR) entre los años 1997 y 2011.

Tabla 7. Análisis químicos de componentes mayores en muestras de dos unidades de la carta geológica de Villarrica-Huiscapi. Modificado de Jara et al. (2011).

Muestra	Unidad	UTME	UTMN	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	MnO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	PPC	SUMA
				%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
XS-624	PPIIm	5,665,351	753,320	51.78	17.02	1.84	11.44	7.93	4.45	0.19	3.55	0.97	0.52	0.04	99.73
XS-625	PPIIm	5,663,746	754,191	51.35	18.17	1.15	10.32	9.04	5.01	0.14	3.26	0.52	0.24	0.33	99.53
XS-626	PPIIm	5,661,848	754,172	47.56	20.25	1.23	11.53	8.43	5.49	0.16	2.51	0.4	0.42	1.54	99.52
XS-627	PPIIm	5,661,787	754,410	48.43	20.47	1.13	10.75	8.77	5.29	0.15	2.91	0.32	0.28	1.16	99.65
XS-630	PPIIm	5,625,838	747,042	48.33	14.25	1.04	12.66	9.82	9.61	0.17	1.68	0.33	0.07	1.55	99.52
XO-2081	PPIIm	5,637,750	741,602	53.12	16.69	1.12	8.35	9.62	5.97	0.13	3.28	0.77	0.22	0.33	99.6
XO-2084A	PPIIm	5,631,649	744,597	50.78	16.9	1.33	11.34	9.97	5.29	0.15	2.84	0.48	0.33	0.42	99.83
XO-2086	PPIIm	5,629,313	754,016	61.78	15.32	0.83	6.81	5.51	2.96	0.13	4.67	1.3	0.2	0.01	99.52
XO-2092	PPIIm	5,659,892	756,577	60.26	15.52	1.15	8.12	5.68	2.37	0.16	4.6	0.93	0.43	0.31	99.53
XO-2093	PPIIm	5,661,386	753,971	52.57	17.91	1.11	9.38	9.25	4.73	0.14	3.31	0.61	0.31	0.2	99.51
XO-2085	OMc	5,629,313	754,016	57.02	15.51	0.53	6.93	6.49	5.77	0.12	3.49	0.76	0.31	2.67	99.59

Tabla 8. Análisis químicos de componentes menores y trazas en muestras de dos unidades de la carta geológica de Villarrica-Huiscapi. Modificado de Jara et al. (2011).

Muestra	Unidad	UTME	UTMN	Ba	Co	Cr	Cu	Nb	Ni	Pb	Rb	Sr	V	Y	Zn	Zr
				ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
XS-624	PPIIm	5,665,351	753,320	3,006	42	12	284	<10	39	8	12	175	543	<10	48	79
XS-625	PPIIm	5,663,746	754,191	1,826	31	107	151	<10	16	5	8	229	312	<10	33	60
XS-626	PPIIm	5,661,848	754,172	1,946	35	165	117	<10	15	8	7	227	341	<10	38	66
XS-627	PPIIm	5,661,787	754,410	1,777	32	248	154	<10	22	7	7	219	317	<10	34	60
XS-630	PPIIm	5,625,838	747,042	1,608	40	59	92	<10	52	6	11	69	338	<10	43	30
XO-2081	PPIIm	5,637,750	741,602	149	28	29	69	<5	19	15	18	834	198	13	82	47
XO-2084A	PPIIm	5,631,649	744,597	132	39	99	94	<5	37	9	16	416	274	19	99	70
XO-2086	PPIIm	5,629,313	754,016	295	22	63	45	<5	20	17	30	388	85	25	109	106
XO-2092	PPIIm	5,659,892	756,577	267	28	19	13	<5	5	12	24	538	86	29	121	100
XO-2093	PPIIm	5,661,386	753,971	176	32	200	137	<5	56	7	19	458	239	20	88	72
XO-2085	OMc	5,629,313	754,016	208	21	80	49	<5	4	9	22	861	76	11	119	61

En Suelos Volcánicos de Chile (INIA, 1985), se analizan los suelos con origen en la ceniza volcánica en Chile. Sobre los suelos cercanos al volcán Villarrica, se establece que alrededor de éste el olivino es la especie principal en cenizas y lavas que conforman los suelos. De acuerdo con el texto, en el área de estudio se encuentran principalmente suelos trumaos.

En los suelos derivados de ceniza volcánica en la zona sur de Chile se encuentran valores de fósforo total de 940 a 1725 mg/kg (Rodríguez, 1993). Esto es congruente con los valores medidos en la matriz sedimentaria del lago por DIRECTEMAR entre 1997 y 2011, con valores de fósforo de 1 a 1300 ppm, con un promedio de 291 ppm; y con los valores reportados por Jara et al. (2011), con valores de fósforo total de 305 a 2269 ppm, con un promedio de 1321 ppm, para muestras de las unidades Formación Malleco y Formación Curamallín.

En cuanto a las trazas, destacan las concentraciones de Sr, Cu, Cr y Zn, con promedios de 401, 110, 98 y 74 ppm, respectivamente.

3.1.1.3. Hidrogeología del área de estudio

En la Región de la Araucanía, en el estudio realizado por DGA (2016) basado en geología, la descripción estratigráfica de pozos, la litología, la piezometría y otros parámetros hidráulicos, se definieron seis unidades hidrogeológicas (UH). En Valenzuela (2019) se les cambió el nombre para que tengan un mejor sentido geológico:

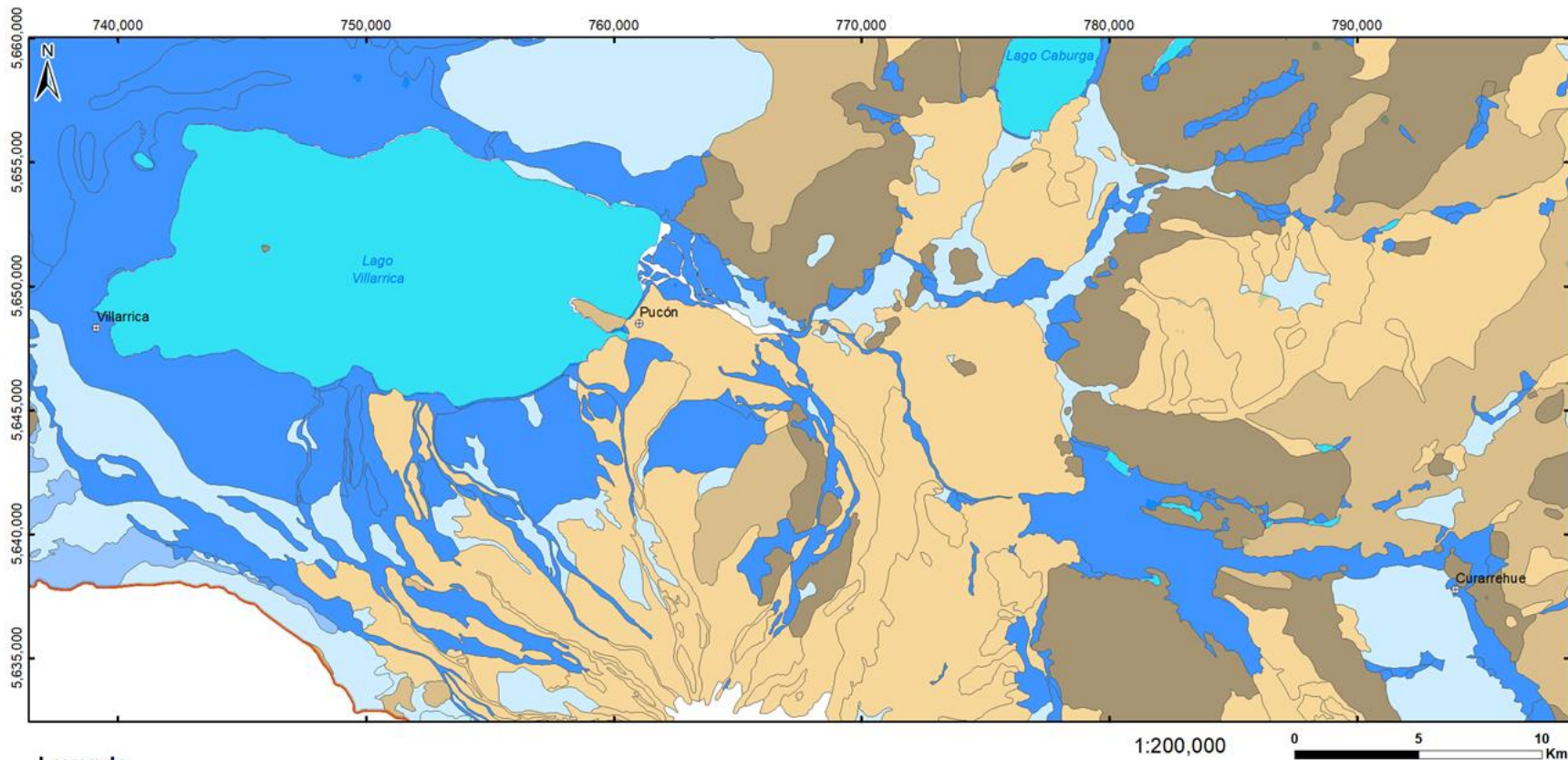
- Depósitos detríticos no consolidados del Cuaternario Superior (UH1).
- Depósitos glaciofluviales no consolidados del Cuaternario Superior (UH2).
- Depósitos volcanosedimentarios semi-consolidados a consolidados del Neógeno Superior al Cuaternario Superior (UH3).
- Lavas y depósitos volcanosedimentarios del Cuaternario Superior (UH4).
- Depósitos volcanosedimentarios consolidados del Paleógeno al Neógeno (UH5).
- Basamento metamórfico del Paleozoico al Mesozoico (UH6).

La primera unidad (UH1) es la más importante y es considerada como el acuífero principal de la región. En el sector cercano al lago presenta una transmisividad en promedio, de 722 m²/día. Estos valores inducen a considerar que existe una relación entre el agua superficial y subterránea en la zona de estudio.

La UH2 aflora en una pequeña porción del área de estudio, y comprende los depósitos glaciofluviales. La UH3 está formada por depósitos volcano-sedimentarios semi consolidados a consolidados del Plioceno-Pleistoceno al Holoceno. Tiene afloramientos aislados en la precordillera y cordillera de la cuenca del río Toltén, y puede alcanzar profundidades de 300-400 m.

La UH4 está formada por lavas con intercalaciones de rocas volcanoclásticas del Pleistoceno Inferior al Holoceno y la UH 5 por depósitos consolidados que abarcan desde el Triásico al Pleistoceno.

Finalmente, la UH6 formada por los complejos metamórficos de la región, se considera con conductividad hidráulica de baja a muy baja, aunque no se cuentan con datos de análisis de pruebas de bombeo en esta unidad. Se estima una permeabilidad menor a 10⁻⁵ m/d (Domenico y Schwartz, 1998).



Leyenda

- UH1: Depósitos detríticos no consolidados del Cuaternario Superior
- UH2: Depósitos glaciofluviales no consolidados del Cuaternario Superior
- UH3: Depósitos volcanosedimentarios semi-consolidados a consolidados del Neógeno Superior al Cuaternario
- UH4: Lavas y depósitos volcanosedimentarios del Cuaternario Superior
- UH5: Depósitos volcanosedimentarios consolidados del Paleógeno al Neógeno
- UH6: Basamento metamórfico del Paleozoico al Mesozoico

Figura 9. Mapa de unidades hidrogeológicas en la zona de estudio. Tomado de Valenzuela (2019), donde fue elaborado en base a datos de DGA (2016).

Además, en el trabajo DGA (2016) se analizaron datos de pruebas de bombeo para determinar las propiedades hidráulicas de cada unidad hidrogeológica (Tabla 9 y Tabla 10).

Con respecto a la piezometría, niveles piezométricos fueron calculadas a partir de datos de pozos de la DGA recopilados por la DGA, (2016). Estos datos corresponden a nivel estático, profundidad y cota topográfica, y se utilizan para calcular la piezometría de la siguiente manera:

$$\text{nivel piezométrico} = \text{cota topográfica} - \text{nivel estático}$$

Los datos de cotas hidráulicas permiten inferir un flujo preferencial de agua subterránea hacia el lago en la zona de estudio (Figura 11), sin embargo, debido a la diferencia temporal en los datos no es posible establecer una superficie piezométrica fiable.

Destacan las altas transmisividades en el área de estudio, las cuales, junto a la dirección general de flujo subterráneo hacia el lago, podría indicar unas velocidades relativamente altas hacia el lago.

Tabla 9. Propiedades hidráulicas para pozos en la cuenca del río Toltén. Se muestran los rangos y promedio de la transmisividad (T) y la permeabilidad (K) por cada unidad hidrogeológica (UH). Tomado de DGA (2016).

Toltén		T (m ² /d)			K (m/d)		
Unidades hidrogeológicas	N° de datos	Mín	Máx	Promedio	Mín	Máx	Promedio
UH1	24	10.95	3845.63	721.68	0.19	99.24	21.40
UH2	15	29.11	1270.51	369.58	0.46	52.62	10.61
UH3	1	12.65	12.65	12.65	0.15	0.15	0.15
UH4	3	158.11	3870.75	1436.58	2.52	146.07	50.89

Tabla 10. Propiedades hidráulicas para pozos en la cuenca del río Imperial. Se muestran los rangos y promedio de la transmisividad (T) y la permeabilidad (K) por cada unidad hidrogeológica (UH). Tomado de DGA (2016).

Imperial		T (m ² /d)			K (m/d)		
Unidades hidrogeológicas	N° de datos	Mín	Máx	Promedio	Mín	Máx	Promedio
UH1	21	6.28	7905.60	842.66	0.09	309.17	27.87
UH2	1	101.19	101.19	101.19	2.26	2.26	2.26
UH3	24	0.10	5002.78	353.56	0.06	50.53	6.11
UH4	2	32.02	164.99	98.50	0.39	3.53	1.96
UH5	2	12.46	74.41	43.43	0.26	0.74	0.50
UH6	1	59.59	59.59	59.59	1.42	1.42	1.42

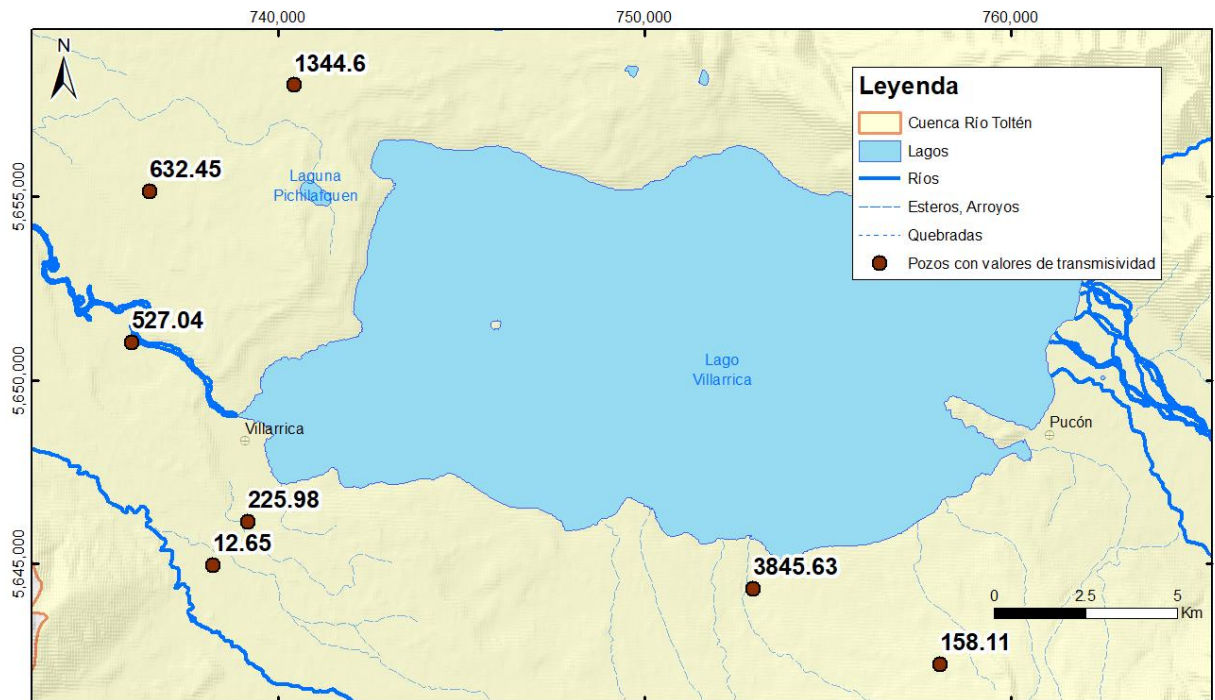


Figura 10. Mapa con valores de transmisividad (m^2/d) medidos en DGA (2016).



Figura 11. Mapa de pozos con su nivel piezométrico respectivo. Las flechas indican la dirección general de flujo subterráneo en la zona. Tomado de Valenzuela (2019), donde fue elaborado con datos de DGA (2016).

En el informe DGA (2016) se constata que tanto las aguas superficiales como subterráneas corresponden a aguas dulces del tipo bicarbonatado intermedio, sin mucha variación entre ellas.

En resumen, la caracterización hidrogeológica de la zona de estudio permite conocer la relación entre las aguas superficiales y subterráneas, y las direcciones preferentes de flujo. Para este caso, se tienen aguas superficiales y subterráneas relacionadas químicamente y una dirección preferente de flujo de agua subterránea hacia el lago en el acuífero principal de la zona de estudio (DGA, 2016).

4. Monitoreo de la cuenca del lago Villarrica

Debido a la obligatoriedad de las medidas y acciones que tiene un PDA para los responsables de las emisiones que superan una norma, se requiere de la mayor precisión técnica posible, con objeto de determinar los aportes de cada fuente emisora a la contaminación.

En las últimas décadas, el uso de la composición de las aguas para determinar los procesos fisicoquímicos y, como trazadores de las diferentes fuentes de los iones y elementos químicos ha ido ganando importancia debido a un mayor entendimiento de la química de las aguas y, sobre todo, debido al gran avance tecnológico instrumental (fundamentalmente ICP-MS) que permite detectar cantidades a niveles de partes por billones y hasta de trillones. Se sabe que las aguas adquieren su composición a partir de las características geológicas y edafológicas de las zonas con las que están en contacto y, en su composición química pueden reflejar los cambios que ocurren en los suelos, en las rocas y por intervención antrópica. La composición inicial de las aguas, tanto superficiales como subterráneas, se origina en la lluvia. Durante su paso de vuelta hacia el océano, la composición es alterada por evaporación, aireación, y meteorización de roca. Durante esta última, diversos elementos son agregados al agua. Estos elementos principales junto con distintas cantidades de elementos menores y trazas varían de acuerdo a la geología local y, a las actividades humanas que pueden modificar la composición natural.

El estudio conjunto de aguas superficiales y subterráneas, de agua de lluvia y de los suelos permite estimar la evolución química de un compuesto en el medio analizado. Así pues, para poder determinar los aportes relativos que entran en el lago Villarrica mediante el estudio de la geoquímica y la isotopía de las aguas y de los potenciales contaminantes, es necesario analizar las posibles fuentes para determinar si son distintas entre ellas. En caso afirmativo, se puede proceder a la cuantificación de los porcentajes de la contribución de cada una.

Para poder definir las características hidrogeoquímicas, geoquímicas e isotópicas del entorno son necesarios datos precisos acerca de la composición del agua superficial y subterránea, de las rocas y suelos. En especial, el foco está puesto en las fuentes aportantes al Lago Villarrica y, por ello se ha elegido la prospección regional para definir las características y las anomalías de las áreas aportantes al Lago Villarrica. Este método es ampliamente utilizado en la prospección minera y, en las últimas décadas se ha aplicado con éxito en las aplicaciones medioambientales (Hale y Plant, 1994; De Vivo y Lima, 1995; De Vivo et al. 2008; Komatina, 2004 y referencias contenidas en ellos). El muestreo estratégico es especialmente útil cuando es posible hacer asunciones acerca del movimiento y distribución de los compuestos de interés y es usado normalmente cuando se conocen las actividades y la distribución de las fuentes (Swyngedouw y Crepin, 2008).

Además, con el fin de complementar el estudio y establecer con más detalle las posibles fuentes que puedan dar cuenta de la superación de las normas secundarias de calidad ambiental en el Lago Villarrica, se ha considerado analizar algunas muestras de suelo y sedimento en puntos seleccionados después del muestreo de agua.

El diseño del monitoreo se realizó en base a la distribución de las fuentes de contaminación puntual y difusa. Se muestreó en enero de 2018 y en enero de 2019, para complementar lo antes muestreado y corroborar algunos resultados.

El muestreo de 2018 incluyó varios puntos a lo largo de la cuenca para su caracterización, en aguas superficiales y subterráneas (Figura 12). En el muestreo de 2019 se centró en zonas importantes, muestreadas anteriormente, además de muestrear en áreas que no habían sido exploradas antes, incluyendo muestras de suelos, y alimento y lodos acuícolas (Figura 12, Figura 13 y Figura 14).

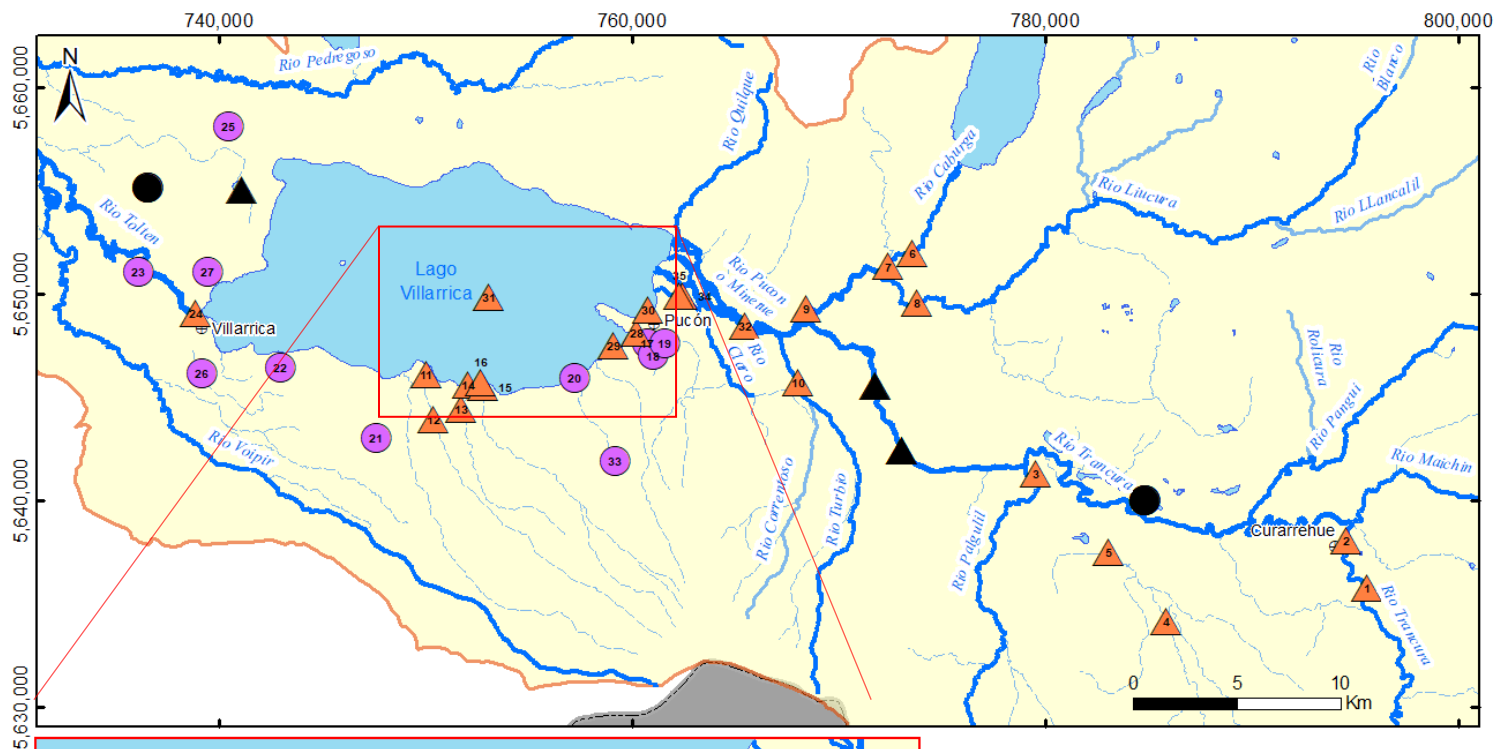
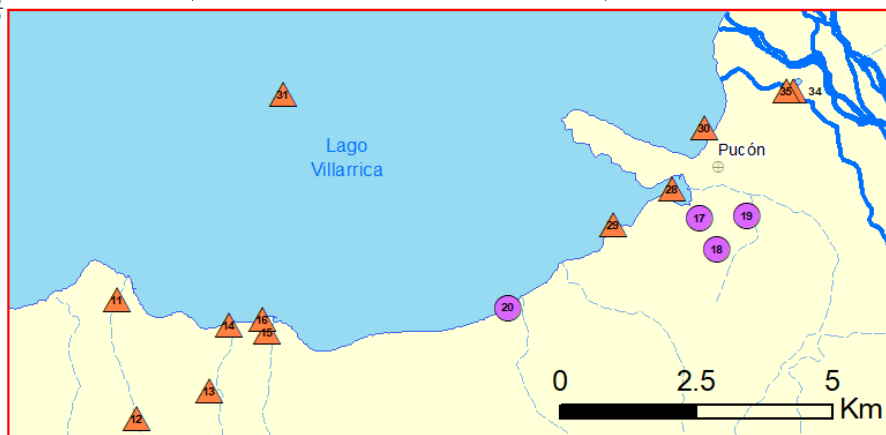


Figura 12. Muestreo de enero 2018. Los números indican el número de muestra. Los círculos indican muestras de agua subterránea, mientras que los triángulos indican muestras de agua superficial. Tomado de Valenzuela (2019).



Leyenda

Puntos no muestreados

- Subterráneo
- ▲ Superficial

Muestreo realizado

- Subterráneo
- ▲ Superficial

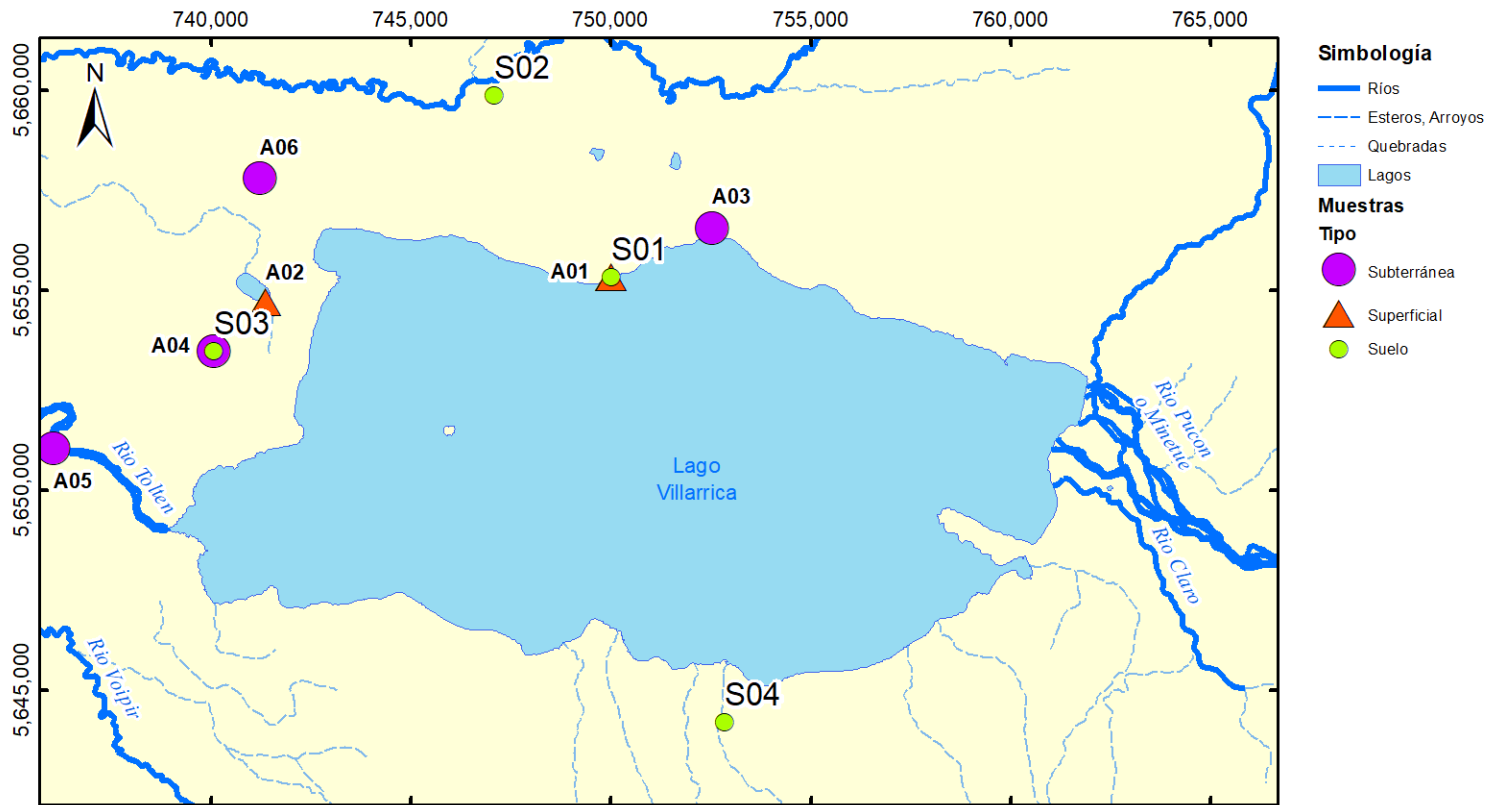


Figura 13. Muestreo de enero 2019. Las muestras con el prefijo A indican muestras de agua, mientras que las con prefijo S indican muestras de suelo. Los círculos morados representan agua subterránea, los triángulos anaranjados representan agua superficial y los círculos verdes representan muestras de suelo.

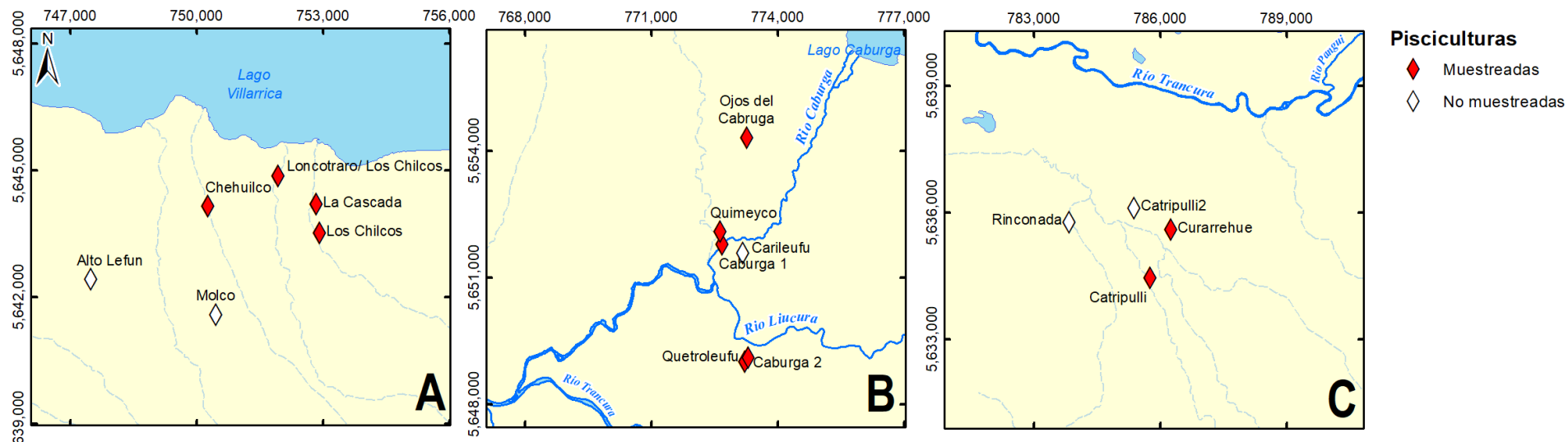


Figura 14. Pisciculturas que se encuentran en el área de estudio. Las tres zonas donde se ubican son la ribera sur del lago Villarrica (A), en torno al río Caburga (B) y alrededor del estero Cavisañi (C).

4.1. Insumos de muestreo

Para realizar el muestreo de agua se utilizan los siguientes implementos:

- Guantes de nitrilo
- Medidor multiparámetro portátil de pH, conductividad, Temperatura y Eh marca HACH modelo GQ40d
- Freatímetro para medir el nivel piezométrico en los puntos de agua subterránea marca Solinst.
- Bailer plástico, para tomar muestras de pozos en los que no se pudiera bombear
- Botellas de polietileno de 125 ml, unas preparadas para cationes y otras para aniones, trazas e isotopos
- Filtros de 0.4 y 0.2 micras marca Millex Millipore
- Ice pack
- Coolers para almacenamiento y transporte de muestras en terreno
- Ácido nítrico (HNO_3) concentrado a 4N
- GPS
- 2 recipientes de plástico de 1L
- 3L de agua MQ
- Agua destilada, para la limpieza de los implementos

Para realizar el muestreo de suelo y lodos se utilizan los siguientes implementos:

- Guantes de nitrilo
- Barrena
- Bolsas de plásticos
- Pala
- Ice pack
- Coolers para almacenamiento y transporte de muestras en terreno
- GPS
- Agua destilada, para la limpieza de los implementos

4.2. Metodología de muestreo

La toma de muestras de agua sigue el protocolo implementado en el Laboratorio de Geoquímica de Fluidos del CEGA-Departamento de Geología de la Universidad de Chile y que asegura la calidad del análisis final.

Las botellas son tratadas para asegurar la ausencia de cualquier contaminante antes de la toma.

Para cada muestra se ambientan todos los recipientes con el agua en el punto de muestreo (se llena y se vacía al menos tres veces), antes de tomar la muestra. El agua tomada de esta manera es mezclada entre los dos recipientes. A continuación, en uno de los dos recipientes se mide con las sondas del multiparámetro portátil (HACH 40D) la conductividad eléctrica, la temperatura, el pH y el Eh.

En el otro recipiente se realiza la toma de la muestra. La toma y la preparación se realiza en función de los distintos tipos de análisis de laboratorio que se van a realizar. Todas las botellas son ambientadas previamente, con el agua filtrada si es necesario usar filtro. Los pasos a seguir son los siguientes:

- Análisis de cationes o de trazas: Requiere el uso de filtros de 0.4 μm . La botella de 125 ml se llena hasta la mitad con el agua a muestrear y previamente filtrada, luego se acidifica al 1% usando ácido nítrico y finalmente se llena completamente.
- Análisis de aniones: Requiere solo el uso de filtros de 0.4 μm . Se utiliza una botella de 125 ml.
- Análisis de carbonato y bicarbonato: No requiere filtrado ni acidificación. Y es necesario ser cuidadosos para evitar que queden burbujas de aire. Se utiliza una botella de 125 ml.
- Análisis de sílice: En la botella de 125 ml, a 99 ml de agua ultrapura se le agrega 1 ml de muestra.
- Análisis de isótopos: se prevé la toma de una botella que sirva para determinar los isotopos más convenientes en función de los resultados fisicoquímicos, es decir de la concentración de los iones en las muestras. Se ha procedido al filtrado con filtro de 0,2 μm . Se utiliza una botella de 125 ml.

Cada botella es sellada con doble tapón y precintadas con cinta gris.

Las muestras deben mantenerse a baja temperatura, idealmente a 4°C. Para esto se almacenan en frío hasta la realización de los análisis fisicoquímicos.

Para la toma de muestras de suelo y lodo se ha seguido el protocolo aprobado por Servicio Agrícola y Ganadero (Res. Ex. 3794, 2010) para asegurar la validez de las muestras tomadas.

4.3. Descripción de muestras

La lista completa de los puntos muestreados durante 2018, con sus coordenadas y una breve descripción de ellos se presenta en la Tabla 11.

Tabla 11. Puntos de muestreo de agua para la campaña de enero 2018 con sus respectivas coordenadas UTM y descripciones.

Punto de muestreo	Tipo	UTME	UTMN	Muestreado	Descripción
1	Superficial	795540	5635757.256	Sí	Río Trancura antes de descargas de aguas servidas de Curarrehue
2	Superficial	794573	5638016.459	Sí	Río Trancura, después de descargas de aguas servidas de Curarrehue
3	Superficial	779558	5641264.142	Sí	Río Palguín
4	Superficial	785862	5634118.705	Sí	Río Cabaña, antes de piscicultura Hendrix Genetics
5	Superficial	783058	5637450.366	Sí	Después de confluencia entre ríos Cabaña y Uampoe
6	Superficial	773537	5651963.209	Sí	Río Caburgua antes de las pisciculturas
7	Superficial	772376	5651298.499	Sí	Río Caburgua, después de las pisciculturas
8	Superficial	773798	5649537.141	Sí	Río Liucura
9	Superficial	768404	5649234.777	Sí	Después de confluencia entre ríos Liucura y Caburgua
10	Superficial	768000	5645699.372	Sí	Río Turbio
11	Superficial	750008	5646060	Sí	Estero Molco
12	Superficial	750357	5643871	Sí	Estero Chosco antes de Piscicultura Cheuilco
13	Superficial	751691	5644387	Sí	Estero Loncostraro antes de Piscicultura Loncostraro
14	Superficial	752057	5645588	Sí	Estero Loncostraro, después de Piscicultura Loncostraro
15	Superficial	752760	5645471	Sí	Estero Correntoso antes de piscicultura Fundo La Cascada
16	Superficial	752668	5645700	Sí	Estero Las Chilcas
17	Subterráneo	760684	5647565.625	Sí	Estanque del Hotel Gran Pucón. Toma agua de un pozo automática y continuamente.
18	Subterráneo	761001	5646995.347	Sí	Llave en planta de agua potable. El agua se extrae de pozo O-91 (código DGA).
19	Subterráneo	761556	5647598.886	Sí	Pozo Aguas Araucanías en plaza Colo-Colo. O-138 (código DGA)
20	Subterráneo	757183	5645921	Sí	Pozo Camping Soraya Eltit
21	Subterráneo	747574	5643026	Sí	Noria casa Lefún 77. O-410 (código DGA)
22	Subterráneo	742948	5646406	Sí	Pozo Condominio Alto Pinar. O-80 (código DGA)
23	Subterráneo	736039	5651052	Sí	Pozo en PTAS de Villarrica. Pozo O-313 (código DGA).
24	Superficial	738855	5649056	Sí	Río Toltén, en la desembocadura del lago Villarrica
25	Subterráneo	740441	5658110	Sí	Pozo O-139 (código DGA)
26	Subterráneo	739155	5646144	Sí	Pozo O-119 (código DGA)
27	Subterráneo	739393	5651044	Sí	Pozo Condominio Jardines de Villarrica. O-435 (código DGA)
28	Superficial	760186	5648088.759	Sí	Lago Villarrica, cercano a muelle La Poza
29	Superficial	759104	5647444.065	Sí	Lago Villarrica, ribera este. Antes de entrada de La Poza, desde el sur.
30	Superficial	760777	5649211.102	Sí	Lago Villarrica, cercano a Playa Grande
31	Superficial	753044	5649832	Sí	Centro del Lago Villarrica
32	Superficial	765471	5648413.254	Sí	Río Pucón, antes de la desembocadura al lago Villarrica.
33	Subterráneo	759120	5641874.732	Sí	Pozo Fundo el Volcán. O-412 (código DGA).
34	Superficial	762412	5649886.245	Sí	Río Claro antes de la descarga de la PTAS de Pucón
35	Superficial	762287	5649886.545	Sí	Río Claro después de la descarga de la PTAS de Pucón
36	Superficial	773030	5642390	No	Río Trancura, antes de vertedero Pucón
37	Superficial	771756	5645520	No	Río Trancura, después de vertedero Pucón
38	Subterráneo	784772	5639980	No	Pozo O-144 (código DGA)
39	Subterráneo	736524	5655140	No	Pozo O-148 (código DGA)
40	Superficial	741070	5655010	No	Laguna Pichilafquén

Las muestras tomadas en la campaña de enero 2019 se describen en las siguientes tablas. Las muestras de agua se detallan en la Tabla 12, las de suelo en la Tabla 13 y las de lodo acuícola y alimento para peces en la Tabla 14.

Tabla 12. Muestras de agua de la campaña de enero 2019 con sus respectivas coordenadas UTM y descripciones.

Muestra	Tipo	UTME	UTMN	Descripción
A01	Superficial	750020	5655331	Fundo Don Enrique (Playa ribera norte del lago)
A02	Superficial	741353	5654706	Laguna Pichilafquén
A03	Subterránea	752525	5656561	Fundo los Roblíos (casa La Tobiana, pozo de 30m, nivel freático a 20-25m)
A04	Subterránea	740050	5653488	Fundo Caleuche (Noria de 1-1.5 m)
A05	Subterránea	736039	5651052	Pozo Aguas Araucanía en PTAS Villarrica. Código DGA O-313
A06	Subterránea	741202	5657804	La Pradera, Fundo Pedregoso (Cuñado Jose Alarcon) (Pozo de 100m)

Tabla 13. Muestras de suelo de la campaña de enero 2019 con sus respectivas coordenadas UTM y descripciones.

Muestra	Tipo	UTME	UTMN	Descripción
S01	Suelo	750018	5655332	Fundo Don Enrique (Playa ribera norte del lago)
S02	Suelo	747081	5659884	Villalegre
S03	Suelo	740050	5653488	Fundo Caleuche
S04	Suelo	752854	5644210	Fundo La Cascada

Tabla 14. Pisciculturas muestreadas en la campaña de enero 2019 con sus respectivas coordenadas UTM y el tipo de muestra tomada.

Nombre	UTME	UTMN	Muestra tomada
Caburgua 1	772679	5651780	Lodo
Caburgua 2	773207	5649010	Lodo
Catipulli	785763	5634450	Lodo y alimento
Curarrehue	786246	5635600	Lodo
La Cascada	752854	5644210	Lodo y alimento
Quimeyco	772626	5652090	Lodo
Chehuilco	750281	5644160	Lodo
Loncotraró/ Los Chilcos	751950	5644880	Lodo
Quetroleufu	773292	5649110	Lodo
Ojos del Caburgua	773261	5654310	Lodo y alimento

La marca del alimento que mayormente se utiliza en la cuenca se Skretting, en distintas variedades, tanto para alevines y juveniles como para peces adultos. En la piscicultura de Ojos de Caburgua se utiliza el producto Ewos 500 para adultos y Skretting Nutra para alevines y juveniles.

4.4. Determinación analítica

In situ se mide T° , conductividad eléctrica, pH, Eh. Luego, las botellas son enviadas refrigeradas al laboratorio de Geoquímica de Fluidos del CEGA-Departamento de Geología de la Universidad de Chile donde se analizaron los siguientes elementos:

- Aniones (F^- , Cl^- , SO_4^{2-} , Br^- , NO_3^- , PO_4^{3-})
- Cationes (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+})
- Trazas (Li, Be, B, Al, V, Cr, Fe, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Rb, Sr, Zr, Mo, Ag, Cd)
- Bicarbonato y Carbonato
- Sílice

La instrumentación utilizada por el laboratorio corresponde a:

- Para análisis de aniones se utiliza un cromatógrafo iónico 861 Advanced Compact IC Metrohm, columna Metrosep A Supp 5 - 250/4.0, pre-columna Metrosep RP 2 Guard/3.5, detector de conductividad.
- Para análisis de cationes se utiliza un espectrofotómetro de absorción atómica con llama (F-AAS) Perkin Elmer PinAAcle 900F, con nebulizador estándar.
- Para el análisis de elementos trazas se utiliza espectrometría de masas cuadrupolo con fuente de plasma de acoplamiento inductivo y celda de colisión, Thermo Scientific ICP-MS Q iCAP Q.
- Determinación de carbonatos y bicarbonatos en agua usando el Método de Giggenbach. Medida de pH. Titulador automático Hanna HI-902C con electrodo de vidrio combinado, sensor de temperatura.

Para el análisis isotópico las muestras son enviadas a la Universitat de Barcelona al laboratorio del grupo MAIMA. Donde se utilizan los siguientes instrumentos:

- Las muestras de conductividades menores a $10000 \mu S/cm$ se han analizado mediante un espectroscopio Wavelength Scanned Cavity Ringdown Spectroscopy (WSCRDS).
- Para el análisis isotópico se utiliza el equipo Picarro L2120-i $\delta D/\delta^{18}O$ Isotopic Water Analyzer.

5. Análisis de la composición química e isotópica de las muestras

Se presentan primero los resultados de la hidroquímica, luego la química del suelo, los de los lodos y alimento acuícola, y finalmente, los resultados del análisis isotópico realizado en las anteriores muestras.

Tabla 15. Tabla resumen del tipo de muestra por año, con su cantidad correspondiente.

Tipo de muestra	Año	Cantidad
Agua	2018	35
Agua	2019	6
Suelo	2019	4
Alimento para peces	2019	3
Lodo acuícola	2019	14

5.1 Hidroquímica

Muestras de agua fueron tomadas para las campañas de muestreo de 2018 y de 2019. Se presentan los datos separados por año.

5.1.1. Muestras de enero 2018

Cuando se tomaron las muestras se hicieron mediciones de parámetros in situ (Tabla 16), para luego ser guardadas y conservadas hasta el análisis de laboratorio. Los análisis de las muestras fueron realizados por el Laboratorio de Geoquímica de Fluidos del Centro de Excelencia en Geotermia de los Andes (CEGA), donde se hicieron análisis de aniones (Tabla 17), cationes (Tabla 18) y cationes traza (Tabla 19, Tabla 20, y Tabla 21). Los informes entregados por el laboratorio se encuentran en anexos.

Tabla 16. Parámetros medidos in situ para las muestras de enero 2018.

Punto de muestreo	Temperatura (°C)	pH	Conductividad eléctrica (μS/cm)	Eh (mV)
1	17,9	7,02	48,6	180,9
2	18,3	7,03	49,5	181,2
3	15,8	7,21	51,1	202,4
4	14,5	6,77	24,3	215,7
5	18,5	6,96	75,6	107,1
6	20,5	7,54	90,0	203,0
7	17,7	7,16	47,1	216,9
8	20,3	7,46	62,3	220,7
9	20,5	7,3	65,5	235,5
10	20,1	6,41	29,0	216,1
11	13,0	7,29	67,5	221,4
12	14,8	7,00	79,8	213,6
13	14,5	7,00	99,8	224,8
14	14,2	7,31	68,7	228,5
15	15,0	7,32	71,9	218,3
16	13,5	7,06	59,5	226,7
17	12,4	7,14	110,1	596,9
18	15,8	7,06	84,8	237,5
19	15,7	7,32	140,5	240,1
20	18,8	6,83	175,1	236,2
21	16,4	6,22	76,5	196,4
22	15,2	7,56	89,2	236,0
23	16,3	7,94	219	166,2
24	22,3	8,73	68,5	171,8
25	17,5	8,73	112,2	203,5
26	17,5	7,19	112,2	203,5
27	16,4	7,68	109,9	138,1
28	22,1	8,43	64,6	141,9
29	22,7	8,66	63,4	110,2
30	22,2	8,8	63,6	91,7
31	21,2	8,92	62,2	96,0
32	19,6	7,56	68,4	91,1
33	14,7	6,67	78,3	81,7
34	15,6	7,21	59,1	131,2
35	14,3	7,14	62,7	119,9

Tabla 17. Aniones mayores para las muestras de enero 2018.

Punto de muestreo	F ⁻ mg/L	Cl ⁻ mg/L	SO ₄ ²⁻ mg/L	Br mg/L	NO ₃ ⁻ mg/L	PO ₄ ⁻ mg/L	HCO ₃ ⁻ mg/L
1	0,05	3,66	1,15	< 0,05	< 0,1	< 0,2	24,84
2	0,05	1,12	0,87	< 0,05	0,09	< 0,2	23,20
3	0,05	1,24	2,25	< 0,05	< 0,1	< 0,2	23,48
4	0,05	0,41	2,34	< 0,05	< 0,1	< 0,2	7,61
5	0,09	2,98	8,71	< 0,05	< 0,1	< 0,2	24,39
6	0,06	0,91	0,23	< 0,05	< 0,1	< 0,2	50,13
7	0,04	0,98	1,08	< 0,05	0,21	< 0,2	22,40
8	0,06	1,53	2,53	< 0,05	< 0,1	< 0,2	27,16
9	0,05	2,96	1,96	< 0,05	0,30	< 0,2	27,56
10	0,06	0,91	0,64	< 0,05	< 0,1	< 0,2	12,24
11	0,05	3,31	0,42	< 0,05	1,13	< 0,2	28,01
12	0,05	3,21	0,30	< 0,05	< 0,1	< 0,2	39,53
13	0,05	3,26	0,31	< 0,05	1,09	< 0,2	51,42
14	0,04	1,63	0,32	< 0,05	0,96	< 0,2	35,48
15	0,04	4,93	0,33	< 0,05	0,66	< 0,2	30,45
16	0,04	1,58	0,30	< 0,05	0,43	< 0,2	24,56
17	0,07	1,60	0,87	< 0,05	0,89	< 0,2	56,34
18	0,05	1,16	0,81	< 0,05	0,26	< 0,2	43,84
19	0,11	1,98	0,98	< 0,05	1,07	< 0,2	73,17
20	0,04	2,84	1,13	< 0,05	1,23	< 0,2	88,93
21	< 0,03	1,32	7,10	< 0,05	0,10	< 0,2	30,37
22	0,07	1,39	0,62	< 0,05	0,64	0,27	45,08
23	0,15	8,13	23,68	< 0,05	< 0,1	0,93	64,64
24	0,03	1,82	1,46	< 0,05	< 0,1	< 0,2	26,37
25	0,05	2,77	0,75	< 0,05	5,99	< 0,2	52,07
26	0,08	1,59	0,69	< 0,05	1,21	0,29	48,26
27	0,07	2,04	0,82	< 0,05	0,46	0,26	51,43
28	0,05	1,75	1,47	< 0,05	< 0,1	< 0,2	27,32
29	0,05	1,73	1,52	< 0,05	0,10	< 0,2	26,24
30	0,05	1,75	1,95	< 0,05	< 0,1	< 0,2	21,09
31	0,06	1,72	1,88	< 0,05	< 0,1	< 0,2	21,61
32	0,07	2,18	2,71	< 0,05	< 0,1	< 0,2	29,57
33	0,04	1,35	0,34	< 0,05	0,89	< 0,2	40,74
34	0,03	1,26	0,47	< 0,06	< 0,1	< 0,2	30,06
35	0,03	1,52	0,55	< 0,05	0,11	< 0,2	29,78

Tabla 18. Cationes mayores para las muestras de enero 2018.

Punto de muestreo	Na ⁺ mg/L	K ⁺ mg/L	Ca ²⁺ mg/L	Mg ²⁺ mg/L	SiO ₂ mg/L
1	4,65	0,98	4,35	1,62	31,00
2	3,45	0,90	4,33	1,57	40,00
3	3,58	1,02	4,34	1,44	29,00
4	2,00	0,48	2,47	0,62	31,00
5	7,20	1,54	4,10	1,90	30,00
6	5,40	1,63	6,78	3,40	41,00
7	2,95	0,84	4,68	1,16	21,00
8	3,90	0,75	5,74	1,63	26,00
9	4,75	0,89	5,22	1,67	28,00
10	1,68	0,33	2,37	0,78	19,50
11	5,45	1,01	5,59	1,86	40,00
12	6,25	1,12	5,97	2,53	38,00
13	5,95	1,86	8,70	3,44	56,00
14	4,20	1,21	5,87	2,20	42,00
15	5,95	1,06	5,10	1,74	40,00
16	3,50	0,87	4,31	1,48	36,00
17	6,30	1,59	8,90	3,54	47,00
18	4,95	1,17	7,21	2,70	40,00
19	8,45	1,59	10,62	4,86	46,00
20	7,28	2,86	15,62	5,44	72,00
21	4,75	0,64	6,46	2,02	29,00
22	5,80	1,50	6,05	3,24	51,00
23	11,00	2,16	11,84	2,97	45,00
24	4,05	0,95	5,24	1,77	24,00
25	5,95	1,81	9,53	3,36	47,00
26	6,45	1,92	6,42	3,61	53,00
27	6,50	1,31	8,98	3,21	46,00
28	3,85	0,89	5,01	1,82	22,00
29	3,80	0,86	4,91	1,76	23,00
30	3,85	0,88	5,06	1,78	21,00
31	3,80	0,82	5,13	1,71	23,00
32	4,55	1,05	5,92	1,90	21,00
33	4,10	1,61	8,04	2,00	50,00
34	3,90	0,78	5,09	2,04	34,50
35	4,35	0,85	5,40	2,04	33,00

Tabla 19. Cationes trazas para las muestras de enero 2018. Tabla 1 de 3.

Punto de muestreo	Li µg/L	Be µg/L	B µg/L	Al µg/L	V µg/L	Cr µg/L	Fe µg/L	Mn µg/L	Co µg/L	Ni µg/L
1	4,20	< 0,01	4,92	5,32	1,56	< 0,07	60,61	5,47	0,05	0,35
2	2,33	< 0,01	3,51	7,69	1,50	< 0,07	65,44	5,00	0,04	0,23
3	1,57	< 0,01	10,29	9,53	6,56	< 0,07	10,94	0,67	< 0,02	0,20
4	0,57	< 0,01	1,74	39,31	1,93	< 0,07	25,87	1,01	< 0,02	0,15
5	4,72	< 0,01	37,06	10,32	6,35	< 0,07	43,39	2,79	0,04	0,22
6	0,44	< 0,01	3,76	13,55	9,81	< 0,07	37,79	2,86	0,05	0,34
7	0,82	< 0,01	5,36	5,40	3,91	< 0,07	145,94	0,67	0,02	0,19
8	1,28	< 0,01	8,94	10,00	4,87	< 0,07	25,61	2,37	0,04	0,22
9	1,11	< 0,01	8,72	8,46	6,75	< 0,07	17,16	0,98	0,03	0,23
10	< 0,06	< 0,01	3,60	61,89	5,94	< 0,07	24,62	1,79	0,03	< 0,10
11	0,62	< 0,01	6,44	15,42	16,58	< 0,07	34,02	1,08	0,03	0,39
12	0,56	< 0,01	6,23	7,75	6,28	< 0,07	57,07	3,73	0,05	0,34
13	0,54	< 0,01	8,83	16,61	12,40	< 0,07	26,84	0,50	0,04	0,33
14	< 0,06	< 0,01	6,36	14,93	10,13	< 0,07	27,68	0,79	0,03	0,32
15	< 0,06	< 0,01	5,87	11,52	8,21	< 0,07	13,47	1,13	0,03	0,21
16	0,59	< 0,01	5,63	5,15	10,98	< 0,07	< 3	0,22	< 0,02	< 0,10
17	0,70	< 0,01	10,44	5,90	24,22	< 0,07	6,57	0,37	0,04	0,38
18	1,01	< 0,01	9,04	2,44	19,18	< 0,07	< 3	< 0,01	< 0,02	0,26
19	0,97	< 0,01	13,52	3,00	20,75	< 0,07	< 3	< 0,01	0,04	0,51
20	0,79	< 0,01	10,39	12,84	21,71	< 0,07	8,33	0,45	0,05	0,77
21	0,02	< 0,01	10,96	3,79	1,13	< 0,07	19,05	7,88	0,07	0,35
22	0,97	< 0,01	8,22	4,54	17,78	< 0,07	10,33	0,28	< 0,02	0,40
23	1,10	< 0,01	118,12	7,37	21,09	< 0,07	11,65	7,98	0,03	0,37
24	1,20	< 0,01	9,67	7,83	3,85	< 0,07	8,70	0,51	< 0,02	0,26
25	0,60	< 0,01	6,29	7,68	7,80	< 0,07	10,26	1,29	0,04	0,41
26	0,71	< 0,01	12,68	8,99	12,79	< 0,07	11,75	2,01	0,03	0,38
27	0,76	< 0,01	6,70	11,38	13,73	< 0,07	9,35	0,45	0,03	0,42
28	1,20	< 0,01	9,43	9,51	4,64	< 0,07	12,09	0,96	0,02	0,25
29	1,19	< 0,01	9,32	15,45	4,26	< 0,07	12,64	1,25	0,03	0,24
30	1,18	< 0,01	9,32	9,70	4,12	< 0,07	10,71	0,46	< 0,02	0,24
31	1,19	< 0,01	9,24	6,21	3,72	< 0,07	6,37	0,37	< 0,02	0,22
32	1,71	< 0,01	12,29	11,17	6,48	< 0,07	47,89	1,77	0,03	0,25
33	0,33	< 0,01	6,06	3,59	4,16	< 0,07	103,93	77,29	0,25	0,63
34	0,30	< 0,01	4,56	11,55	5,05	< 0,07	21,14	2,01	0,03	0,25
35	0,31	< 0,01	4,67	11,43	5,16	< 0,07	22,21	2,08	0,04	0,26

Tabla 20. Cationes trazas para las muestras de enero 2018. Tabla 2 de 3.

Punto de muestreo	Cu µg/L	Zn µg/L	As µg/L	Se µg/L	Rb µg/L	Sr µg/L	Zr µg/L	Mo µg/L	Ag µg/L	Cd µg/L
1	0,74	6,68	0,22	< 0,30	3,35	33,10	< 0,008	0,68	< 0,003	0,07
2	0,40	12,17	0,19	< 0,30	2,92	21,86	< 0,008	0,57	< 0,003	< 0,004
3	0,97	10,45	0,86	< 0,30	2,66	18,85	< 0,008	0,26	< 0,003	< 0,004
4	< 0,2	11,74	0,41	< 0,30	1,12	7,71	< 0,008	< 0,006	< 0,003	< 0,004
5	2,12	7,96	1,10	< 0,30	4,63	17,67	< 0,008	0,58	< 0,003	< 0,004
6	< 0,2	6,29	0,20	< 0,30	3,35	41,36	< 0,008	< 0,006	< 0,003	< 0,004
7	< 0,2	9,98	< 0,06	< 0,30	1,62	24,49	< 0,008	0,55	< 0,003	< 0,004
8	< 0,2	8,55	0,84	< 0,30	1,50	30,78	< 0,008	0,99	< 0,003	< 0,004
9	< 0,20	8,82	0,67	< 0,30	1,90	25,88	< 0,008	0,73	< 0,003	< 0,004
10	< 0,20	5,16	0,56	< 0,30	0,94	10,43	< 0,008	< 0,006	< 0,003	< 0,004
11	< 0,20	22,40	1,49	< 0,30	2,60	21,76	< 0,008	0,21	< 0,003	< 0,004
12	< 0,20	14,96	0,41	< 0,30	3,01	32,83	< 0,008	< 0,006	< 0,003	< 0,004
13	< 0,20	9,58	0,84	< 0,30	4,18	45,35	< 0,008	< 0,006	< 0,003	< 0,004
14	< 0,20	24,97	0,75	< 0,30	3,08	29,07	< 0,008	< 0,006	< 0,003	< 0,004
15	< 0,20	4,83	0,66	< 0,30	2,94	26,44	< 0,008	< 0,006	< 0,003	< 0,004
16	< 0,20	4,94	0,85	< 0,30	2,59	19,99	< 0,008	< 0,006	< 0,003	< 0,004
17	0,60	29,45	1,63	< 0,30	3,87	35,21	< 0,008	0,25	< 0,003	< 0,004
18	6,11	9,53	1,23	< 0,30	3,15	23,93	< 0,008	< 0,006	< 0,003	< 0,004
19	0,68	13,98	1,41	< 0,30	3,47	36,48	< 0,008	0,31	< 0,003	< 0,004
20	1,44	7,04	1,14	< 0,30	4,16	67,10	< 0,008	< 0,006	< 0,003	< 0,004
21	< 0,20	16,11	< 0,06	< 0,30	1,55	37,95	< 0,008	< 0,006	< 0,003	< 0,004
22	0,72	16,31	1,93	< 0,30	0,65	23,15	< 0,008	0,74	< 0,003	< 0,004
23	< 0,20	7,21	10,10	< 0,30	0,57	47,65	< 0,008	1,72	< 0,003	< 0,004
24	< 0,20	15,46	0,50	< 0,30	2,16	23,54	< 0,008	0,46	< 0,003	< 0,004
25	< 0,20	85,06	0,94	< 0,30	1,39	49,51	< 0,008	0,21	< 0,003	< 0,004
26	0,54	76,48	1,53	< 0,30	1,14	29,36	< 0,008	0,27	< 0,003	< 0,004
27	< 0,20	32,25	1,83	< 0,30	0,80	33,19	< 0,008	0,34	< 0,003	< 0,004
28	< 0,20	24,73	0,53	< 0,30	2,17	24,14	< 0,008	0,43	< 0,003	< 0,004
29	< 0,20	28,29	0,52	< 0,30	2,12	24,04	< 0,008	0,42	< 0,003	< 0,004
30	< 0,20	9,31	0,51	< 0,30	2,08	24,97	< 0,008	0,43	< 0,003	< 0,004
31	< 0,20	9,40	0,47	< 0,30	2,05	23,69	< 0,008	0,43	< 0,003	< 0,004
32	< 0,20	13,44	0,75	< 0,30	2,49	25,15	< 0,008	0,61	< 0,003	< 0,004
33	< 0,20	15,15	0,33	< 0,30	4,23	38,46	< 0,008	< 0,006	< 0,003	< 0,004
34	< 0,20	14,69	0,35	< 0,30	1,72	28,94	< 0,008	< 0,006	< 0,003	< 0,004
35	< 0,20	15,62	0,35	< 0,30	1,82	28,64	< 0,008	< 0,006	< 0,003	< 0,004

Tabla 21. Cationes trazas para las muestras de enero 2018. Tabla 3 de 3.

Punto de muestreo	Sn µg/L	Sb µg/L	Cs µg/L	Ba µg/L	W µg/L	Hg µg/L	Pb µg/L	U µg/L
1	< 0,01	< 0,009	0,38	5,23	< 0,01	< 0,004	1,67	0,01
2	< 0,01	< 0,009	0,23	5,06	< 0,01	< 0,004	< 0,008	0,02
3	< 0,01	< 0,009	0,16	1,51	< 0,01	< 0,004	< 0,008	0,01
4	< 0,01	< 0,009	0,02	0,90	< 0,01	< 0,004	< 0,008	< 0,001
5	< 0,01	< 0,009	0,57	1,85	< 0,01	< 0,004	< 0,008	< 0,001
6	< 0,01	< 0,009	0,05	2,20	< 0,01	< 0,004	< 0,008	0,01
7	< 0,01	< 0,009	0,06	1,90	< 0,01	< 0,004	< 0,008	< 0,001
8	< 0,01	< 0,009	0,19	2,48	0,18	< 0,004	< 0,008	0,04
9	< 0,01	0,23	0,13	1,87	< 0,01	< 0,004	< 0,008	0,01
10	< 0,01	< 0,009	0,03	0,77	< 0,01	< 0,004	< 0,008	< 0,001
11	< 0,01	0,30	0,11	1,30	< 0,01	< 0,004	< 0,008	< 0,001
12	< 0,01	< 0,009	0,11	2,19	< 0,01	< 0,004	< 0,008	< 0,001
13	< 0,01	< 0,009	0,06	1,78	< 0,01	< 0,004	< 0,008	< 0,001
14	< 0,01	< 0,009	0,09	1,51	< 0,01	< 0,004	< 0,008	< 0,001
15	< 0,01	< 0,009	0,10	1,46	< 0,01	< 0,004	< 0,008	< 0,001
16	< 0,01	< 0,009	0,11	0,81	< 0,01	< 0,004	< 0,008	< 0,001
17	< 0,01	< 0,009	0,14	1,39	< 0,01	< 0,004	< 0,008	0,02
18	< 0,01	< 0,009	0,24	0,72	< 0,01	< 0,004	< 0,008	0,02
19	< 0,01	< 0,009	0,14	1,53	< 0,01	< 0,004	< 0,008	0,04
20	< 0,01	< 0,009	0,02	2,19	< 0,01	< 0,004	0,11	0,03
21	< 0,01	< 0,009	0,06	4,74	< 0,01	< 0,004	< 0,008	< 0,001
22	< 0,01	0,25	< 0,001	0,80	0,16	< 0,004	0,10	0,03
23	< 0,01	0,28	< 0,001	1,05	1,07	< 0,004	< 0,008	0,05
24	0,51	< 0,009	0,13	2,19	< 0,01	< 0,004	< 0,008	0,01
25	< 0,01	< 0,009	< 0,001	1,42	< 0,01	< 0,004	0,15	0,05
26	< 0,01	< 0,009	< 0,001	1,01	< 0,01	< 0,004	0,20	0,02
27	< 0,01	< 0,009	< 0,001	0,84	< 0,01	< 0,004	< 0,008	0,09
28	< 0,01	< 0,009	0,12	2,01	< 0,01	< 0,004	< 0,008	0,01
29	< 0,01	< 0,009	0,13	2,05	< 0,01	< 0,004	< 0,008	0,01
30	< 0,01	< 0,009	0,12	2,04	< 0,01	< 0,004	< 0,008	0,01
31	< 0,01	< 0,009	0,12	2,09	< 0,01	< 0,004	< 0,008	0,01
32	< 0,01	< 0,009	0,18	2,42	< 0,01	< 0,004	< 0,008	0,02
33	1,47	< 0,009	0,08	1,36	< 0,01	< 0,004	< 0,008	< 0,001
34	< 0,01	< 0,009	0,06	2,94	< 0,01	< 0,004	< 0,008	< 0,001
35	< 0,01	< 0,009	0,06	2,57	< 0,01	< 0,004	< 0,008	< 0,001

5.1.2. Muestras de enero 2019

Al igual que para las muestras de 2018, se midieron parámetros in situ al tomar las muestras (Tabla 22). Las muestras fueron guardadas y conservadas hasta su envío al Laboratorio de Geoquímica de Fluidos del CEGA. Se analizaron aniones mayores (Tabla 23), cationes mayores (Tabla 24) y cationes trazas (Tabla 25, Tabla 26, y Tabla 27).

Tabla 22. Parámetros medidos in situ para las muestras de enero 2019.

Muestra	Temperatura (°C)	pH	Conductividad eléctrica (µs/cm)	Eh (mV)
A01	23,3	8,26	60,4	146,6
A02	24,4	7,07	41,0	140,0
A03	14,9	7,34	105,2	101,5
A04	20,6	6,70	58,7	130,7
A05	22,7	7,87	188,4	111,3
A06	17,3	7,49	122,7	122,7

Tabla 23. Aniones mayores para las muestras de enero 2019.

Muestra	F- mg/L	Cl- mg/L	SO ₄ ²⁻ mg/L	Br- mg/L	NO ₃ ⁻ mg/L	PO ₄ ³⁻ mg/L	HCO ₃ ⁻ mg/L
A01	0,05	2,74	2,53	<0,05	0,10	<0,2	27,1
A02	<0,03	11,82	0,36	<0,05	0,14	<0,2	5,1
A03	0,07	10,06	4,83	<0,05	0,16	<0,2	52,3
A04	0,03	8,24	0,59	<0,05	0,16	<0,2	27,3
A05	0,20	14,68	20,39	<0,05	0,28	0,65	63,7
A06	0,07	8,10	1,05	<0,05	0,80	<0,2	42,8

Tabla 24. Cationes mayores para las muestras de enero 2019.

Muestra	Na ⁺ mg/L	K ⁺ mg/L	Ca ²⁺ mg/L	Mg ²⁺ mg/L	SiO ₂ mg/L
A01	3,94	10,19	5,30	1,76	17,1
A02	1,96	12,13	1,92	0,49	4,1
A03	6,00	11,42	10,57	3,97	37,1
A04	3,54	6,45	4,99	1,52	25,6
A05	23,00	8,61	9,70	3,01	50,6
A06	5,36	6,25	7,01	2,79	48,8

Tabla 25. Cationes trazas para las muestras de enero 2019. Tabla 1 de 3.

Muestra	Li µg/L	Be µg/L	B µg/L	Al µg/L	V µg/L	Cr µg/L	Fe µg/L	Mn µg/L	Co µg/L	Ni µg/L
A01	1,08	<0,01	9,70	5,03	4,21	<0,07	7,79	0,92	<0,02	0,33
A02	0,06	<0,01	3,56	201,29	2,71	<0,07	109,94	13,65	0,08	0,37
A03	0,20	<0,01	5,22	5,09	13,18	<0,07	20,47	0,97	0,05	0,52
A04	0,12	<0,01	2,59	4,81	0,23	<0,07	104,48	190,61	1,13	0,57
A05	0,95	<0,01	108,22	8,61	22,95	<0,07	7,59	3,72	0,04	0,47
A06	0,53	<0,01	5,93	4,40	10,58	<0,07	4,39	0,54	<0,02	0,42

Tabla 26. Cationes trazas para las muestras de enero 2019. Tabla 2 de 3.

Muestra	Cu µg/L	Zn µg/L	As µg/L	Se µg/L	Rb µg/L	Sr µg/L	Zr µg/L	Mo µg/L	Ag µg/L	Cd µg/L
A01	0,83	2,74	0,53	<0,30	2,40	26,31	<0,01	0,92	0,19	<0,004
A02	1,18	4,30	0,26	<0,30	1,80	12,00	0,11	0,14	0,14	<0,004
A03	0,71	5,87	1,70	<0,30	1,72	19,32	<0,01	0,35	0,35	<0,004
A04	1,32	7,98	0,13	<0,30	1,13	30,97	<0,01	0,11	0,11	<0,004
A05	0,44	55,54	9,32	<0,30	0,90	46,29	<0,01	0,35	0,35	<0,004
A06	0,60	7,53	1,03	<0,30	0,62	28,57	<0,01	0,32	0,32	<0,004

Tabla 27. Cationes trazas para las muestras de enero 2019. Tabla 3 de 3.

Muestra	Sn µg/L	Sb µg/L	Cs µg/L	Ba µg/L	W µg/L	Pb µg/L	U µg/L
A01	<0,01	<0,01	0,109	1,88	<0,01	<0,01	0,010
A02	<0,01	<0,01	0,055	3,31	<0,01	<0,01	0,004
A03	<0,01	<0,01	0,013	1,03	<0,01	<0,01	0,198
A04	<0,01	<0,01	0,031	3,48	<0,01	<0,01	0,002
A05	<0,01	<0,01	0,009	1,08	<0,01	1,41	0,055
A06	<0,01	<0,01	0,002	1,24	<0,01	<0,01	0,044

5.2. Química del suelo

Las muestras de suelo fueron tomadas durante la campaña de enero 2019. Fueron enviadas al Laboratorio de Nutrición y Suelos Forestales, de la Universidad Austral de Chile (UACH), donde se analizaron distintos parámetros (Tabla 28).

Tabla 28. Parámetros de las muestras de suelo de enero 2019.

Muestra	Conductividad eléctrica (µS/cm)	pH	Humedad (%)	P (ppm)	N (ppm)	B (ppm)
S01	0,28	5,52	29,0	6000	17000	1776
S02	0,04	5,68	19,2	1900	5000	1222
S03	0,26	5,50	25,5	4500	8000	1385
S04	0,15	5,89	4,0	30	1000	812

5.3. Química de alimento para peces y lodos acuícolas

La actividad de las pisciculturas genera desechos en forma de lodos, los cuales se componen de las heces de los peces y del alimento no consumido. Se tomaron muestras del alimento que utilizan y de los lodos que generan en las pisciculturas que se encuentran en la cuenca del lago Villarrica o de aguas que lo alimentan (Tabla 29), y se enviaron al Laboratorio de Nutrición y Suelos Forestales, de la Universidad Austral de Chile (UACH) para su análisis.

Tabla 29. Análisis químico de las muestras de alimento y lodo tomadas en cada piscicultura. Las filas anaranjadas corresponden a pisciculturas en la zona del estero Cavisañi, las filas verdes corresponden a las que se encuentran en la zona del río Caburga, y las filas azules corresponden a las pisciculturas que se encuentran en la ribera sur del lago Villarrica. Si se incluye "(F)", significa que se ha muestreado un lodo que ha sido tratado con floculizante.

Piscicultura muestreada	Tipo	Humedad %	pH	Conductividad eléctrica μS/cm	P ppm	N ppm	B ppm
La Cascada	Alimento	15,1	6,02	9,00	14100	89000	1160
Ojos del Caburgua	Alimento	14,0	5,48	9,80	7800	70000	1104
Catripulli 1	Alimento	16,5	6,14	11,10	10600	79000	1138
Los Chilcos	Lodo	94,1	7,15	16,10	48000	61000	858
La Cascada	Lodo	90,1	5,58	15,40	33800	60000	875
Loncotraro	Lodo	97,2	5,86	17,90	30300	145000	4818
Chehuilco	Lodo	89,8	5,42	12,70	10300	21000	141
Chehuilco	Lodo	89,7	5,41	12,70	37000	41000	369
Quimeyco	Lodo	98,6	6,05	26,10	59800	304000	4755
Quetroleufu (F)	Lodo	96,1	6,76	4,50	26300	41000	731
Quetroleufu	Lodo	99,8	7,49	4,90	71600	210000	2691
Quetroleufu (F)	Lodo	96,5	6,39	3,90	29600	40000	996
Ojos del Caburgua	Lodo	92,8	7,02	5,90	7900	25000	610
Caburgua 1	Lodo	91,1	5,70	17,30	15600	44000	622
Caburgua 2	Lodo	99,8	6,45	0,30	37300	20000	2133
Catripulli 1	Lodo	91,3	6,84	14,40	27200	64000	545
Curarrehue	Lodo	84,9	5,53	15,20	18000	89000	49

5.4. Isótopos

Las muestras de agua tomadas en las campañas de 2018 y 2019 fueron enviadas para análisis de isótopos en el laboratorio de MAiMA.

5.4.1. Muestras de enero 2018

Las muestras fueron conservadas y guardadas para luego ser enviadas al laboratorio MAiMA de la Universitat de Barcelona, donde se les hizo análisis de isótopos al agua y al nitrato disuelto en ésta (Tabla 30). Sólo una muestra tenía una cantidad suficiente de nitrato para realizar el análisis isotópico del nitrógeno contenido en éste.

Tabla 30. Análisis de isótopos para las muestras de enero 2018. Estas muestras sólo corresponden a agua.

Muestra	Tipo	$\delta^2\text{H-H}_2\text{O}$ (‰)	Desviación estándar $\delta^2\text{H}$ (‰)	$\delta^{18}\text{O-H}_2\text{O}$ (‰)	Desviación estándar $\delta^{18}\text{O}$ (‰)	$\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ (‰)	Desviación estándar $\delta^{15}\text{N}$ (‰)	$\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$ (‰)	Desviación estándar $\delta^{18}\text{O}$ (‰)
I-01	Superficial	-69,2	0,3	-10,2	0,1				
I-02	Superficial	-69,4	0,1	-10,3	0,0				
I-03	Superficial	-69,4	0,2	-10,4	0,0				
I-04	Superficial	-71,5	0,2	-10,6	0,0				
I-05	Superficial	-69,8	0,1	-10,5	0,0				
I-06	Superficial	-59,7	0,3	-8,9	0,0				
I-07	Superficial	-58,3	0,1	-8,4	0,0				
I-08	Superficial	-62,3	0,2	-9,4	0,0				
I-09	Superficial	-60,5	0,2	-9,0	0,0				
I-10	Superficial	-60,4	0,1	-9,2	0,1				
I-11	Superficial	-55,1	0,1	-8,7	0,0				
I-12	Superficial	-52,1	0,2	-8,3	0,0				
I-13	Superficial	-50,3	0,4	-7,7	0,0				
I-14	Superficial	-53,3	0,2	-8,5	0,0				
I-15	Superficial	-52,5	0,1	-8,4	0,0				
I-16	Superficial	-55,4	0,1	-8,8	0,0				
I-17	Subterránea	-55,7	0,1	-8,8	0,0				
I-18	Subterránea	-58,3	0,2	-9,2	0,0				
I-19	Subterránea	-54,8	0,3	-8,5	0,0				
I-20	Subterránea	-51,6	0,1	-7,8	0,0				
I-21	Subterránea	-50,7	0,1	-8,0	0,0				
I-22	Subterránea	-52,6	0,1	-8,3	0,0				
I-23	Subterránea	-52,0	0,2	-8,3	0,0				
I-24	Superficial	-60,0	0,1	-9,0	0,0				
I-25	Subterránea	-51,6	0,3	-8,0	0,0	6,3	0,2	3,3	0,4
I-26	Subterránea	-53,2	0,0	-8,4	0,0				
I-27	Subterránea	-50,3	0,1	-7,9	0,0				
I-28	Superficial	-59,7	0,1	-8,9	0,0				
I-29	Superficial	-59,8	0,0	-8,8	0,0				
I-30	Superficial	-59,8	0,3	-8,8	0,0				
I-31	Superficial	-59,6	0,2	-8,8	0,0				
I-32	Superficial	-64,5	0,2	-9,6	0,0				
I-33	Subterránea	-52,1	0,1	-8,3	0,0				
I-34	Superficial	-51,5	0,2	-8,2	0,0				
I-35	Superficial	-51,6	0,2	-8,2	0,0				

5.4.2. Muestras de enero 2019

En 2019 se muestreó agua, suelos, y alimento y lodos acuícolas para el análisis isotópico. Los resultados se ven en las siguientes tablas.

Tabla 31. Análisis químico realizado a las muestras de agua y a las fracciones líquidas de los lodos de enero 2019.

Muestra	Tipo	Cl ⁻ mg/L	NO ₂ ⁻ mg/L	NO ₃ ⁻ mg/L	SO ₄ ²⁻ mg/L	PO ₄ ³⁻ mg/L	NH ₄ ⁺ mg/L
A01	Agua	9,9	<0,1	<0,1	3,7	b.l.d.	0,3
A02	Agua	13,0	<0,1	<0,1	<0,5	b.l.d.	0,2
A03	Agua	9,8	<0,1	<0,1	5,1	b.l.d.	0,1
A04	Agua	8,5	<0,1	<0,1	1,0	b.l.d.	0,2
A05	Agua	12,8	<0,1	<0,1	18,2	b.l.d.	0,1
A06	Agua	6,7	<0,1	0,8	1,3	b.l.d.	0,1
Lodo Curarrehue	Lodo fracción líquida	148,7	<0,9	108,0	436,4	2545,4	9780
Lodo Ojos de Caburgua	Lodo fracción líquida	36,8	<0,9	<0,9	20,4	<45	1090
Lodo Chehuilco	Lodo fracción líquida	36,0	<0,4	<0,4	37,6	156,8	2050
Lodo La Cascada	Lodo fracción líquida	35,5	<0,9	<0,9	43,1	<95	3820
Lodo Caburgua	Lodo fracción líquida	3,7	<0,1	<0,1	2,6	2,2	39,4
Lodo Catripulli	Lodo fracción líquida	30,9	<0,4	<0,4	846,5	834,7	1500
Lodo Caburgua	Lodo fracción líquida	56,8	<0,9	<0,9	283,1	907,9	3940
Lodo Loncontraro	Lodo fracción líquida	40,7	<0,9	<0,9	29,0	<95	4231
Lodo Quetroleufu	Lodo fracción líquida	61,2	<0,2	<0,2	>40	<10	430
Lodo Quimeyco	Lodo fracción líquida	34,2	<0,9	<0,9	>380	572,0	2640
Lodo Quetroleufu	Lodo fracción líquida	29,1	<0,9	<0,9	>180	529,8	1010
Lodo Los Chilcos	Lodo fracción líquida	1110,8	<0,9	<0,9	12,2	767,5	2050

Tabla 32. Resultados del análisis isotópico para las muestras de agua y la fracción líquida de los lodos de enero 2019.

Muestra	Tipo Muestra	$\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$ (‰)	SD $\delta^{15}\text{N}$ (‰)	$\delta^2\text{H-H}_2\text{O}$ (‰)	SD $\delta^2\text{H}$ (‰)	$\delta^{18}\text{O-H}_2\text{O}$ (‰)	SD $\delta^{18}\text{O}$ (‰)
A01	Agua	b.l.d.	b.l.d.	-62,9	0,3	-9,4	0,1
A02	Agua	b.l.d.	b.l.d.	-24,6	0,2	-2,4	0,1
A03	Agua	b.l.d.	b.l.d.	-53,6	0,0	-8,2	0,0
A04	Agua	b.l.d.	b.l.d.	-46,9	0,1	-7,2	0,1
A05	Agua	b.l.d.	b.l.d.	-52,5	0,1	-8,3	0,0
A06	Agua	b.l.d.	b.l.d.	-52,2	0,2	-7,9	0,1
Lodo Curarrehue	Lodo fracción líquida	3,1	0,4	-51,2	0,4	-7,5	0,0
Lodo Ojos de Caburgua	Lodo fracción líquida	5,2	0,2				
Lodo Chehuilco	Lodo fracción líquida	8,8	0,1				
Lodo La Cascada	Lodo fracción líquida	9,2	0,8				
Lodo Caburgua	Lodo fracción líquida	13,7	0,8	-58,7	0,2	-9,0	0,0
Lodo Catripulli	Lodo fracción líquida	0,9	0,7				
Lodo Caburgua	Lodo fracción líquida	2,2	0,0				
Lodo Loncontraro	Lodo fracción líquida	10,0	0,6				
Lodo Quetroleufu	Lodo fracción líquida	7,5	0,2	-55,3	0,2	-8,6	0,0
Lodo Quimeyco	Lodo fracción líquida	8,1	0,5				
Lodo Quetroleufu	Lodo fracción líquida	9,2	0,9	-54,5	0,1	-8,2	0,0
Lodo Los Chilcos	Lodo fracción líquida	10,6	0,9				

Tabla 33. Resultados del análisis isotópico para las muestras de suelo, alimento para peces y la fracción sólida de los lodos acuícolas, de 2019.

Muestra	Tipo Muestra	%C (‰)	%N (‰)	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	SD $\delta^{13}\text{C}$ (‰)	$\delta^{15}\text{N}$ (‰)	SD $\delta^{15}\text{N}$ (‰)
Suelo Villalegre	Suelo	0,76	0,00	-27,7	0,0	3,3	0,0
Suelo Don Enrique	Suelo	0,79	0,08	-28,4	0,0	0,9	0,2
Suelo Molino	Suelo	1,03	0,02	-28,0	0,0	3,5	0,1
Fundo La Cascada	Suelo	0,21	0,01	-21,6	0,1	10,5	0,2
Grano grueso	Alimento para peces	7,34	0,69	-21,9	0,0	10,0	0,5
Grano fino	Alimento para peces	9,04	0,21	-21,6	0,1	11,2	0,1

6. Caracterización hidrogeoquímica e isotópica de las muestras

Para la caracterización hidrogeoquímica se ha realizado un análisis estadístico de las muestras, que indica las asociaciones de elementos que expliquen la varianza entre las muestras. Este análisis estadístico, considera la estadística descriptiva y estadística multivariante. Debido a limitantes en los datos de 2019 por su número de muestras, la estadística multivariante se enfocará solamente a las muestras de agua de 2018.

La caracterización isotópica incluye un análisis de la información isotópica tanto del agua como del suelo, para ambos períodos de muestreo.

6.1 Análisis estadístico

El tratamiento estadístico en este informe utiliza en primera instancia técnicas de análisis exploratorio de datos para preparar los datos para los análisis estadísticos subsecuentes. Con esto se puede detectar fallos en la recolección de datos, identificar valores atípicos, y la comprobación de supuestos necesarios para realizar técnicas estadísticas multivariantes (Salvador y Gargallo, 2003).

La estadística multivariable utilizada corresponde al agrupamiento jerárquico aglomerativo, análisis de componentes principales y análisis factorial. Mediante estos tratamientos se pretende establecer las relaciones entre los diferentes parámetros fisicoquímicos medidos en las muestras (Morell et al., 1996; Sánchez Martos et al., 2001a y b; Vallejos, 1997; Vallejos et al., 2001 y 2005).

Estas relaciones, junto a su ubicación en la cuenca, permitirán determinar la línea base hidroquímica, o al menos, establecer si los procesos que ocurren son naturales o antropogénicos.

Además, el análisis estadístico ayudará a determinar las fuentes más importantes en la adición de nutrientes hacia el lago, y a qué zonas de la cuenca se asocian.

6.1.1. Estadística descriptiva

La estadística descriptiva se aplicó a los parámetros in situ, a los aniones y cationes mayores, y a algunas trazas, seleccionadas de acuerdo a su relevancia en el estudio.

Además, se realizaron boxplots e histogramas de cada variable (incluidos en Anexos), siendo evidente una distribución polimodal para la mayoría de estas. Esto se debe a que las variables representan variados procesos fisicoquímicos, los cuales podrían ser determinados mediante el análisis multivariado de los datos. Este procedimiento se realizó sólo para las muestras de enero 2018, ya que cuentan con un número adecuado para realizar este procedimiento.

Generalmente se ven asimetrías positivas en las variables, lo que es típico de datos geoquímicos (Miesch y Chapman, 1977).

Analizando los boxplot, se puede apreciar la presencia de outliers en algunas variables. Éstos no se eliminarán, ya que permiten establecer zonas de interés con respecto a ciertos parámetros que podrían indicar un origen o influencia antrópica, por ejemplo, por el nitrato, fosfato, boro, cloro, sulfato, etc. Esto depende también del tipo de zona que se tenga, por lo que a priori, se determinarán las zonas donde se encuentran los outliers para ciertos elementos, y luego se evaluará si corresponden a un origen natural o antropogénico.

Para corroborar la presencia de outliers se realiza el test de Grubbs para cada variable, y luego se determina a qué zona corresponden los outliers determinados. Los resultados de este test se adjuntan en el Anexo C: Test de Grubbs (muestras enero 2018). Sólo las muestras de agua de enero 2018 serán analizadas de esta manera, debido al tamaño de muestra, y a que no es un grupo homogéneo por lo que se espera que los resultados de este test entreguen información de interés para este estudio.

La normalidad de las variables se ha evaluado utilizando la razón entre la asimetría o la curtosis y su error típico.

6.1.1.1. Muestras de enero 2018

La estadística descriptiva de las muestras de agua de enero 2018 se resumen en las siguientes tablas.

Tabla 34. Estadística descriptiva de los parámetros in situ para las muestras de enero 2018.

	Conductividad eléctrica ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	pH	Eh (mV)
Tamaño de muestra	35	35	35	35
Mínimo	24,30	12,40	6,22	81,70
Máximo	219,00	22,70	8,92	596,90
Mediana	68,50	16,40	7,21	203,50
Media	80,30	17,31	7,42	194,36
Varianza	1454,77	8,55	0,47	7464,54
Desviación estándar	38,14	2,92	0,68	86,40
Asimetría	1,90	0,34	0,92	2,85
Curtosis	4,83	-0,99	0,26	13,68
Error típico (Asimetría)	0,40	0,40	0,40	0,40
Error típico (Curtosis)	0,78	0,78	0,78	0,78

Tabla 35. Estadística descriptiva de los aniones mayores para las muestras de enero 2018.

	Cl ⁻ mg/L	SO ₄ ²⁻ mg/L	HCO ₃ ⁻ mg/L	NO ₃ ⁻ mg/L	PO ₄ ⁻ mg/L	F ⁻ mg/L
Tamaño de muestra	35	35	35	35	35	35
Mínimo	0,41	0,23	7,61	0,05	0,10	0,02
Máximo	8,13	23,68	88,93	5,99	0,93	0,15
Mediana	1,72	0,87	29,78	0,10	0,10	0,05
Media	2,13	2,10	35,98	0,53	0,14	0,06
Varianza	1,99	17,22	295,03	1,08	0,02	0,00
Desviación estándar	1,41	4,15	17,18	1,04	0,15	0,02
Asimetría	2,58	4,54	1,17	4,52	5,02	2,02
Curtosis	9,10	22,72	1,60	23,62	27,03	6,58
Error típico (Asimetría)	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40
Error típico (Curtosis)	0,78	0,78	0,78	0,78	0,78	0,78

Tabla 36. Estadística descriptiva de los cationes mayores, más sílice, para las muestras de enero 2018.

	Na ⁺ mg/L	Ca ²⁺ mg/L	Mg ²⁺ mg/L	K ⁺ mg/L	SiO ₂ mg/L
Tamaño de muestra	35	35	35	35	35
Mínimo	1,68	2,37	0,62	0,33	19,50
Máximo	11,00	15,62	5,44	2,86	72,00
Mediana	4,65	5,59	1,90	1,02	36,00
Media	4,99	6,32	2,31	1,19	36,46
Varianza	3,27	6,98	1,12	0,27	148,09
Desviación estándar	1,81	2,64	1,06	0,52	12,17
Asimetría	1,07	1,62	1,15	1,16	0,67
Curtosis	2,49	3,60	1,44	1,87	0,49
Error típico (Asimetría)	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40
Error típico (Curtosis)	0,78	0,78	0,78	0,78	0,78

Tabla 37. Estadística descriptiva de los cationes trazas más relevantes para las muestras de enero 2018.

	Li µg/L	B µg/L	Al µg/L	V µg/L	Fe µg/L	Mn µg/L	Zn µg/L
Tamaño de muestra	35	35	35	35	35	35	35
Mínimo	0,02	1,74	2,44	1,13	1,50	0,01	4,83
Máximo	4,72	118,12	61,89	24,22	145,94	77,29	85,06
Mediana	0,79	8,72	9,51	6,48	17,16	1,08	12,17
Media	1,02	11,66	11,35	9,01	27,26	3,96	17,40
Varianza	1,00	375,72	117,37	42,74	900,61	166,84	303,31
Desviación estándar	1,00	19,38	10,83	6,54	30,01	12,92	17,42
Asimetría	2,51	5,22	3,62	0,95	2,46	5,70	3,00
Curtosis	7,29	28,76	14,97	-0,24	7,10	33,18	9,45
Error típico (Asimetría)	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40
Error típico (Curtosis)	0,78	0,78	0,78	0,78	0,78	0,78	0,78

Se observa una elevada dispersión para muchas de las variables analizadas, como por ejemplo la conductividad eléctrica y el Eh. La variación de los parámetros, generalmente, hace referencia a la ocurrencia de diferentes procesos y/o intensidad de los mismos en las aguas de la cuenca. Aunque esto, no necesariamente implique tener aguas químicamente diferentes.

El amplio rango de algunas variables como HCO₃⁻, B, Fe, y Zn pueden señalar zonas donde ocurren diferentes procesos fisicoquímicos, algunos de los cuales pueden ser de origen antropogénico.

Los resultados del test de Grubbs indican que existen outliers para las siguientes muestras y variables:

- 1) n° 20, para HCO₃⁻, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, SiO₂ y Sr
- 2) n° 23, para el F⁻, Cl⁻, SO₄²⁻, Na⁺ y B
- 3) n° 25, para el Zn y NO₃⁻
- 4) n° 26 para el Zn.

Una medida de la normalidad de los datos puede ser la razón entre la asimetría y su error típico, o entre la curtosis y su error típico (Figura 15). Si esta razón se encuentra entre +2 o -2, los datos siguen una

distribución normal. Todas las variables, excepto la SiO₂, no presentan una distribución normal, por lo que se requiere la transformación a logaritmos para realizar tratamientos estadísticos multivariantes.

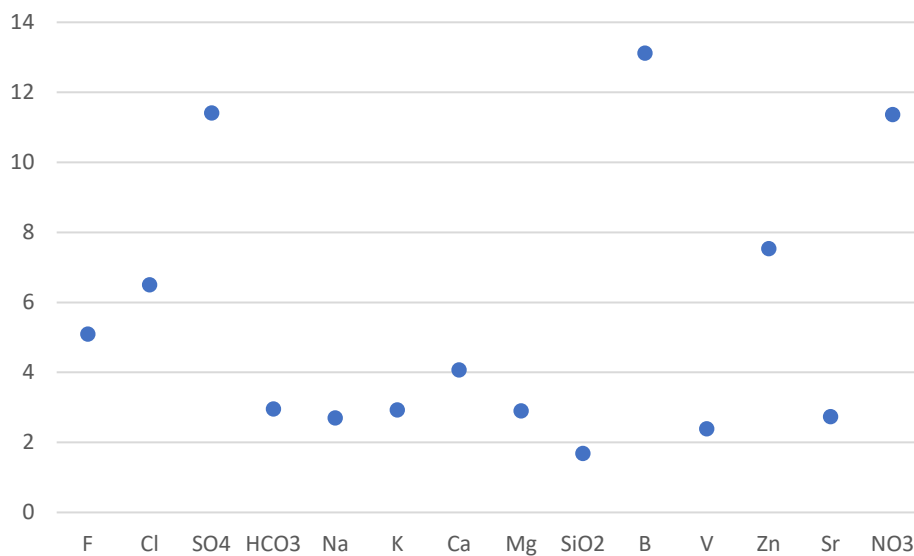


Figura 15. Razón de la asimetría sobre su error típico para las variables del muestreo de agua de enero 2018. El rango +2 a -2 comprende las variables que tienen distribución normal. Casi todas las variables no tienen esta distribución.

6.1.1.2. Muestras de enero 2019

En enero 2019 se tomaron muestras de agua, de suelo, y de alimento y lodo acuícola. A continuación, se presenta la estadística descriptiva de sus parámetros y componentes analizados.

6.1.1.2.1. Muestras de agua

Tabla 38. Estadística descriptiva de los parámetros in situ para las muestras de enero 2019.

	Conductividad eléctrica ($\mu\text{s}/\text{cm}$)	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	pH	Eh (mV)
Tamaño de muestra	6	6	6	6
Mínimo	41,00	14,90	6,70	101,50
Máximo	188,40	24,40	8,26	146,60
Mediana	82,80	21,65	7,42	126,70
Media	96,07	20,53	7,46	125,47
Varianza	3003,78	13,90	0,31	293,59
Desviación estándar	54,81	3,73	0,56	17,13
Asimetría	0,99	-0,71	0,18	-0,24
Curtosis	0,42	-1,10	-0,47	-1,25
Error típico (Asimetría)	0,85	0,85	0,85	0,85
Error típico (Curtosis)	1,74	1,74	1,74	1,74

Tabla 39. Estadística descriptiva de los aniones mayores para las muestras de enero 2019.

	Cl ⁻ mg/L	SO ₄ ²⁻ mg/L	HCO ₃ ⁻ mg/L	NO ₃ ⁻ mg/L	PO ₄ ⁻ mg/L	F ⁻ mg/L
Tamaño de muestra	6	6	6	6	6	6
Mínimo	2,74	0,36	5,10	0,10	0,10	0,02
Máximo	14,68	20,39	63,70	0,80	0,65	0,20
Mediana	9,15	1,79	35,05	0,16	0,10	0,06
Media	9,27	4,96	36,38	0,27	0,19	0,07
Varianza	16,29	59,91	437,61	0,07	0,05	0,00
Desviación estándar	4,04	7,74	20,92	0,26	0,22	0,07
Asimetría	-0,49	2,21	-0,25	2,19	2,45	1,86
Curtosis	0,93	5,02	-0,42	4,90	6,00	3,93
Error típico (Asimetría)	0,85	0,85	0,85	0,85	0,85	0,85
Error típico (Curtosis)	1,74	1,74	1,74	1,74	1,74	1,74

Tabla 40. Estadística descriptiva de los cationes mayores, más sílice, para las muestras de enero 2019.

	Na ⁺ mg/L	Ca ²⁺ mg/L	Mg ²⁺ mg/L	K ⁺ mg/L	SiO ₂ mg/L
Tamaño de muestra	6	6	6	6	6
Mínimo	1,96	1,92	0,49	6,25	4,10
Máximo	23,00	10,57	3,97	12,13	50,60
Mediana	4,65	6,16	2,28	9,40	31,35
Media	7,30	6,58	2,26	9,18	30,55
Varianza	61,18	10,34	1,54	6,22	336,60
Desviación estándar	7,82	3,22	1,24	2,49	18,35
Asimetría	2,27	-0,12	-0,07	-0,14	-0,32
Curtosis	5,33	-0,83	-0,60	-2,07	-1,32
Error típico (Asimetría)	0,85	0,85	0,85	0,85	0,85
Error típico (Curtosis)	1,74	1,74	1,74	1,74	1,74

Tabla 41. Estadística descriptiva de los cationes trazas más relevantes para las muestras de enero 2019.

	Li µg/L	B µg/L	Al µg/L	V µg/L	Fe µg/L	Mn µg/L	Zn µg/L
Tamaño de muestra	6	6	6	6	6	6	6
Mínimo	0,06	2,59	4,40	0,23	4,39	0,54	2,74
Máximo	1,08	108,22	201,29	22,95	109,94	190,61	55,54
Mediana	0,37	5,58	5,06	7,40	14,13	2,35	6,70
Media	0,49	22,54	38,21	8,98	42,44	35,07	13,99
Varianza	0,19	1768,01	6385,55	70,80	2550,17	5831,14	418,13
Desviación estándar	0,44	42,05	79,91	8,41	50,50	76,36	20,45
Asimetría	0,52	2,43	2,45	0,90	0,92	2,43	2,40
Curtosis	-2,02	5,93	5,99	0,22	-1,86	5,91	5,81
Error típico (Asimetría)	0,85	0,85	0,85	0,85	0,85	0,85	0,85
Error típico (Curtosis)	1,74	1,74	1,74	1,74	1,74	1,74	1,74

En este caso es necesario considerar el exiguo tamaño de las muestras para interpretar las variables con una dispersión bastante alta. Aunque comparando los resultados entre ambos muestreos, se observa que en ambos casos las variables HCO₃⁻, B, Fe y Zn presentan una dispersión elevada.

6.1.1.1.2. Muestras de suelo

En el caso de los suelos se tomaron 4 que limitan los posibles análisis estadísticos. En la Tabla 38 se presenta la estadística descriptiva de los suelos analizados. Los valores determinados en laboratorio y la distribución espacial de las mismas permiten realizar una comparación con los valores y procesos determinados para las muestras de agua.

Los valores más altos de fósforo y nitrógeno se encuentran en las riberas oeste y norte del lago, mientras que los valores más bajos se encuentran en la ribera sur (ver Informe de análisis de laboratorio, Tabla 3 y Tabla 18). Si bien el tamaño muestral es exiguo, la observación de la distribución con el uso del suelo, indica que los valores más elevados parecen estar próximos a áreas agrícolas en la zona de estudio.

Tabla 42. Estadística descriptiva para los parámetros analizados en laboratorio para las muestras de suelo de enero 2019.

	Humedad (%)	pH	Conductividad eléctrica ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	P (ppm)	N (ppm)	B (ppm)
Tamaño de muestra	4	4	4	4	4	4
Mínimo	4,00	5,50	0,04	30,00	1000,00	812,00
Máximo	29,00	5,89	0,28	6000,00	17000,00	1776,00
Mediana	22,35	5,60	0,21	3200,00	6500,00	1303,50
Media	19,43	5,65	0,18	3107,50	7750,00	1298,75
Varianza	122,19	0,03	0,01	7078225,00	46250000,00	159340,92
Desviación estándar	11,05	0,18	0,11	2660,49	6800,74	399,18
Asimetría	-1,27	1,02	-0,75	-0,14	0,98	-0,07
Curtosis	1,32	-0,36	-1,59	-2,48	1,23	0,69
Error típico (Asimetría)	1,01	1,01	1,01	1,01	1,01	1,01
Error típico (Curtosis)	2,62	2,62	2,62	2,62	2,62	2,62

6.1.1.1.3. Muestras de alimento y lodo acuícola

En el caso del alimento analizado (Tabla 43), se pueden usar los valores medidos de las distintas variables para comparar cuánto se enriquecen los lodos en nutrientes.

Tabla 43. Estadística descriptiva de los parámetros medidos en el alimento utilizado en pisciculturas, muestreado en enero 2019.

	Humedad (%)	pH	Conductividad eléctrica ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	P (ppm)	N (ppm)	B (ppm)
Tamaño de muestra	3	3	3	3	3	3
Mínimo	14,00	5,48	9,00	7800,00	70000,00	1104,00
Máximo	16,50	6,14	11,10	14100,00	89000,00	1160,00
Mediana	15,10	6,02	9,80	10600,00	79000,00	1138,00
Media	15,20	5,88	9,97	10833,33	79333,33	1134,00
Varianza	1,57	0,12	1,12	9963333,33	90333333,33	796,00
Desviación estándar	1,25	0,35	1,06	3156,47	9504,38	28,21
Asimetría	0,36	-1,51	0,69	0,33	0,16	-0,63
Error típico (Asimetría)	1,22	1,22	1,22	1,22	1,22	1,22

Las muestras de lodos también presentan una alta dispersión, evidenciando las diferentes concentraciones de nitrógeno y fósforo en las pisciculturas muestreadas (Tabla 44; y ver Informe de análisis de laboratorio, Tabla 18).

Tabla 44. Estadística descriptiva de los parámetros medidos en el lodo acuícola, muestreado en enero 2019.

	Humedad (%)	pH	Conductividad eléctrica (μS/cm)	P (ppm)	N (ppm)	B (ppm)
Tamaño de muestra	14	14	14	14	14	14
Mínimo	84,90	5,41	0,30	7900,00	20000,00	49,00
Máximo	99,80	7,49	26,10	71600,00	304000,00	4818,00
Mediana	93,45	6,22	13,55	29950,00	52000,00	794,50
Media	93,70	6,26	11,95	32335,71	83214,29	1442,36
Varianza	19,95	0,50	50,26	325584010,99	6792181318,68	2517801,48
Desviación estándar	4,47	0,71	7,09	18043,95	82414,69	1586,76
Asimetría	-0,23	0,30	0,07	0,79	1,93	1,53
Curtosis	-0,67	-1,33	-0,34	0,46	3,33	1,24
Error típico (Asimetría)	0,60	0,60	0,60	0,60	0,60	0,60
Error típico (Curtosis)	1,15	1,15	1,15	1,15	1,15	1,15

Considerando la distribución espacial de las muestras de lodo, los valores medios de los nutrientes por cada zona quedan plasmados en la Tabla 45. Destaca la baja concentración del boro en los lodos de las pisciculturas que se encuentran en el estero Cavisañi en comparación con las concentraciones de las otras zonas.

Tabla 45. Promedios de los parámetros medidos según la zona donde se encuentran las pisciculturas. Las zonas se definen de acuerdo al tributario al cual descargan, y si descargan en esteros o ríos que llegan directamente al lago Villarrica se nombran según la ribera donde se encuentran.

Zona de pisciculturas	Humedad (%)	pH	Conductividad eléctrica (μS/cm)	P (ppm)	N (ppm)	B (ppm)
Ribera sur	92,2	5,9	15,0	31880	65600	1412
Río Caburga	96,4	6,6	9,0	35443	97714	1791
Esteros Cavisañi	88,1	6,2	14,8	22600	76500	297

6.1.2. Control de la calidad de los datos de laboratorio

La baja conductividad eléctrica de las aguas muestreadas tanto en 2018 como en 2019 arroja un balance iónico superior al 5% que es considerado excesivo. Sin embargo, Custodio y Llamas (1976) indican que en función de la conductividad eléctrica varían los rangos de balance iónico admisible. Aplicando este criterio a todas las muestras tomadas, todas se encuentran dentro del rango admisible, por lo que se consideran válidas para seguir el análisis (Figura 16).

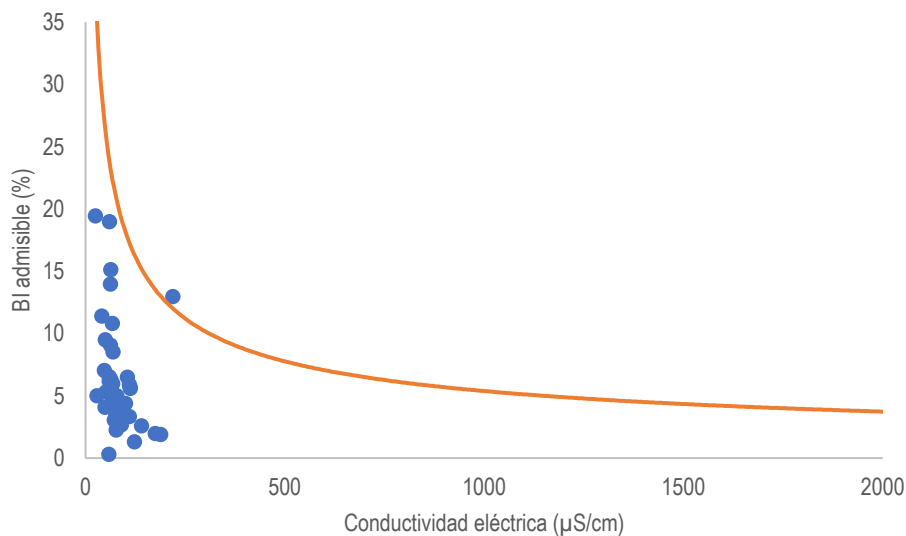


Figura 16. Balance iónico admisible según la conductividad eléctrica, de acuerdo a lo señalado por Custodio y Llamas (1976) para las muestras de agua de 2018 y 2019. Modificado de Valenzuela (2019).

Para poder usar una variable en los análisis estadísticos, es necesario que, como máximo, el 20% de las observaciones estén bajo el límite de detección instrumental. De lo contrario, es necesario descartar la variable de los análisis estadísticos a realizar. Para las muestras de enero 2018, en Valenzuela (2019) se analizaron los porcentajes de datos bajo el límite de detección (Tabla 46).

Tabla 46. Variables del muestreo de enero 2018 con su respectivo porcentaje de observaciones bajo el límite de detección (% bajo LD). Modificado de Valenzuela (2019).

Variable	% bajo LD	Variable	% bajo LD
F ⁻ (mg/L)	2,86	Mn (µg/L)	5,71
Cl ⁻ (mg/L)	0,00	Co (µg/L)	22,86
SO ₄ ²⁻ (mg/L)	0,00	Ni (µg/L)	5,71
Br ⁻ (mg/L)	100,00	Cu (µg/L)	71,43
NO ₃ ⁻ (mg/L)	42,86	Zn (µg/L)	0,00
PO ₄ ³⁻ (mg/L)	88,57	As (µg/L)	5,71
HCO ₃ ⁻ (mg/L)	0,00	Se (µg/L)	100,00
CO ₃ ²⁻ (mg/L)	0,00	Rb (µg/L)	0,00
Na ⁺ (mg/L)	0,00	Sr (µg/L)	0,00
K ⁺ (mg/L)	0,00	Zr (µg/L)	100,00
Ca ²⁺ (mg/L)	0,00	Mo (µg/L)	40,00
Mg ²⁺ (mg/L)	0,00	Ag (µg/L)	100,00
SiO ₂ (mg/L)	0,00	Cd (µg/L)	97,14
Li (µg/L)	8,57	Sn (µg/L)	94,29
Be (µg/L)	100,00	Sb (µg/L)	88,57
B (µg/L)	0,00	Cs (µg/L)	14,29
Al (µg/L)	0,00	Ba (µg/L)	0,00
V (µg/L)	0,00	W (µg/L)	91,43
Cr (µg/L)	100,00	Hg (µg/L)	100,00
Fe (µg/L)	8,57	Pb (µg/L)	85,71
		U (µg/L)	40,00

Todas las variables que tengan más que el 20% de las observaciones bajo el límite de detección no se incluirán en los análisis estadísticos multivariante. Sin embargo, ya que el NO₃⁻ y PO₄³⁻ son importantes para el cálculo de aportes de nutrientes serán considerados. El NO₃⁻, se considerará para los análisis estadísticos, mientras que el PO₄³⁻ será considerado sólo de forma cualitativa.

Para las muestras de agua de enero 2019 se tienen valores algo distintos, con una mayor cantidad de variables analizables (Tabla 47). Sin embargo, su reducido número de observaciones imposibilita un análisis multivariante.

Tabla 47. Variables de las muestras de agua de enero 2019 con su respectivo porcentaje de observaciones bajo el límite de detección (% bajo LD).

Variable	% bajo LD	Variable	% bajo LD
F ⁻ (mg/L)	16,67	Mn (µg/L)	0,00
Cl ⁻ (mg/L)	0,00	Co (µg/L)	33,33
SO ₄ ²⁻ (mg/L)	0,00	Ni (µg/L)	0,00
Br ⁻ (mg/L)	100,00	Cu (µg/L)	0,00
NO ₃ ⁻ (mg/L)	0,00	Zn (µg/L)	0,00
PO ₄ ³⁻ (mg/L)	83,33	As (µg/L)	0,00
HCO ₃ ⁻ (mg/L)	0,00	Se (µg/L)	100,00
Na ⁺ (mg/L)	0,00	Rb (µg/L)	0,00
K ⁺ (mg/L)	0,00	Sr (µg/L)	0,00
Ca ²⁺ (mg/L)	0,00	Zr (µg/L)	83,33
Mg ²⁺ (mg/L)	0,00	Mo (µg/L)	0,00
SiO ₂ (mg/L)	0,00	Ag (µg/L)	0,00
Li (µg/L)	0,00	Cd (µg/L)	100,00
Be (µg/L)	100,00	Sn (µg/L)	100,00
B (µg/L)	0,00	Sb (µg/L)	100,00
Al (µg/L)	0,00	Cs (µg/L)	0,00
V (µg/L)	0,00	Ba (µg/L)	0,00
Cr (µg/L)	100,00	W (µg/L)	100,00
Fe (µg/L)	0,00	Pb (µg/L)	83,33
		U (µg/L)	0,00

6.1.3. Análisis multivariante

Este tipo de análisis estadístico se utiliza para determinar las relaciones que existen entre las distintas variables y observaciones. En el contexto de este informe, se utilizará para establecer las relaciones entre los diferentes parámetros fisicoquímicos medidos, para determinar los procesos fisicoquímicos de mayor importancia en la cuenca del lago. Este conocimiento será utilizado para establecer las características hidrogeoquímicas del área analizada, y el origen más probable de los procesos fisicoquímicos determinados pudiendo llegar a diferenciar los procesos son naturales de los de origen antrópico. Además, ayudarán a identificar las zonas de mayor interés para el estudio de los aportes de nutrientes al lago Villarrica.

Los métodos estadísticos multivariantes se basan en el supuesto que las variables sean normales. Como indicado anteriormente las variables analizadas no cumplen este supuesto, por lo que es necesario transformar los datos para cumplir con los requerimientos matemáticos que validan los procedimientos.

Usualmente, para normalizar las variables basadas en parámetros fisicoquímicos, se utilizan logaritmos. No obstante, cualquier modificación de las variables conlleva intrínsecamente una pérdida de información. Adicionalmente, no asegura que los modelos generados a partir de, por ejemplo, el análisis factorial, sean satisfactorios utilizando datos transformados con logaritmo comparados con datos no transformados (Miesch y Chapman, 1977). En este caso, se utilizará una transformación de los datos que mantenga su significado químico, tomando en cuenta la carga de los iones y moléculas analizados, los miliequivalentes.

Otro requerimiento sobre las variables es que sean linealmente independientes. Para asegurar esto hay varios procedimientos, se puede ampliar la muestra o eliminar alguna variable del análisis con justificación estadística, geológica o química. Los análisis realizados incluirán las variables representativas del sistema ambiental analizado.

Entonces, el análisis multivariante considerará sólo las muestras de enero 2018, ya que es el único grupo de muestras que tiene un número adecuado de observaciones para estos procedimientos. Las variables usadas, en miliequivalentes, son: F⁻, Cl⁻, SO₄²⁻, HCO₃⁻, Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, SiO₂, B, Al, V, Fe, Zn, Sr, NO₃⁻.

6.1.3.1. Agrupamiento jerárquico aglomerativo

Es un método de análisis de los datos que permite clasificarlos en distintos grupos o clusters. Se parte de tantos grupos como variables u observaciones se tenga, y un algoritmo los va a agrupando según diferentes criterios de similitud. La forma más fácil de visualizar el resultado es mediante un dendograma, que muestra cómo se clasificaron los distintos grupos.

Se utilizó el Método de Ward, en el cual en cada etapa se agrupan los dos clusters que tengan el menor incremento en la suma de los cuadrados de las diferencias, en cada cluster y con respecto al centroide del cluster. Esto se realizó tanto para las variables como para las observaciones (Figura 17).

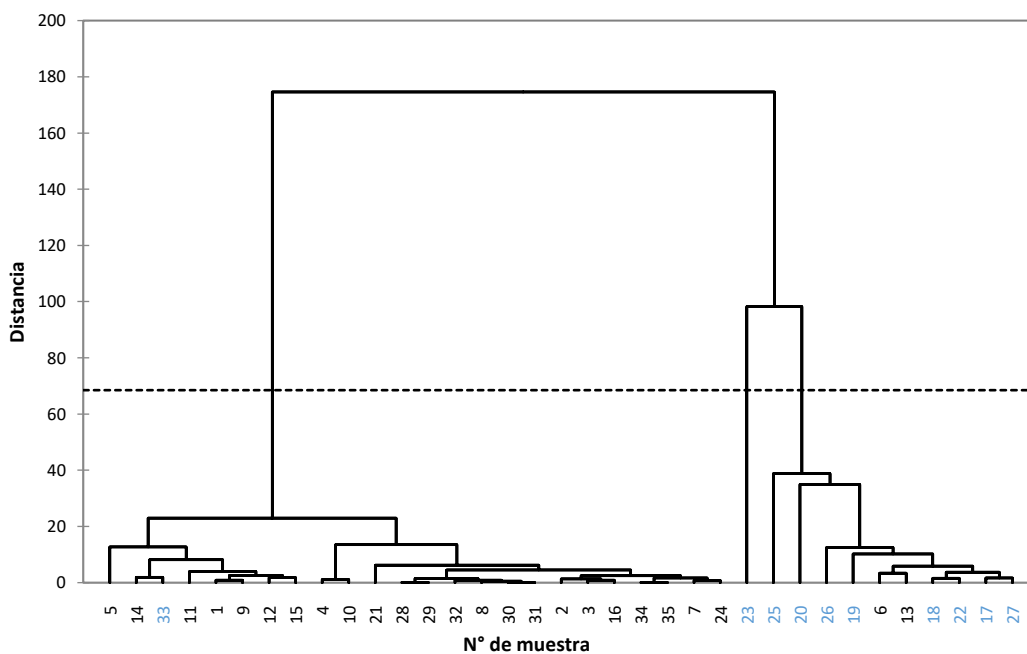
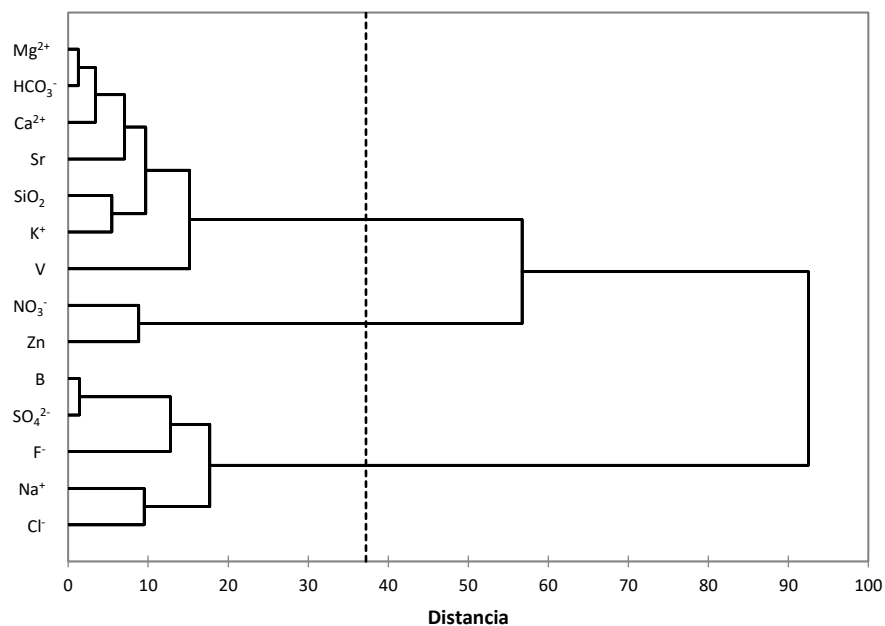


Figura 17. Dendrograma de análisis jerárquico aglomerativo para las variables (arriba) y para las observaciones (abajo) de las muestras de enero 2018. Para las variables, la agrupación resultante tiene relación con los procesos que dan origen a la composición de las aguas. En el caso de las observaciones, básicamente se clasificó entre aguas superficiales, en negro, y aguas subterráneas, en azul, con algunas excepciones para cada uno. Para una descripción del lugar de cada punto de muestreo consultar la Tabla 11.

Observando el dendrograma de las variables, se tiene un primer clúster formado por el bicarbonato y magnesio a los que se suma el calcio, el estroncio, la sílice, potasio, y finalmente el vanadio. Este grupo así formado se interpreta como representativo de los procesos de interacción de las aguas con las distintas rocas ígneas en la zona de estudio.

El segundo grupo, está compuesto por nitrato y zinc. El origen del nitrato se asocia principalmente con procesos antrópicos, mientras que el zinc se puede encontrar en fertilizantes fosfatados como elemento

traza, pero también en las rocas de la zona de estudio (Jara et al., 2011). Independientemente del origen de la fuente este grupo se ha interpretado como representativo de los procesos fisicoquímicos antrópicos con los cuales han estado en contacto las aguas.

El tercer grupo está formado por el boro, el sulfato a los que se suman los elementos flúor, sodio y cloro. Esta asociación de elementos químicos podría ser interpretada como asociada a la actividad volcánica en la zona, ya que estos elementos son expulsados en forma gaseosa, pero también son producidos en procesos antropogénicos, por lo que hay que interpretarla de este grupo es más compleja y requiere un análisis muy detallada de cada muestra.

El dendrograma de las observaciones identifica, a grandes rasgos, las aguas superficiales y las subterráneas (Figura 17).

El primer grupo, corresponde a las muestras de agua superficial, con excepción de las muestras 21 y 33, las cuales son subterráneas. El segundo grupo, formado principalmente por las muestras de agua subterránea, excepto las muestras 6 y 13, que son de agua superficial, se relaciona al primero mediante la muestra n°23, la cual corresponde específicamente al pozo bajo la planta de tratamiento de aguas servidas de Villarrica (Figura 17).

6.1.3.2. Análisis de Componentes Principales

El Análisis de Componentes Principales (ACP) es una técnica de reducción de las variables mediante una combinación lineal de las mismas.

Se realizó un análisis de componentes principales (ACP) para las muestras de enero 2018 (Valenzuela, 2019). El número de muestras de enero 2019 no es suficiente para realizar un ACP válido.

La metodología aplicada permitió corroborar que la química del agua de la cuenca del lago Villarrica está determinada principalmente por la interacción con las litologías presentes. De hecho, los componentes obtenidos sugieren que el primero (CP1) que explica el 44% de la varianza de los datos y está saturado por HCO₃, Mg, Ca, SiO₂, K, Sr y V representa los procesos de interacción con las rocas. Le sigue el segundo componente (CP2) que explica el 27% de la varianza de los datos formado por SO₄, B, Cl y F que puede ser relacionado a la actividad volcánica y/o a procesos antrópicos. El tercer componente (CP3) con el 13% de la varianza, representa la relación existente entre el NO₃ y el Zn (Figura 18 y Tabla 48) sugiriendo una vez más que el origen de ambos se debe muy probablemente a la actividad agrícola.

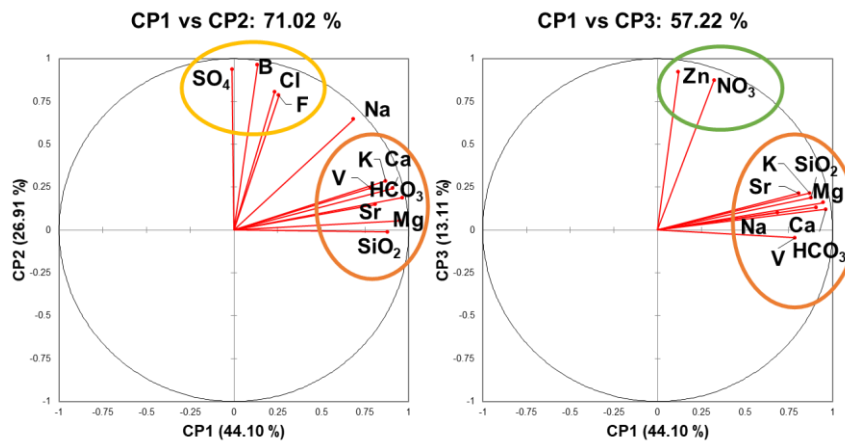


Figura 18. Diagramas de variables del ACP (Valenzuela, 2019), donde se ven los tres grandes grupos que dominan la hidrogeoquímica de la cuenca del lago Villarrica.

Tabla 48. Carga de cada variable para el ACP con rotación Varimax de las muestras de enero 2018.

Variables	CP1	CP2	CP3
F ⁻	,26	,79	-,06
Cl ⁻	,23	,81	,05
SO ₄ ²⁻	-,01	,94	-,10
HCO ₃ ⁻	,96	,19	,12
Na ⁺	,69	,65	,10
K ⁺	,87	,29	,21
Ca ²⁺	,91	,24	,13
Mg ²⁺	,95	,05	,16
SiO ₂	,88	-,01	,19
B	,14	,97	-,07
V	,78	,24	-,05
Zn	,12	-,06	,92
Sr	,81	,15	,22
NO ₃ ⁻	,32	-,07	,88

Para destacar la incidencia de los componentes principales en cada muestra se representan las observaciones considerando su origen superficial o subterráneo y, la distribución espacial de las mismas. Diferenciando las muestras de agua superficial y subterránea (Figura 19) se observa que, si bien cuatro muestras de agua superficial tienen CP1 positivo, son las aguas subterráneas las que presentan valores positivos del CP1, es decir que los procesos de interacción agua-rocas tienen una mayor relevancia en las aguas subterráneas. Considerando que las velocidades de flujo subterráneo tienden a ser menores que los superficiales, en general, existe un mayor tiempo de permanencia del agua en los acuíferos, lo que permite una mayor disolución de componentes químicos a éstas. Observando el CP2 se infiere que sólo algunas muestras presentan valores positivos de este componente siendo este aporte muy puntual en las muestras analizadas. Destacan dos muestras, una superficial y otra subterránea, cuyos valores del CP2 son elevados. Éstas se encuentran en el estero Cavisañi y en la ribera oeste, respectivamente. Algunas de las muestras presentan valores positivos de más de un CP. Esto indica que estas aguas están afectadas por varios procesos fisicoquímicos.

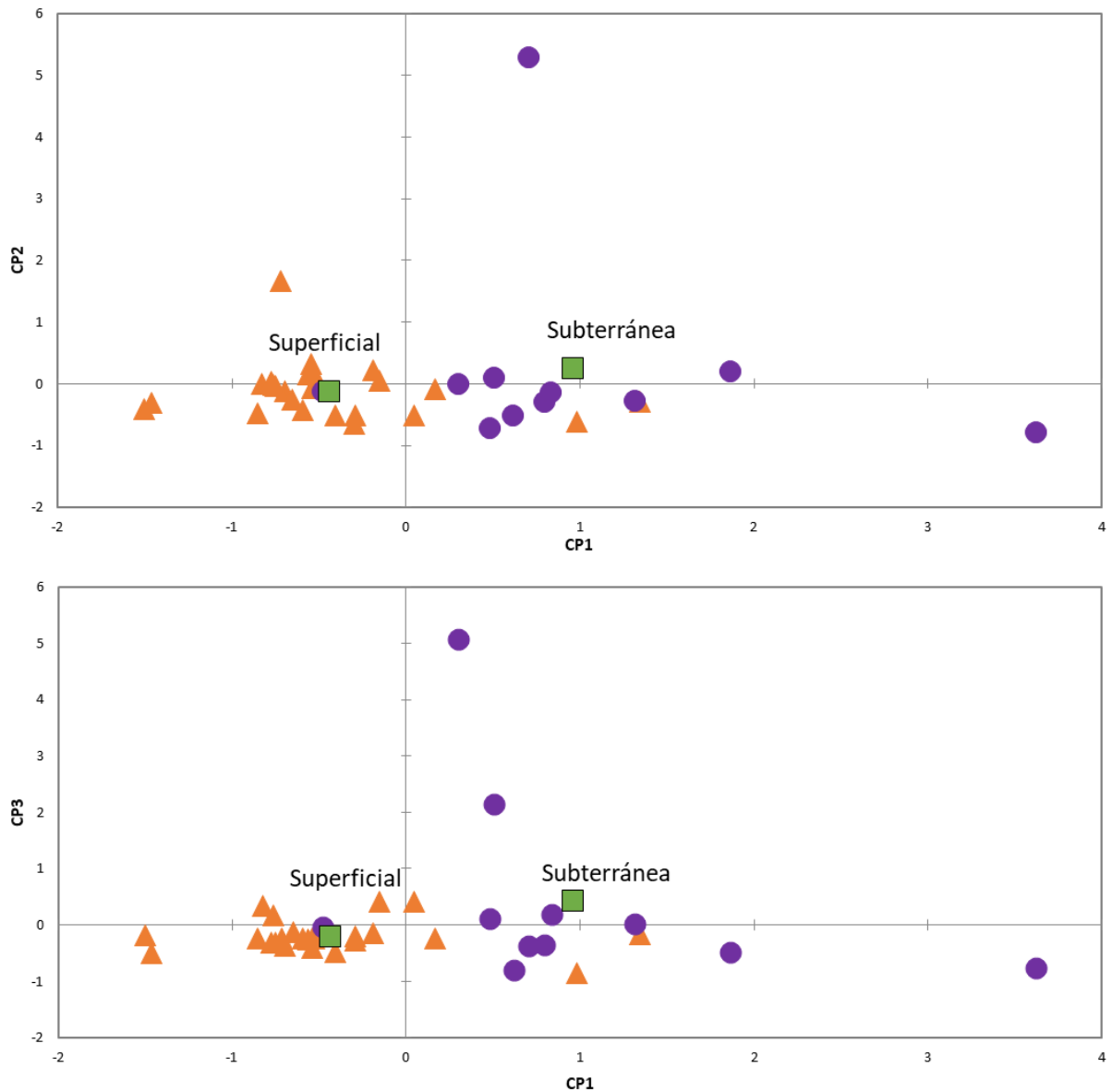


Figura 19. Diagramas ACP de las observaciones, con los centroides de los respectivos tipos de agua muestreada para enero 2018. Los triángulos anaranjados corresponden a muestras de agua superficial mientras que los círculos morados corresponden a muestras de agua subterránea. Los cuadrados verdes indican los centroides de las observaciones en base a la clasificación del tipo de muestra.

Los valores más altos del CP3 se dan en dos muestras de agua subterránea, aunque hay algunas muestras de agua superficial con valores positivos inferior a 1. Esto indica que el proceso que entrega NO_3 y Zn afecta más a las aguas subterráneas que a las superficiales.

Otra forma de mostrar los resultados obtenidos es considerando su distribución espacial, en este caso las aguas superficiales han sido agrupadas en función del tramo de la red de drenaje a las que pertenecen agrupándose al río principal al cual llega en el caso de los tributarios (Figura 20). Se tiene así la relación de los componentes con las zonas donde se tomaron las muestras, utilizando los centroides de las observaciones correspondientes a cada zona. En los resultados destaca la ribera oeste por los altos valores del CP2 y CP3 con respecto a las otras zonas, indicando que en este sector ocurren todos los procesos descritos a diferencia del resto de la cuenca del lago Villarrica.

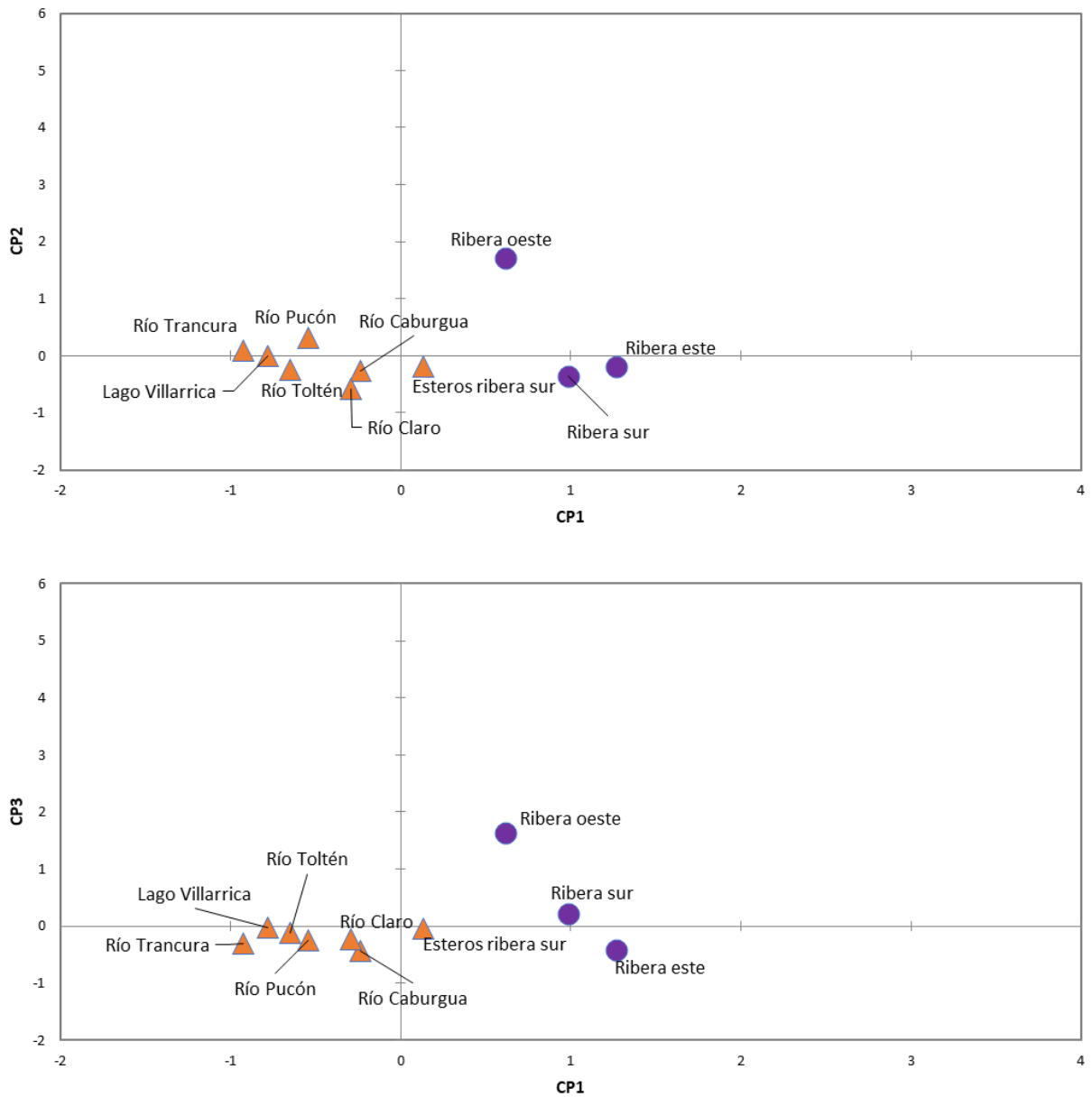


Figura 20. Diagramas ACP de los centroides de las observaciones, determinados según su ubicación, para las muestras de enero 2018. Los triángulos anaranjados corresponden a muestras de agua superficial mientras que los círculos morados corresponden a muestras de agua subterránea.

6.1.3.3. Análisis Factorial

El Análisis Factorial (AF) consiste en describir la variabilidad en un grupo de variables observadas a través de un grupo de variables no observadas, mediante una combinación lineal de las primeras.

Para ejecutar un AF se debe asegurar que las variables estén intercorrelacionadas ya que, en el caso contrario, el AF no es adecuado. Para evaluar esto se utilizan indicadores, como la prueba de esfericidad de Bartlett o la medida de adecuación muestral de Kaiser-Meyer-Olkin (KMO).

Tabla 49. Resultados de la prueba de esfericidad de Bartlett y del KMO, para las muestras de enero 2018.

Test de esfericidad de Bartlett	
Chi-cuadrado	675,894
gl	91
p-value	< 0.0001
alpha	0,95
KMO	
	0,75

Los indicadores antes nombrados muestran que las variables están intercorrelacionadas, ya que mediante la prueba de esfericidad de Barlett se rechaza la hipótesis nula, además de que el valor del KMO se encuentra sobre lo que se considera un valor adecuado (>0,6) (Tabla 49). Por lo tanto, existen correlaciones significativas entre las variables y, es posible extraer factores.

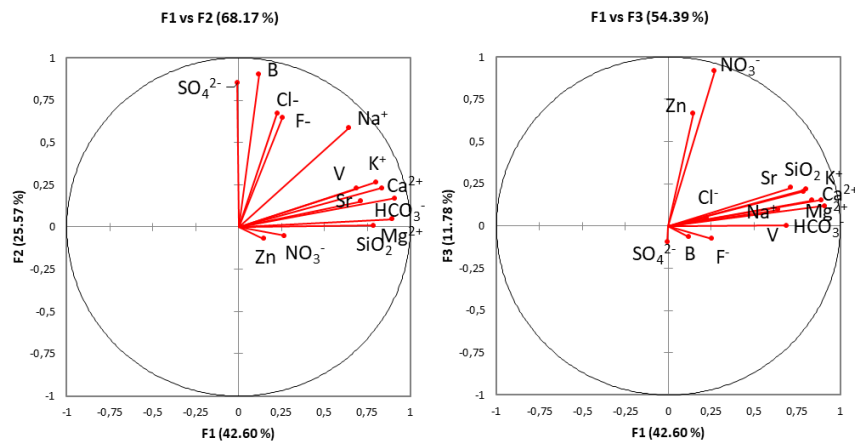


Figura 21. Diagrama de las variables del AF, con rotación Varimax, para las muestras de enero 2018.

Los resultados del AF (Figura 21) son similares al ACP realizado. En mayor detalle, se entregan las cargas factoriales en la Tabla 50. El primer factor (F1) está formado por HCO₃, K, Ca, Mg, SiO₂, V y Sr. El segundo factor (F2) tiene mayor carga de SO₄²⁻, F⁻, Cl⁻ y B, con el Na⁺ siendo tanto parte del F1 como del F2. En cuanto al tercer factor (F3), el NO₃ y Zn tienen los mayores valores de carga factorial. Estos resultados son interpretables de la misma forma que los del ACP.

Tabla 50. Cargas factoriales para los factores obtenidos mediante AF con rotación Varimax para el muestreo de enero 2018.

Variable	F1	F2	F3
F ⁻	,27	,71	-,08
Cl ⁻	,24	,74	,05
SO ₄ ²⁻	-,01	,93	-,10
HCO ₃ ⁻	,97	,19	,12
Na ⁺	,69	,64	,10
K ⁺	,86	,29	,23
Ca ²⁺	,89	,25	,16
Mg ²⁺	,96	,05	,16
SiO ₂	,84	,01	,21
B	,13	,99	-,07
V	,74	,25	,00
Zn	,16	-,08	,70
Sr	,76	,17	,24
NO ₃ ⁻	,29	-,06	,96

6.2. Isótopos

El análisis isotópico se realizó a las muestras de agua de 2018 y 2019 así como a las muestras de suelo de 2019. Los resultados del análisis se incluyen en la sección 5. Se analizaron los contenidos de $\delta^2\text{H}-\text{H}_2\text{O}$, $\delta^{18}\text{O}-\text{H}_2\text{O}$, $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3$, $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3$, $\delta^{15}\text{N}-\text{N}_{\text{total}}$ y $\delta^{13}\text{C}-\text{C}_{\text{total}}$.

Los valores de isótopos estables de las muestras de agua de 2018 y 2019 son concordantes con lo reportado en DGA (2016), ya que presentan valores similares de $\delta^2\text{H}-\text{H}_2\text{O}$ y $\delta^{18}\text{O}-\text{H}_2\text{O}$. Con estos valores se puede estimar la potencial área de la recarga de las aguas muestreadas.

Los datos de lluvia de DGA (2016) corresponden a eventos ocurridos durante octubre de 2014 en la región de La Araucanía. El período entre abril de 2012 y octubre de 2014 corresponde a un año neutro para efectos de fenómenos de El Niño o La Niña, por lo que se va a asumir que los datos de lluvia de octubre 2014 son representativos de la zona. Además de estos datos, se han usado también los de la red global de isótopos de precipitación (GNIP, por sus siglas en inglés) para Puerto Montt, Temuco y Chillán para definir las líneas isotópicas representativas de las precipitaciones. Debido a limitaciones de los datos¹ se ha considerado la amplitud de los valores isotópicos para definir un área (en gris en las figuras) que representa la posible composición isotópica de la zona de estudio (Figura 22) realizando una regresión a los datos mencionados.

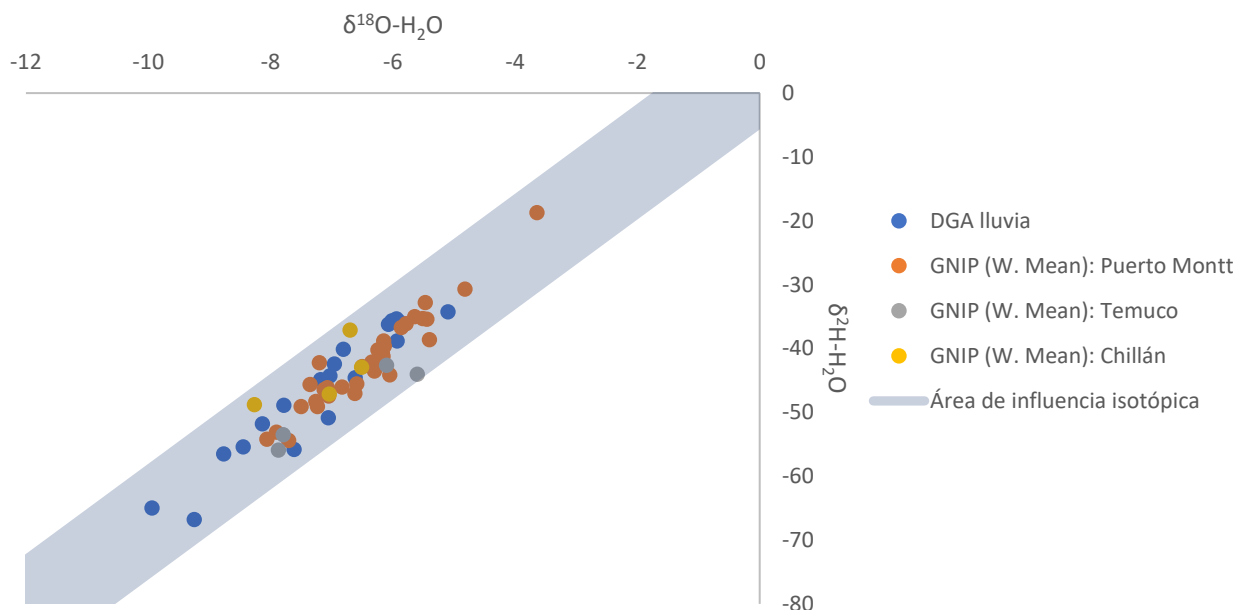


Figura 22. Área de influencia isotópica del agua de lluvia definida a partir de los datos de isótopos de agua de lluvia de la región de La Araucanía en DGA (2016) y de GNIP correspondientes a Puerto Montt, Temuco y Chillán. En el caso de los datos de GNIP corresponden a datos isotópicos ($\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^2\text{H}$) ponderados según la cantidad de lluvia asociada a cada dato.

Los valores de los isótopos estables han sido graficados manteniendo el área representativa de las precipitaciones. Como puede observarse en la Figura 23, las aguas subterráneas y las superficiales presentan valores parecidos y, sólo algunas de las muestras se alejan de ella. Las muestras que están fuera

¹ Estas limitaciones son producidas por la alta variabilidad que presentan los datos, ya que se espera que la precipitación local en una zona tenga valores similares que dependen sólo de la altura, por lo que tienden a formar una línea. De hecho, en la base de datos de GNIP para las estaciones indicadas anteriormente se señala que ciertos datos presentan procesos de evaporación, que producen una desviación en los valores de isótopos de agua medidos. Las muestras recogidas en DGA (2016) también podrían tener este problema.

o en los bordes de la banda podrían estar sujetas a procesos de evaporación y/o errores ocurridos durante la toma de muestra (Karolyte et al, 2017).

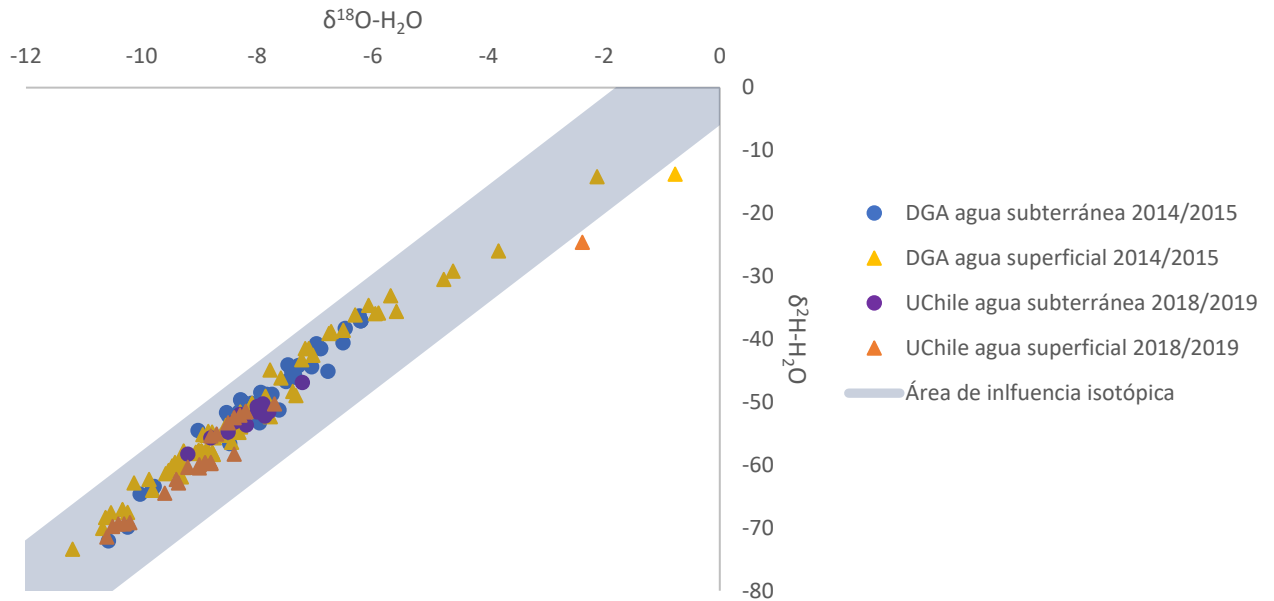


Figura 23. Valores isotópicos del oxígeno e hidrógeno del agua subterránea y superficial de DGA (2016) y de este estudio.

Relacionando los valores de $\delta^{18}\text{O-H}_2\text{O}$ y $\delta^2\text{H-H}_2\text{O}$ con la cota topográfica de los puntos de muestreo es posible identificar las posibles cotas donde ocurre la recarga, tanto para el agua subterránea como para la superficial en el área de estudio (Figura 24). También en este caso se utilizó un área de influencia en base a la amplitud de los datos isotópicos de lluvia de la DGA, debido a la incertidumbre asociada a los datos, resultando así en rangos de altura para cada punto. Los resultados específicos por cada muestra de este análisis se encuentran en el Anexo E.

Se pueden comparar estas cotas inferidas de recarga con la topografía de la cuenca (Figura 25 y Figura 26). A partir de los rangos obtenidos se tiene que, de forma general, las muestras de agua subterránea analizadas parecen estar relacionadas con procesos de recarga directa al presentar potenciales cotas de recarga próximas a las cotas topográficas del muestreo. En el caso del agua superficial se han obtenido cotas mayores a las del lugar de muestreo. La diferencia se debe al diferente funcionamiento del sistema superficial y el subterráneo donde los procesos de recarga y alimentación a los ríos actúan de manera diferente. Como ejemplo de las diferencias entre los sistemas analizados se tienen que la muestra de agua subterránea n°18 presenta una cota de potencial recarga mayor que otras muestras cercanas (n°17 y n°19). Para estos casos es necesario recordar que los flujos subterráneos pueden ser heterogéneos y tener una dirección preferencial debido a las diferentes velocidades.

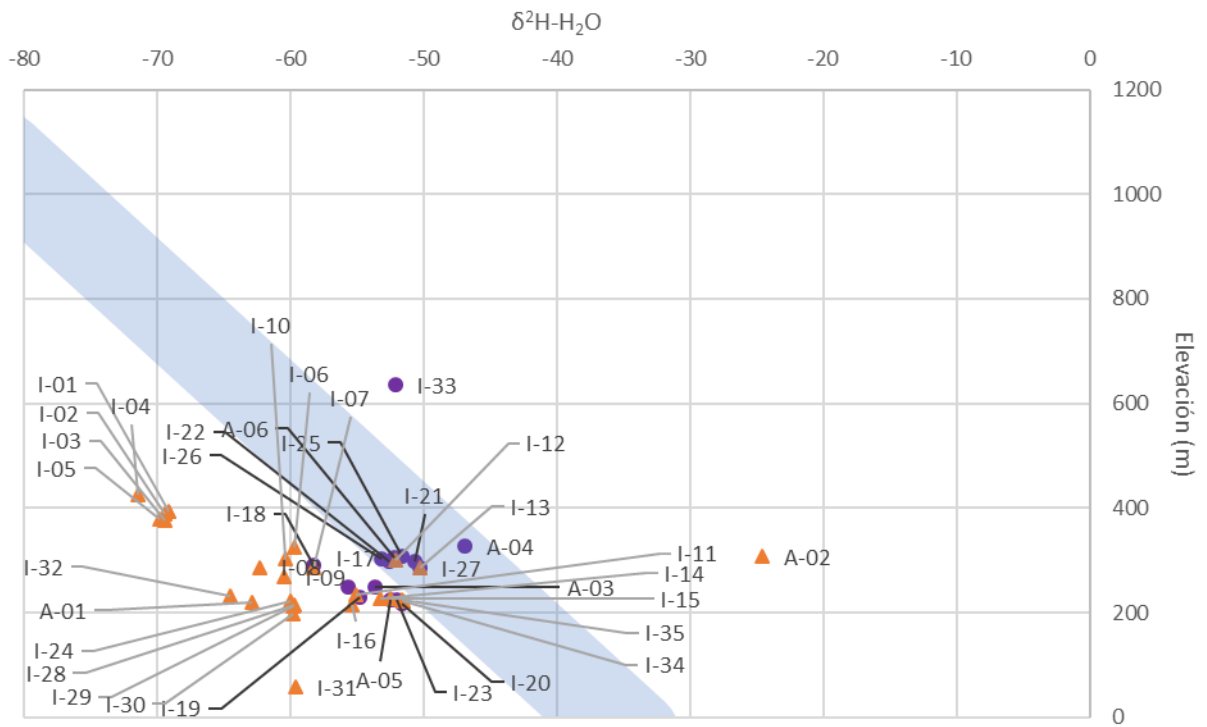
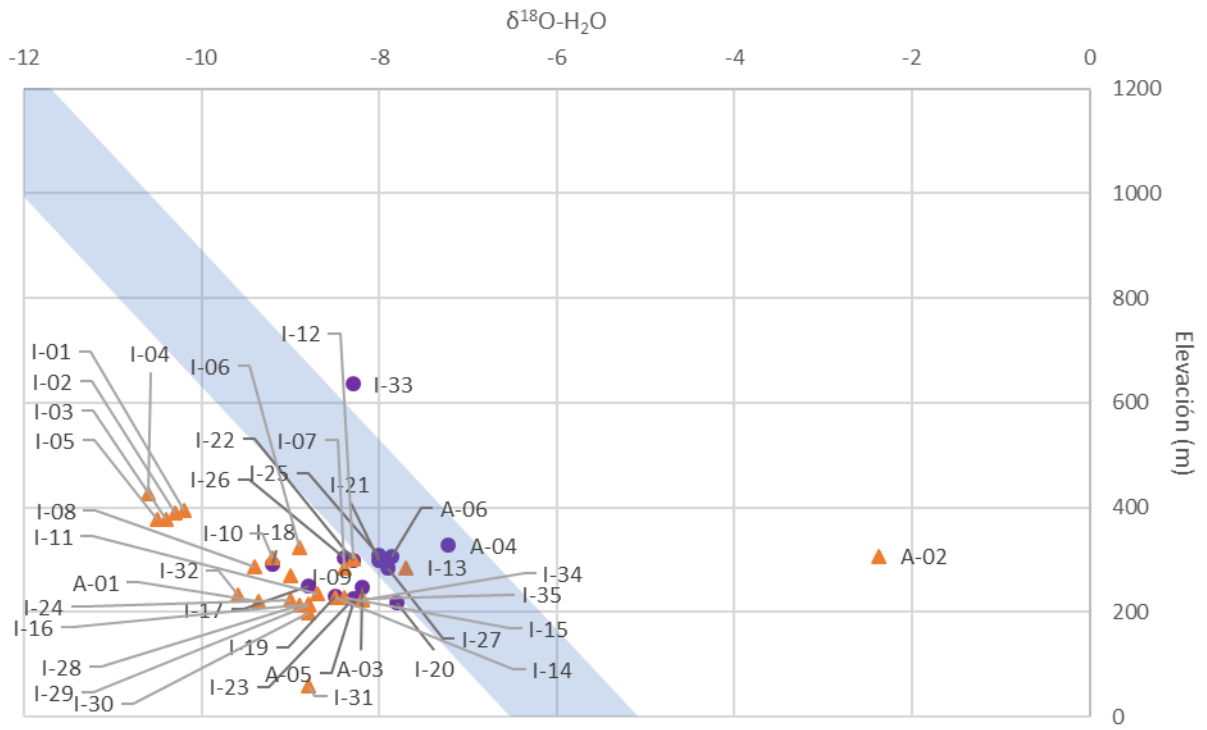


Figura 24. Isótopos estables del agua, arriba $\delta^{18}\text{O}$ y, abajo $\delta^2\text{H}$, en función de la elevación. El área de influencia de la amplitud de los datos se creó en base a los datos en DGA (2016) de precipitación.

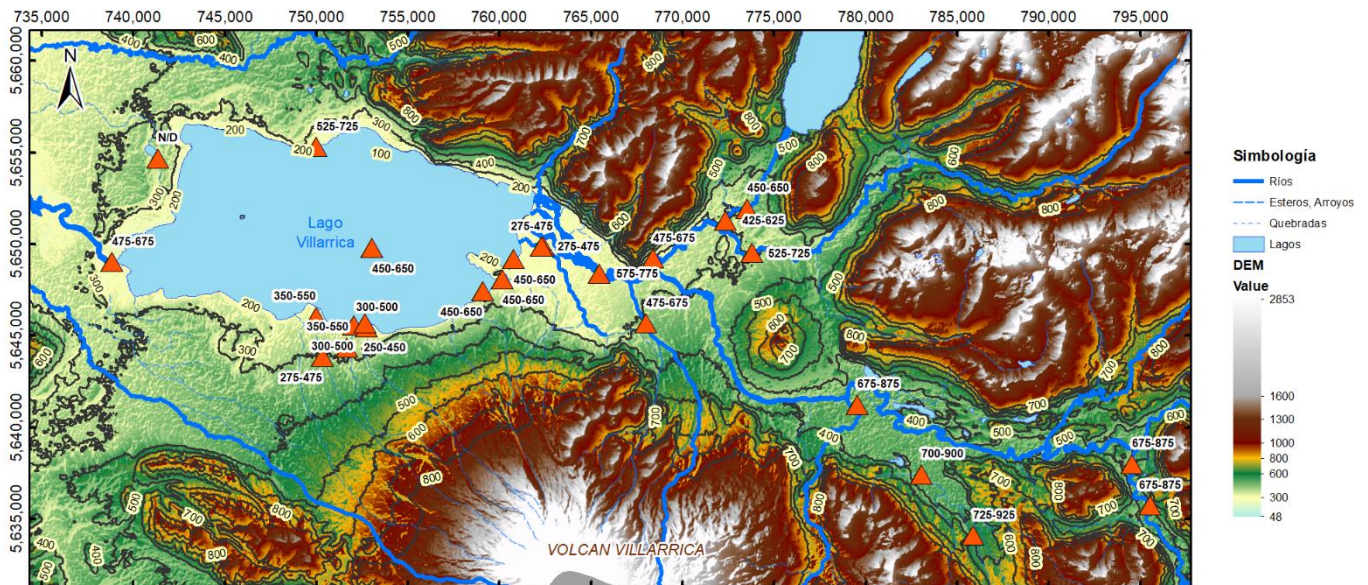
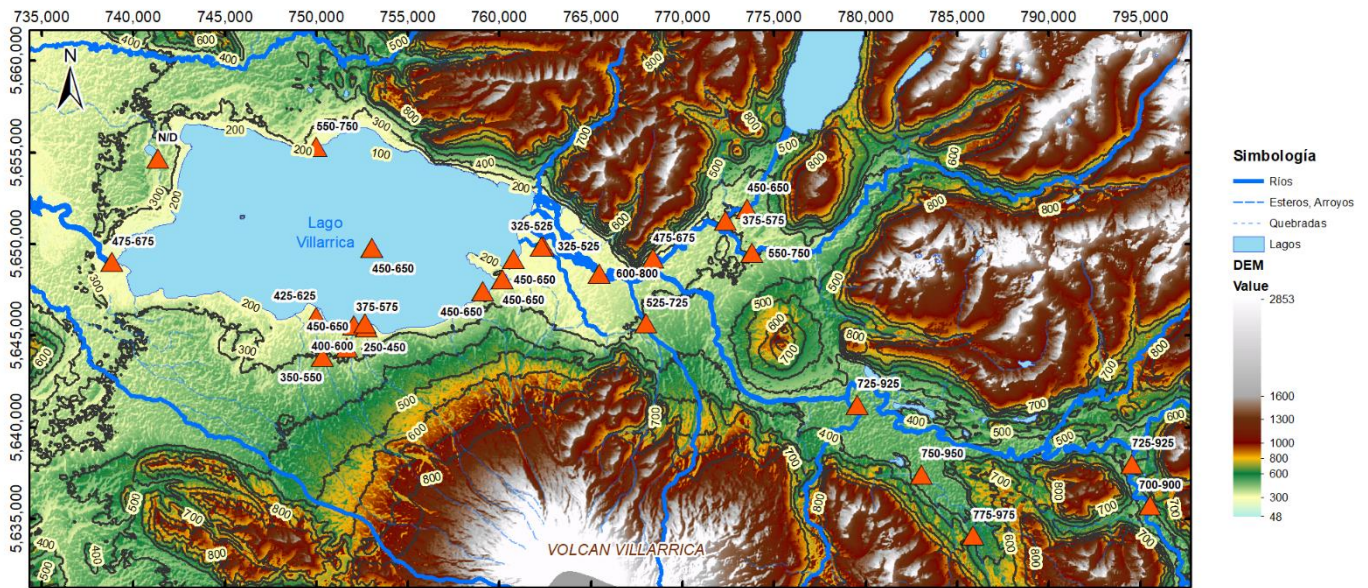


Figura 25. Alturas de recarga estimadas para las muestras superficiales. Realizado con valores de $\delta^{18}\text{O}$ (arriba) y $\delta^2\text{H}$ (abajo).

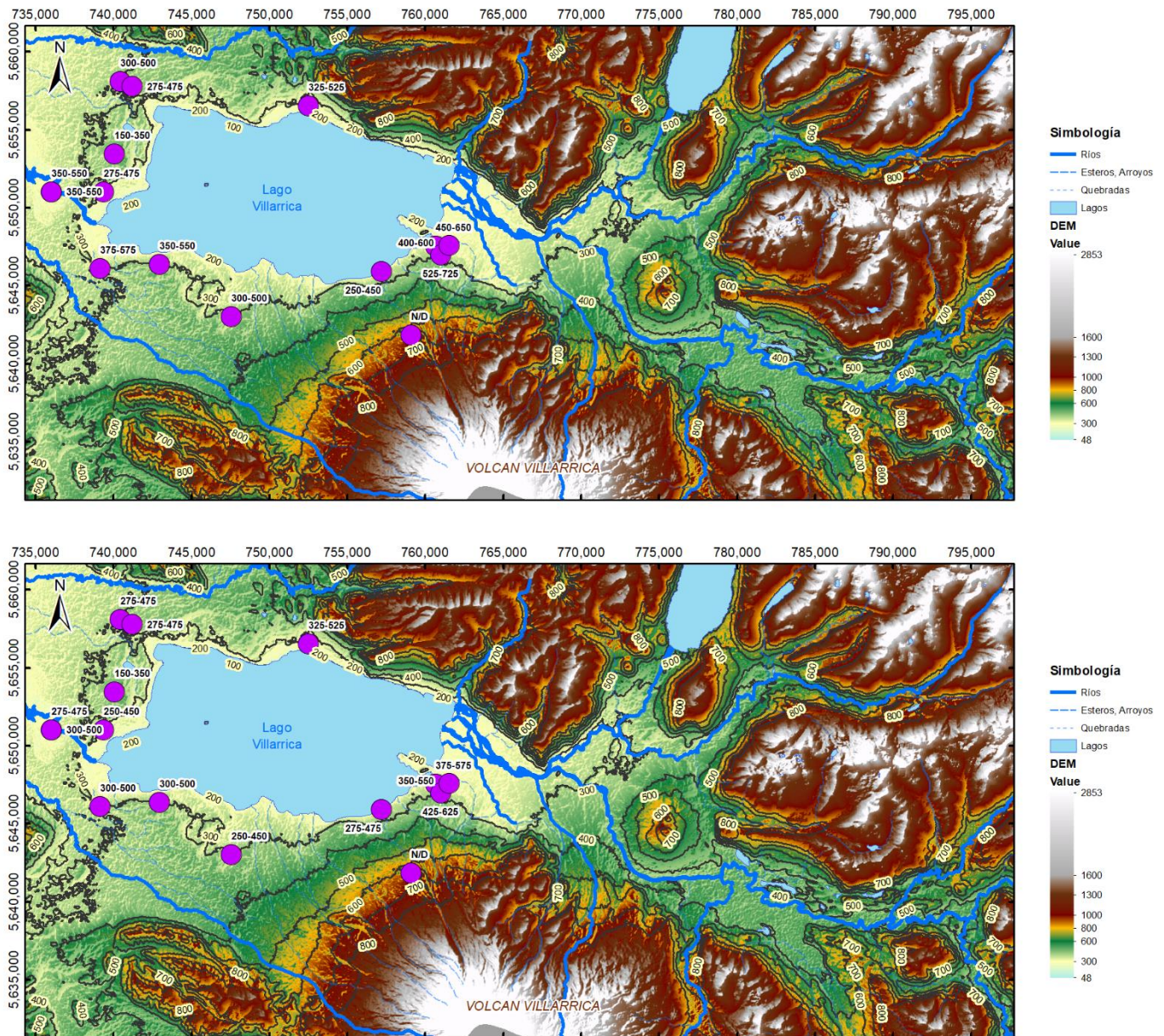


Figura 26. Alturas de recarga estimadas para las muestras subterráneas. Realizado con valores de $\delta^{18}\text{O}$ (arriba) y $\delta^2\text{H}$ (abajo).

En el caso de los isótopos de nitrógeno como trazadores, se asume que las posibles fuentes de nitrógeno están asociadas a fertilización de predios, fosas sépticas, estiércol y fertilizantes orgánicos, aguas servidas y RILES, entre otros (Zhang et al., 2014), y que la actividad humana, los procesos hidrológicos y el transporte y transformación del nitrato varían de acuerdo con los distintos usos de suelo (Bu et al., 2016).

En el área de estudio el nitrógeno se ha detectado en tres formas distintas, nitrato (NO_3) en muestras de agua, nitrógeno orgánico (N_{total}) en muestras de suelo, y en forma de amonio (NH_4) tanto en muestras de agua como en la fase líquida de los lodos muestreados en las pisciculturas. Todas las formas encontradas corresponden a diferentes procesos que se dan en el ciclo del nitrógeno, que permiten estimar el probable origen (Figura 27).

Estos procesos dejan una huella isotópica cuando transfieren el nitrógeno entre las distintas formas, y por eso, es posible estimar los procesos que dan origen al nitrógeno medido en una muestra determinada a partir de los valores de $\delta^{15}\text{N}$ (Kohl et al., 1971).

El $\delta^{15}\text{N}$ representa la composición del isótopo estable ^{15}N , y se calcula en base a la siguiente ecuación que compara los contenidos en las muestras con un estándar en partes por mil.

$$\delta (\text{‰}) = (R_{\text{muestra}} - R_{\text{estándar}}) \cdot 1000$$

Existen dos isótopos estables de nitrógeno, ^{14}N y ^{15}N . La razón isotópica del nitrógeno (R, en la ecuación anterior) indica la desviación, en per mil (‰), con respecto a la razón $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ del N_2 del aire, el cual es el estándar, ya que esta razón se considera constante.

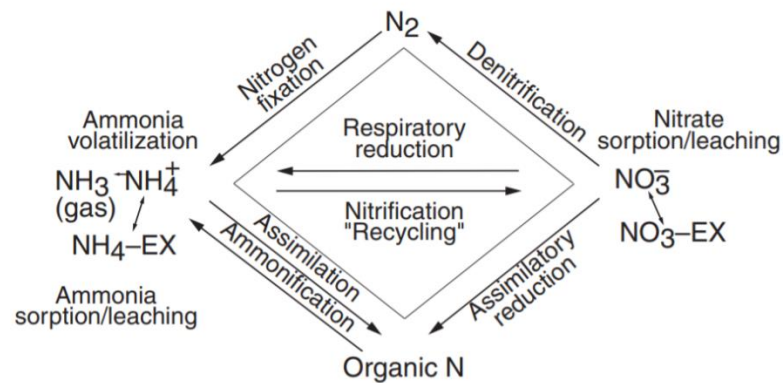


Figura 27. Ciclo del nitrógeno y procesos asociados a la formación de distintas moléculas de nitrógeno. Tomado de Cravotta (1995).

El uso de los isótopos de nitrógeno como trazador, se basa en la caracterización previa de los valores de $\delta^{15}\text{N}$ que generan distintos procesos del ciclo del nitrógeno, tanto naturales como antropogénicos, en las diferentes formas del nitrógeno, como puede ser el nitrógeno orgánico, el nitrato, el amonio, etc.

Simplificando bastante, si en una muestra de suelo se mide el $\delta^{15}\text{N}\text{-NO}_3$, y es similar a los valores de $\delta^{15}\text{N}\text{-NO}_3$ de los fertilizantes, entonces se puede asumir que este nitrato proviene de los fertilizantes. Hay maneras de complementar esta información con otros isótopos. Por ejemplo, se pueden utilizar además los valores de $\delta^{18}\text{O}\text{-NO}_3$ para identificar correctamente la fuente (Vittoria et al., 2004, Zhang et al., 2014). Otros isótopos comúnmente utilizados para este propósito son los de S, B, y Sr (Vittoria et al., 2004).

Con respecto a los isótopos de nitrógeno medidos en el agua de las muestras, debido a la baja salinidad de éstas y, a la escasa cantidad de nitrato, fue posible obtener una medida sólo en una muestra, la n°25 de enero 2018.

Los valores medidos, de 6,3 ‰ $\delta^{15}\text{N}\text{-NO}_3$ y 3,3 ‰ $\delta^{18}\text{O}\text{-NO}_3$, sugieren que una fuente posible de este nitrógeno sea la nitrificación del amonio (NH_4), el cual puede venir en fertilizantes, fosas sépticas o descargas de aguas servidas (Figura 28). Por lo tanto, es importante determinar el tipo de fertilizantes utilizado, diferenciando entre los que pueden tener amonio, ya que esto ayudaría a estimar los procesos que dan origen a las moléculas medidas.

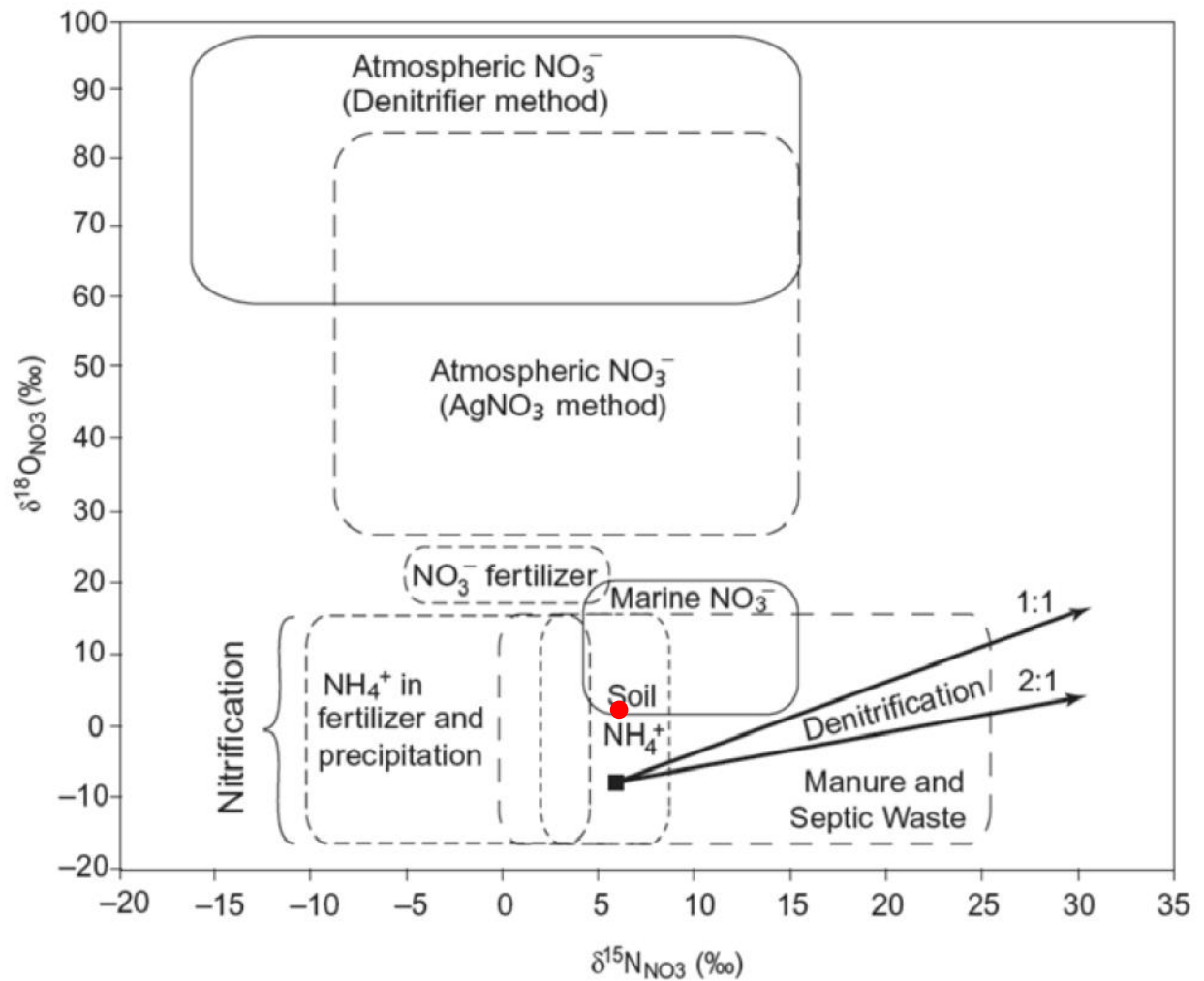


Figura 28. Posible origen de la muestra n°25 de enero 2018, marcado en rojo en la figura en base a los valores $\delta^{15}\text{N-NO}_3$ y $\delta^{18}\text{O-NO}_3$. Modificado de Snow (2018).

Los valores obtenidos para las muestras de suelo indican que en el área de estudio se encuentran diferentes fuentes de nitrógeno. Los valores de las muestras de las riberas norte y oeste (S01-S03) indican una mayor influencia de nitrógeno inorgánico, con valores de 0,9; 3,3 y 3,5 ‰ $\delta^{15}\text{N-N}_{\text{total}}$ mientras que la muestra de la ribera sur (S04) presenta un valor que abarca el campo del nitrógeno proveniente de fertilizantes orgánicos, como el estiércol, o los sistemas de fosas sépticas, de 10 ‰ $\delta^{15}\text{N-N}_{\text{total}}$ (Tabla 51 y Figura 29).

Tabla 51. Valores de $\delta^{15}\text{N-N}_{\text{total}}$ para las muestras de suelo tomadas en enero 2019. Las muestras S01 y S02 corresponden a la ribera norte, S03 a la ribera oeste y S04 a la ribera sur.

Muestra	Código de muestra	$\delta^{15}\text{N}$ (‰)
Fundo Don Enrique	S01	0,9
Fundo Villalegre	S02	3,3
Fundo Caleuche	S03	3,5
Fundo La Cascada	S04	10,5

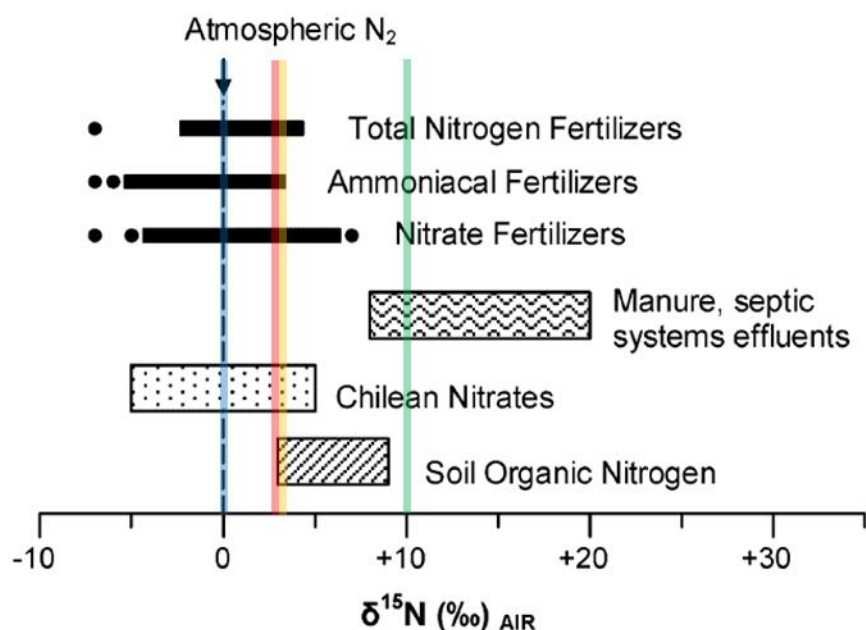


Figura 29. Valores de $\delta^{15}\text{N}-N_{\text{total}}$ para las muestras de suelo. La línea azul indica la muestra S01, la roja a S02, la anaranjada a S03 y la verde a S04. Modificado de Vittoria et al. (2004).

Relacionando los valores isotópicos obtenidos con las cantidades de nitrógeno y fósforo medidas en los suelos se puede destacar que se dan mayores concentraciones de nutrientes en las muestras donde el nitrógeno isotópico se asemeja más al inorgánico (Figura 30). Así mismo, los valores de fósforo de la ribera norte y oeste, de hasta 6000 ppm, son más elevados de los valores máximos encontrados en estudios anteriores en esta zona, los cuales serían 1725 ppm (Rodríguez, 1993), 2269 ppm (Jara et al., 2011) y 1300 ppm (datos de la matriz sedimentaria de DIRECTEMAR, 1997-2011) (ver sección 2).

En base a los datos, su distribución y, a las consideraciones expuestas se puede concluir que en estas zonas las cantidades de nitrógeno y fósforo medidas están asociadas más bien a la utilización de fertilizantes.

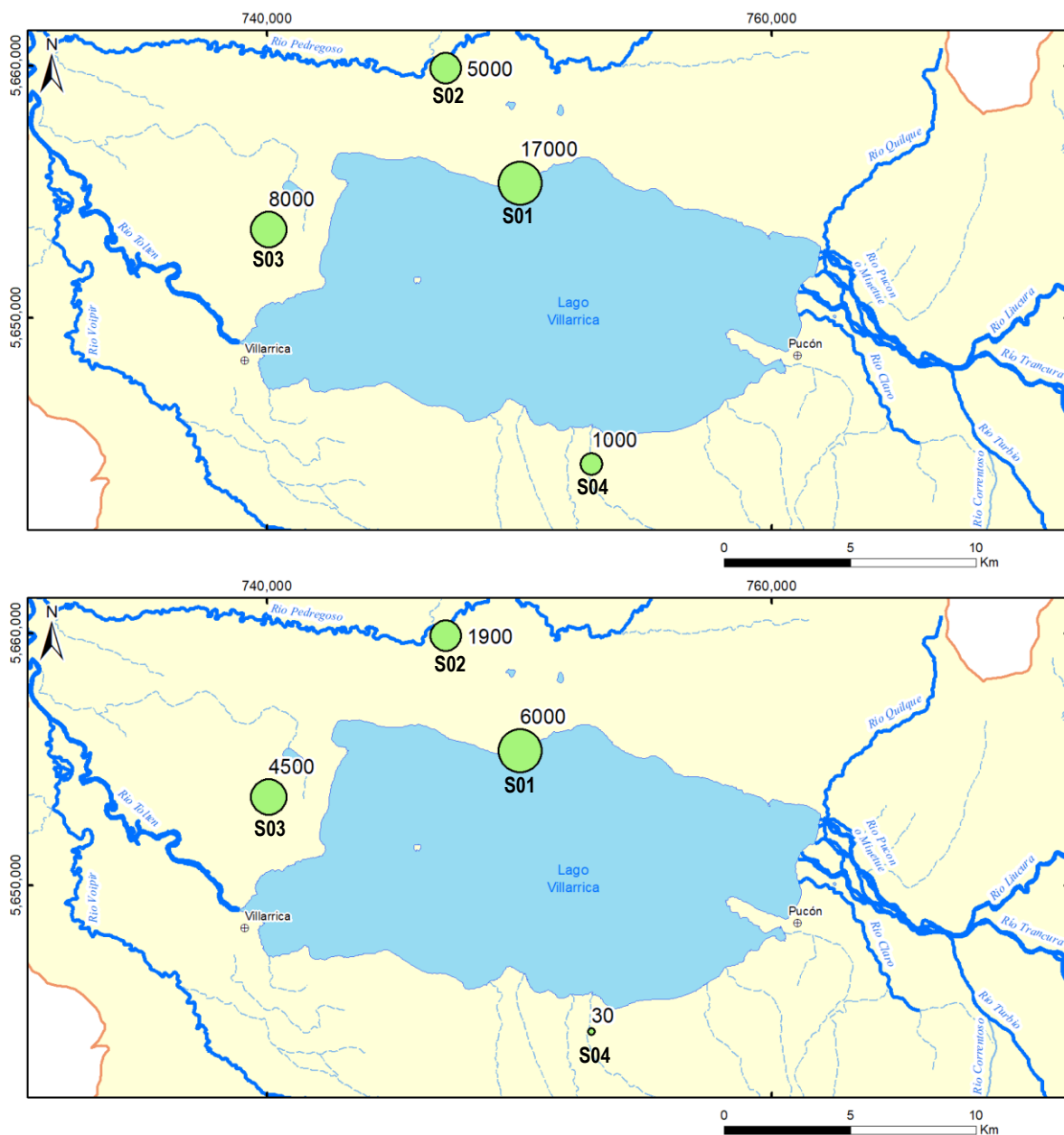
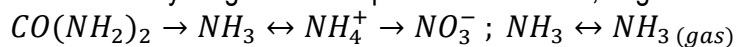


Figura 30. Concentraciones en ppm de nitrógeno total (arriba) y fósforo total (abajo) medidas en las muestras de suelos de enero 2019.

En cuanto a los lodos acuícolas, no se midieron concentraciones significativas de nitrato (NO_3^-), pero sí de amonio (NH_4^+). Los desechos animales contienen una variedad de compuestos de nitrógeno, tanto acuosos como sólidos, pero la mayoría del nitrógeno se encuentra como urea (Kendall y McDonnell, 1998). La urea es hidrolizada a amoníaco y luego se oxida para formar nitrato, según las siguientes ecuaciones:



Los valores de $\delta^{15}\text{N}-\text{NH}_4^+$ medidos se encuentran en el rango de 0,9 a 13,7 (Figura 31); esta variación se debe a que hay distintos grados de amonificación ($N_{\text{orgánico}} \rightarrow \text{NH}_4^+$) y de nitrificación ($\text{NH}_4^+ \rightarrow \text{NO}_3^-$) en las muestras analizadas. De acuerdo con Kendall y McDonnell (1998) la hidrólisis de la urea genera amoníaco empobrecido en $\delta^{15}\text{N}$ con respecto al amonio que queda en solución, y luego este amonio, enriquecido en $\delta^{15}\text{N}$, genera nitrato también enriquecido (Figura 32). Esto se aplica tanto para fertilizantes como desechos animales.

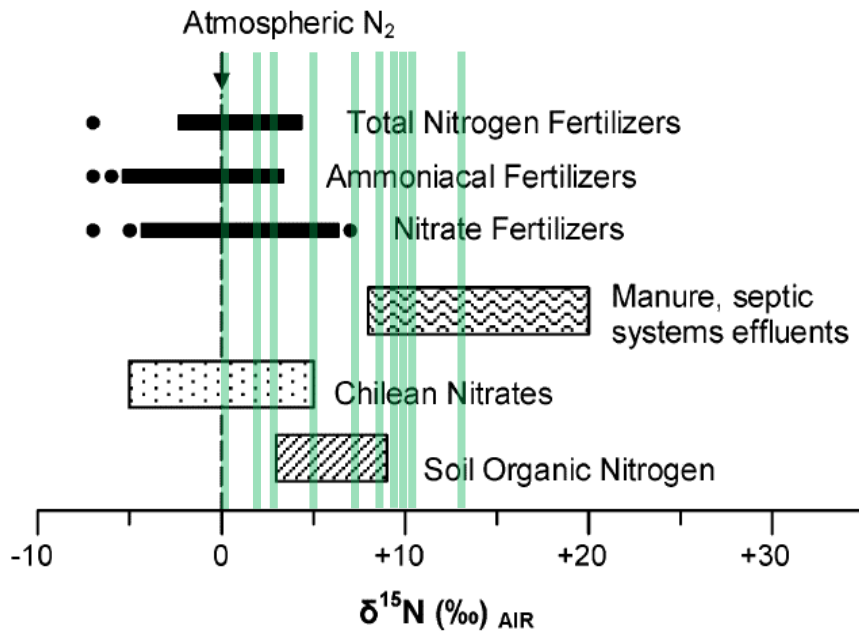


Figura 31. Valores de $\delta^{15}\text{N-NH}_4$ para la fase líquida de las muestras de lodo de enero 2019. Modificado de Vittoria et al. (2004).

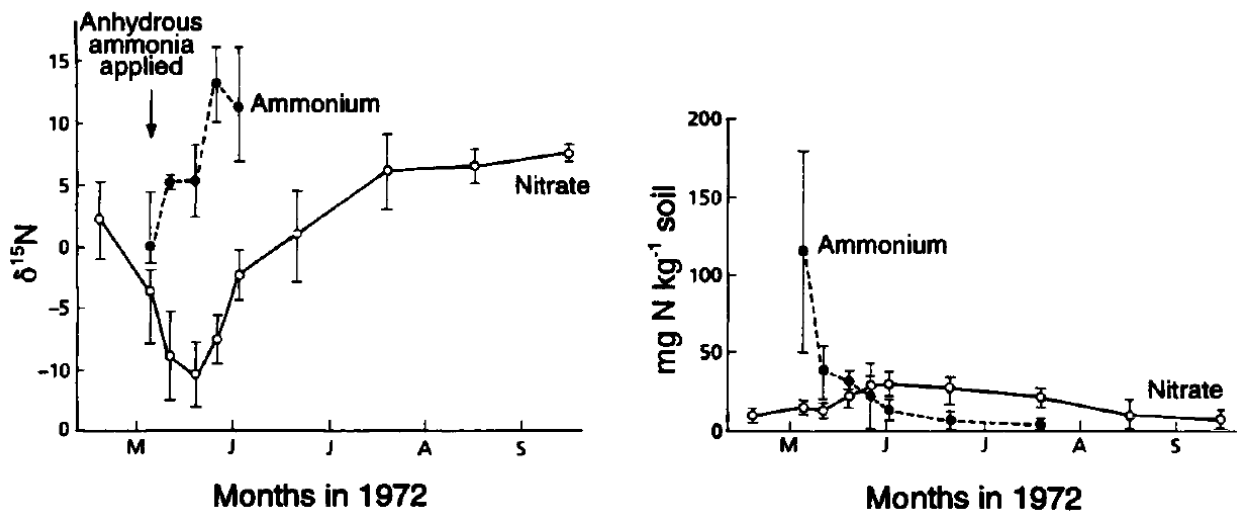


Figura 32. Conversión de amonio (NH_4) en nitrato (NO_3) y los cambios en $\delta^{15}\text{N}$, luego de la aplicación de fertilizante de amoniaco (NH_3) anhidrico a un predio agrícola, y la subsecuente volatilización de amoniaco y nitrificación del amonio. Tomado de Kendall y McDonnell (1998).

7. Determinación de los diferentes aportes de las fuentes identificadas en base al trazado hidrogeoquímico e isotópico realizado

En el informe técnico para declarar el lago Villarrica como zona saturada, se encuentra una actualización del inventario de emisiones. En esta se hace un resumen de las fuentes detectadas en la cuenca del lago Villarrica (Tabla 52).

Tabla 52. Carga de nutrientes del lago Villarrica. Tomado de MMA (2017).

Tipo de fuente		N-total (ton/año)	N-total (%)	P-total (ton/año)	P-total (%)
Difusas	Pozos sépticos	21	2	4	2
	Suelos (uso de suelo)	797	67	215	82
Puntuales	Alcantarillado Curarrehue	16	1	3	1
	Empresas	319	27	28	11
	PTAS Pucón	47	4	10	4
Total		1.194	100	261	100

Dentro de lo que es uso de suelo también se estimaron los diferentes aportes de cada actividad en el área de estudio (Figura 33).

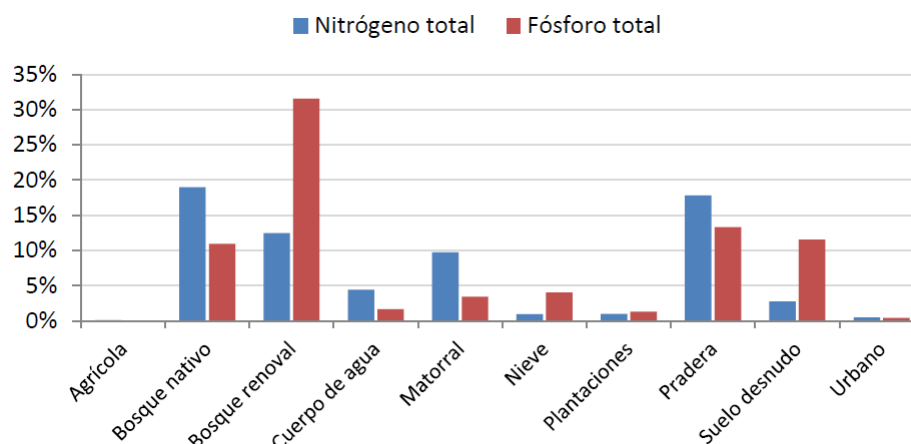


Figura 33. Contribución porcentual de cada tipo de uso de suelo con relación a la carga total anual de nutrientes en el lago Villarrica (período 2005-2009). Tomado de MMA (2017).

En Bruning (2018) también se hizo una estimación de cuánto aportan las distintas fuentes (Tabla 53), donde se señala a las pisciculturas como la principal fuente del exceso de nutrientes que llegan al lago.

Estas estimaciones se realizaron con información exclusiva de las concentraciones de nutrientes en agua superficial sin considerar el potencial aporte a partir de los flujos de agua subterránea. Esto podría resultar en una subestimación de los aportes de nutrientes al lago Villarrica. En esta sección, si bien con limitaciones asociadas a la información disponible, se considerarán los eventuales aportes del sistema subterráneo al lago.

Para hacer una estimación de lo que aporta cada fuente se detallará primero la caracterización hidrogeoquímica realizada en la sección 5 y cómo esto se relaciona con algunas fuentes detectadas para luego realizar una comparación de las concentraciones obtenidas en las campañas de 2018 y 2019 con las fuentes identificadas.

Tabla 53. Estimación de carga de nutrientes por fuente. Modificado de Bruning (2018).

Fuentes de contaminación	Flujo másico (ton/año)	
	N Total	P Total
Pisciculturas	820,78	179,55
Aguas servidas de Curarrehue	15,34	3,14
PTAS de Pucón	16,20	2,47
Fosas sépticas de la ribera sur	7,86	1,21
Uso de suelo	332,82	31,12
Total	1193	217,49

En los tratamientos estadísticos multivariante realizados se han encontrado relaciones entre las variables que apuntan a tres procesos fisicoquímicos bien definidos.

El primero, de origen natural, explica gran parte de la variabilidad en las muestras analizadas, está conformado por variables que indican que existen procesos de interacción agua-roca. Esto implica que HCO_3^- , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , SiO_2 , V, y Sr, tienen su origen, principalmente, en la alteración de los minerales que conforman las litologías locales, con una clara influencia de material granítico, andesítico y andesítico-basáltico. Las diferencias en los valores con el cual este proceso se da en las aguas indican que esta interacción se presenta con diferente intensidad en las muestras analizadas, siendo la muestra n°20, correspondiente a un pozo en el sector de Las Chilcas en la ribera sur del lago, la que presenta el valor máximo.

El segundo proceso identificado, asocia principalmente las variables SO_4^{2-} , B, F, y Cl⁻ y se ha relacionado con dos posibles orígenes, una posible influencia localizada de gases volcánicos que ocurren y han ocurrido en el área de estudio o también, estas mismas variables, podrían relacionarse con actividades antropogénicas. La evaluación de la incidencia de este proceso es difícil de realizar ya que en ambos casos son procesos que pueden tener una fuerte componente local no teniendo una distribución espacial clara en el área de estudio. Un ejemplo de esto es dado por la muestra n°23, correspondiente al pozo cercano a la planta de tratamiento de aguas servidas de Villarrica (PTAS de Villarrica), el cual presenta altos niveles de sulfato, cloro, boro, pero también de antimonio y molibdeno que son elementos más claramente relacionados a procesos antrópicos. En este caso la interpretación combina los valores encontrados con su ubicación cercana al vertedero de Villarrica (Tabla 17, Tabla 19, Tabla 20, Tabla 21, Tabla 23, Tabla 25, Tabla 26 y Tabla 27) que nos lleva a considerar que la muestra está muy probablemente afectada por procesos antropogénicos.

Considerando exclusivamente el boro, además de la muestra n°23, la n°5, tomada en el estero Cavisañi, tiene alta concentración de este elemento. En la zona hay instaladas pisciculturas, y la muestra n°5 tiene una mayor concentración en comparación con otras muestras de agua superficial.

El tercer proceso fisicoquímico identificado integra las variables NO_3^- y Zn, y se ha asociado con los procesos antrópicos (fertilización de suelos) que pueden aportar nutrientes hacia el lago. También este proceso puede tener una cierta característica local, su mayor incidencia se ha encontrado en el agua subterránea (n°25) de la ribera oeste, entre Villarrica y Flor del Lago.

Si bien tanto el nitrato como el zinc pueden tener un origen natural, los resultados descartan este origen al separarse de las demás variables asociadas a procesos naturales. Ambos elementos químicos pueden encontrarse en fertilizantes, aunque el nitrato se encuentra en las descargas de las distintas fuentes

de nutrientes aportantes al lago. Más específicamente el zinc se puede encontrar en el fertilizante superfosfato triple, el cual es el que utiliza el Instituto de Desarrollo Agropecuario (INDAP) para estimar el uso de fertilizantes en la cuenca.

Las evidencias que sustentan la hipótesis de aportes de nutrientes vía fertilizantes, principalmente desde la ribera oeste y norte, son las siguientes:

- Los mayores valores de nitrato y fosfato se han encontrado en aguas subterráneas. Además, estos son las mayores concentraciones medidas en agua, comparados a otros estudios que sólo consideraron las aguas superficiales. Los pocos datos disponibles de las propiedades acuíferas de la cuenca indican valores de transmisividad relevantes para los flujos subterráneos y, la similitud fisicoquímica de algunas muestras de agua superficial y subterránea revelan la correlación entre ellas. Esto podría leerse en clave de la influencia de las aguas superficiales en los acuíferos, pero tal relación no se conoce al detalle por la exigua cantidad de información existente a la fecha. Lo que sí es destacable es el hecho que estas concentraciones altas fueron medidas en zonas donde no hay pisciculturas cercanas y el uso del suelo es agrícola, entre otros.
- En las dos campañas, realizadas en años distintos se han medido en esta zona (la ribera oeste) los mayores valores de nitrato y fosfato (Tabla 17 y Tabla 23).
- La presencia del zinc (Tabla 20) relacionado con el nitrato soporta que el origen de éste está conexo con el uso de fertilizantes en la zona de estudio. Se conoce que el fertilizante superfosfato triple, usado en la zona (INDAP, 2018), puede tener altas concentraciones de zinc (Giuffré de López Carnelo et al., 1997; Vistoso et al., 2017). Los mismos autores indican que el fertilizante mencionado puede contener trazas de plomo. Este elemento ha sido determinado para todas las muestras de agua analizadas en el presente informe y, las de la ribera oeste (Tabla 21) tienen trazas de plomo, en concentraciones de 0,1 a 1,67 ppb, en las muestras con valores sobre el límite de detección (Tabla 21). Sin embargo, hay que considerar que naturalmente hay zinc y plomo en la cuenca, con valores medidos, en dos unidades geológicas, de 33 a 121 ppm y de 5 a 17 ppm, respectivamente (Jara et al., 2011).
- Los suelos de la ribera oeste y norte, zonas donde hay constancia del uso de fertilizantes (INDAP, 2018) presentan la concentración más alta de nitrógeno y fósforo. En las riberas mencionadas no se cuenta con la presencia de pisciculturas. Éstas se concentran en las zonas opuestas a las mencionadas.
- Los valores de $\delta^{15}\text{N}$ indican que los suelos de la ribera norte y oeste tienen una marca isotópica similar a la del nitrógeno inorgánico. Esto indica la presencia y uso de fertilizantes, ya que es muy baja la presencia natural de nitrógeno inorgánico en el área de estudio.
- De manera general, el flujo de las aguas subterráneas es hacia el lago en las cercanías de éste (Figura 11). Esto significa que los contaminantes que se desplazan en las aguas subterráneas potencialmente llegan al lago. Tal es el caso de los nutrientes generados en las fosas sépticas (ribera sur) o por fertilizantes (ribera oeste y ribera norte). Esta posibilidad está avalada por los valores de transmisividad medidos en la ribera sur que llegan hasta 3850 m²/día (Figura 10). Esto tiene implicancias directas en el transporte de estos nutrientes a través de los flujos advectivos relacionados al agua subterránea.

Si bien algunas muestras (n°20, n°25 y n°27 por ejemplo), tomadas en distintas riberas del lago, son agrupadas en el dendrograma de la Figura 17, y hasta los valores de los isótopos estables $\delta^{18}\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ y $\delta^2\text{H}-\text{H}_2\text{O}$ son similares, se observa claramente, que distintas muestras de la ribera oeste presentan elevadas puntuaciones de los componentes principales dos y tres. Son ejemplo de lo anteriormente dicho, la muestra n°23, tomada en el pozo bajo la PTAS de Villarrica, que presenta alto valor de la puntuación del CP2 y, la muestra n°25, tomada en un pozo en una zona de pastoreo y ganadería, que se relaciona principalmente

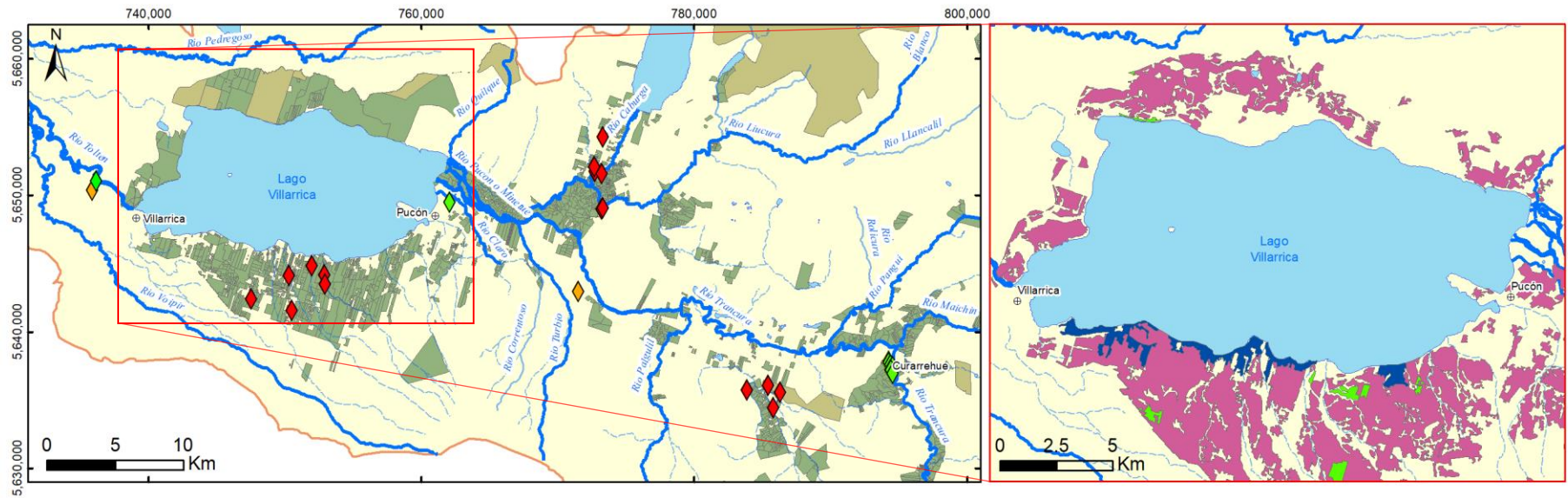
con el CP3. Estos ejemplos revelan la complejidad de los procesos que están ocurriendo en la cuenca del lago, donde a los procesos fisicoquímicos naturales se suman los antrópicos.

Es necesario destacar otro punto importante en el aporte de nutrientes al lago que es la posible influencia de las fosas sépticas. Esta posibilidad necesita ser analizada en detalle ya que, en la ribera sur, donde no se tiene industria acuícola, se han encontrado concentraciones de nitrato medibles en el agua subterránea, como por ejemplo en las muestras n°20 y 33 (Tabla 17). Otra consideración que avala esta posibilidad es que los valores de niveles piezométricos disponibles indican que las superficies freáticas son, generalmente, someras y que la dirección general de flujo de agua subterránea hacia el lago (Valenzuela, 2019).

El hecho que los lodos acuícolas presentan una concentración media de nitrógeno (83200 ppm) y fósforo (32200 ppm) es coherente con las bajas concentraciones medidas en las aguas superficiales que reciben descargas de pisciculturas, 0,14 mg/L N-NO₃ y P-PO₄ bajo el límite de detección (0,07 mg/L). Es decir que las elevadas concentraciones encontradas en las muestras de lodos, que son eliminados y no se vierten directamente a las aguas superficiales, tiene relación con las bajas concentraciones encontradas en las aguas. En la ribera sur, donde hay piscicultura, se han medido valores de nutrientes ligeramente superiores (Tabla 17) a las otras zonas. Sin embargo, los menores caudales de la zona inducen a concluir que éstos aportes son menores que los que puedan ocurrir vía río Pucón, el mayor tributario del lago Villarrica.

Si bien en 2018 se realizó un muestreo exploratorio de la cuenca, en 2019 se exploró la ribera norte del lago, donde se muestrearon aguas superficiales y subterráneas. Además, se obtuvieron muestras de la zona oeste del lago, donde se usan fertilizantes que han permitido identificar esta fuente como aportante al lago. Adicionalmente, en las riberas norte, oeste y sur se tomaron muestras de suelo que ayudaron a definir la importancia de los flujos subterráneos en el transporte de nutrientes.

En definitiva, a partir de las muestras de agua superficial y subterránea, suelos y lodos acuícolas analizadas se pudieron caracterizar las distintas fuentes que aportan nutrientes al Lago Villarrica (Valenzuela, 2019) ya que el muestreo que se realizó permitió medir las concentraciones de nitrato y fosfato antes y después de las posibles fuentes puntuales identificadas: i) pisciculturas, ii) aguas servidas sin tratamiento, iii) plantas de tratamiento de aguas servidas (PTAS), iv) vertederos y rellenos sanitarios. Así mismo se tomaron muestras en torno a potenciales fuentes difusas, como predios fertilizados, ya sea por uso de suelo agrícola o de pradera, o fosas sépticas (Figura 34).



Leyenda

Posibles fuentes contaminantes		Predios fertilizados (INDAP 2010-2015)		Uso de suelo (CONAF 2013)		Simbología			
	Aguas Servidas		Suelo de uso agrícola		Praderas		Ríos		Lagos
	Pisciculturas		Suelo de uso forestal		Rotacion cultivo-pradera		Esteros, Arroyos		Ciudades
	Vertedero o Relleno Sanitario				Zona poblada		Quebradas		Cuenca Río Toltén

Figura 34. Mapa con las posibles fuentes de contaminantes del lago Villarica. Tomado de Valenzuela (2019).

El tamaño muestral, no permite realizar un análisis detallado de la relación entre los valores de nitrato o fosfato medidos en las aguas subterráneas y superficiales y, los de predios fertilizados o suelos de praderas. Sin embargo, de manera general, se observan ciertas tendencias (Figura 35). Los valores máximos, en ambos casos, se encuentran al oeste de la zona de estudio, y la concentración media es más alta para las aguas subterráneas que para las superficiales.

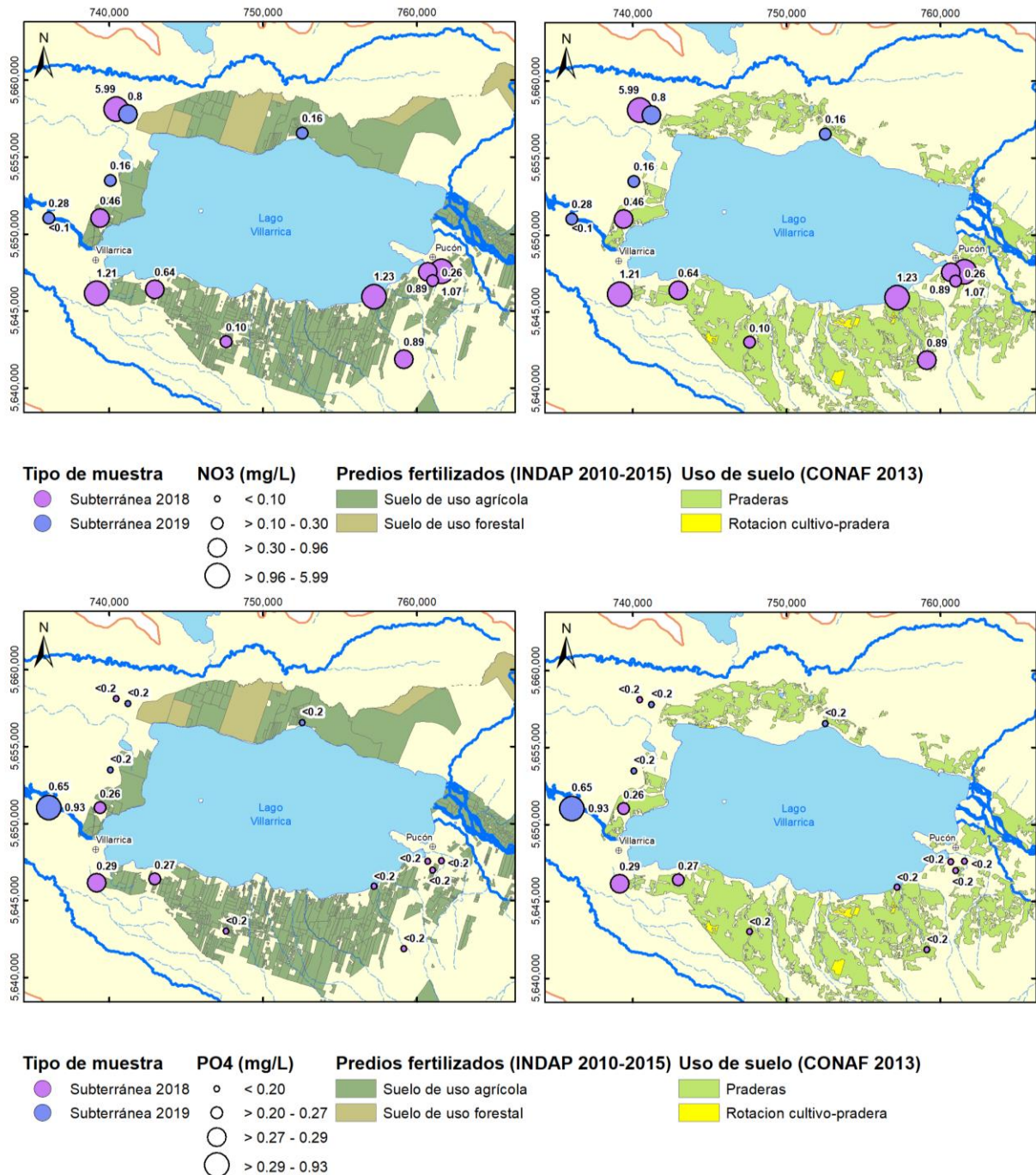


Figura 35. Mapa de predios fertilizados y de uso de suelos, junto a concentraciones de nitrato (arriba) y fosfato (abajo) medidas en pozos cercanos al lago Villarica. Creado con datos de 2018 (Valenzuela, 2019) y 2019. En ambos casos, el punto de muestreo más al oeste tiene dos valores debido a que fue muestreado en 2018 y 2019. El valor superior a este punto corresponde a 2019 y el que está a la derecha a 2018.

Con la información de las campañas 2018 y 2019 no es posible definir exactamente la importancia de la actividad agrícola y ganadera en el área de estudio y, el uso de fertilizantes, por lo que se completará la interpretación utilizando estudios disponibles.

Se considera que el fósforo es un factor limitante en la producción de cultivos y praderas en esta zona, ya que estos suelos, denominados suelos trumaos, presentan una alta adsorción para este elemento (Vistoso et al., 2017). Adicionalmente, se facilitan los períodos del año en los que es recomendable aplicar fertilizantes en este tipo de suelos (Figura 36).

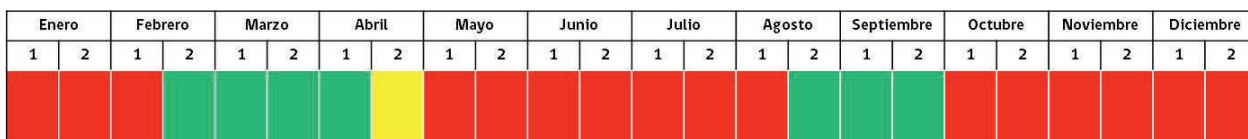


Figura 36. Quincenas de los meses en las cuales es recomendado aplicar fertilizantes a los suelos trumaos. Durante los períodos en rojo no se recomienda la aplicación de fertilizantes, en verde es el momento óptimo de aplicación y en amarillo la aplicación está sujeta a condiciones climáticas favorables. Tomado de Vistoso et al. (2017).

Se realizó un análisis de componentes principales (ACP) con rotación Varimax de manera exploratoria para los datos de matriz sedimentaria y para los de matriz acuosa de DIRECTEMAR (Figura 37). Los resultados en los sedimentos indican que en el primer componente se encuentran los elementos traza asociados a la influencia de la litología local según los datos reportados en los mapas geológicos, como zinc, plomo, cromo y, en menor parte, cobre, en el segundo componente se encuentra principalmente el fósforo con menores aportes de plomo, cromo y materia orgánica, y en el tercero se encuentra el nitrógeno con una presencia menor de cadmio y materia orgánica (Figura 38) ambos asociados a potenciales aportes antrópicos al lago.

Es necesario destacar que el uso de estos datos está orientado a mostrar la temporalidad de las variaciones detectadas en la matriz sedimentaria y acuática del lago, y que los resultados del ACP se deben interpretar de manera más bien cualitativa, ya que la mayoría de los datos tienen valores bajo el límite de detección.



Figura 37. Estaciones de monitoreo DIRECTEMAR para matriz sedimentaria del lago Villarica y para matriz acuosa del lago Villarica.

Se ingresaron los meses del año y las estaciones como variables suplementarias, y se encontró que para los meses donde se recomienda el uso de fertilizante se tiene mayor carga de los tres componentes antes mencionados, en este caso, marzo, agosto y septiembre.

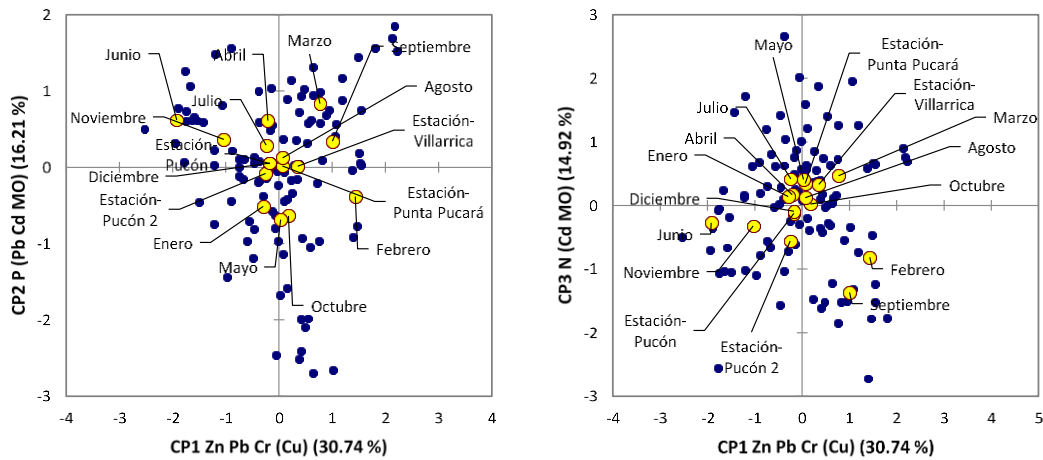


Figura 38. ACP con rotación Varimax en los datos químicos de la matriz sedimentaria del lago Villarrica elaborados por DIRECTEMAR. Las muestras fueron tomadas entre 1997 y 2011. Los puntos azules corresponden a las observaciones mientras que los puntos amarillos marcan los centroides de las variables suplementarias utilizadas, las cuales son mes del año, estación de muestreo y profundidad de muestreo.

Similarmente, los resultados del ACP exploratorio con rotación Varimax, para los datos de las muestras de matriz acuosa indican plomo, cadmio y cromo en el primer componente, fósforo y mercurio para el segundo, y zinc y nitrógeno, con leves aportes de coliformes fecales, para el tercer componente (Figura 39).

Igual al ACP anterior, se consideraron los meses del año y las estaciones de muestreo como variables suplementarias, además de la profundidad en que fueron tomadas las muestras. En concordancia con los resultados de sedimentos se tienen mayores puntuaciones para los meses en los que se recomienda utilizar fertilizantes, abril, agosto y, especialmente, septiembre, y para las estaciones al norte (Estero Trarilefú) y oeste (Sector río Toltén) del lago.

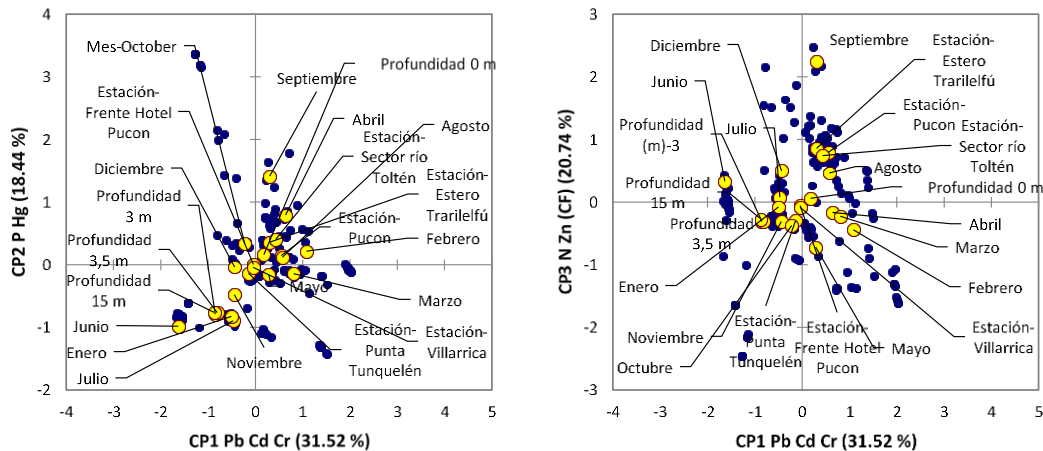


Figura 39. ACP con rotación Varimax en los datos químicos de la matriz acuosa del lago Villarrica elaborados por DIRECTEMAR. Las muestras fueron tomadas entre 1993 y 2011. Los puntos azules corresponden a las observaciones mientras que los puntos amarillos marcan los centroides de las variables suplementarias utilizadas, las cuales son mes del año, estación de muestreo y profundidad de muestreo.

En el caso de las fosas sépticas a lo largo de la ribera sur, éstas se asocian a la zona poblada que ahí se encuentra. Debido al espaciamiento del muestreo no es posible establecer claramente la influencia de las zonas pobladas (Figura 40) en los aportes al lago Villarrica.

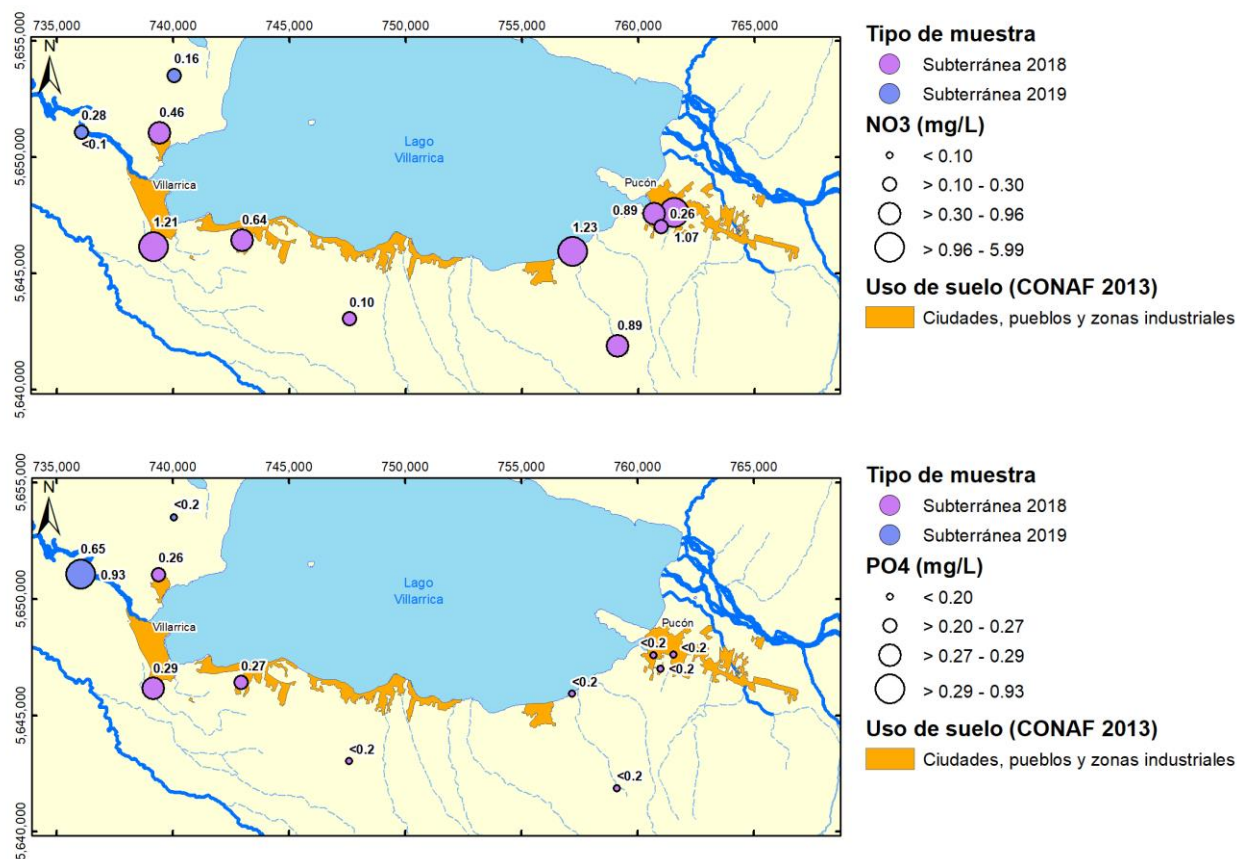


Figura 40. Concentraciones de nitrato (arriba) y fosfato (abajo) medidas para muestras de enero de 2018 y enero de 2019. Creado con datos de 2018 (Valenzuela, 2019) y 2019. El punto de muestreo más al oeste tiene dos valores debido a que fue muestreado en 2018 y 2019. El valor 0.93 mg/L corresponde a 2019. Zonas pobladas en la ribera sur del lago Villarrica. Las zonas en la ribera sur, entre Villarrica y Pucón, no cuentan con alcantarillado, y tienen fosas sépticas.

En el caso de las pisciculturas, éstas se agrupan en tres zonas de la cuenca: en la ribera sur del lago Villarrica en torno a los esteros Loncostraro, Correntoso y Molco, en el río Caburga cerca de la zona de confluencia con el río Liucura, y en el estero Cavisañi, el cual recibe aportes de distintos esteros donde hay pisciculturas.

Para las aguas superficiales de estas zonas, no hubo concentraciones de fosfato sobre el límite de detección.

En el caso del nitrato, las mayores concentraciones medidas en agua superficial se encuentran en los esteros que hospedan las pisciculturas, en la ribera sur del lago. Las concentraciones encontradas en torno a la confluencia de los ríos Caburga y Liucura son significativas pero menores y, en la zona del estero Cavisañi no se midieron concentraciones sobre el límite de detección (Figura 41).

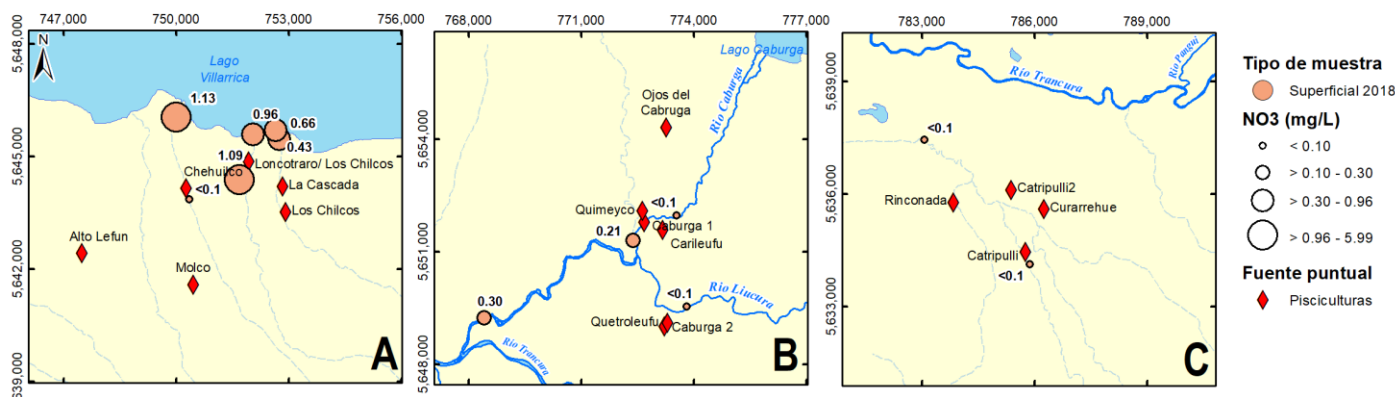


Figura 41. Concentraciones de nitrato medidas en las zonas donde hay pisciculturas. Estas zonas pueden ser la ribera sur del lago (A), alrededor de la confluencia de los ríos Liucura y Caburga (B), y en torno al estero Cavisañi (C). Modificado de Valenzuela (2019). Contiene sólo datos de 2018.

Comparando estos resultados con las emisiones declaradas por las pisciculturas resulta que no se han podido medir valores sobre el límite de detección para el fosfato, esto se debe muy probablemente al hecho que las pisciculturas no vierten constantemente la misma cantidad a los cursos de agua (Tabla 54).

Tabla 54. Concentraciones de fósforo total de las descargas de las pisciculturas para cualquier día de enero 2018. Calculado en base a promedios de las emisiones declaradas para enero de 2018. No se tenían las declaraciones de todas las pisciculturas, y para las pisciculturas Quimeyco y Chehuilco se decidió no hacer el cálculo debido al elevado límite de detección que tenían sus muestras (0,6) con respecto a las de otras pisciculturas (0,2), lo que puede generar problemas de cálculo para las estimaciones.

Piscicultura	Fósforo total (mg P/L)	Caudal (m ³ /s)	Zona
Caburga 1	0,37	0,05	Río Caburga
Caburga 2	0,51	0,44	Río Caburga
Catripulli	0,51	0,89	Estero Cavisañi
Curarrehue	0,66	1,92	Estero Cavisañi
La Cascada	0,71	0,02	Ribera sur
Loncotraro	0,54	0,61	Ribera sur
Los Chilcos	0,70	0,07	Ribera sur
Molco	0,40	0,42	Ribera sur
Quetroleufu	0,31	0,36	Río Caburga

Se realizó una estimación de la carga de nutrientes que generan las pisciculturas en base a las emisiones declaradas por cada una (Figura 42).

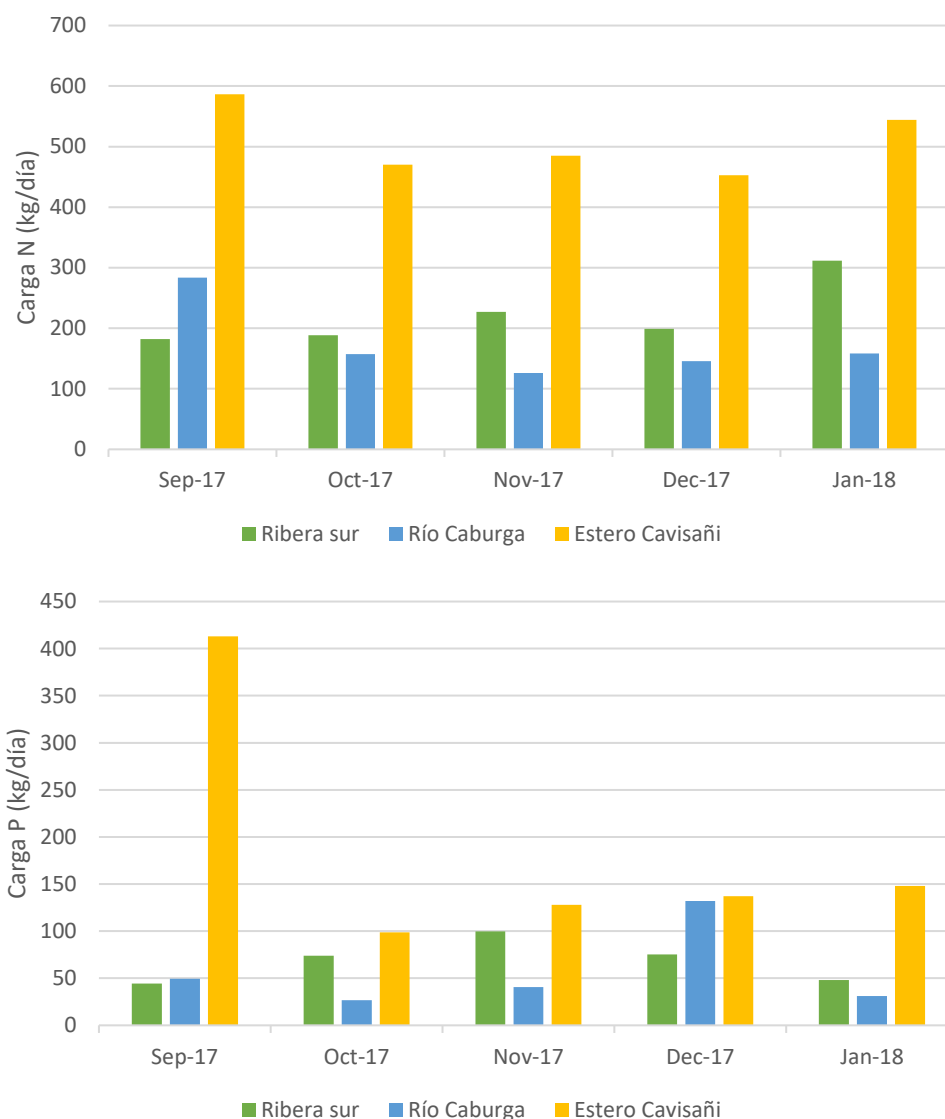


Figura 42. Aportes de nutrientes, en kg, de las diferentes zonas en las que se encuentran pisciculturas para un día cualquiera de un mes determinado. Calculado en base a las emisiones promedio de cada mes declaradas por las pisciculturas. No se tenían las declaraciones de todas las pisciculturas, y para las pisciculturas Quimeyco y Chehuilco se decidió no hacer el cálculo debido al elevado límite de detección de fósforo que tenían sus muestras (0,6) con respecto a las de otras pisciculturas (0,2), lo que puede generar problemas de cálculo para las estimaciones.

El caso de las aguas servidas ha sido tratado considerando dos casos: i) Sin planta de tratamiento de aguas servidas (PTAS), como en Curarrehue; ii) con PTAS, como en Pucón y Villarrica. Para las aguas servidas en Curarrehue, no se detectaron concentraciones de nitrato o fosfato sobre el límite de detección (Figura 43). Antes de la PTAS de Pucón no se midieron nutrientes sobre el límite de detección, aunque después de su descarga se midió una concentración de nitrato levemente superior al límite de detección (Figura 43). En un pozo (n°23) agua abajo de la PTAS de Villarrica, se ha medido el máximo valor de fosfato en el área de estudio, tanto para 2018 como para 2019. En el caso del nitrato, en el mismo pozo se midió un valor bajo el límite de detección en 2018 pero en 2019 se midió 0,28 mg/L (Figura 44).

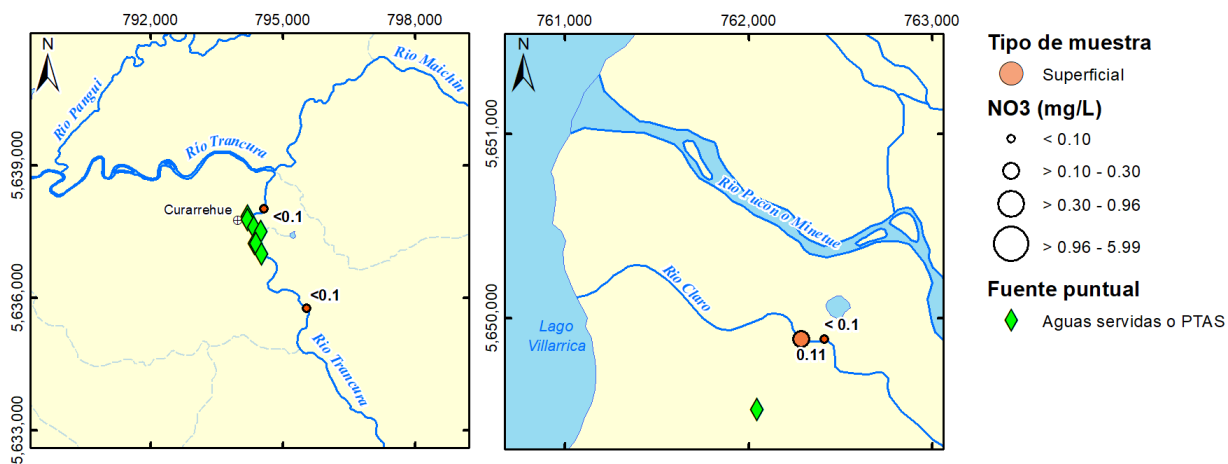


Figura 43. Concentraciones de nitrato medidas antes y después de las descargas de aguas servidas sin tratamiento en Curarrehue (izquierda) y de la PTAS de Pucón (derecha). Modificado de Valenzuela (2019). Creado sólo con datos de enero 2018.

No se sabe si los aportes de las aguas servidas de Curarrehue llegan hasta el lago Villarrica, ya que el nitrógeno y el fósforo tienden a ser bastante reactivos debido a su uso como fuente de alimento para organismos, aunque según estimaciones en Bruning (2018) ambos llegan hasta el lago debido a la velocidad del caudal los ríos.

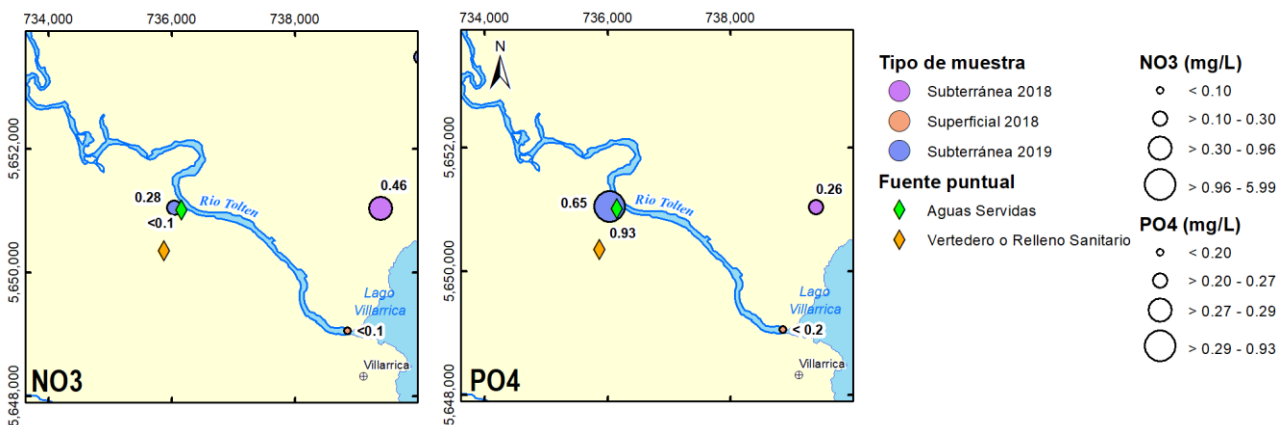


Figura 44. Concentraciones medidas en un pozo de la PTAS de Villarrica. Creado con datos de 2018 (Valenzuela, 2019) y 2019. Concentraciones de nitrato (a la izquierda) y de fosfato (a la derecha), para muestras de 2018 y 2019. El punto de muestreo más al oeste tiene dos valores debido a que fue muestreado en 2018 y 2019. El valor a la izquierda a este punto corresponde a 2019 y el que está abajo a 2018.

No es posible descartar que el relleno sanitario de Villarrica pueda tener alguna participación en las concentraciones medidas en esta zona como lo sugieren los valores de metales pesados medidos en el pozo aguas abajo de la PTAS.

El principal tributario del lago Villarrica es el río Pucón, que recibe las aguas de los diferentes tributarios antes de llegar al lago. En las muestras de enero 2018 realizadas por el presente estudio no se obtuvieron concentraciones de nitrato o fosfato sobre el límite de detección instrumental, y para obtener un balance se usarán los datos reportados en el informe de UFRO (2018) y los valores de las emisiones declaradas por las pisciculturas.

Con datos presentes en el informe realizado por la UFRO (2018), se puede comparar la carga de nutrientes que entra al lago mediante el río Pucón y los esteros de la ribera sur, donde se encuentran varias

pisciculturas. Las cargas que entran al lago a través del río Pucón pueden ser hasta 6 veces las de la ribera sur para el nitrógeno, y hasta 20 veces para el caso del fósforo (Figura 45).

El gran caudal del río Pucón de aproximadamente 250-350 m³/s, hace suponer que es el principal aportante de nutrientes al lago a pesar de que las cargas de éstos estén muy diluidas en sus aguas.

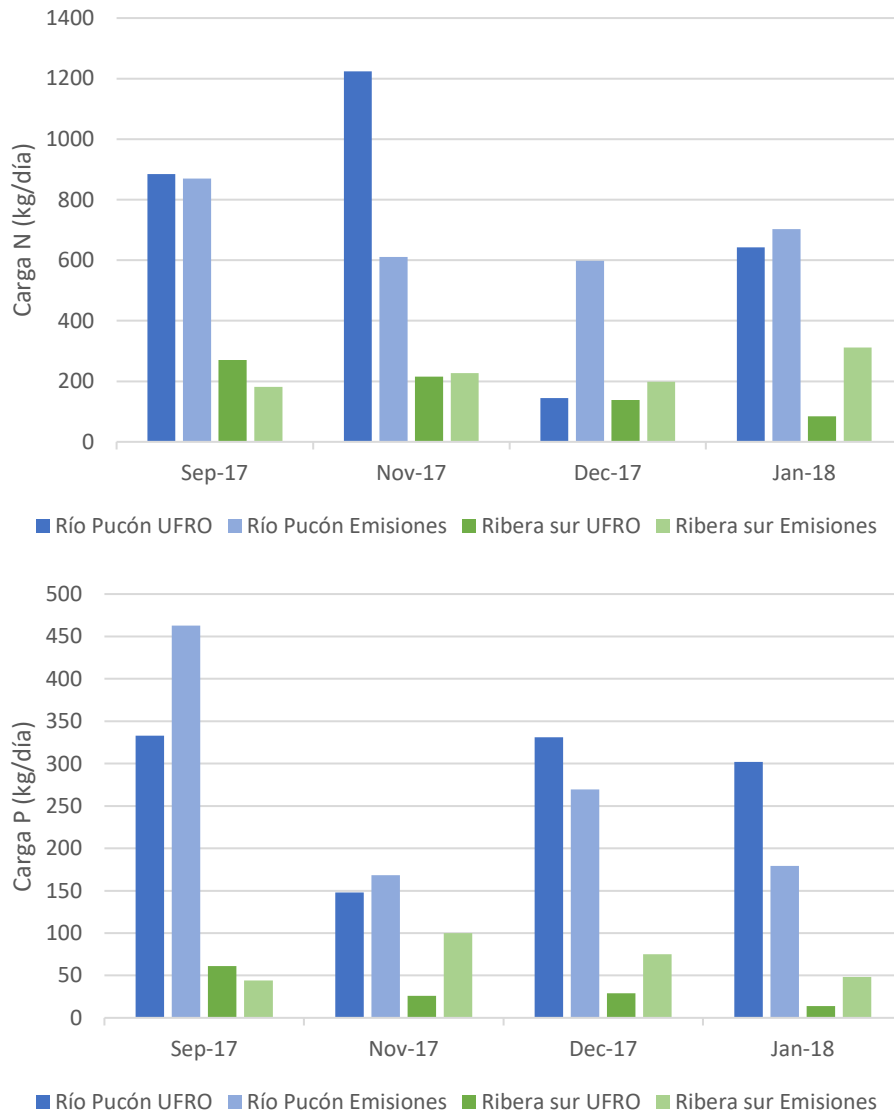


Figura 45. Aportes de nutrientes al lago Villarrica a través del río Pucón y de los esteros de la ribera sur. Se compara lo declarado por las pisciculturas para el mes correspondiente de las mediciones en UFRO (2018).

No sólo es importante conocer lo que entra al lago, sino también es necesario saber la cantidad de nutrientes que sale del lago. Esto permite conocer mejor el funcionamiento y realizar un balance de nutrientes en el lago.

Con la información de los monitoreos realizados por la DGA entre 2010 y 2017, específicamente los datos de caudales y, las concentraciones de nitrógeno y fósforo del río Pucón y del río Toltén, principal efluente, se puede realizar un balance de la carga de nutrientes en el lago (Figura 46).

Cabe destacar que los datos de concentración de nutrientes se refieren a muestras superficiales en los ríos mencionados anteriormente, y que el lago presenta una estratificación térmica en verano que podría influir en la distribución de los nutrientes en el lago.



Figura 46. Balance de nutrientes para el lago Villarrica entre los años 2010 y 2017, realizado con datos de la DGA de caudal y concentración de los ríos Pucón y Toltén. Las líneas horizontales azules representan los promedios de las cargas para el río Pucón, punteadas para los meses de octubre solamente, y sólidas para todos los datos.

El balance realizado muestra que sale más nitrógeno del que entra y, al contrario, entra más fósforo del que sale. Los dos nutrientes se comportan de manera diferente. En el caso del fosfato, este puede ser acumulado en los sedimentos mientras que las diferencias sistemáticas en el nitrógeno requieren profundizar su estudio.

Realizando el mismo balance considerando las emisiones declaradas por las pisciculturas, las diferencias encontradas mantienen la misma tendencia (Figura 47). Cabe destacar que si bien las pisciculturas tienen una participación en la carga de nutrientes que llega al lago, los números indican claramente que existen otras contribuciones, necesaria para explicar los valores que llegan por el río Pucón.

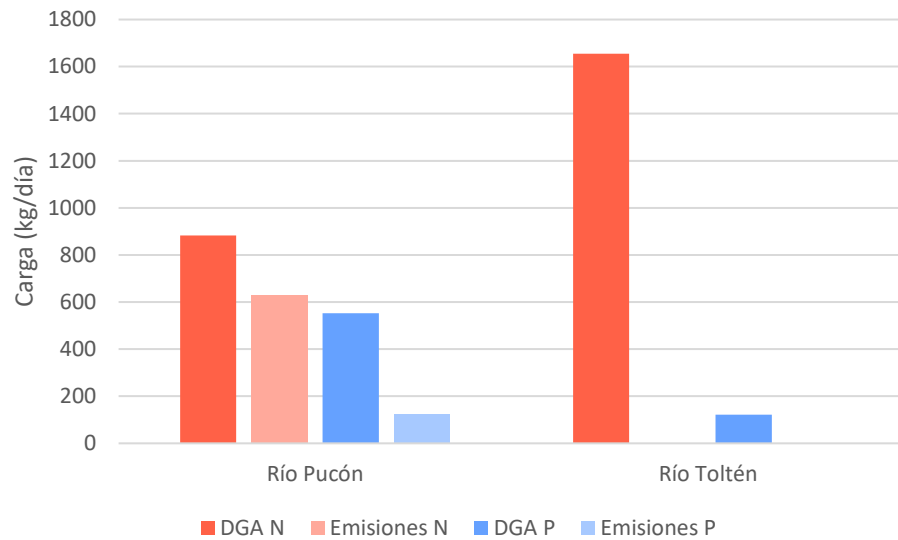


Figura 47. Comparación entre las cargas de nutrientes medidas por el monitoreo DGA y entre las cargas estimadas a partir de las emisiones declaradas por las pisciculturas, correspondientes para un día cualquiera de octubre 2017. Se mantiene la tendencia general de los datos históricos de la Figura 46.

La ausencia de datos medidos en continuo, así como el hecho que los datos disponibles no presentan intervalos de tiempos regulares en las series temporales, influye en la determinación de los procesos y mecanismos que gobiernan el balance de nutrientes en el lago.

Estas dificultades se amplían a la hora de determinar la influencia de las aguas subterráneas en el transporte de nutrientes hacia el lago ya que hasta ahora no se habían explícitamente incluido en los cálculos.

Los datos piezométricos disponibles muestran que de manera general en la cuenca hay un flujo de agua subterránea hacia el lago (Figura 11), y que el acuífero es heterogéneo con zonas de alta transmisividad (Figura 10). Esto significa que existen flujos relativamente rápidos que pueden aportar al lago los nutrientes aplicados en superficie, que llegan a las aguas subterráneas durante los eventos de recarga.

Utilizando la ley de Darcy, los datos de transmisividad y del gradiente hidráulico de la DGA, y considerando el perímetro del lago, se puede hacer una estimación de los potenciales flujos subterráneos que llegan al lago. Utilizando la ecuación $Q = TiW$, donde T es la transmisividad, i es el gradiente hidráulico, W es el largo de la sección a través de la cual el agua fluye, en este caso, el perímetro del lago, se estima el caudal Q que fluye a través de la sección así definida (Figura 48).

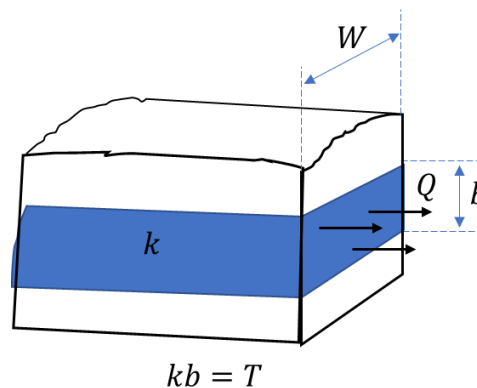


Figura 48. Diagrama del proceso de flujo que representa la ecuación $Q = TiW$. El parámetro k corresponde a la conductividad hidráulica y b al espesor saturado.

Con esta información es posible determinar la carga de nutrientes que entra al lago considerando el flujo másico. Es decir, se multiplicarán las concentraciones de nitrato y fosfato, medidas en la campaña de 2018 en el agua subterránea, por el flujo estimado hacia el lago. Se eligen estas muestras para comparar con las estimaciones realizadas con los datos de enero 2018 presentes en el informe realizado por la UFRO (2018).

Para hacer la estimación se propondrán cuatro casos (Tabla 55), que intentan reflejar de una manera amplia lo que sucede en la cuenca, ya que no se tiene información actualizada de los parámetros hidrogeológicos en la cuenca. El cálculo de los parámetros utilizados se incluye en Anexo D.

Tabla 55. Cuatro casos distintos para la estimación de los aportes de nutrientes a través de las aguas subterráneas que fluyen hacia el lago Villarrica. Los casos se definen en base a las variables utilizadas, las cuales son transmisividad promedio total (\bar{T}_t), transmisividad promedio de los pozos cercanos al lago (\bar{T}_c), gradiente hidráulico promedio total (\bar{i}_t), gradiente hidráulico promedio de los pozos cercanos al lago (\bar{i}_c), concentración promedio de nitrógeno total de nitrato en muestras de enero 2018 ($\bar{N} \text{ NO}_3$) y concentración promedio de fósforo total de fosfato en muestras de enero 2018 ($\bar{P} \text{ PO}_4$).

	Q (m ³ /día)	Carga N-NO ₃ (kg/día)	Carga P-PO ₄ (kg/día)	Variables
Caso 1	1217842	260	90	$\bar{T}_t, \bar{i}_t, \bar{N} \text{ NO}_3, \bar{P} \text{ PO}_4$
Caso 2	1934220	413	143	$\bar{T}_t, \bar{i}_c, \bar{N} \text{ NO}_3, \bar{P} \text{ PO}_4$
Caso 3	2281326	487	169	$\bar{T}_c, \bar{i}_t, \bar{N} \text{ NO}_3, \bar{P} \text{ PO}_4$
Caso 4	3623282	774	268	$\bar{T}_c, \bar{i}_c, \bar{N} \text{ NO}_3, \bar{P} \text{ PO}_4$

Como puede observarse en la Tabla 55 los resultados indican valores muy diferentes entre los casos analizados que comparados con los aportes superficiales significan aportes entre 24% y 72% para el nitrógeno y entre 28% y 81% para el fosforo respectivamente.

La presencia de flujos subterráneos en relación con la estratificación térmica puede adquirir relevancia al acumularse en las zonas inferiores del lago hasta que un proceso de mezcla lo lleve a la superficie.

Assumiendo que los aportes de nutrientes subterráneos se asocian a los producidos por fertilizantes y, por fosas sépticas, considerando que éstas últimas están concentradas en la ribera sur, se tiene que cada uno representa un 67% y un 33%, respectivamente del total de las aguas subterráneas.

Los porcentajes presentados son estimaciones muy generales y probablemente poco exactas ya que es difícil establecer los mecanismos exactos por los que entran los nutrientes por fertilizantes o por fosas sépticas al lago con la información actual.

Cabe destacar que es posible que parte de los nutrientes asociados a fertilizantes también genere aportes en los cursos de agua superficial. Por ejemplo, los datos de octubre 2017 (Figura 47) leídos en relación a los períodos de aplicación de fertilizantes (marzo y septiembre en Figura 36), podrían ser explicados considerando que parte de lo aplicado sea arrastrado por las lluvias a los cauces mediante escorrentía. Estos cálculos asumen que la diferencia entre lo detectado en aguas superficiales y lo declarado por las pisciculturas se debe al uso de fertilizantes y por lo tanto tienen que ser interpretados considerando tal simplificación. Un mecanismo parecido podría explicar el promedio más alto de nutrientes medido para los meses de octubre comparado con los otros meses en los monitoreos históricos de la DGA (Figura 46).

En resumen, aún no disponemos de suficiente información para determinar los mecanismos específicos y las cantidades de nutrientes exactas, pero se puede tener una idea de la magnitud de los aportes que genera cada fuente. Para simplificar los cálculos no se considerarán las reacciones que puedan

tener los compuestos camino hacia el lago, y se asumirá que los aportes de agua subterránea son constantes (Figura 49).

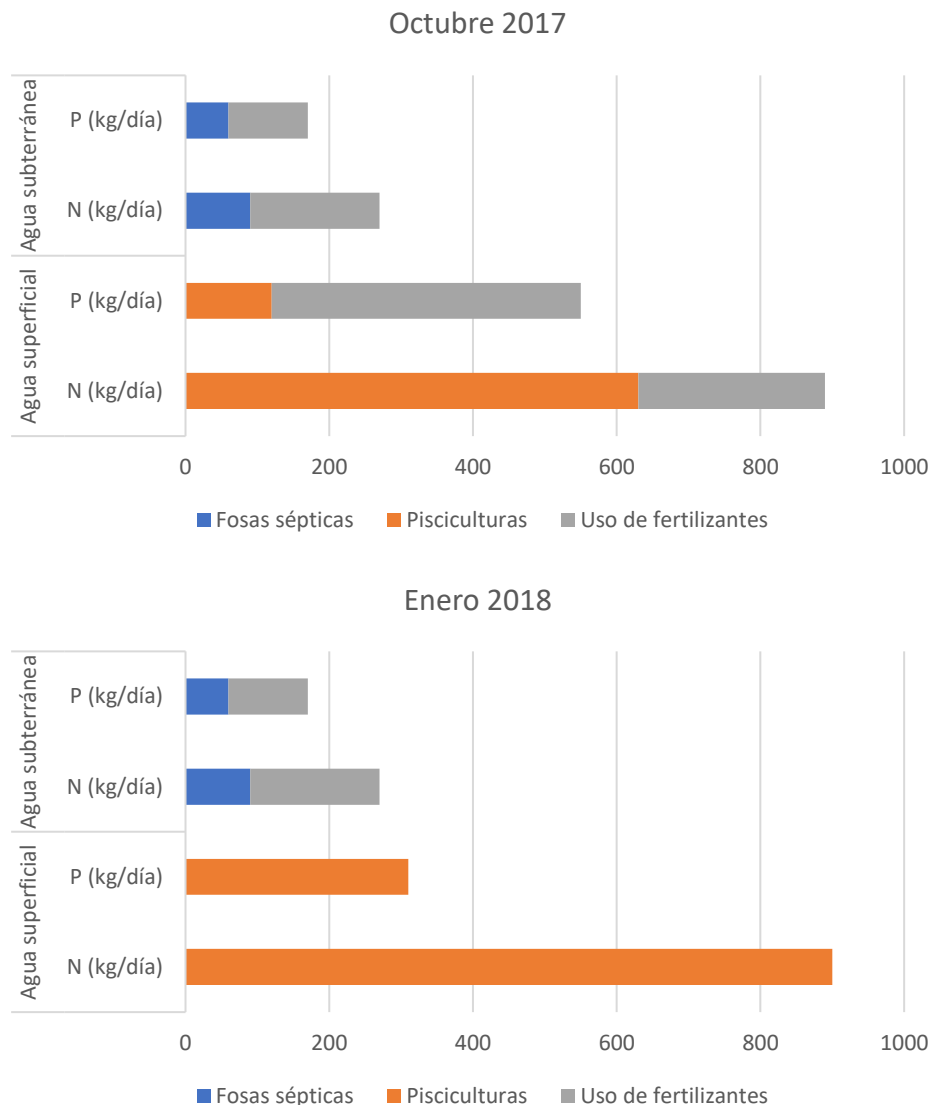


Figura 49. Estimación de aportes de las distintas fuentes, para dos periodos. Uno donde la aplicación de fertilizantes hace aportes al agua superficial, y otro donde sólo las pisciculturas hacen aportes en cursos superficiales. Los aportes estimados corresponden a un día cualquiera dentro del mes señalado.

Es entonces posible que los fertilizantes no sólo pueden tener una contribución en los aportes de aguas subterráneas, sino también en los aportes de aguas superficiales en los meses posteriores a los periodos de fertilización, especialmente en la carga de fósforo, lo cual parece consistente con los ACP realizados a los datos de matriz acuosa de DIRECTEMAR (Figura 39).

La importancia de lo anterior radica en que el fósforo es un compuesto limitante para el desarrollo de proliferaciones algales, y una mayor cantidad de éste puede afectar a los procesos que llevan a deteriorar la calidad ambiental del lago (ver la sección 2).

Los resultados obtenidos en esta sección tienen un carácter general. Futuros análisis y monitoreos en la cuenca deberían considerar el funcionamiento del lago y la heterogeneidad del sistema superficial y subterráneo para realizar cálculos y estimaciones de los aportes de nutrientes.

8. Conclusiones y recomendaciones

A modo de resumen se presentan las principales conclusiones derivadas del presente estudio en relación con el cumplimiento de los objetivos específicos.

El monitoreo de la cuenca del lago Villarrica, de acuerdo con la distribución de las fuentes de contaminación puntuales y difusas, ha revelado la fuerte relación de las aguas superficiales y subterráneas. Estas últimas se desplazan por un medio subterráneo muy heterogéneo y cuyas medidas de los niveles piezométricos indican una dirección de flujo preferente hacia el lago. Es decir, de alguna manera las aguas subterráneas aportan al balance del lago y se necesita evaluar en detalle estos aportes.

La caracterización hidroquímica e isotópica de las diferentes muestras de agua superficial y subterránea y, de suelos y lodos de piscicultura, recolectadas en la cuenca, indican que las aguas presentan baja mineralización, que el proceso fisicoquímico principal es la interacción agua-roca, seguido de procesos relacionados con la presencia del volcán activo Villarrica y con procesos antrópicos, sobre todo derivados de la actividad de pastoreo y agrícola que se da en la cuenca.

La escasa mineralización de las aguas ha dificultado bastante el análisis isotópico. A pesar de esto, los isótopos estables indican que todas las aguas analizadas proceden de episodios de recarga actuales sugiriendo que tanto las aguas superficiales como las subterráneas no tienen tiempos de residencia elevados que permitan una modificación isotópica de las mismas. Un par de muestras de agua superficial muestran un probable proceso de evaporación, que es concorde a la época del muestreo y a la situación del lugar de toma. Ha sido posible determinar el isótopo de N-NO₃ en una sola muestra de agua, la n°25 situada en la ribera oeste del lago. Esta muestra ha revelado el mayor contenido de N en las muestras analizadas y presenta una signatura isotópica que conduce a nitrógeno orgánico cuyas fuentes posibles son la materia orgánica natural de los suelos, los fertilizantes orgánicos o fosas sépticas. Indicando claramente la necesidad de explorar más en los aportes asociados a fertilizantes y a las fosas sépticas.

Los aportes de las distintas fuentes detectadas, tomando en cuenta los análisis realizados y la información recabada, indican que las principales fuentes de nutrientes son el uso de fertilizantes, las fosas sépticas y las pisciculturas. Aportes menores se producen por descargas de aguas servidas, con y sin tratamiento. Aún es difícil esclarecer la influencia del vertedero municipal de Villarrica en las aguas subterráneas, pero se asocia a las mayores concentraciones de fosfato en el área de estudio, por lo que es un punto de interés que necesita un seguimiento.

Las pisciculturas realizan sus aportes principalmente a través de las aguas superficiales, mientras que las fosas sépticas lo hacen a través de las aguas subterráneas. Los fertilizantes utilizados pueden aportar nutrientes al lago Villarrica de manera superficial, cuando las lluvias y, posiblemente el riego, los arrastran a los cursos superficiales cuando son aplicados, o de manera subterránea, cuando se dan las condiciones para que se infiltren hasta las aguas subterráneas y de ahí hacia el lago.

El potencial aporte de nutrientes que generan las áreas de pastoreo podría tener relevancia en el balance de los aportes debido a que las áreas de pastoreo son extensas y se asocian espacialmente a los cursos de agua superficiales y al lago.

La dinámica y funcionamiento del agua subterránea en la cuenca necesitan mayores estudios que permitan definir en detalle todos los mecanismos y procesos vinculados a los aportes de nutrientes al lago y a los eventos de la proliferación de algas.

A continuación, se presentan una serie de recomendaciones que podrían ayudar a mejorar el conocimiento y monitoreo de la cuenca y, asegurar el éxito del plan de descontaminación.

Para la mejora del monitoreo del lago se recomienda medir en continuo del nitrógeno y fósforo en el río Pucón y en el río Toltén. Esto va a permitir no sólo la posibilidad de hacer un balance detallado de las cargas de nutrientes en el lago, sino que también va a indicar los períodos en los que el lago es más vulnerable a los aportes. Se podría incluso determinar los umbrales de carga de nutrientes, a través de las aguas superficiales, que producen los eventos de proliferación.

Existe literatura relacionada con el uso de este tipo de instrumentos y los datos que podrían aportar como por ejemplo los resultados de Warner et al. (2013) en el río Kickapoo, Illinois. En este trabajo se puede apreciar la capacidad y los resultados obtenidos a partir de un monitoreo continuo con un sensor de nitrato que registra los valores mediante espectroscopia de absorción atómica con un límite de detección de 0,05 mg/L

Los resultados obtenidos en el lago Villarrica con este proyecto, han puesto de manifiesto la participación del agua subterránea en los aportes que llegan al lago, por lo tanto, se sugiere encarecidamente empezar un control sistemático de las mismas. El problema objeto de estudio requiere analizar la distribución de los nutrientes en profundidad para poder establecer la ocurrencia y los cambios que se pueden dar en la vertical. Esto requiere la perforación de pozos cercanos al lago, para monitorear las variaciones de los niveles de las aguas subterráneas y de las concentraciones de nutrientes en éstas. Además, estos pozos servirán para estimar las propiedades hidrogeológicas en las cercanías del lago. Con estos datos, se pueden determinar zonas y períodos en los cuales se producen mayores aportes por vía subterránea. Las áreas prioritarias para esto son la ribera sur, para poder medir los aportes de las fosas sépticas y, la zona de la ribera norte o noroeste, para comprender la influencia de los fertilizantes.

Igual importancia tiene el control en detalle de los tributarios para una mejor definición de las áreas de vigilancia de las NSCA del lago Villarrica. Finalmente, se deberían considerar las aguas subterráneas los monitoreos de las NSCA.

Finalmente, en el monitoreo de las proliferaciones algales, el uso de estaciones estáticas no parece ser adecuado para analizar eventos en los cuales la severidad depende fuertemente de parámetros dinámicos (por ejemplo, el viento, los caudales y los aportes de nutrientes). Con información estática no es simple definir eventos de proliferación que, generalmente, se definen en base a la densidad de algas y/o cianobacterias. Estas densidades pueden darse de manera diferente en el lago y los métodos de monitoreo pueden arrojar a consideraciones diferentes como es el caso de los datos relativos a la concentración de Clorofila *a* para un evento de 2012, medida para el monitoreo de la DGA y para un estudio de Nimptsch et al. (2015). La diferencia en la medida podría estar relacionada a la posición relativa de la estación de la DGA, aproximadamente a 100 m de la playa, donde estaban concentradas las cianobacterias, mientras que en Nimptsch et al. (2015) se tomó la muestra de algas directamente de la escoria algal en la playa.

9. Referencias

- Bbalali, S., Hoseini, S. A., Ghorbani, R., & Kordi, H. (2013). Relationships between Nutrients and Chlorophyll a Concentration in the International Alma Gol Wetland, Iran. *Journal of Aquaculture \& Research Development*, 4(3).
- Bruning, M. B. (2018). *Estudio de aporte de carga de nutrientes por fuentes contaminantes y análisis de escenarios de descontaminación mediante un modelo de calidad de aguas en el lago Villarrica*. (Tesis de Magíster, Memoria de Título), Universidad de Chile, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, Departamento de Ingeniería Química, Biotecnología y Materiales.
- Bu, H., Zhang, Y., Meng, W., & Song, X. (2016). Effects of land-use patterns on in-stream nitrogen in a highly-polluted river basin in Northeast China. *Science of the Total Environment*, 553, 232–242.
- Chorus, I. (2001). *Cyanotoxins: occurrence, causes, consequences*. Berlin: Springer. doi:10.1007/978-3-642-59514-1
- Cravotta III, C. (1995). *Use of stable isotopes of carbon, nitrogen, and sulfur to identify sources of nitrogen in surface waters in the Lower Susquehanna River basin, Pennsylvania*. US Geological Survey.
- Curt, M. D., Aguado, P., Sánchez, G., Bigeriego, M., & Fernández, J. (2004). Nitrogen isotope ratios of synthetic and organic sources of nitrate water contamination in Spain. *Water, air, and soil pollution*, 151(1-4), 135-142.
- Custodio, E., & Llamas, M. R. (1976). *Hidrología subterránea*. Omega Barcelona.
- De Vivo, B., & Lima, A. (1995). *Elementi e metodi di geochimica ambientale*. Ed. Liguori.
- De Vivo, B., Lima, A., Bove, M., Albanese, S., Cicchella, D., Sabatini, G., . . . Frizzo, P. (2008). Environmental geochemical maps of Italy from the FOREGS database. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, 8(3-4), 267-277.
- Departamento de Economía Ambiental, Ministerio del Medio Ambiente. (2011). *Análisis general de impacto económico y social del Anteproyecto de Normas Secundarias de Calidad Ambiental para la protección de las aguas del lago Villarrica*.
- Dillon, P. (1975). The phosphorus budget of Cameron Lake, Ontario: The importance of flushing rate to the degree of eutrophy of lakes. *Limnology and Oceanography*, 20(1), 28-39.
- Drever, J. I. (1997). *The geochemistry of natural waters* (3rd ed.). Englewood Cliffs, New Jersey 07632: Prentice.Hall, Inc.
- Fundación Red de Nuevas Ideas. (2018). *Informe blooms lago Villarrica (1993-2018). Una contribución desde la ciencia ciudadana*. Fundación Red de Nuevas Ideas.
- Giuffré de López Carnelo, L., Ratto de Miguez, S., & Marbán, L. (1997). Heavy metals input with phosphate fertilizers used in Argentina. *The Science of the Total Environment*(204), 245-250.
- Gobierno de Chile, Ministerio de Obras Públicas, Dirección General de Aguas, División de Estudios y Planificación. (2016). *Estudio hidrogeológico, Región de la Araucanía*. Realizado por ARCADIS, Santiago.
- Hale, M., & Plant, J. A. (1994). *Drainage Geochemistry. Handbook of Exploration Geochemistry* (Vol. 6). Elsevier Science.

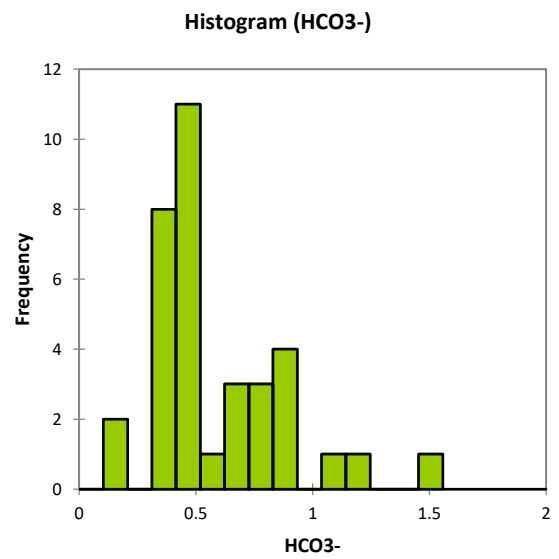
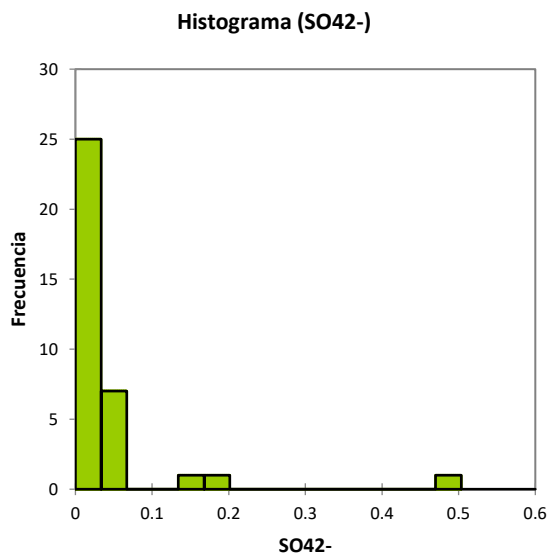
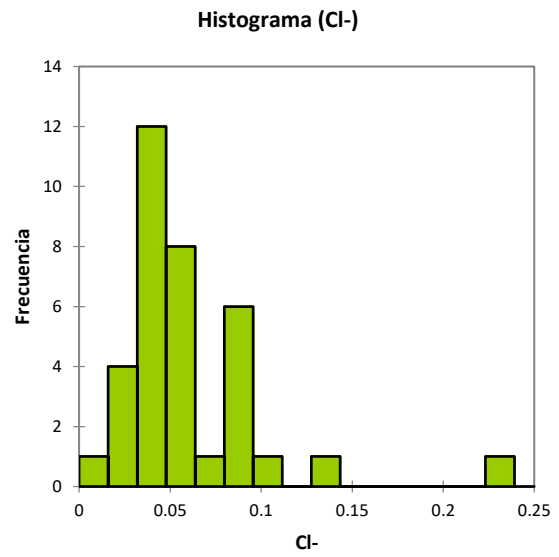
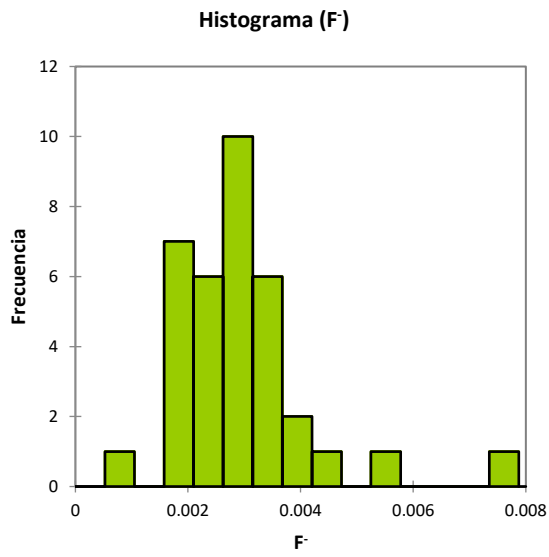
- Hounslow, A. (1995). *Water quality Data: Analysis and Interpretations*. Lewis Publisher, CRC Press.
- Instituto de Investigaciones Agropecuarias (INIA). (1985). *Suelos volcánicos de Chile*. (J. T. T., A cura di) Santiago, Chile: Ministerio de Agricultura.
- Jara, C., Moreno, H., Mella, M., & Duhart, P. (2011). *Geología del Área Villarrica-Huiscapi, Regiones de La Araucanía y de Los Ríos*. Servicio Nacional de Geología y Minería, Carta Geológica de Chile, Serie Geología Básica 128: 35 p., 1 mapa escala 1:100.000, Santiago.
- Karolyte, R., Serno, S., Johnson, G., & Gilfillan, S. M. (2017). The influence of oxygen isotope exchange between CO₂ and H₂O in natural CO₂-rich spring waters: Implications for geothermometry. *Applied Geochemistry*, 84, 173-186.
- Kendall, C., & McDonnell, J. J. (1998). *Isotope tracers in catchment hydrology*. Elsevier.
- Kohl, D. H., Shearer, G. B., & Commoner, B. (1971). Fertilizer nitrogen: Contribution to nitrate in surface water in a corn belt watershed. *Science*, 174, 1331-1334.
- Komatina, M. (2004). *Medical geology: effects of geological environments on human health* (Vol. 2). Elsevier.
- Komor, S. C., & Anderson Jr, H. W. (1993). Nitrogen isotopes as indicators of nitrate sources in Minnesota sand-plain aquifers. *Groundwater*, 31(2), 260-270.
- Miesch, A. T., & Chapman, R. P. (1977). Log transformations in geochemistry. *Mathematical Geology*, 9(2), 191-198.
- Ministerio del Medio Ambiente. (2017). *Informe Técnico de Antecedentes para declarar a la cuenca del Lago Villarrica como Zona Saturada por Clorofila "a", Transparencia y Fósforo disuelto*.
- Morell, I., Giménez, E., & Esteller, M. V. (1996). Application of the principal components analysis to the study of salinization on the Castellon Plain (Spain). *Science of the Total Environment*(177), 161-171.
- Moreno, H., & Clavero, J. (2006). *Geología del volcán Villarrica, Regiones de La Araucanía y de Los Lagos*. Servicio Nacional de Geología y Minería. Carta Geológica de Chile, Serie Geología Básica, No. 98, 35 p., 1 mapa escala 1:50.000.
- Moreno, H., & Lara, L. (2008). *Geología del Área Pucón-Curarrehue, Regiones de La Araucanía y de Los Ríos*. Servicio Nacional de Geología y Minería, Carta Geológica de Chile, Serie Geología Básica 115: 36 p., 1 mapa escala 1:100.000, Santiago.
- Pretty, J. N., Mason, C. F., Nedwell, D. B., Hine, R. E., Leaf, S., & Dils, R. (2003). Environmental Costs of Freshwater Eutrophication in England and Wales. *Environmental Science & Technology*(37(2)), 201-208. doi:10.1021/es020793k
- Rodríguez, J. (1993). *Manual de Fertilización, Colección en Agricultura*. Santiago, Chile: Pontificia Universidad Católica de Chile, Facultad de Agronomía.
- Salvador Figueras, M., & Gargallo, P. (2003). Tratto da Análisis Exploratorio de Datos: <http://www.5campus.com/leccion/aed>
- Sanchez Martos, F., Jiménez Espinosa, R., & Pulido Bosch, A. (2001). Caracterización hidrogeoquímica del acuífero detrítico del Bajo Andarax (Almería) por medio de técnicas estadísticas y geoestadísticas. *V Simposio sobre el Agua en Andalucía, II*, p. 225-236.

- Sanchez Martos, F., Pulido Bosch, A., Vallejos, A., & Molina, L. (2001). El bromuro como trazador de la salinización en las aguas subterráneas del Delta del río Andarax (Almería). *V Simposio sobre el Agua en Andalucía, II*, p. 271-280.
- Seiler, R. L. (1996). *Methods for identifying sources of nitrogen contamination of ground water in valleys in Washoe County, Nevada*. US Geological Survey; Branch of Information Services [distributor],.
- SERNATUR. (2018). *Plan de Acción Región de la Araucanía: Sector Turismo*.
- Servicio Agrícola y Ganadero. (2010). *Protocolo de toma de muestra de suelos (Res. Ex. 3794 del 1 de julio de 2010)*.
- Snow, D. (2018). *Nitrate-N Isotope Results and Interpretation*. University of Nebraska Water Sciences Laboratory, Lincoln, NE 68583-0844.
- Swyngedouw, C., & Crépin, J. M. (2008). Sampling Methods for Site Characterization. In B. De Vivo, H. E. Belkin, & A. Lima, *Site Characterization, Data Analysis and Case Histories*. Elsevier.
- Universidad Austral de Chile, Ministerio del Medio Ambiente. (2009). *Diagnóstico de la calidad de las aguas del lago Villarrica*.
- Universidad Católica de Temuco, Ministerio del Medio Ambiente. (2012). *Análisis de la Carga de Nutrientes (Nitrógeno y Fósforo) de las principales subcuencas aportantes del Lago Villarrica*.
- Universidad de La Frontera, Ministerio del Medio Ambiente. (2018). *Determinación de las concentraciones de nutrientes en los principales cauces aportantes al lago Villarrica, estimación de su carga y propuesta de medidas para su reducción*.
- Universidad del Desarrollo, Ministerio del Medio Ambiente. (2016). *Instrumentos Económicos para el Control de la Contaminación en la Cuenca del Lago Villarrica*.
- Valenzuela, A. (2019). *Las aguas del lago Villarrica: Calidad y procesos fisicoquímicos de los recursos hídricos que lo alimentan*. Memoria de Título, Universidad de Chile, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, Departamento de Geología, Santiago.
- Vallejos, A. (1997). *Caracterización hidrogeoquímica de la recarga de los acuíferos del Campo de Dalías a partir de la Sierra de Gádor*. Tesis Doctoral, Universidad de Granada.
- Vallejos, A., Pulido Bosch, A., Martín Rosales, W., Sánchez Martos, F., Gisbert, J., & Molina, L. (2001). Representaciones gráficas. Una herramienta para interpretar las características fisicoquímicas de las aguas subterráneas. *V Simposio sobre el Agua en Andalucía, II*, p. 289-300.
- Vallejos, A., Pulido Bosch, A., Sánchez Martos, F., Gisbert, J., & Molina, L. (2005). Evolución geoquímica de las aguas subterráneas en el borde meridional de la Sierra de Gádor (Almería). *Geogaceta*(37), 99-102.
- Vistoso, E., Sandaña, P., & Iraira, S. (2017). *Fertilización fosfatada de praderas en suelos Trumaos de la Región de Los Lagos*. 124 p. Colección de Libros INIA N° 37. Instituto de Investigaciones Agropecuarias, Centro Regional de Investigación Remehue, Osorno, Chile.
- Vitòria, L., Otero, N., Soler, A., & Canals, À. (2004). Fertilizer characterization: isotopic data (N, S, O, C, and Sr). *Environmental science & technology*, 38(12), 3254-3262.
- Vollenweider, R. A. (1969). Primary production in aquatic environments. *IBP Handbook 12*.

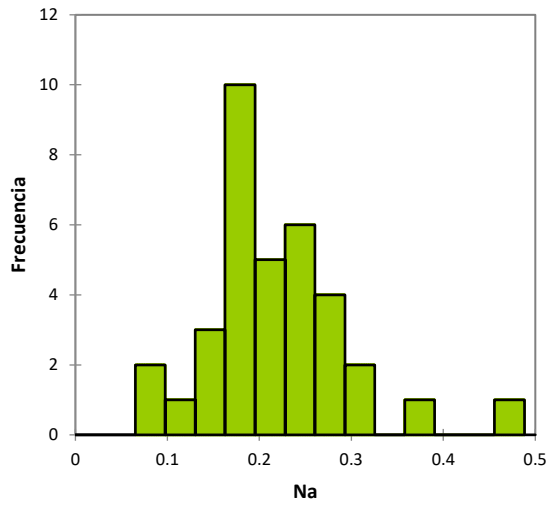
- Walker, J. L., Younos, T. M., & Zipper, C. E. (2007). *Nutrients in lakes and reservoirs: a literature review for use in nutrient criteria development*. Virginia Polytechnic Institute and State University Blacksburg, Virginia. Virginia Water Resources Research Center.
- World Health Organization (WHO). (1999). *Toxic Cyanobacteria in Water: A guide to their public health consequences, monitoring and management*. St Edmundsbury Press, Bury St Edmunds, Suffolk: E & FN Spon.
- Zhang, Y., Li, F., Zhang, Q., Li, J., & Liu, Q. (2014). Tracing nitrate pollution sources and transformation in surface- and ground-waters using environmental isotopes. *Science of the Total Environment*, 490, 213-222.

Anexos

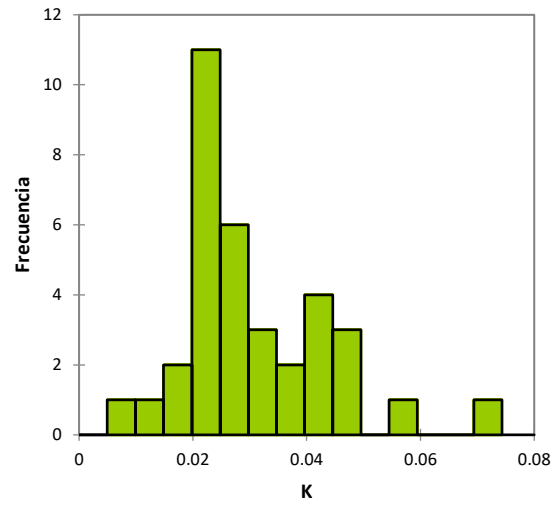
Anexo A: Histogramas (muestras enero 2018)



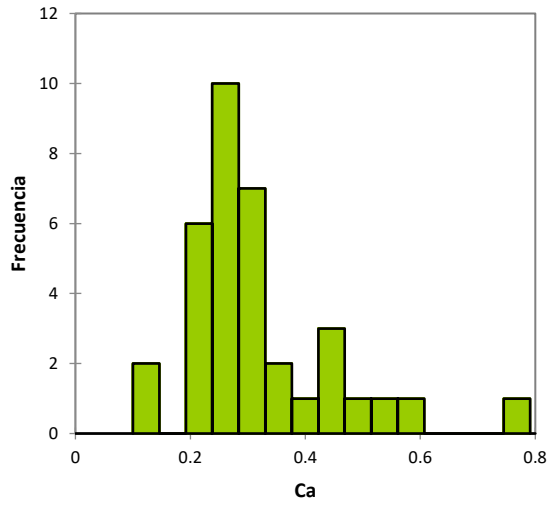
Histograma (Na)



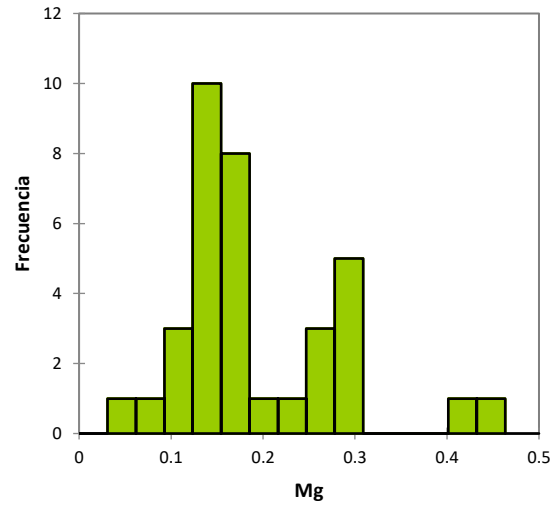
Histograma (K)



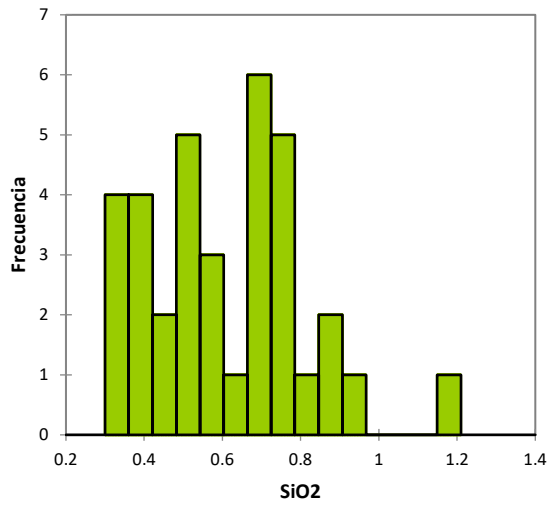
Histograma (Ca)



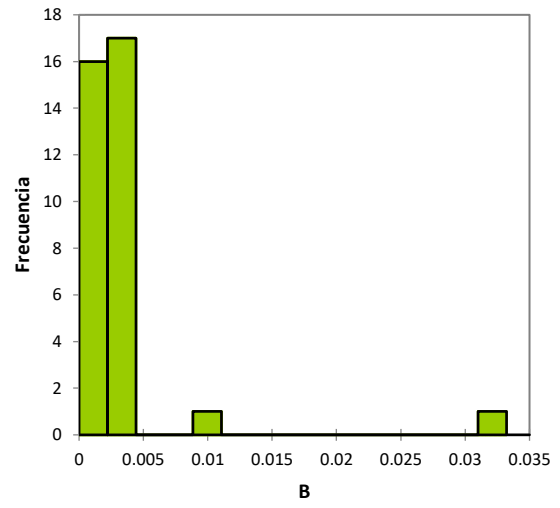
Histograma (Mg)



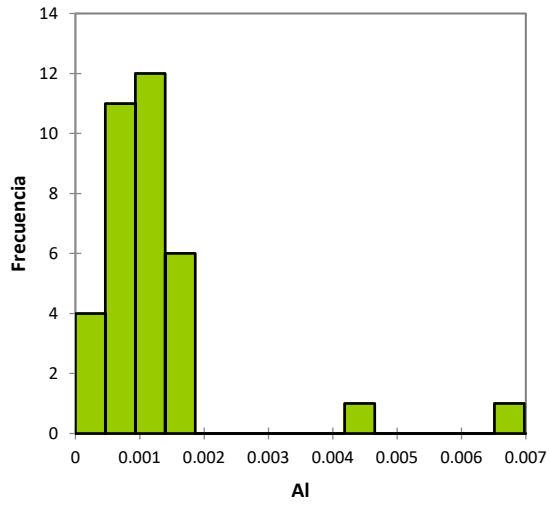
Histograma (SiO2)



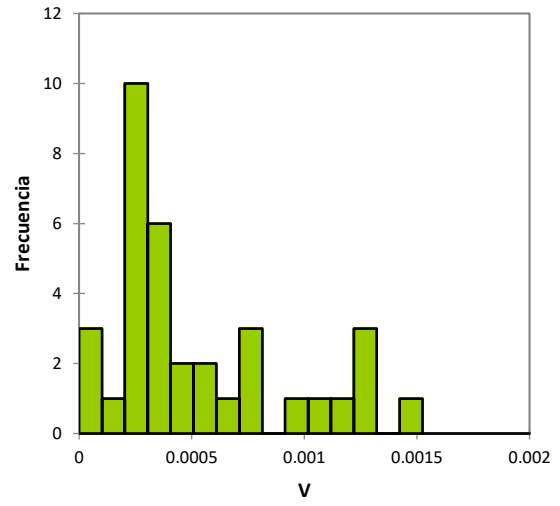
Histograma (B)



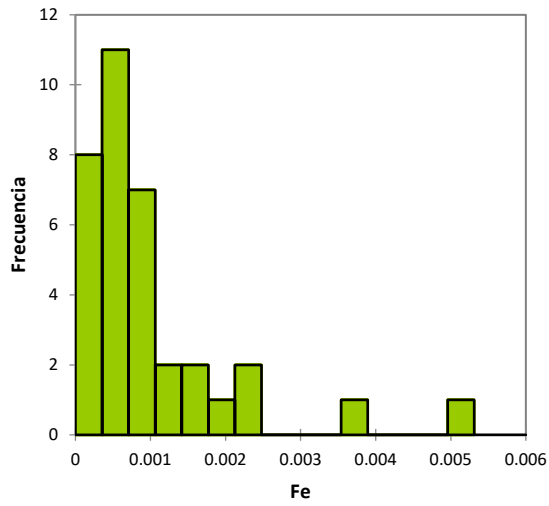
Histograma (Al)



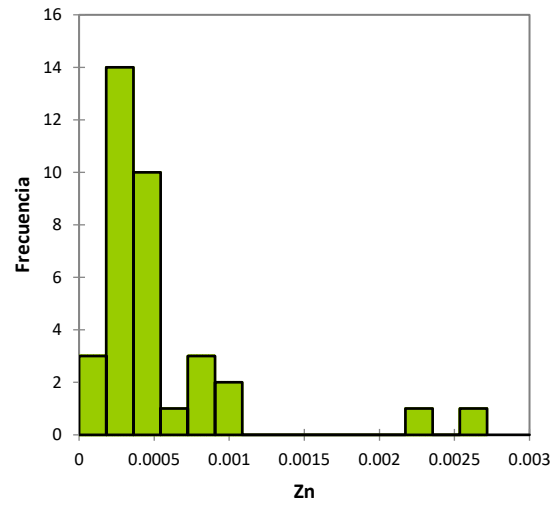
Histograma (V)



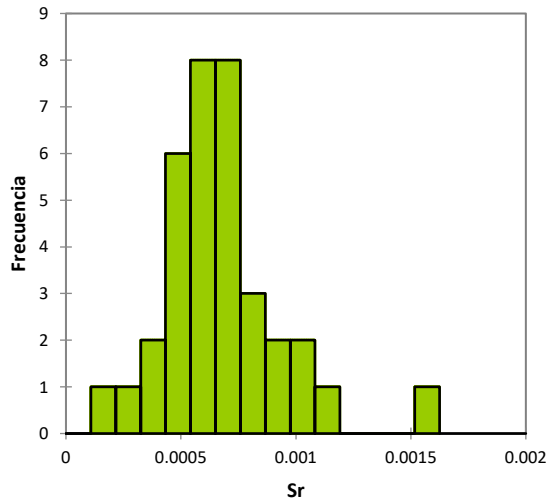
Histograma (Fe)



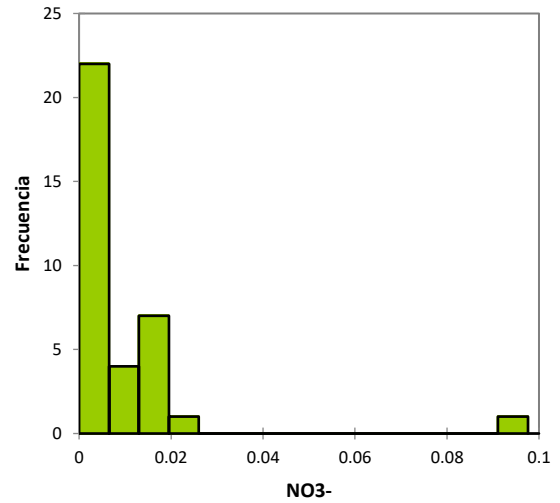
Histograma (Zn)



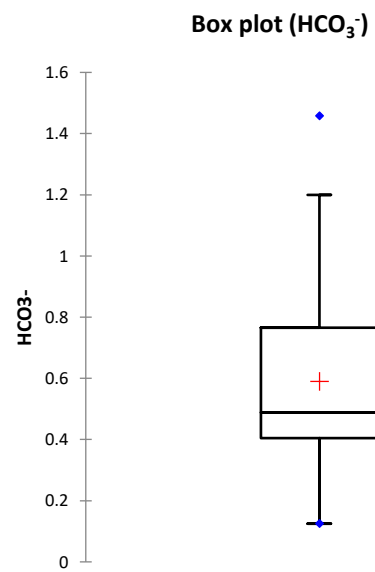
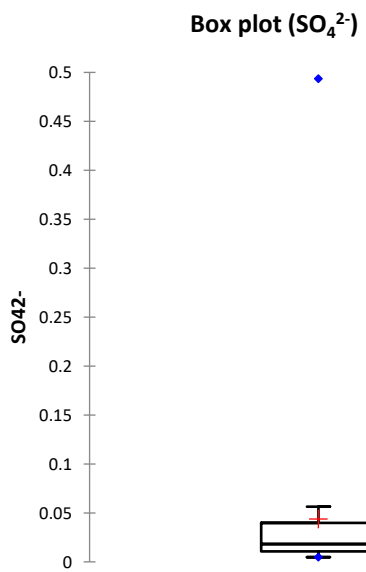
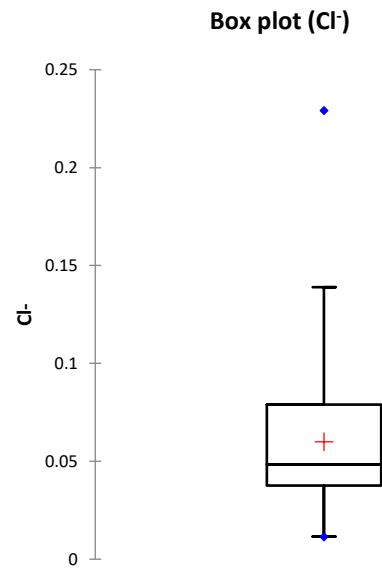
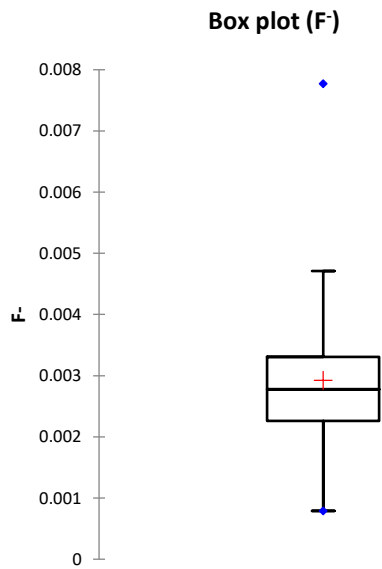
Histograma (Sr)



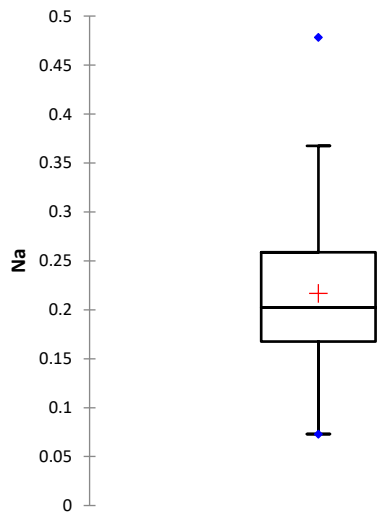
Histograma (NO3-)



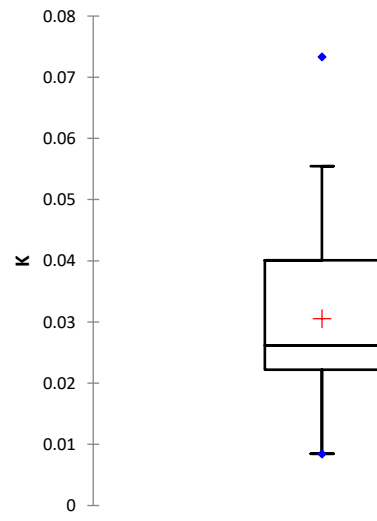
Anexo B: Boxplots (muestras enero 2018)



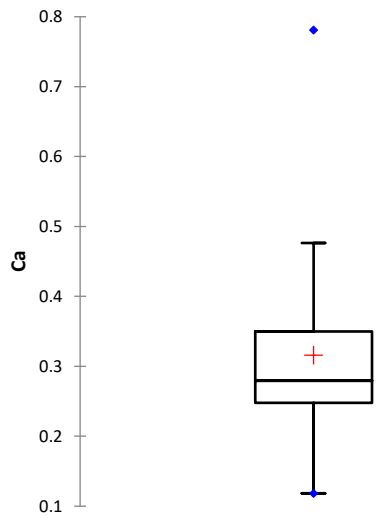
Box plot (Na⁺)



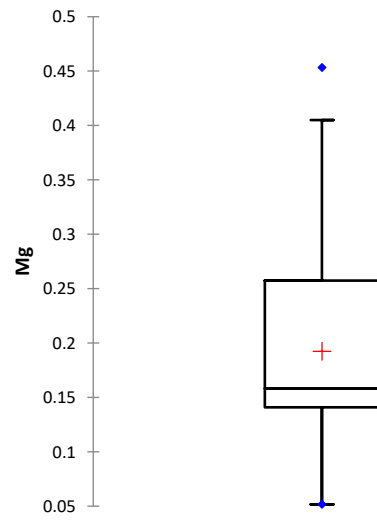
Box plot (K⁺)



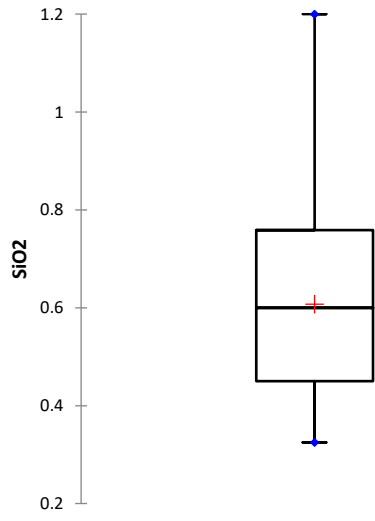
Box plot (Ca²⁺)



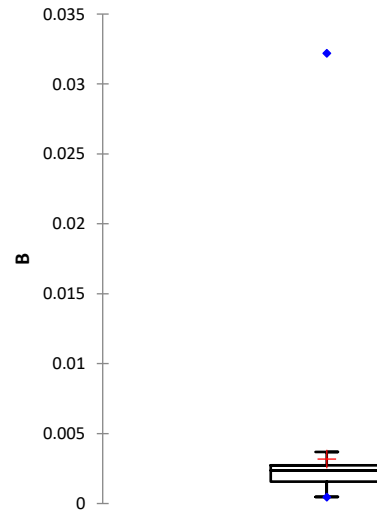
Box plot (Mg²⁺)



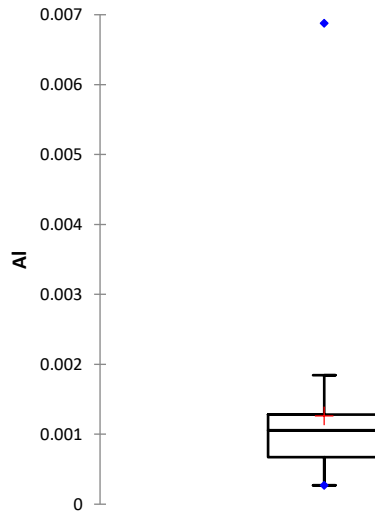
Box plot (SiO₂)



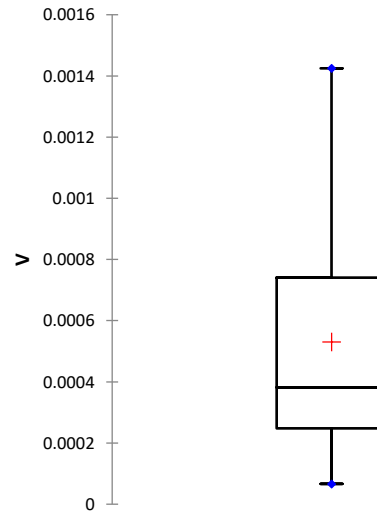
Box plot (B)



Box plot (Al)



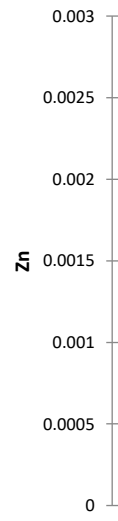
Box plot (V)



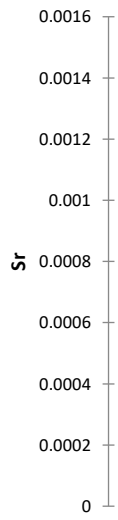
Box plot (Fe)



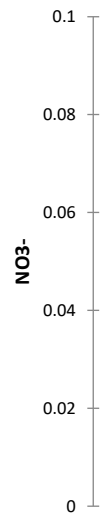
Box plot (Zn)



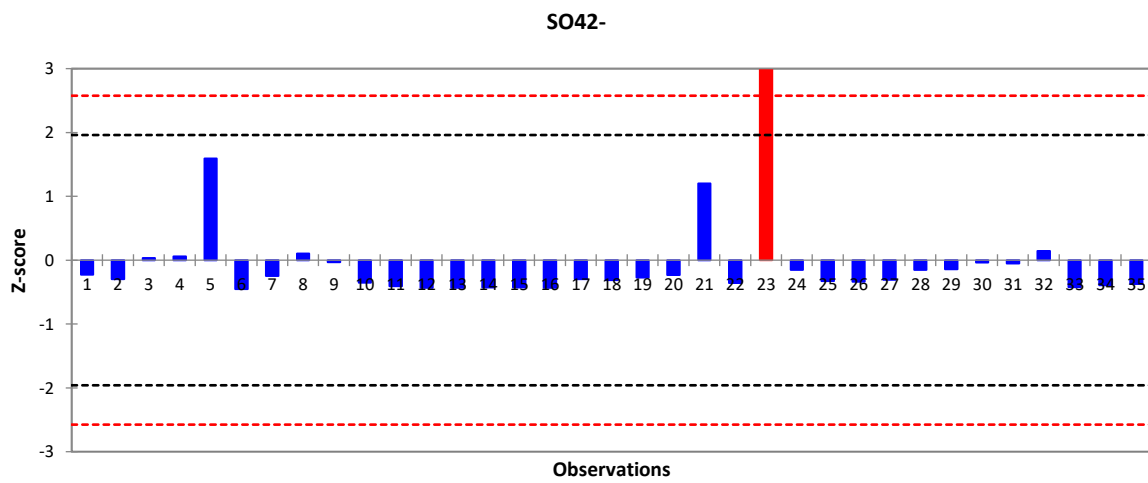
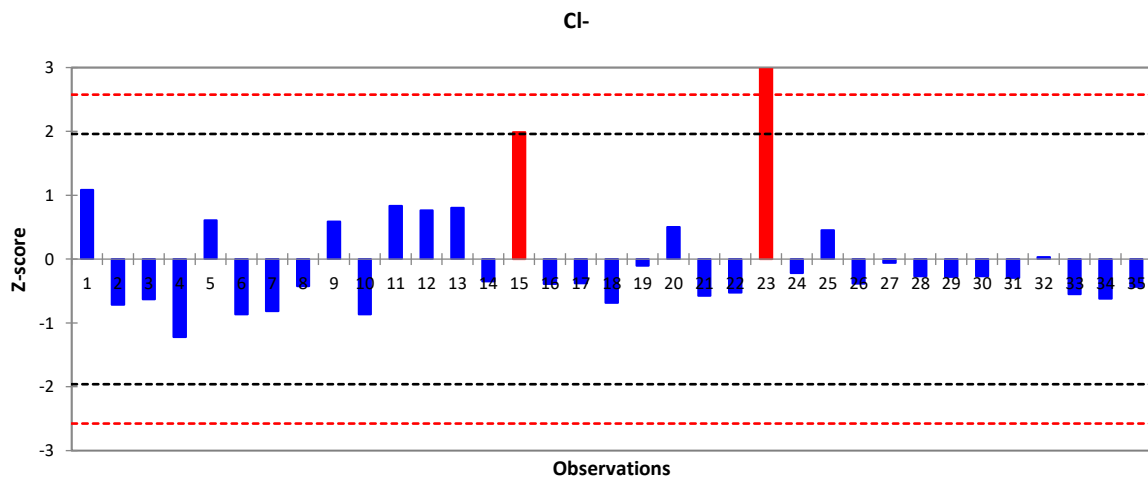
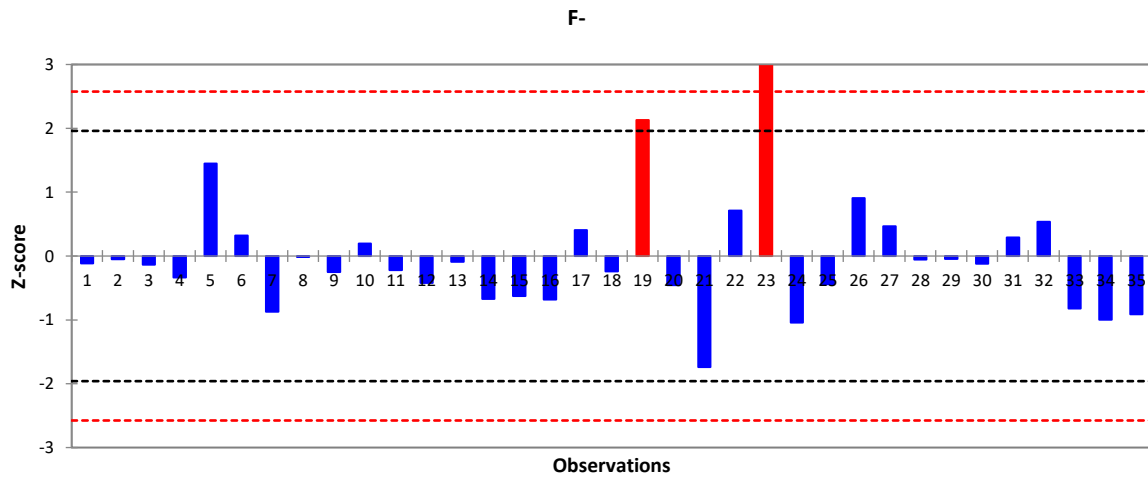
Box plot (Sr)

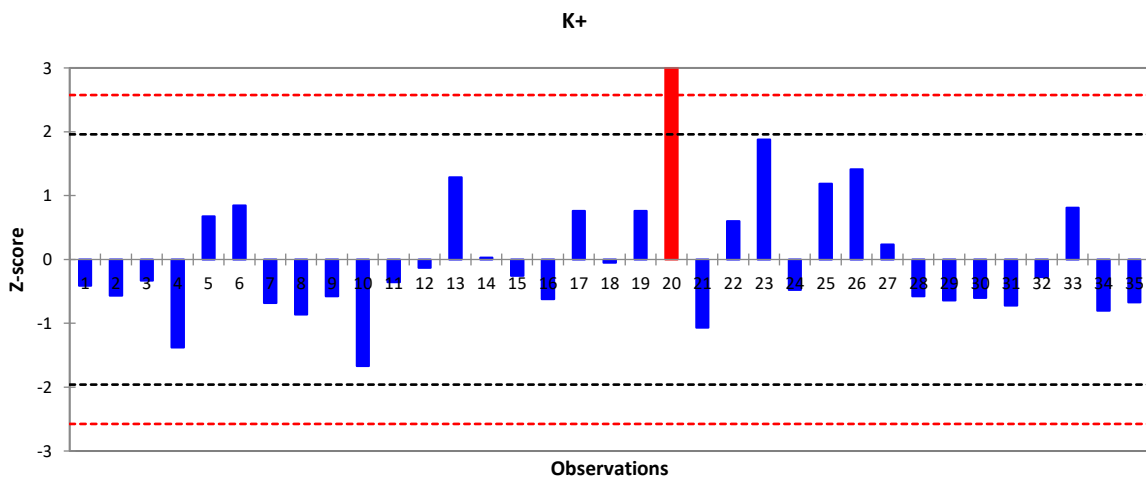
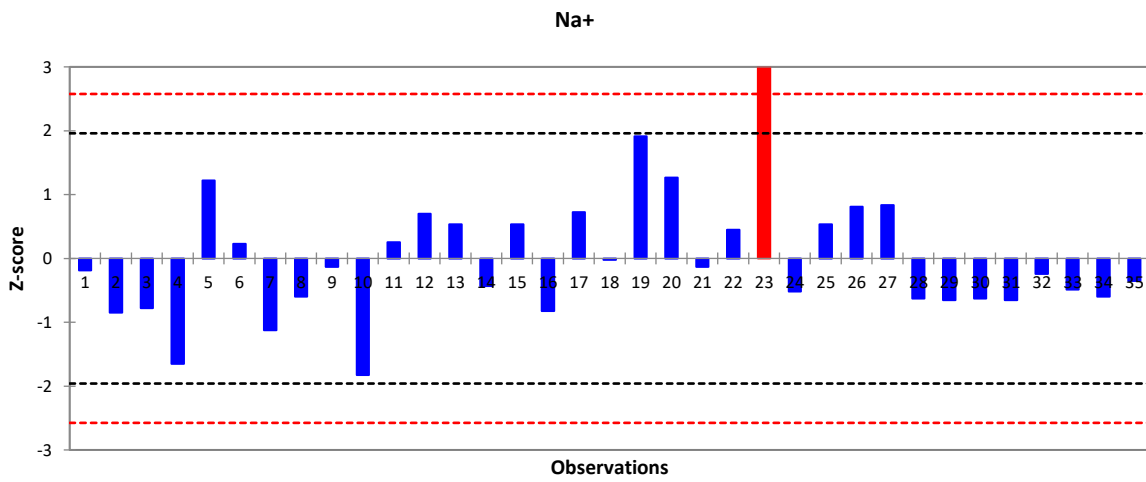
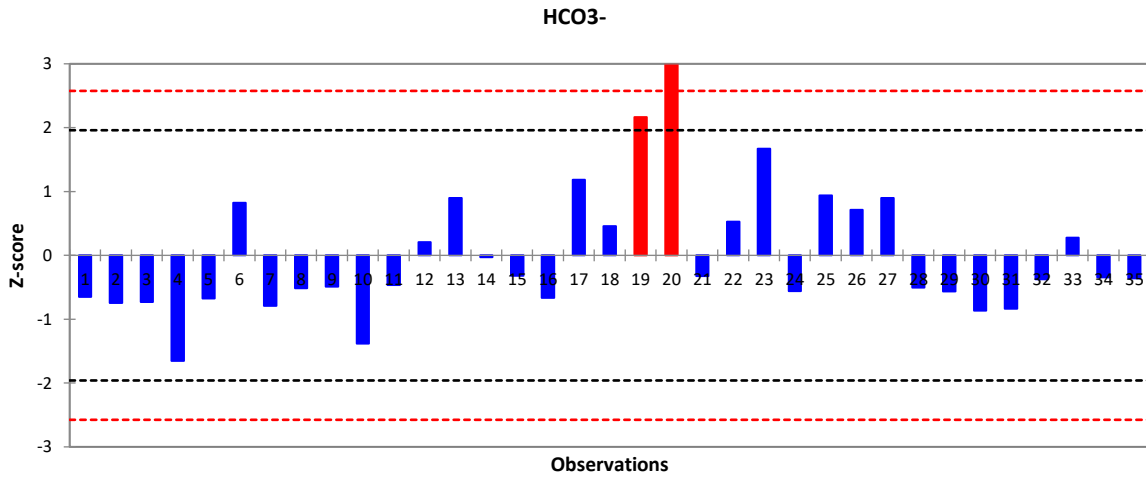


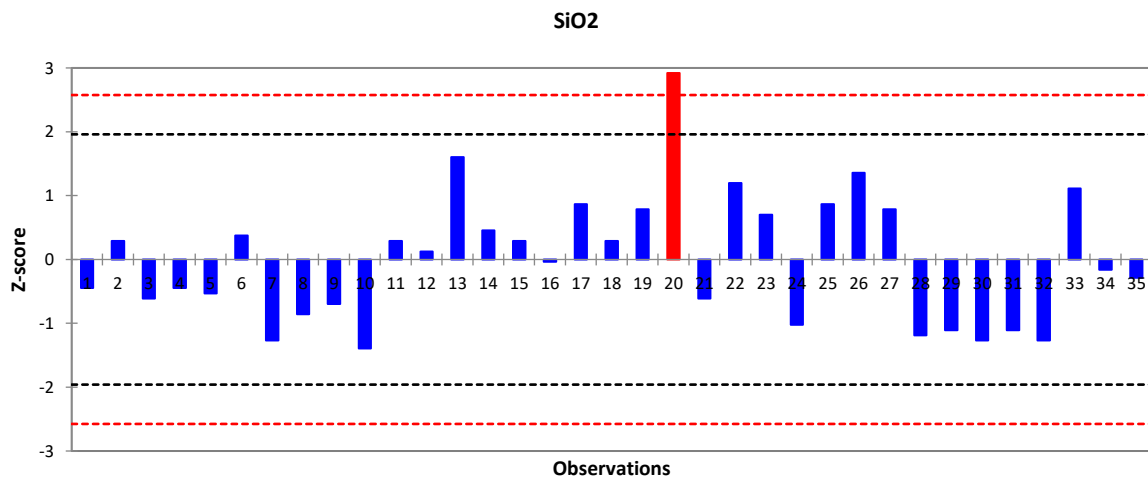
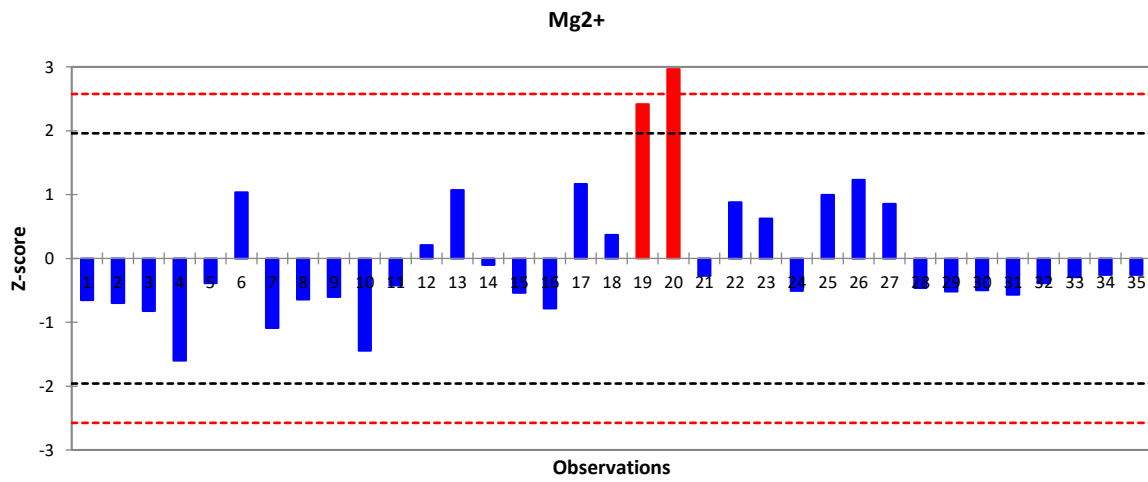
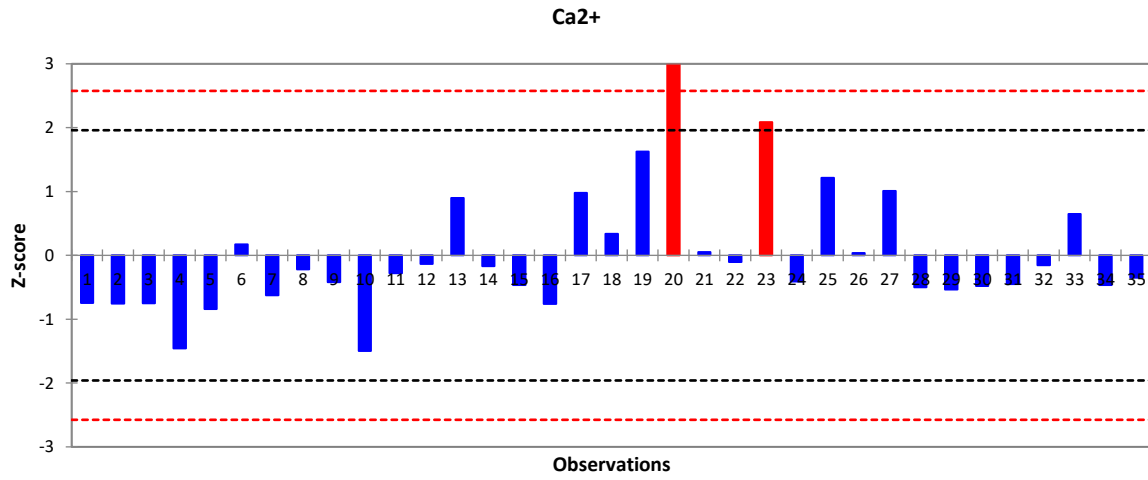
Box plot (NO₃⁻)

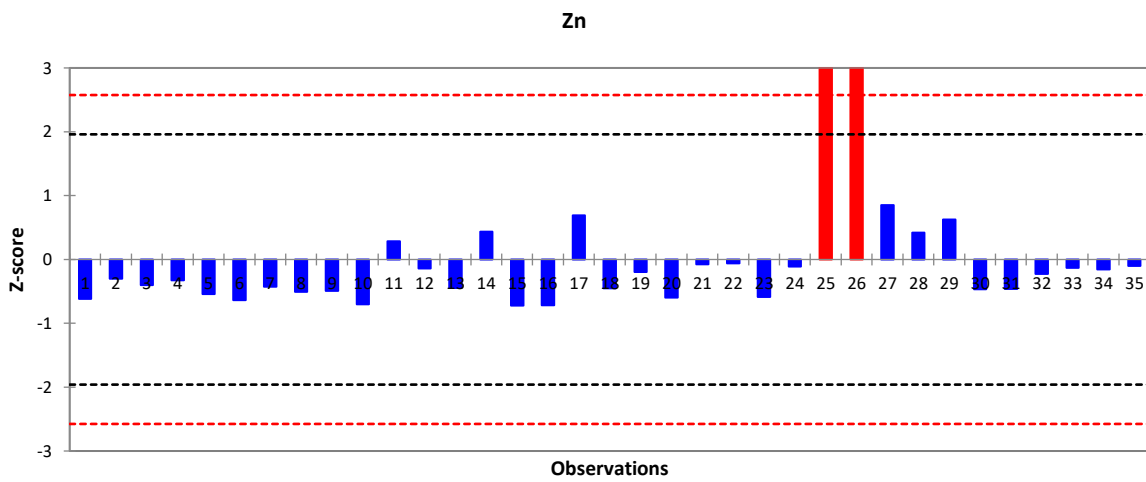
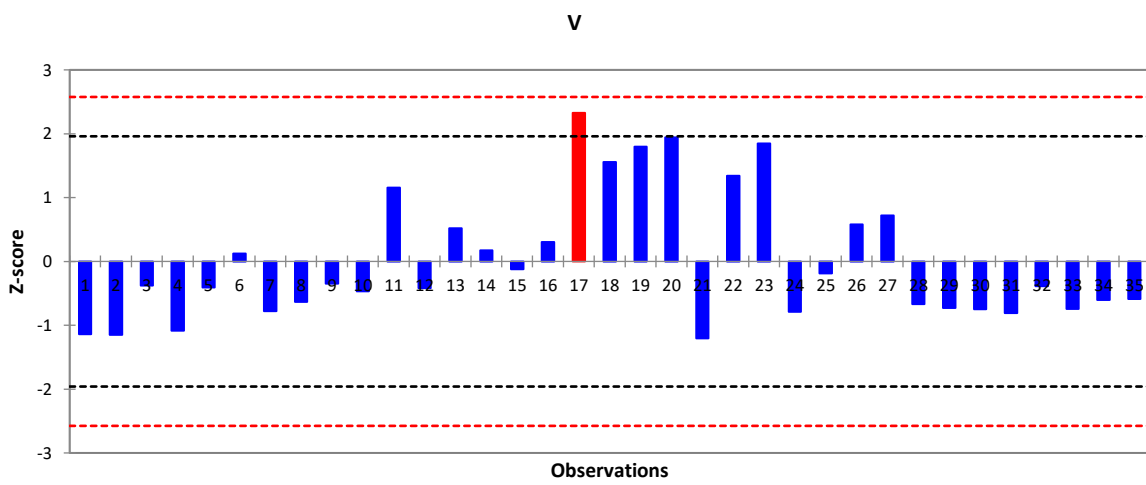
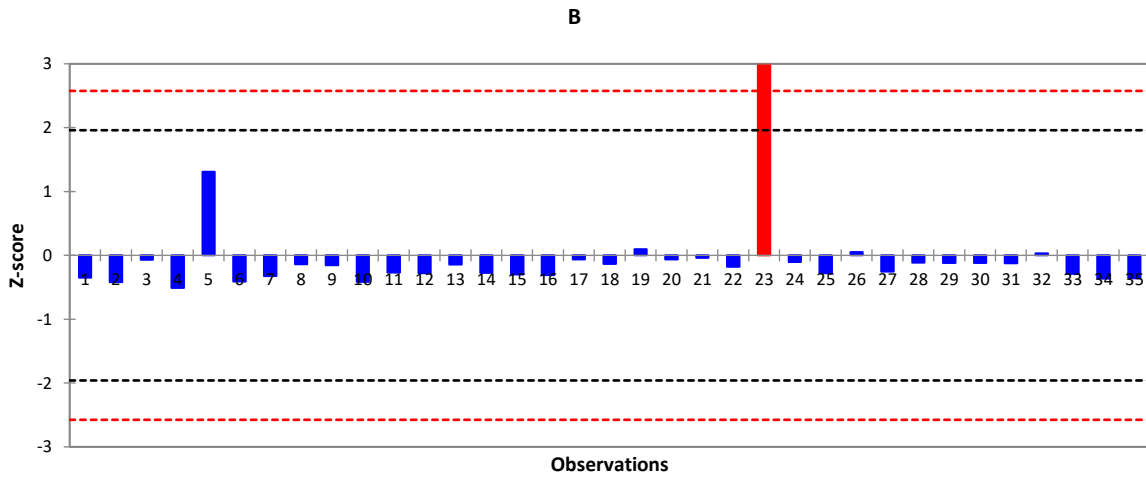


Anexo C: Test de Grubbs (muestras enero 2018)

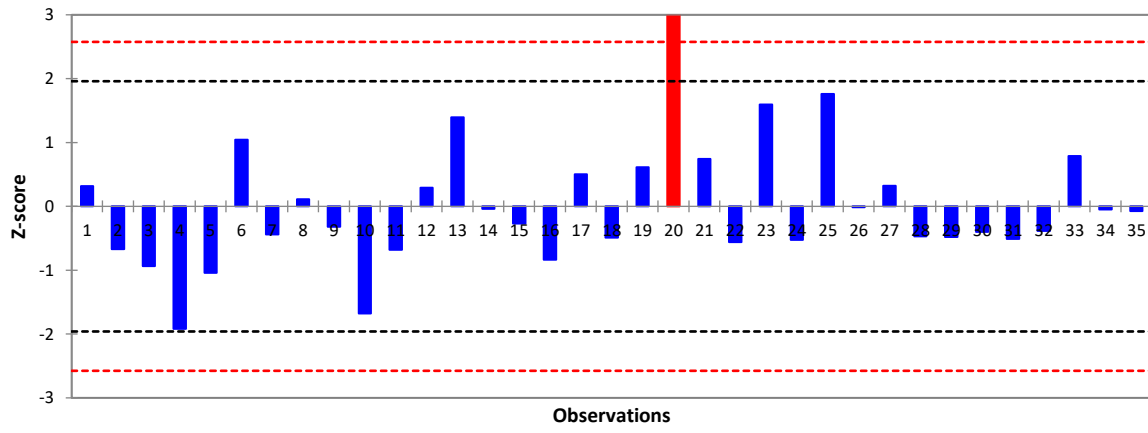








NO3-



Anexo D: Cálculo de aportes subterráneos

Los aportes subterráneos se calcularon según la siguiente ecuación:

$$C_T = Q \cdot C_c$$

donde C_T es la carga total en un período determinado, en este caso días, Q es el caudal diario y C_c es la concentración promedio de N-NO₃ o P-PO₄ medida para las muestras de agua de enero 2018 y 2019.

Para el cálculo del caudal se utilizaron los datos de las transmisividades y las cotas hidráulicas medidas en la cuenca en DGA (2016).

Hay dos transmisividades consideradas, la transmisividad promedio en toda la cuenca, $\overline{T_t} = 964 \left(\frac{m^2}{día}\right)$, y la transmisividad promedio de los pozos cercanos al lago, $\overline{T_c} = 1805 \left(\frac{m^2}{día}\right)$.

Hay dos gradientes considerados, el gradiente hidráulico promedio en la zona de estudio, calculado asumiendo que el agua en todos los pozos registrados llega al lago, $\overline{i_t} = 0,017$, y el gradiente hidráulico promedio de los pozos cercanos al lago (a menos de 1 km del perímetro), $\overline{i_c} = 0,027$. Los gradientes aquí considerados deben entenderse que representan de manera general al gradiente real en la cuenca, ya que el área de estudio es heterogénea en sus propiedades hidrogeológicas y los datos de cota hidráulica son de varios años distintos.

Anexo E: Informes de laboratorio