

ESTUDIO DETALLADO DE LAS CONCENTRACIONES DE  
METALES PESADOS EN LOS CAUDALES DE LAS  
MICROCUENCAS DE INFLUENCIA DIRECTA DEL PROYECTO  
LOMA LARGA

Equipo consultor:

Ing. Irene Cárdenas Moreno MSc

Ing. Patricio Crespo Sánchez PhD.

Ing. Juan Pesántez Vallejo MSc

Ing. Verónica Guamán Chalco

Abril 2020

## CONTENIDO

<b>1. Introducción</b> .....	1
<b>2. Materiales y métodos</b> .....	2
2.1. Área de estudio .....	2
2.2. Red de monitoreo .....	4
2.3. Análisis de control de calidad (QA/QC).....	8
2.3.1. Porcentaje de cierre de balance.....	9
2.3.2. Diagramas de caja y cuartiles .....	9
2.3.3. Análisis de valores atípicos.....	10
2.3.4. Métodos de análisis y recolección de muestras.....	10
2.4. Análisis estadístico .....	11
2.4.1. Validación de resultados de diferentes laboratorios .....	11
2.4.2. Análisis espacial de concentraciones de metales en el área de estudio.....	11
2.4.3. Análisis temporal de concentraciones de metales en el área de estudio.....	12
2.4.4. Análisis de las relaciones entre las con concentraciones y las condiciones hidrológicas de los sitios de muestreo .....	12
2.4.5. Análisis de la frecuencia de ocurrencia de concentraciones en condiciones pre-proyecto	16
<b>3. Resultados</b> .....	17
3.1. Identificación de metales que se encuentran por fuera de los criterios de calidad ambiental .....	17
3.2. Validación de resultados de diferentes laboratorios .....	19
3.3. Análisis espacial de concentraciones de metales en el área de estudio.....	21
3.4. Análisis temporal de concentraciones de metales en el área de estudio.....	27
3.5. Análisis de la relación caudal-concentraciones.....	31
3.5.1. Aluminio .....	32
3.5.2. Arsénico.....	33
3.5.3. Cadmio .....	34
3.5.4. Cobre .....	35
3.5.5. Hierro.....	36
3.5.6. Manganeso.....	37
3.5.7. Plomo .....	38
3.5.8. Zinc .....	39

3.6.	Análisis de la frecuencia de ocurrencia de concentraciones en condiciones pre-proyecto	40
3.6.1.	Aluminio .....	43
3.6.2.	Arsénico.....	45
3.6.3.	Cadmio .....	46
3.6.4.	Cobre .....	47
3.6.5.	Hierro.....	47
3.6.6.	Manganeso.....	48
3.6.7.	Plomo .....	49
3.6.8.	Zinc .....	51
<b>4.</b>	<b>Conclusiones</b> .....	<b>52</b>
<b>5.</b>	<b>Bibliografía</b> .....	<b>53</b>

# **Estudio detallado de las concentraciones de metales pesados en los caudales de las microcuencas de influencia directa del proyecto Loma Larga**

## **1. Introducción**

Las áreas de Páramo son consideradas proveedoras de agua para la población andina, teniendo influencias importantes en la economía de la misma (Feyen, Crespo, & Célleri, 2015). De esta manera el agua proveniente de estas zonas ha sido fundamental para varias actividades, tales como: consumo humano, generación hidroeléctrica, riego, industrias de varios tipos y otras. A pesar de esto y considerando la importancia del agua de Páramo para la sociedad no existen estudios acerca de la calidad de agua en estas zonas.

Desde hace algunos años en la zona de páramo del proyecto Loma Larga se han venido realizando trabajos de exploración por parte de la empresa minera “INV Minerales Ecuador S.A.” que desde ahora en este estudio se la denominará INV. Como parte de la responsabilidad socio-ambiental, la construcción de la Línea Base de Hidrología, Calidad de agua y Suelos y el Estudio de Impacto Ambiental (EIA) del proyecto, la empresa ha venido desarrollando un monitoreo intensivo de cantidad y calidad del agua en la zona desde el año 2003 hasta la fecha con la finalidad de establecer una línea base sólida antes de empezar con las actividades propias de la minera. Por otra parte, la Universidad de Cuenca ha realizado desde el año 2006 estudios a detalle de hidrología, suelos y calidad del agua en la zona del proyecto y áreas de influencia del mismo, estos estudios han llevado a mejorar el conocimiento científico de la zona y de los páramos en general; lo cual ha llevado a que estos resultados estén publicados en revistas de alto impacto científico a nivel mundial. En este sentido estos estudios y su información constituyen un caso único de estudio de las concentraciones naturales de diferentes elementos químicos en zonas de páramo y por ende para el desarrollo del proyecto Loma Larga.

Es así que estos resultados del monitoreo a detalle y continuo, han demostrado que los naturales de los ríos en condiciones naturales tienen concentraciones considerables de metales, los cuales sobrepasan en varios elementos/iones a aquellos establecidos por el Ministerio del Ambiente (MAE) como criterios de calidad ambiental (CCA) para la preservación de la vida acuática y silvestre en aguas dulces, marinas y de estuarios, en la Tabla 2 del Anexo 1. Libro VI del TULSMA. Estos valores han sido reportados en los informes de seguimiento al Plan de Manejo Ambiental aprobados por el MAE. Además, investigación científica generada en la zona por parte de la Universidad de Cuenca (Correa et al., 2019) corrobora el hecho que existen valores por encima del CCA. Esta información evidencia la importancia de un estudio técnico a detalle con la finalidad de establecer la frecuencia con la que estas concentraciones ocurren para la zona del Proyecto Loma Larga. Este tipo de estudio no solo proveerá información importante acerca de la línea base del proyecto sino también deberá ser tomado en consideración durante las etapas de operación, cierre y restauración de las áreas de influencia (Birch, 2016; Runnells, Shepherd, & Angino, 1992) así como en estudios posteriores para encontrar valores de fondo.

Con estos antecedentes y tomando en cuenta la importancia económica y ecológica de los páramos no solo en la zona sino a nivel Andino (Celleri & Feyen, 2009), este estudio tiene como objetivo establecer, a través de un análisis técnico detallado, las concentraciones de metales que ocurren de manera natural para el sitio de estudio y que presentan valores anómalos por encima de los CCA.

Para esto se tomará en cuenta el monitoreo continuo y de alta resolución que se ha venido llevando a cabo en la zona por parte de INV y de la Universidad de Cuenca. Como primer paso, datos provenientes de tres laboratorios serán evaluados para probar su confiabilidad. Posteriormente se analizará la variabilidad espacial de las concentraciones de metales en la zona para determinar sitios o unidades hidrográficas o cuencas con similares características. Se analizará también la variabilidad temporal y su relación con las condiciones hidrológicas para determinar si podría haber concentraciones no observadas, debido a que no se han captado todas las condiciones de caudal dentro del monitoreo. Finalmente, se establecerá las curvas de frecuencia de concentraciones para la zona de estudio dependiendo de las condiciones espaciales e hidrológicas.

## **2. Materiales y métodos**

### **2.1. Área de estudio**

La zona del proyecto Loma Larga corresponde a un ecosistema de Páramo húmedo. El clima en la zona es mayormente influenciado por el régimen continental con masas de aire provenientes desde la cuenca del Amazonas y en menor grado desde el Océano Pacífico (Mosquera et al., 2016). La precipitación media anual en la zona es de 1345 mm mostrando poca estacionalidad con dos meses relativamente secos (agosto y septiembre) (Padrón, Wilcox, Crespo, & Célleri, 2015). La temperatura media anual es de 6.0 °C a 3780 m a.s.l. y 9.2 °C a 3320 m a.s.l. (Mosquera et al., 2016). Todos estos datos han sido reportados en importantes estudios científicos realizados por Padrón et al., 2015, Córdova, Carrillo-Rojas, Crespo, Wilcox, & Célleri, 2015 y Mosquera et al., 2016 en el observatorio Ecohidrológico Zhuruca y (zona cercana del proyecto y ubicado a 1,85 km al borde de la concesión) establecido por el Departamento de Recursos Hídricos y Ciencias Ambientales (iDRHICA) de la Universidad de Cuenca en una de las microcuencas del área de influencia directa. Estos datos están corroborados por la Línea Base realizada por INV.

La geología de la región se encuentra localizada en el terreno continental Chaucha, limitado por las fallas Bulubulu y Girón al NW y SE respectivamente, constituye el basamento metamórfico de la zona y en su mayor parte se encuentra identificado como Unidad la Victoria. Sobre este basamento metamórfico se depositan productos volcánicos, tobas y lavas de composición andesítica a riolítica que generalmente forman parte del Grupo Saraguro.

Las formaciones Turi, Turupamba, Quimsacocha y Tarqui se relacionan al volcanismo del centro volcánico Quimsacocha, Mioceno Superior, y se distribuyen de manera radial a la caldera. En el área identifica una secuencia de rocas volcánicas y volcanoclásticas de composición andesítica que forman parte de la Formación Quimsacocha, misma que sobre yace a la formación Turi.

La litoestratigrafía se encuentra formada por:

- *Formación Quimsacocha (MT)*, (Pratt et al 1997) corona la Formación Turi alrededor de la caldera de Quimsacocha. La edad es incierta, pero podría ser Mioceno Tardío o más joven (7 – 5 MA). Esta formación comprende una secuencia de lavas y tobas – brechas de flujo de composición andesítica con buzamientos suaves, se han podido identificar flujos de lavas de composición andesítica intercalados por un delgado paquete de tobas de granulometría gruesa y fina de similar composición que las lavas.

- *Formación Tarqui (Mtg)* (UNDP, 1969), aflora principalmente en las faldas orientales de la caldera de Quimsacocha donde sobreyace a la Formación Turi, los afloramientos alrededor de Quimsacocha comprenden tobas ácidas fuertemente meteorizadas.
- *Formación Turi (MT)*, (Erazo, 1957) Las principales litologías son brechas tobáceas, conglomerados, areniscas ricas en flujos de brechas andesíticas y brechas tobáceas primarias de composición andesítica. La geometría del afloramiento es radial, con buzamientos suaves hacia el Sur y el Este, desde la caldera del Quimsacocha. (Erazo, 1957).
- *Rocas Intrusivas (PDC)*, en el borde de la caldera de Quimsacocha se ha identificado un intrusivo dacítico de textura porfirítica (Pórfido Dacítico- PDC) de grano medio a grueso de color gris claro, no vesiculado, rico en cristales de plagioclasa, biotita y cuarzo, en las facies proximales son stocks-domos-flujos ubicados en el borde NE, E y SE de la caldera; así como también en el interior de la misma, esta fase es posterior al evento de mineralización de Loma Larga. La edad para estas se calcula en 3.6 MA, correspondiendo al Plioceno.

Los suelos predominantes en la zona son Andosoles en la mayoría de laderas e Histosoles en el fondo de los valles y áreas planas. Ambos son el resultado de acumulación de ceniza volcánica y material orgánico, en su mayoría negros, húmicos y ácidos (Quichimbo et al., 2012). La vegetación predominante sobre Andosoles es pajonal (*Calamagrostis sp.*) y sobre Histosoles plantas de cojín, musgos y líquenes (*Plantago rigida*, *Xenophyllum humile*, and *Azorella spp.*).

Todas las características mencionadas anteriormente dan como resultado las altas capacidades de producción y regulación de agua de estos ecosistemas. Además, recientemente se ha encontrado que las zonas planas donde se encuentran generalmente humedales (Histosoles) con alto contenido de materia orgánica son los principales reguladores de agua de estos ecosistemas. Mosquera et al., 2016 en un estudio realizado en el Observatorio Ecohidrológico Zhuruca y ha encontrado que en menores pendientes (áreas donde comúnmente están ubicados los Histosoles), mayores tiempos de permanencia del agua. A su vez los Histosoles son influenciados por el agua proveniente de las zonas con más pendiente donde están los Andosoles. De esta manera es notorio como la hidrología e hidrogeoquímica de los páramos está estrechamente relacionado a las características físicas y ecohidrológicas de cada microcuenca. En el año 2019 Correa et al., (2019) mediante un análisis con metales (como trazadores) de las fuentes geográficas de agua encontró una conectividad entre las mismas, hallando una variabilidad temporal de estas composiciones y apoyando la importancia de los Histosoles como proveedores de agua como se mencionó antes. Así también las concentraciones de metales que a su vez están asociados a compuestos orgánicos (carbono) podrían variar dependiendo de las características de las microcuencas (Buytaert, Wyseure, De Bièvre, & Deckers, 2005; Pesántez, Mosquera, Crespo, Breuer, & Windhorst, 2018). A la par, se ha demostrado que estos compuestos orgánicos tienen una dependencia significativa de la humedad de los suelos (Pesántez et al., 2018) volviendo de vital importancia entender cómo funciona la dinámica de compuestos órgano-metálicos en los páramos.

## 2.2. Red de monitoreo

La red de monitoreo ha sido establecida desde varias instancias/entidades con el propósito de levantar una línea base desde el punto de vista científico y minero y además cumplir el Plan de Manejo Ambiental para el Ministerio del Ambiente. En este sentido IAMGOLD contrató con PROMAS Universidad de Cuenca una serie de estudios científicos para la construcción de línea base en hidrología, calidad de agua y suelos en el período (Dic/2006 – Jun/2012), con una frecuencia de muestreo mensual. A su vez, INV ha venido llevando a cabo un muestreo trimestral en puntos establecidos por el Ministerio del Ambiente en el período (Sep/2003 – 2019) (Véase **Tabla 2**). Adicional a esto, el Departamento de Recursos Hídricos y Ciencias Ambientales (iDRHICA) de la Universidad de Cuenca mediante proyectos de investigación también ha realizado monitoreos en una cuenca experimental (Observatorio Ecohidrológico Zhucucay) (Véase **Figura 1** microcuenca alta de Tasqui o Zhurucaay - ZHU), ubicado en el área de influencia directa del proyecto con una frecuencia de muestreo semanal y sub-diaria. Todos estos datos han sido unificados en una sola base de datos e incluidos en el análisis de la ocurrencia de las concentraciones de metales que son parte de este informe técnico (Ver **Tabla 3**).

No.	Lugar	Abreviación	UTMX	UTMY	Cuenca hidrográfica	Área [Km2]	Rango de altura [msnm]
1.	Bermejos	BERM	696870	9667492	BERM	21.64	3708-3960
2.	Zhurucay alto	ZHU	696650	9659679	TAS	3.28	3676-3900
3.	Tasqui	TAS	696386	9658636	TAS	7.53	3505-3900
4.	D1 Chorrotasqui	D1	698651	9663916	QUI		
5.	Confluencia Chorrotasqui Quinuahuaycu	MA1	699137	9663814	QUI		
6.	Quinuahuaycu Vertedero	QUIV	699222	9663631	QUI	5.01	3590-3883
7.	Quinuahuaycu PMA*	QUIP	699353	9663436	QUI		
8.	Quinuahuaycu 1	MA2	700008	9662985	QUI		
9.	Calluancay PMA*	CALP	699162	9661827	CAL		
10.	Calluancay Vertedero	MA3	699265	9661344	CAL	4.39	3588-3870
11.	Calluancay (Salida de la concesión)	MA4					
12.	Jordanita	JOR	698445	9658944	ALU	2.70	3600-3840
13.	Alumbre	ALU	698651	9657213	ALU		
14.	Río Falso	MA5	699939	9658334			

**Tabla 1. Sitios de monitoreo, abreviación del sitio, coordenadas y características de la cuenca a la que pertenece.**

**\*PMA: Punto propuesto en el Estudio de Impacto ambiental para el Plan de Manejo Ambiental.**

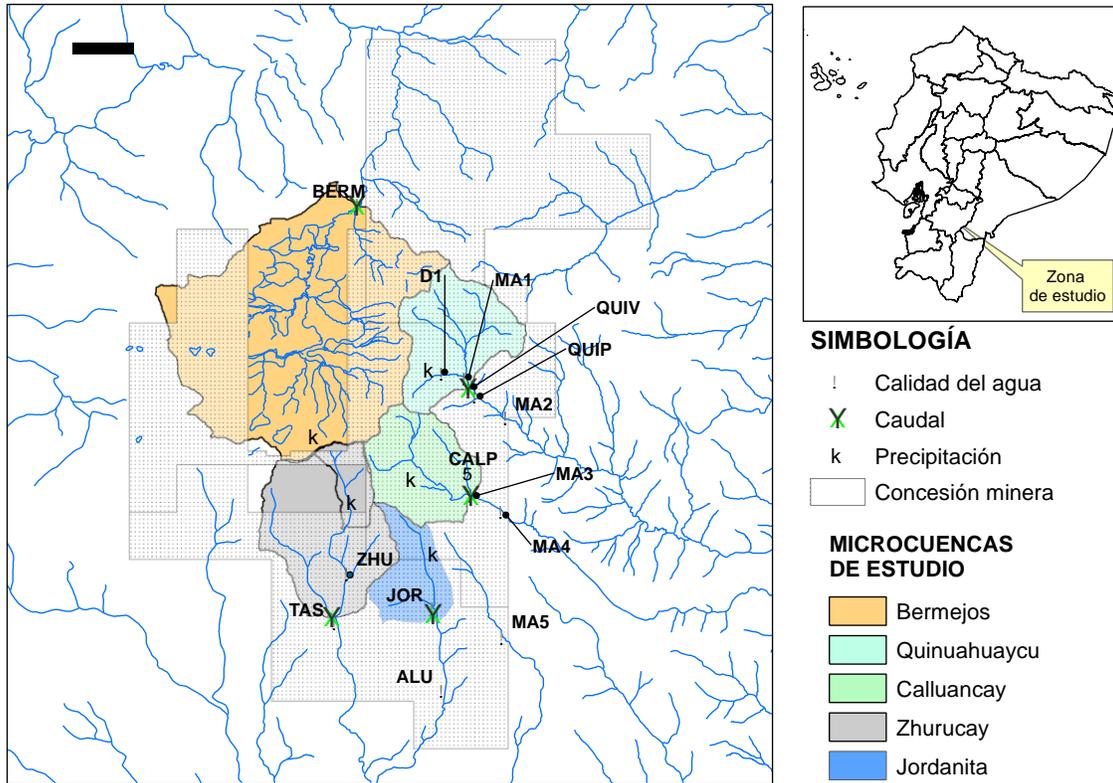


Figura 1 Mapa del área de estudio con los respectivos puntos de monitoreo y áreas de concesiones mineras.

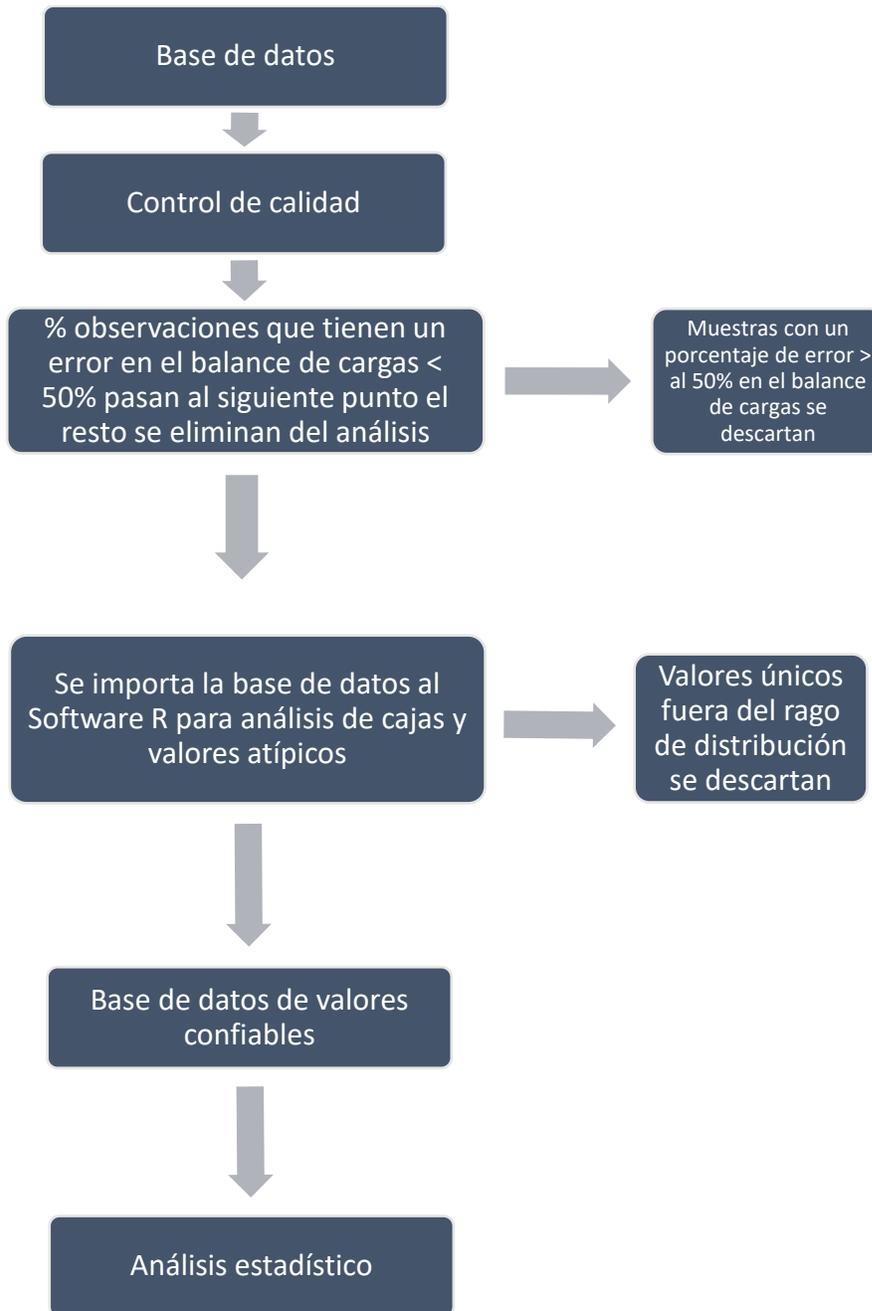
Sitio	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018
BERM	-	-	-	-	1	12	12	4	2	-	-	-	-	-	-	-
ZHU	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1	8	72	-	-	-	625
TAS	-	-	-	-	12	12	12	5	3	2	20	68	-	-	-	-
D1	2	3	4	5	4	12	12	9	5	5	4	4	-	-	-	-
MA1	-	-	-	4	3	4	3	5	2	4	4	4	4	4	4	1
QUIV	-	-	-	3	3	12	12	5	3	-	-	-	-	-	-	-
QUIP	3	2	3	4	3	4	4	5	3	5	4	4	-	-	-	-
MA2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2	4	4	4	4	4	1
CALP	-	-	1	1	2	4	4	5	3	4	4	4	-	-	-	-
MA3	-	-	1	3	3	12	12	5	3	1	-	-	-	-	-	-
MA4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5	4	4	2
JOR	-	-	-	-	5	12	12	5	3	1	-	-	-	-	-	-
ALU	-	-	-	-	12	12	12	5	3	1	-	-	-	-	-	-
MA5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5	4	4	2

Cada 6 meses	
Cada 4 meses	
Cada 3 meses	
Cada 2 meses	
Mensual	
Muestras horarias	

**Tabla 2. Distribución de monitoreos por período. En la tabla de arriba se encuentra el número de monitoreos por período y en la tabla de abajo la simbología en colores de frecuencias para cada uno de estos períodos.**

### 2.3. Análisis de control de calidad (QA/QC)

Con el objetivo de identificar valores que no correspondan a observaciones reales y que deberían no ser considerados en análisis futuros, se ha realizado un análisis de control de aseguramiento y calidad (QA/QC). Para ilustrar esto se ha realizado un diagrama de flujo que permita tratar los datos de la mejor manera (Ver **Figura 2**).



**Figura 2.** Diagrama de flujo para análisis de control de calidad

### 2.3.1. Porcentaje de cierre de balance

Con el objetivo de encontrar muestras no confiables se ha realizado un análisis de error en balance de cargas entre aniones y cationes (Güler, Thyne, McCray, & Turner, 2002), de acuerdo a la siguiente fórmula:

$$\#Error BC = \frac{\sum Z * mc - \sum Z * ma}{\sum z * mc - \sum z * ma} * 100$$

Donde Z es el valor absoluto de la valencia iónica, *mc* la molaridad de los cationes y *ma* la molaridad de los aniones. De esta manera un error mayor al 50% es considerado no aceptable y se elimina la observación del análisis, este valor fue seleccionado considerando que las concentraciones de los elementos bajo análisis son bajas. En este estudio se presentan únicamente las muestras que cumplen con este requisito ya que en general la mayoría de muestras tuvieron menores a 50%, solo 11 muestras tuvieron valores mayores mismas que fueron excluidas del análisis.

### 2.3.2. Diagramas de caja y cuartiles

Los diagramas de caja son gráficos estadísticos que permiten observar y analizar mediante conceptos estadísticos la distribución no paramétrica de un grupo de datos. Este tipo de gráficos agrupan en el rango intercuatílico (IQR – Ver Figura 3. **Ejemplo de diagrama de caja**) todos los datos entre los cuartiles 25 y 75%. Estos cuartiles se refieren a una vez ordenados, todos los datos de menor a mayor, aquellos mayores al valor en la posición 25% en porcentaje de este orden jerárquico y menores al valor en la posición 75% del mismo. Los bigotes que están al final de las líneas punteadas, representan los percentiles 5% en la parte de valores bajos y 95% en los altos. Los percentiles al igual que los cuartiles se refieren a la concentración en la posición en porcentaje de acuerdo al orden jerárquico de los datos ordenados de menor a mayor. Estos percentiles son los mismos que se consideran en el análisis de probabilidad de no excedencia (se grafica la no excedencia para visualizar de mejor manera la frecuencia con la que ocurren las concentraciones de los elementos medidos) representando este concepto en el eje x. Los datos fuera del percentil 5 y 95% se considerarán valores atípicos o valores extremos según el análisis (Ver Sección 2.3.3). Cuando un grupo de muestras (por ejemplo diferentes estaciones de monitoreo) de un determinado elemento tienen IQR similar significa que estadísticamente el 50% de los valores más comunes son similares y por lo tanto el comportamiento de las estaciones es el mismo y son semejantes estadísticamente.

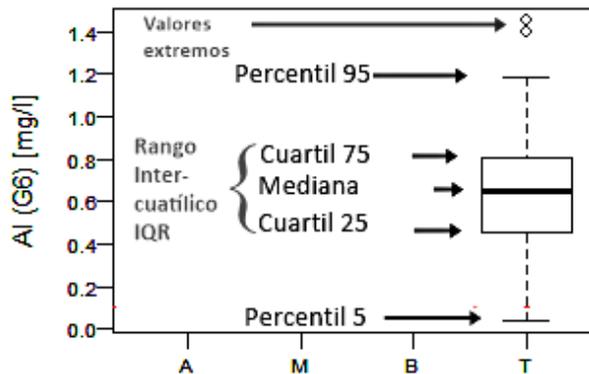
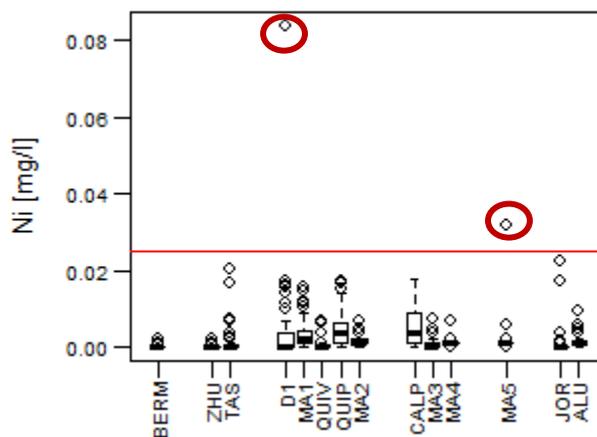


Figura 3. Ejemplo de diagrama de caja con cada uno de sus elementos

### 2.3.3. Análisis de valores atípicos

Para el análisis de valores atípicos se realizaron gráficos de cajas para grupos de laboratorios y sitios con la finalidad de identificar valores que se encuentran fuera de los percentiles 5 y 95 luego del análisis estadístico y además fuera de la distribución de las muestras (véase **Figura 4**). Aquellos valores únicos que corresponden a un solo sitio de muestreo en donde exista una sola muestra que este fuera de la dinámica normal de las zonas de muestreo fueron eliminados del análisis. Para asegurar que este valor es atípico se revisó si la muestra bajo análisis fue recolectada durante estados de caudal extremos como sequía o crecida lo cual podría explicar el mismo. Estos errores pueden deberse a fallos en el muestreo o procedimientos del laboratorio y podrían incrementar las concentraciones que no representan la realidad en el sitio de estudio. En la Figura 4 se muestra un ejemplo para el caso de Níquel donde se puede observar que únicamente dos muestras se encuentran por encima del CCA (línea roja horizontal), mismas que por falta de evidencia estadística han sido consideradas como valores atípicos. Los valores atípicos identificados fueron excluidos del análisis posterior y por lo tanto no fueron considerados en los cálculos posteriores. El mismo proceso se siguió para otros elementos como Mercurio, Cadmio y Selenio. Los demás elementos mostraron valores consistentes y no fue necesario excluir valores reportados por los laboratorios.



**Figura 4. Ejemplo de valores atípicos (círculos rojos) en análisis de cajas.**

### 2.3.4. Métodos de análisis y recolección de muestras

Por parte de INV las muestras fueron analizadas en los Laboratorios GRUENTEC (Acreditación No. OAE LE 2C 05-008, Registro SA / MDMQ No. LEA-R-005, Acreditación A2LA Cert. No 4290.01) usando la técnica de análisis de ICP-MS (Agilent Technologies). El estudio de línea base contratado por IAMGOLD/INV con PROMAS Universidad de Cuenca, usó el mismo laboratorio de GRUENTEC para el análisis de las muestras. Los muestreos realizados por iDRHICA de la Universidad de Cuenca, fueron analizadas en dos laboratorios. Un grupo de muestras fueron analizadas en el laboratorio de calidad de agua (ILR) de la Universidad de Giessen en Alemania usado un ICP-MS (Agilent 7500ce, Agilent Technologies) recomendado por la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (EPA) (Brockhoff C. A., Creed, Martin, Martin, & Long, 1999); adicionalmente desde el 2018 las muestras correspondientes a los proyectos de investigación fueron analizadas en el Laboratorio de Calidad de agua y suelo de iDRHICA usando un ICP-MS (NexION 350XX, Perkin Elmer). Todas las muestras analizadas por iDRHICA y por INV/PROMAS (en caso de analizar elementos disueltos) fueron filtradas (filtros de membrana de polipropileno de 0.45  $\mu\text{m}$  Puradisc 25PP Whatman Inc., Clifton, NJ, USA) y acidificadas con ácido nítrico purificado ( $\text{pH}<2$ ) en campo, esto para evitar

precipitación y adsorción de metales, además las mismas fueron almacenadas en botellas acidificadas de polipropileno de alta densidad (PEAD) de 100 ml (iDRHICA) y 1000 ml (IAMGOLD, INV y PROMAS), todo esto recomendado por la EPA para asegurar la calidad de la muestra al llegar al laboratorio (Brockhoff C. A. et al., 1999). Las muestras fueron puestas en un cooler para controlar la temperatura durante el monitoreo y transporte de la muestra hasta el laboratorio. Una vez en el laboratorio las muestras fueron almacenadas en un lugar fresco para preservar la muestra. Todas las muestras fueron analizadas dentro de los dos meses después de ser tomadas. Adicionalmente las muestras recolectadas por INV fueron tomadas y transportadas por personal del mismo laboratorio para asegurar la independencia y cadena de custodia. Las muestras que fueron monitoreadas por PROMAS o iDRHICA fueron recolectadas por investigadores pertenecientes a las instituciones y no por personal de la empresa.

## 2.4. Análisis estadístico

### 2.4.1. Validación de resultados de diferentes laboratorios

Con la finalidad de asegurar que los valores que se encuentran registrados en las diferentes bases de datos antes descritas, se efectuó una comparación entre los tres laboratorios. Este análisis permitiría validar el monitoreo efectuado y por tanto los análisis presentados en este estudio. Para esto se seleccionó la cuenca de Tasqui donde se han realizado monitoreos por parte de las tres instituciones (INV, PROMAS e iDRHICA), esta cuenca es, según el estudio de línea base, representativa para la zona de estudio. El análisis consistió en realizar una comparación de rangos intercuartílicos usando diagramas de caja. Este análisis permitirá por medio de medianas, percentiles (5, 25, 50, 75 y 95%) y valores extremos (por encima del percentil 95% hasta el valor de concentración máxima); comparar los grupos de concentraciones resultado de cada uno de los laboratorios. En este sentido, si los valores reportados por los diferentes laboratorios presentan valores intercuartílicos similares (cuartiles 25 al 75%) y valores extremos semejantes, se podrá asegurar que los valores reportados por los distintos laboratorios son similares y que se pueden realizar análisis estadísticos de los valores de ocurrencia con mayor seguridad. De esta manera se podrá demostrar estadísticamente que se pueden unificar los datos para establecer las curvas de ocurrencia de concentraciones de la zona de estudio.

### 2.4.2. Análisis espacial de concentraciones de metales en el área de estudio

Debido a que las concentraciones de metales pesados podrían variar de un sitio a otro dependiendo de los suelos y la geología del sector se ha realizado un análisis de la variabilidad espacial de las concentraciones. Este tipo de análisis puede revelar rangos de concentraciones para cada sitio o grupo de sitios para cada elemento. Esto permitirá facilitar el análisis permitiendo agrupar los sitios con valores semejantes de concentraciones por elemento químico y hacer del análisis de ocurrencia de concentraciones más robusto.

Para los propósitos del análisis espacial se comparó los sitios mediante un análisis de valores intercuartílicos mediante diagramas de caja en el cual se mostrarán, percentiles (5, 25, 50 y 75%) y valores extremos (por encima del percentil 95% hasta el valor de concentración máxima).

En este punto se realizó un análisis de una primera agrupación de las estaciones de muestreo que pertenecen a la misma cuenca o unidad hidrográfica. Esto se realizó comparando el rango intercuartílico entre 25 a 75%. En este sentido si este rango es similar entre las estaciones de una misma cuenca, todas las estaciones de monitoreo fueron agrupadas en una sola estación a la salida de la cuenca para futuros análisis. Cuando este rango sea diferente las estaciones se mantendrán

como sitios diferentes para un posterior análisis. Este procedimiento facilita el análisis estadístico y mejora la explicatividad científica de las concentraciones de ocurrencia de la zona ya que aumenta el número de muestras incluidas en el análisis de frecuencias de ocurrencia.

#### 2.4.3. Análisis temporal de concentraciones de metales en el área de estudio

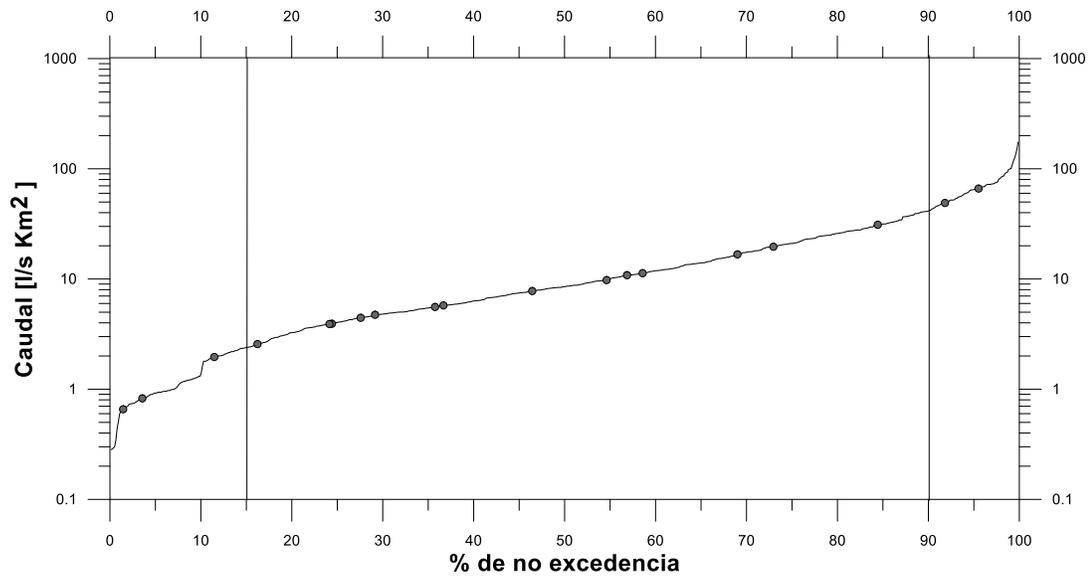
Con el objetivo de identificar si existen patrones estacionales y en qué condiciones hay mayores o menores concentraciones se realizó un análisis temporal de concentraciones. Para esto se realizaron gráficos de series de tiempo los cuales incluirán precipitación, caudal y concentraciones en cada sitio de monitoreo. Este análisis proveerá una fácil y adecuada visualización de la variación en el tiempo de las condiciones y concentraciones a lo largo del tiempo. En caso de que las concentraciones de los elementos no tengan estacionalidad clara significaría que las concentraciones son aleatorias y poco predecibles con respecto a la época del año, en este caso un análisis de la variación de las concentraciones con las condiciones hidrológicas es necesario.

#### 2.4.4. Análisis de las relaciones entre las concentraciones y las condiciones hidrológicas de los sitios de muestreo

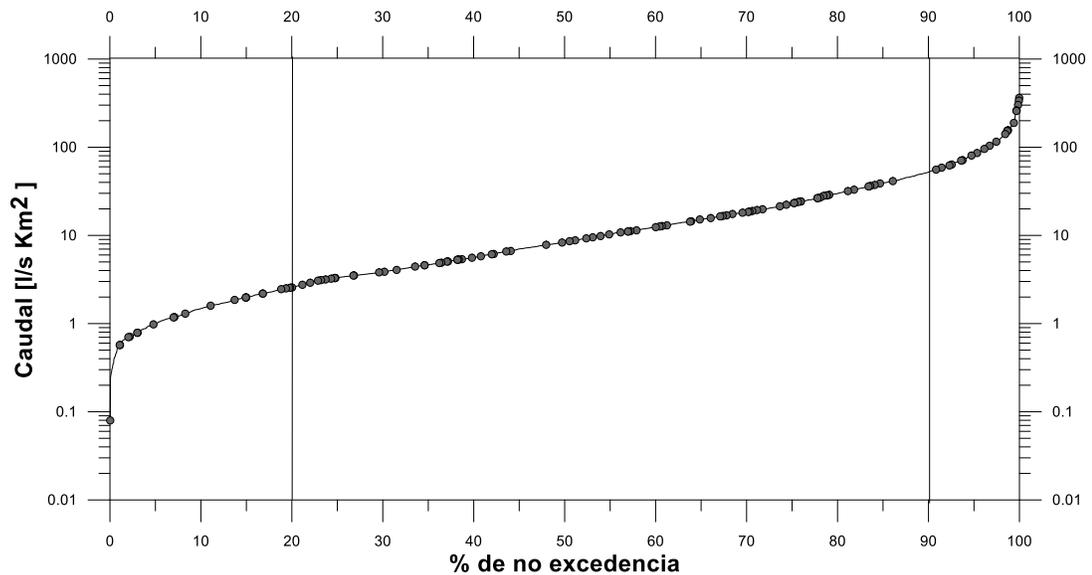
Para identificar si las concentraciones tienen una relación con el caudal, esto es, si las concentraciones son mayores o menores al aumentar o disminuir el caudal/precipitación se han realizado correlaciones entre condiciones de caudal y concentraciones. De no existir correlaciones claras debido a que no se tienen caudales instantáneos al momento de los muestreos y más bien se disponen de valores promedios de caudal, se realizaron gráficos de caja con medianas, cuartiles y valores extremos, agrupando las concentraciones de muestras tomadas bajo condiciones de caudal similares y definiendo la tendencia que tienen las mismas.

Para establecer las condiciones de caudal (alto, medio o bajo) a las que se tomaron las muestras se realizaron gráficos de probabilidad de ocurrencia de caudales o curvas de duración general de caudal. Estos gráficos muestran cual es la probabilidad de que se den ciertas condiciones de caudal en los cuales se adicionaron las diferentes muestras para confirmar en qué condiciones se tomaron las muestras en cada sitio y verificar si los muestreos fueron representativos para cada cuenca (las muestras para que un monitoreo sea válido se deben tomar en todas las condiciones de caudal) (ver **Figuras 5-12**). Para la separación en condiciones altas, medias y bajas se consideró el punto de inflexión para cada curva (punto donde los valores de una función pasan de un tipo de concavidad a otra). Para asegurar que las muestras son representativas de la relación con el caudal, se analizó si la distribución temporal de las muestras cubre la mayor cantidad de rangos de caudal disponibles como se muestran en las **Figuras 5-12** como se mencionó anteriormente.

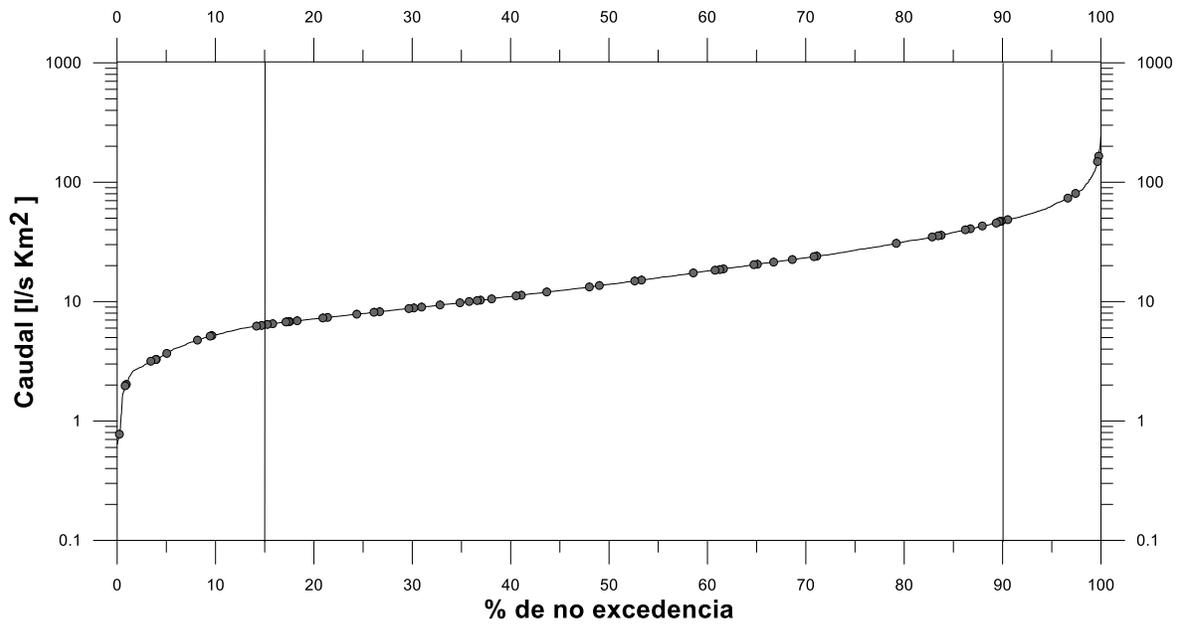
Las **Figuras 5-12** muestran que para las estaciones D1, QUIV, JOR, TAS, las muestras tomadas cubren todos los rangos de caudal, mientras que para las estaciones CCQ, QUIP, BER, CAL no se cubren con muestreos en los extremos de caudal (sequías extremas y caudales altos extremos). Sin embargo, este análisis muestra la validez del muestreo realizado y asegura que el análisis frecuencias de ocurrencia de concentraciones de cada elemento sea representativo para la zona de estudio y valida el periodo de muestreo como adecuado. Para la cuenca de Falso no fue posible realizar este análisis por no tener caudales medidos en la misma.



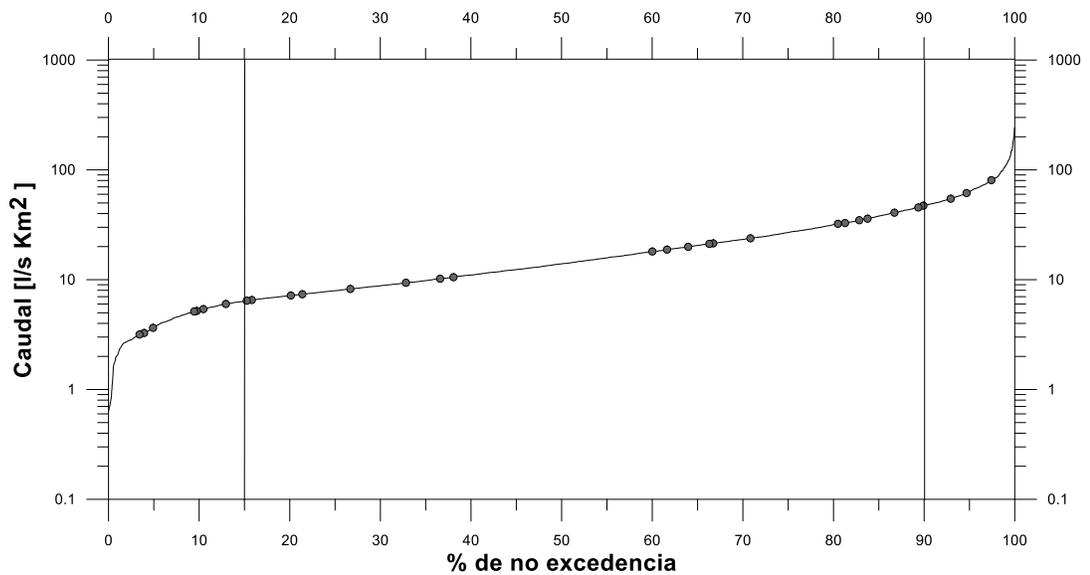
**Figura 5. Curva de no excedencia de caudal para la cuenca Bermejós (BER). Los puntos grises muestran en qué condiciones de caudal fueron tomadas las muestras dentro de la distribución de caudales, cada punto corresponde a una muestra tomada. A la izquierda de la línea gris son muestras tomadas durante caudales bajos, entre las líneas grises representa muestras tomadas durante caudales medios y a la derecha de la segunda línea gris representan muestras tomadas durante caudales altos**



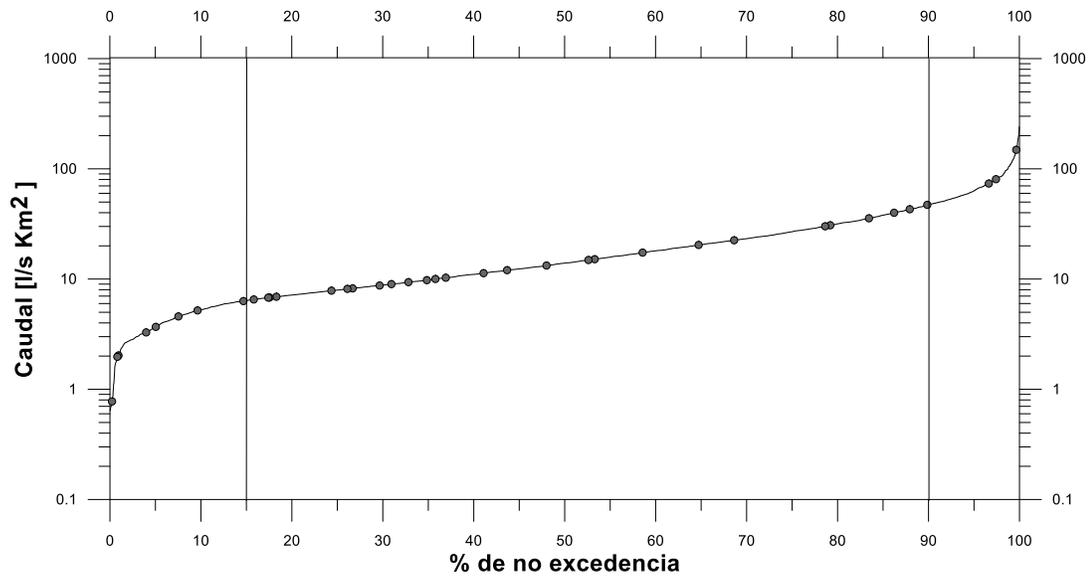
**Figura 6. Curva de no excedencia de caudal para la cuenca Tasqui (TAS). Los puntos grises muestran en qué condiciones de caudal fueron tomadas las muestras dentro de la distribución de caudales, cada punto corresponde a una muestra tomada. A la izquierda de la línea gris son muestras tomadas durante caudales bajos, entre las líneas grises representa muestras tomadas durante caudales medios y a la derecha de la segunda línea gris representan muestras tomadas durante caudales altos**



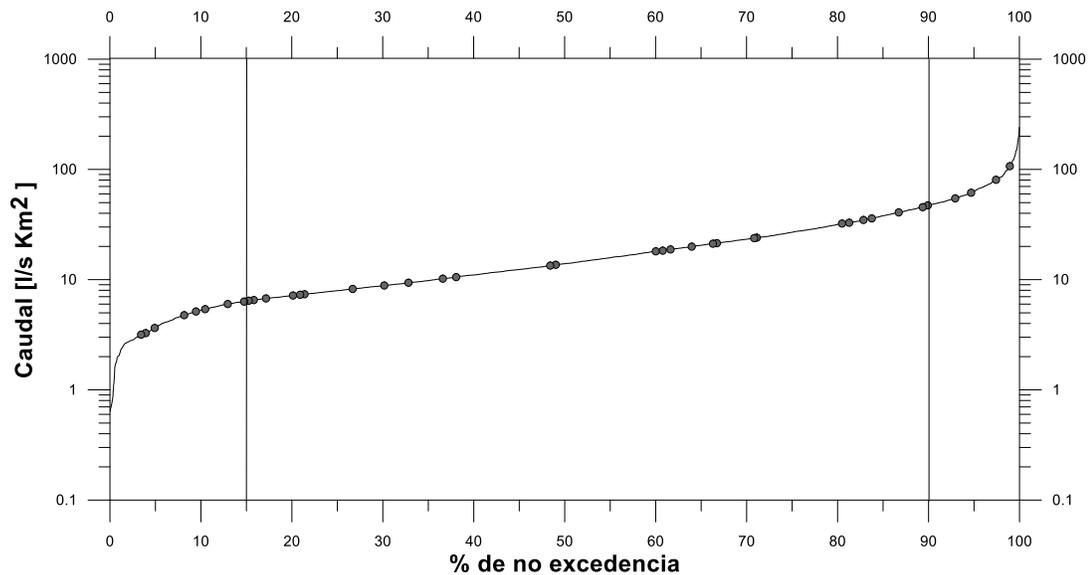
**Figura 7. Curva de no excedencia de caudal para la cuenca D1. Los puntos grises muestran en qué condiciones de caudal fueron tomadas las muestras dentro de la distribución de caudales, cada punto corresponde a una muestra tomada. A la izquierda de la línea gris son muestras tomadas durante caudales bajos, entre las líneas grises representa muestras tomadas durante caudales medios y a la derecha de la segunda línea gris representan muestras tomadas durante caudales altos.**



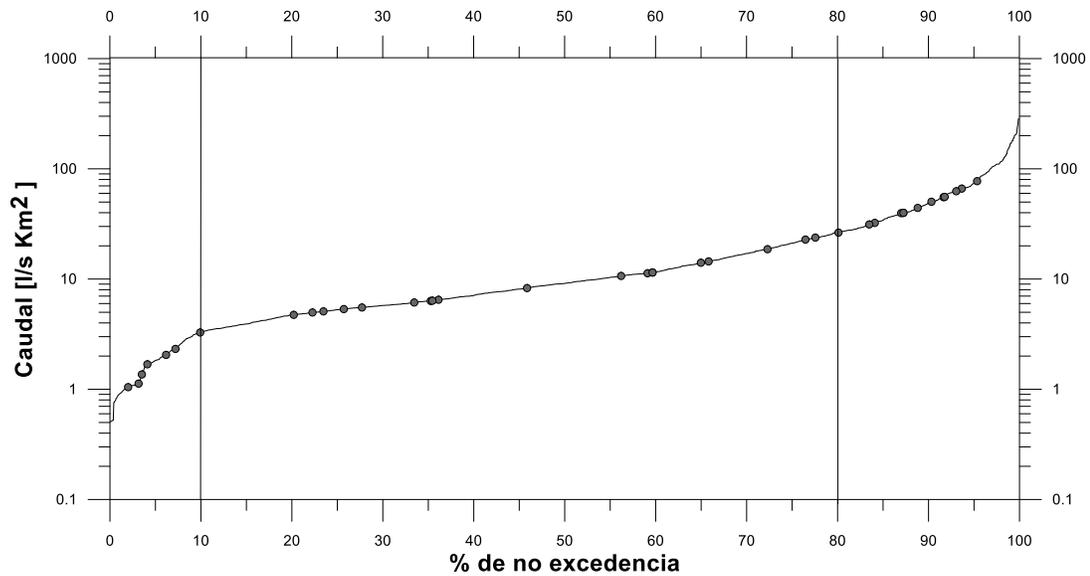
**Figura 8. Curva de no excedencia de caudal para la cuenca CCQ. Los puntos grises muestran en qué condiciones de caudal fueron tomadas las muestras dentro de la distribución de caudales, cada punto corresponde a una muestra tomada. A la izquierda de la línea gris son muestras tomadas durante caudales bajos, entre las líneas grises representa muestras tomadas durante caudales medios y a la derecha de la segunda línea gris representan muestras tomadas durante caudales altos.**



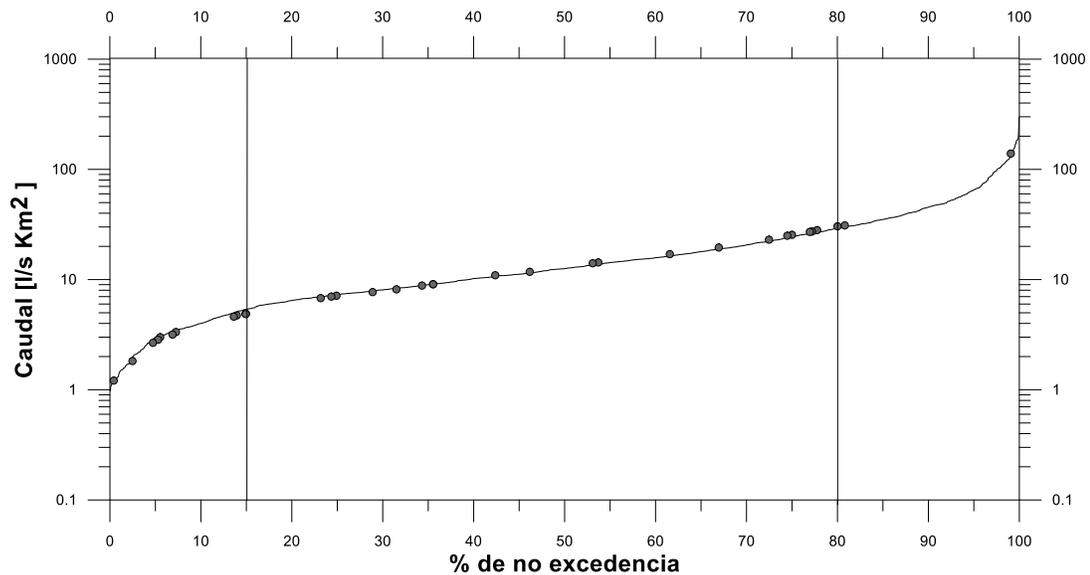
**Figura 9. Curva de no excedencia de caudal para la cuenca QUIV. Los puntos grises muestran en qué condiciones de caudal fueron tomadas las muestras dentro de la distribución de caudales, cada punto corresponde a una muestra tomada. A la izquierda de la línea gris son muestras tomadas durante caudales bajos, entre las líneas grises representa muestras tomadas durante caudales medios y a la derecha de la segunda línea gris representan muestras tomadas durante caudales altos**



**Figura 10. Curva de no excedencia de caudal para la cuenca QUIP. Los puntos grises muestran en qué condiciones de caudal fueron tomadas las muestras dentro de la distribución de caudales, cada punto corresponde a una muestra tomada. A la izquierda de la línea gris son muestras tomadas durante caudales bajos, entre las líneas grises representa muestras tomadas durante caudales medios y a la derecha de la segunda línea gris representan muestras tomadas durante caudales altos**



**Figura 11. Curva de no excedencia de caudal para la cuenca Calluancay (CAL). Los puntos grises muestran en qué condiciones de caudal fueron tomadas las muestras dentro de la distribución de caudales, cada punto corresponde a una muestra tomada. A la izquierda de la línea gris son muestras tomadas durante caudales bajos, entre las líneas grises representa muestras tomadas durante caudales medios y a la derecha de la segunda línea gris representan muestras tomadas durante caudales altos**



**Figura 12. Curva de no excedencia de caudal para la cuenca Jordanita (JOR). Los puntos grises muestran en qué condiciones de caudal fueron tomadas las muestras dentro de la distribución de caudales. . A la izquierda de la línea gris son muestras tomadas durante caudales bajos, entre las líneas grises representa muestras tomadas durante caudales medios y a la derecha de la segunda línea gris representan muestras tomadas durante caudales altos**

#### 2.4.5. Análisis de la frecuencia de ocurrencia de concentraciones en condiciones pre-proyecto

Para analizar las frecuencias de ocurrencia de las concentraciones se agruparon las muestras de acuerdo a los análisis del rango intercuartílico con el objetivo de encontrar concentraciones de los elementos comunes entre las cuencas hidrográficas (anteriormente agrupadas) de similares

características. En este análisis no se tomaron en cuenta condiciones de caudal o temporalidad del muestreo sino más bien el sitio o el análisis espacial. De esta manera las agrupaciones dependerán exclusivamente de una tendencia a largo plazo garantizando la fiabilidad del método usado.

Los grupos formados, mediante el proceso antes descrito, fueron analizados estadísticamente para verificar si existe normalidad o simetría alrededor de la media mediante el método Shapiro Wilk y poder aplicar el método estadístico más adecuado para determinar si los grupos son iguales entre sí y considerarlos como una misma unidad de análisis y calcular las frecuencias de ocurrencia. En este análisis si el valor p muestra el nivel de significancia mayor a 0.05 los grupos se consideran normales. Luego del análisis de normalidad se determinó que los grupos son no-paramétricos concluyendo que el método estadístico no paramétrico como Kruskal-Wallis para comparaciones pareadas es el más adecuado para los datos de este estudio. De manera similar que el método anterior si el valor p es menor a 0.001 se considera que los grupos son diferentes, caso contrario, la variable usada para separar los grupos no tiene un impacto significativo en los mismos y se los puede considerar iguales.

Posterior al agrupamiento final de los sitios de muestreo y del control de calidad de los valores extremos, y para representar de manera gráfica las frecuencias de ocurrencia de las concentraciones de metales, se presenta la curva de la probabilidad de no excedencia o no ocurrencia (se usa la no ocurrencia en lugar de la frecuencia de ocurrencia para representar las gráficas de manera más simple y fácil de comprender, sin embargo la frecuencia de ocurrencia es igual a 100 menos la de no ocurrencia) para cada elemento de análisis. Esto facilitará a futuro en seguimiento ambiental ya que se muestra cómo se distribuyen los valores y además permite reconocer el valor máximo como una observación posible dentro del monitoreo histórico realizado en la zona.

### **3. Resultados**

#### **3.1. Identificación de metales que se encuentran por fuera de los criterios de calidad ambiental**

Con los datos depurados mediante el control de calidad, se identificaron los metales a ser analizados en este informe por tener concentraciones que se encuentran por fuera o arriba del criterio de calidad ambiental (CCA) estipulado en el TULSMA. En la

	#	<LC	<LC	MAX	MIN	MEDIA	MEDIANA	D. EST	CCA	Obs >	Obs >
	Obs	[#]	[%]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	CCA[#]	CCA [%]
Aluminio	1295	6	0.5	1.883	0.0003	0.12694	0.07951	0.18494	0.1	451	34.8
Antimonio	224	193	86.2	0.0011	0.0001	0.00026	0.00020	0.00024			
Arsénico	1183	250	21.1	0.0665	0.00004	0.00100	0.00014	0.00475	0.05	1	0.1
Azufre	224	131	58.5	13.800	1	3.67923	2.23000	3.13298			
Bario	1218	10	0.8	0.1391	0.00002	0.03030	0.0311	0.00905	1	0	0
Berilio	357	351	98.3	0.0002	0.0001	0.00012	0.00010	0.00004	0.1	0	0
Boro	1003	426	42.5	0.0103	0.00017	0.00156	0.00133	0.00094	0.75	0	0
Bismuto	81	81	100	-	-	-	-	-			
Bromo	217	212	97.7	0.0070	0.005	0.00560	0.00500	0.00089			
Cadmio	1131	421	37.2	0.007	0.000001	0.00055	0.00025	0.00111	0.001	78	7
Calcio	1183	5	0.4	12.300	0.036	2.61946	2.10870	1.42731			
Cesio	224	84	37.5	0.0021	0.00002	0.00043	0.00020	0.00050			
Cerio	417	137	32.9	0.0016	0.00001	0.00015	0.00010	0.00017			
Cobalto	356	232	65.2	0.0059	0.000025	0.00077	0.00020	0.00119	0.2	0	0
Cobre	1317	170	13	0.0840	0.000015	0.00614	0.00482	0.00720	0.005	555	42.1
Cromo	1310	474	36.2	0.0120	0.000005	0.00064	0.00049	0.00088	0.032	0	0
Disproσιο	873	204	23.4	0.0042	0.000005	0.00013	0.00002	0.00037			
Erbio	873	225	25.8	0.0035	0.000003	0.00011	0.00002	0.00031			
Europio	217	193	88.9	0.0003	0.00001	0.00005	0.00001	0.00007			
Escandio	81	47	58	0.0040	0.001	0.00221	0.00200	0.00081			
Estañó	302	283	93.7	0.0023	0.0001	0.00062	0.00055	0.00064			
Estroncio	1050	1	0.1	0.1290	0.00005	0.05886	0.05940	0.01879			
Fósforo	224	219	97.8	2.040	0.02	0.58980	0.22000	0.84715			
Fósforo total	95	36	37.9	0.2400	0.0017	0.03710	0.02000	0.04363			
Galio	215	31	14.4	0.0048	0.000025	0.00156	0.00150	0.00081			
Gadolinio	864	194	22.5	0.0043	0.000005	0.00014	0.00003	0.00036			
Germanio	217	200	92.2	0.0010	0.0001	0.00079	0.00090	0.00031			
Hafnio	217	216	99.5	-	-	-	-	-			
Hierro	1307	4	0.3	4.530	0.00215	0.34603	0.2389	0.37492	0.3	392	29.9
Holmio	81	78	96.3	-	-	-	-	-			
Indio	81	81	100	-	-	-	-	-			
Iridio	217	217	100	-	-	-	-	-			
Iterbio	873	214	24.5	0.0038	0.000003	0.00012	0.00002	0.00034			
Itrio	872	69	7.9	0.0009	0.000012	0.00007	0.00005	0.00008			
Lantano	872	193	22.1	0.0033	0.000006	0.00012	0.00005	0.00028			
Litio	425	158	37.2	0.0100	0.0001	0.00122	0.00051	0.00202			
Lutesio	217	195	89.9	0.0005	0.0001	0.00021	0.00020	0.00011			
Magnesio	1179	4	0.3	4.346	0.00125	0.58788	0.51242	0.41277			
Manganeso	661	1	0.2	0.5960	0.0002	0.03691	0.01900	0.06343	0.1	48	7.3
Mercurio	355	341	95	0.00011	0.0001	0.000101	0.0001	0.00002	0.0002	0	0
Molibdeno	224	198	88.4	0.0021	0.0001	0.00058	0.00030	0.00062			
Neodimio	416	141	33.9	0.0006	0.00001	0.00012	0.00008	0.00011			
Níquel	674	334	49.5	0.0226	0.00008	0.00246	0.00044	0.0044	0.025	0	0
Niobio	217	201	92.6	0.0001	0.00001	0.00004	0.00001	0.00004			
Oro	217	217	100	-	-	-	-	-			
Osmio	217	204	94.0	0.0090	0.0005	0.00282	0.00100	0.00259			
Plata	357	333	93.3	0.0058	0.0001	0.00077	0.00051	0.00131	0.01	0	0
Platino	217	211	97.2	0.0004	0.0002	0.00028	0.00025	0.00010			
Paladio	217	217	100	-	-	-	-	-			
Plomo	1080	240	22.2	0.0473	0.000003	0.00154	0.00075	0.00395	0.001	246	22.8
Potasio	1178	4	0.34	5.211	0.025	0.87452	0.87119	0.43321			
Praseodimio	217	178	82	0.0002	0.00001	0.00005	0.00002	0.00005			
Renio	224	219	97.8	0.0002	0.0001	0.00012	0.00010	0.00004			
Rodio	217	216	99.5	-	-	-	-	-			
Rubidio	1050	1	0.1	0.0090	0.000003	0.00209	0.00201	0.00078			
Rutenio	217	217	100	-	-	-	-	-			
Samario	217	183	84.3	0.0007	0.00002	0.00024	0.00006	0.00025			
Selenio	353	352	98.3	0.001	0.001	-	-	-	0.001	0	0
Silicio	1048	2	0.2	19.080	0.005	10.934	11.3624	4.05825			
Sodio	1167	4	0.3	7.8984	0.00204	2.94040	2.96	1.06016			
Talio	224	131	58.5	0.0025	0.000005	0.00067	0.00060	0.00062			
Terbio	88	88	100	-	-	-	-	-			
Telurio	224	212	94.6	0.0010	0.0006	0.00085	0.00095	0.00018			
Titanio	224	222	99.1	-	-	-	-	-			
Torio	224	224	100	-	-	-	-	-			
Tulio	217	195	89.9	0.0010	0.00001	0.00018	0.00004	0.00029			
Uranio	422	256	60.5	0.00001	7.4 E-08	0.000002	0.000001	0.000002			
Vanadio	1050	157	15	0.0189	0.000006	0.00046	0.00038	0.00078			
Wolframio	223	209	93.3	0.0016	0.00002	0.00034	0.00025	0.00042			
Zinc	986	74	7.5	1.0100	0.00004	0.03662	0.01417	0.09433	0.03	167	16.9
Zirconio	224	189	84.4	0.0006	0.00003	0.00012	0.00010	0.00014			

Tabla 3 se pueden identificar los metales que tienen observaciones con concentraciones mayores al CCA en gris. Sin embargo, Mercurio (Hg), Níquel (Ni) y Selenio (Se) fueron excluidas del análisis

por el bajo número de observaciones y poca cantidad de muestras sobre el CCA, lo cual no permite un análisis estadístico que refleje la realidad y seguramente cualquier conclusión tendría una alta incertidumbre, estos metales deberán ser caracterizados a detalle en las próximas fases del proyecto Loma Larga.

Con la finalidad de no alterar los análisis, todas las observaciones en los monitoreos realizados, se han sustituido los valores medidos por debajo del límite de cuantificación por el mismo valor (valor mínimo medible por el laboratorio).

Los parámetros seleccionados para ser caracterizados en detalle y establecer las frecuencias de ocurrencia de las concentraciones fueron: Aluminio, Arsénico, Cadmio, Cobre, Hierro, Manganeso, Plomo y Zinc. Para los demás parámetros no se han registrado concentraciones por encima del CCA y no son parte del objetivo de este estudio.

	#	<LC	<LC	MAX	MIN	MEDIA	MEDIANA	D. EST	CCA	Obs >	Obs >
	Obs	[#]	[%]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	CCA[#]	CCA [%]
Aluminio	1295	6	0.5	1.883	0.0003	0.12694	0.07951	0.18494	0.1	451	34.8
Antimonio	224	193	86.2	0.0011	0.0001	0.00026	0.00020	0.00024			
Arsénico	1183	250	21.1	0.0665	0.00004	0.00100	0.00014	0.00475	0.05	1	0.1
Azufre	224	131	58.5	13.800	1	3.67923	2.23000	3.13298			
Bario	1218	10	0.8	0.1391	0.00002	0.03030	0.0311	0.00905	1	0	0
Berilio	357	351	98.3	0.0002	0.0001	0.00012	0.00010	0.00004	0.1	0	0
Boro	1003	426	42.5	0.0103	0.00017	0.00156	0.00133	0.00094	0.75	0	0
Bismuto	81	81	100	-	-	-	-	-			
Bromo	217	212	97.7	0.0070	0.005	0.00560	0.00500	0.00089			
Cadmio	1131	421	37.2	0.007	0.000001	0.00055	0.00025	0.00111	0.001	78	7
Calcio	1183	5	0.4	12.300	0.036	2.61946	2.10870	1.42731			
Cesio	224	84	37.5	0.0021	0.00002	0.00043	0.00020	0.00050			
Cerio	417	137	32.9	0.0016	0.00001	0.00015	0.00010	0.00017			
Cobalto	356	232	65.2	0.0059	0.000025	0.00077	0.00020	0.00119	0.2	0	0
Cobre	1317	170	13	0.0840	0.000015	0.00614	0.00482	0.00720	0.005	555	42.1
Cromo	1310	474	36.2	0.0120	0.000005	0.00064	0.00049	0.00088	0.032	0	0
Disproσιο	873	204	23.4	0.0042	0.000005	0.00013	0.00002	0.00037			
Erbio	873	225	25.8	0.0035	0.000003	0.00011	0.00002	0.00031			
Europio	217	193	88.9	0.0003	0.00001	0.00005	0.00001	0.00007			
Escandio	81	47	58	0.0040	0.001	0.00221	0.00200	0.00081			
Estañó	302	283	93.7	0.0023	0.0001	0.00062	0.00055	0.00064			
Estroncio	1050	1	0.1	0.1290	0.00005	0.05886	0.05940	0.01879			
Fósforo	224	219	97.8	2.040	0.02	0.58980	0.22000	0.84715			
Fósforo total	95	36	37.9	0.2400	0.0017	0.03710	0.02000	0.04363			
Galio	215	31	14.4	0.0048	0.000025	0.00156	0.00150	0.00081			
Gadolinio	864	194	22.5	0.0043	0.000005	0.00014	0.00003	0.00036			
Germanio	217	200	92.2	0.0010	0.0001	0.00079	0.00090	0.00031			
Hafnio	217	216	99.5	-	-	-	-	-			
Hierro	1307	4	0.3	4.530	0.00215	0.34603	0.2389	0.37492	0.3	392	29.9
Holmio	81	78	96.3	-	-	-	-	-			
Indio	81	81	100	-	-	-	-	-			
Iridio	217	217	100	-	-	-	-	-			
Iterbio	873	214	24.5	0.0038	0.000003	0.00012	0.00002	0.00034			
Itrio	872	69	7.9	0.0009	0.000012	0.00007	0.00005	0.00008			
Lantano	872	193	22.1	0.0033	0.000006	0.00012	0.00005	0.00028			
Litio	425	158	37.2	0.0100	0.0001	0.00122	0.00051	0.00202			
Lutesio	217	195	89.9	0.0005	0.0001	0.00021	0.00020	0.00011			
Magnesio	1179	4	0.3	4.346	0.00125	0.58788	0.51242	0.41277			
Manganeso	661	1	0.2	0.5960	0.0002	0.03691	0.01900	0.06343	0.1	48	7.3
Mercurio	355	341	95	0.00011	0.0001	0.000101	0.0001	0.00002	0.0002	0	0
Molibdeno	224	198	88.4	0.0021	0.0001	0.00058	0.00030	0.00062			
Neodimio	416	141	33.9	0.0006	0.00001	0.00012	0.00008	0.00011			
Níquel	674	334	49.5	0.0226	0.00008	0.00246	0.00044	0.0044	0.025	0	0
Niobio	217	201	92.6	0.0001	0.00001	0.00004	0.00001	0.00004			
Oro	217	217	100	-	-	-	-	-			
Osmio	217	204	94.0	0.0090	0.0005	0.00282	0.00100	0.00259			
Plata	357	333	93.3	0.0058	0.0001	0.00077	0.00051	0.00131	0.01	0	0
Platino	217	211	97.2	0.0004	0.0002	0.00028	0.00025	0.00010			
Paladio	217	217	100	-	-	-	-	-			
Plomo	1080	240	22.2	0.0473	0.000003	0.00154	0.00075	0.00395	0.001	246	22.8
Potasio	1178	4	0.34	5.211	0.025	0.87452	0.87119	0.43321			
Praseodimio	217	178	82	0.0002	0.00001	0.00005	0.00002	0.00005			
Renio	224	219	97.8	0.0002	0.0001	0.00012	0.00010	0.00004			
Rodio	217	216	99.5	-	-	-	-	-			
Rubidio	1050	1	0.1	0.0090	0.000003	0.00209	0.00201	0.00078			
Rutenio	217	217	100	-	-	-	-	-			
Samario	217	183	84.3	0.0007	0.00002	0.00024	0.00006	0.00025			
Selenio	353	352	98.3	0.001	0.001	-	-	-	0.001	0	0
Silicio	1048	2	0.2	19.080	0.005	10.934	11.3624	4.05825			
Sodio	1167	4	0.3	7.8984	0.00204	2.94040	2.96	1.06016			
Talio	224	131	58.5	0.0025	0.000005	0.00067	0.00060	0.00062			
Terbio	88	88	100	-	-	-	-	-			
Telurio	224	212	94.6	0.0010	0.0006	0.00085	0.00095	0.00018			
Titanio	224	222	99.1	-	-	-	-	-			
Torio	224	224	100	-	-	-	-	-			
Tulio	217	195	89.9	0.0010	0.00001	0.00018	0.00004	0.00029			
Uranio	422	256	60.5	0.00001	7.4 E-08	0.000002	0.000001	0.000002			
Vanadio	1050	157	15	0.0189	0.000006	0.00046	0.00038	0.00078			
Wolframio	223	209	93.3	0.0016	0.00002	0.00034	0.00025	0.00042			
Zinc	986	74	7.5	1.0100	0.00004	0.03662	0.01417	0.09433	0.03	167	16.9
Zirconio	224	189	84.4	0.0006	0.00003	0.00012	0.00010	0.00014			

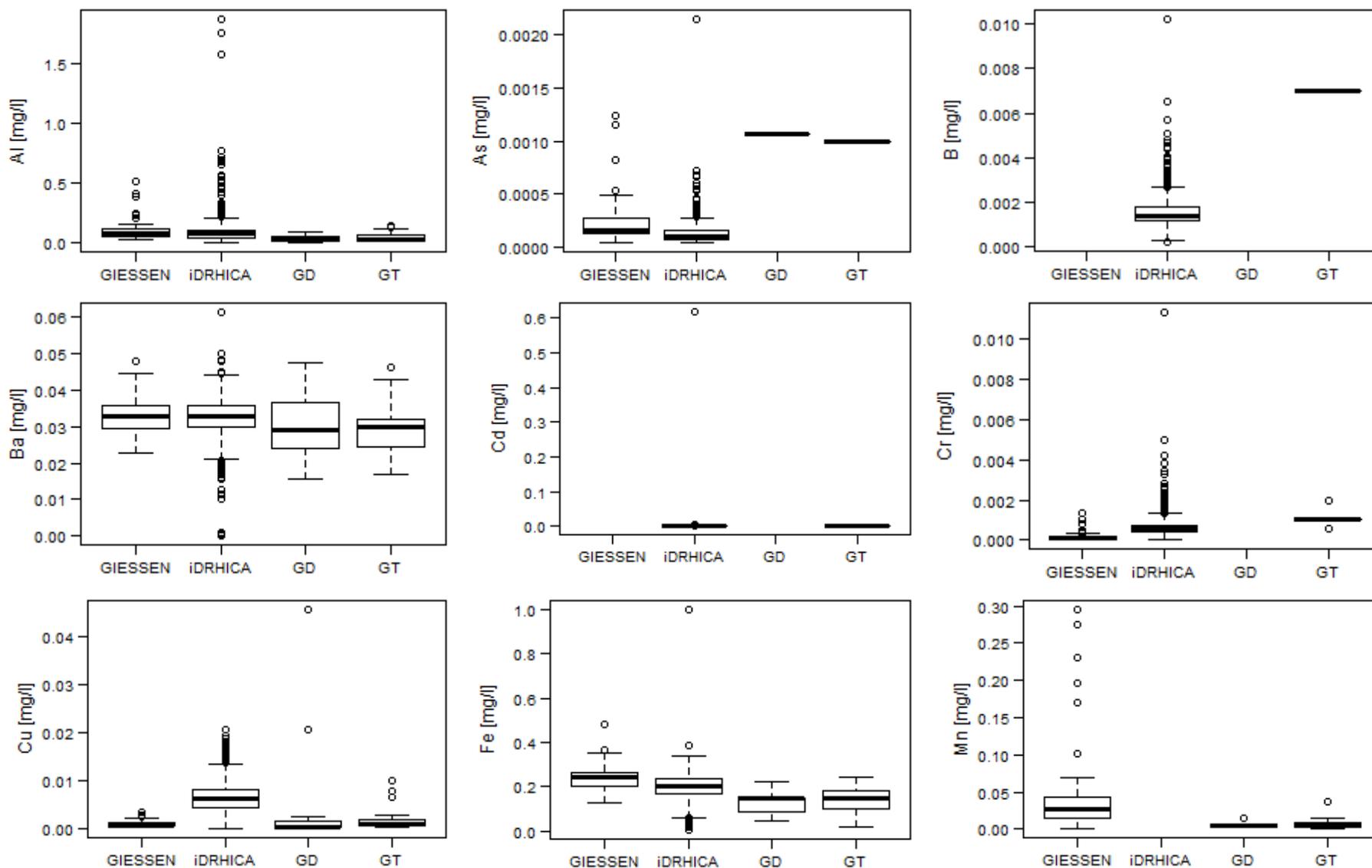
**Tabla 3. Tabla resumen del conjunto total de datos. # = número de muestras, % = porcentaje de muestras, LC = Límite de cuantificación, NA = parámetros no analizados por el laboratorio en una determinada muestra, CCA = Criterio de Calidad Ambiental según la normativa, MAX = valor máximo reportado, MIN = valor mínimo reportado, D. EST = Desviación estándar. Los parámetros en gris son los que han reportado valores por encima del criterio de calidad ambiental luego del control de calidad.**

### 3.2. Validación de resultados de diferentes laboratorios

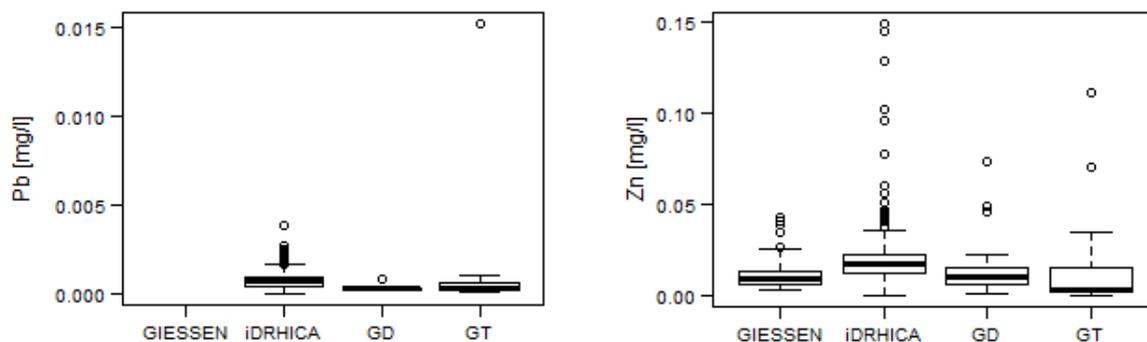
Antes de comenzar con el análisis se eliminaron las muestras que no pasaron el control de calidad y el análisis de valores atípicos.

Como se puede evidenciar en la Figura 12 los laboratorios en los cuales han sido analizadas las concentraciones de metales para las diferentes muestras no muestran tener un impacto significativo en las mismas. De acuerdo al análisis realizado metal por metal las concentraciones muestran valores y distribuciones similares. El rango intercuartílico (dimensión de la caja) muestra que los análisis realizados en los diferentes laboratorios no tienen un impacto significativo en las concentraciones de las muestras de acuerdo a la similitud en los rangos. Únicamente existen valores diferentes del rango intercuartílico para Arsénico y Boro en los cuales los valores reportados por Gruentec son mayores a los analizados por la Universidad de Cuenca y Giessen, esto debido a que los límites de cuantificación para este laboratorio son mayores; sin embargo, estos valores reportados no sobrepasan los valores extremos reportados por los demás laboratorios por lo cual para el estudio de las frecuencias de ocurrencia de las concentraciones no representan un problema. Existen valores de concentraciones mayores para algunos elementos en caso de las muestras analizadas en iDRHICA sin embargo esto se debe a que la resolución de muestreo en este laboratorio es mayor (4 horas) vs semanal y mensual de los demás muestreos realizados en otros laboratorios, lo cual es algo de esperar para este tipo de muestreos. Todo esto hace posible (i) unificar los valores en una sola base de datos con la finalidad de obtener un análisis estadístico más robusto con una mayor cantidad de observaciones y (ii) tener confianza en que las concentraciones reportadas por cada laboratorio son fiables y de similar tendencia y valor, lo cual asegura el análisis para el cual este estudio tiene efecto.

Es importante mencionar que para el caso de las muestras analizadas en GRUENTEC, metales totales (GT) y metales disueltos (GD) en la figura 12, las distribuciones son similares en ambos grupos, sin mostrar diferencias estadísticamente significativas a través del rango intercuartílico. Esto se puede atribuir a la baja carga de sedimentos lo que hace posible usar ambas observaciones de manera similar para nuestros fines y facilita el relleno y análisis estadístico. Por este motivo en los análisis posteriores se han usado las concentraciones de valores totales para muestras en las que no existen metales disueltos.



**Figura 13. Diferencia entre laboratorios para Plomo (GIESSEN: muestras analizadas en la Universidad de Giessen en Alemania, IDRHICA: muestras analizadas en la Universidad de Cuenca, GD: metales disueltos en muestras analizadas en GRUENTEC y GT: metales totales en muestras analizadas en GRUENTEC)**



**Figura 13. (Continuación) Diferencia entre laboratorios para Plomo (GIESSEN: muestras analizadas en la Universidad de Giessen en Alemania, iDRHICA: muestras analizadas en la Universidad de Cuenca, GD: metales disueltos en muestras analizadas en GRUENTEC y GT: metales totales en muestras analizadas en GRUENTEC)**

### 3.3. Análisis espacial de concentraciones de metales en el área de estudio

Debido a que las condiciones ambientales de los sitios pueden causar cambios significativos en las concentraciones de metales en los ríos se ha llevado a cabo un análisis por sitio. Este análisis permite determinar, para cada parámetro, la variabilidad temporal y espacial de las concentraciones y las concentraciones máximas que pueden llegar a tener los mismos.

En el caso del Aluminio (**Figura 14**) se pueden observar que las concentraciones muestran un rango intercuartílico (IQR) similar en todas las estaciones de monitoreo a excepción de Jordanita y especialmente en Alumbre. En estos sitios de monitoreo las distribuciones y los rangos intercuartílicos son mayores, lo que muestra que generalmente las concentraciones son mayores en estos sitios. A pesar de lo dicho anteriormente en Zhuruca (sitio en el cual contamos con un muestreo a alta resolución (4 horas)) los valores máximos son los más altos que en el resto del estudio. Esto se puede atribuir a que se puede llegar a cubrir un amplio rango de condiciones de caudal por la densidad de muestras recolectadas (incluido el efecto histéresis). En este caso se tomaron en cuenta todos los valores identificados como atípicos debido a que se puede ver que estos valores, significativamente mayores al IQR se repitieron con valores similares en todos los

sitios, a excepción de BERM. Esto puede ser debido a que las condiciones hidrogeológicas, suelos y vegetación son similares en los sitios de estudio.

Se pudo observar que en todas las cuencas de estudio se registraron valores por encima de los CCA de ley en un gran número de muestras y con valores similares en todos los sitios de muestreo.

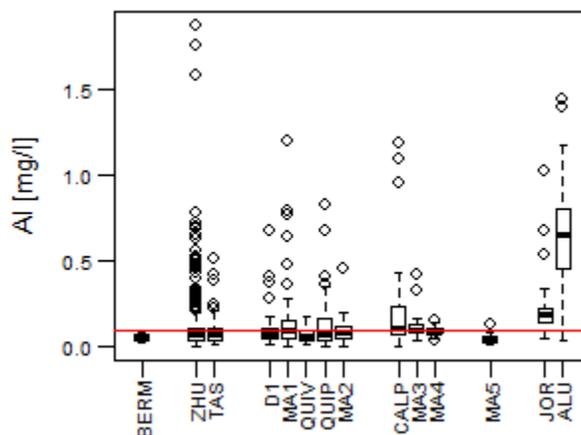


Figura 14. Diagramas de caja de concentraciones de Aluminio en los diferentes sitios de monitoreo, los sitios de muestreo han sido agrupados en el eje x por microcuenca. La línea roja muestra el CCA para el metal.

Las concentraciones de Arsénico (Figura 15) muestran un comportamiento estable y similar (IQR) en todas las cuencas, sin diferencias significativas entre ellas a excepción de Alumbre, donde al igual que para otros metales la distribución es mayor presentando un valor extremo por encima del CCA. Este valor no es atípico ya que no se aleja significativamente del percentil 95 de la distribución y fue tomado en condiciones de caudal bajas por lo que no representa un valor atípico sino más bien un valor extremo. Los demás sitios de muestreo no presentan valores de Arsénico por encima del CCA.

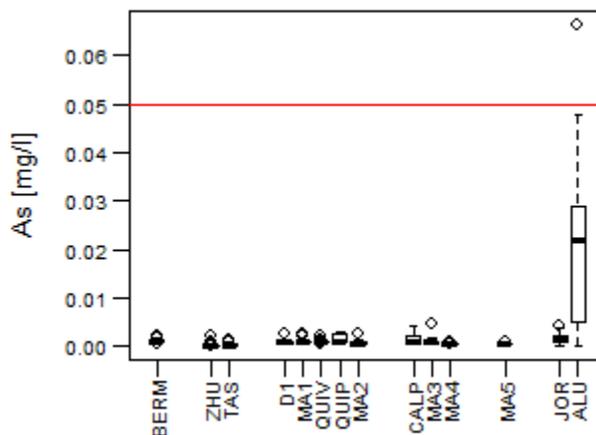
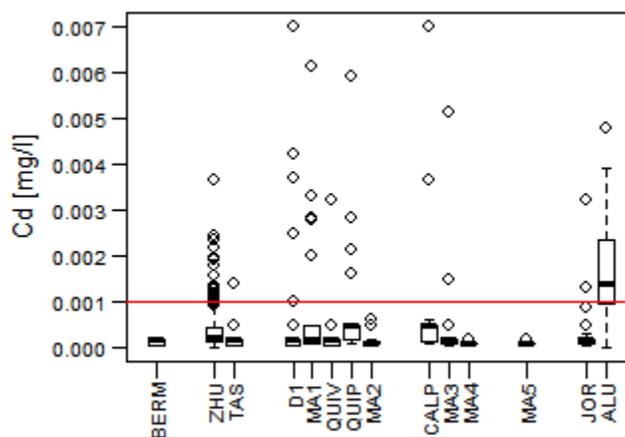


Figura 15. Diagramas de caja de concentraciones de Arsénico en los diferentes sitios de monitoreo, los sitios de muestreo han sido agrupados en el eje x por microcuenca. La línea roja muestra CCA para el metal.

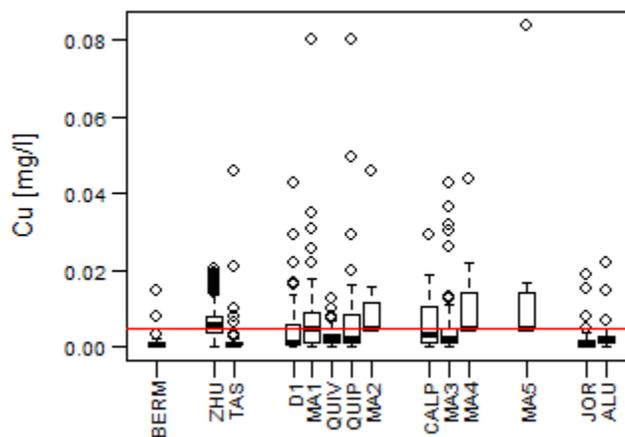
El análisis de las concentraciones de Cadmio (Figura 16) muestra distribuciones de concentraciones similares para todas las cuencas con valores significativamente más altos que el CCA en todas las cuencas de estudio. A pesar de esto las concentraciones en Alumbre muestran una distribución significativamente mayor y un valor máximo mayor a los demás sitios de monitoreo. Este valor,

identificado como valor atípico en Alumbre, ha sido eliminado del análisis ya que no se encontraron observaciones similares en ninguno de los otros sitios por lo tanto se considera como algún error ya sea en el procedimiento de monitoreo o análisis (este valor no se encuentra incluido en la figura 16 para no causar confusión en la interpretación).



**Figura 16.** Diagramas de caja de concentraciones de Cadmio en los diferentes sitios de monitoreo, los sitios de muestreo han sido agrupados en el eje x por microcuenca. La línea roja muestra el CCA para el metal.

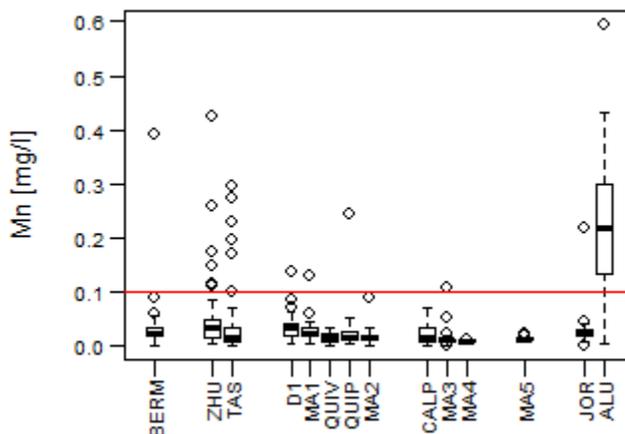
Para el caso del Cobre (**Figura 17**) se puede observar un patrón diferente a los casos anteriores ya que para este elemento Alumbre no presenta concentraciones diferentes a los demás sitios de monitoreo. Aunque las distribuciones de las concentraciones son similares en todas las cuencas, los sitios de monitoreo en la cuenca de Quinuahuaycu presentan las mayores concentraciones extremas de cobre. En este caso se tomaron en cuenta todos los valores atípicos debido a que se puede ver que estos valores, significativamente mayores al IQR se repitieron con valores similares en varios sitios. Esto puede ser debido a que las condiciones hidrogeológicas, suelos y vegetación son similares en los sitios de estudio.



**Figura 17.** Diagramas de caja de concentraciones de Cobre en los diferentes sitios de monitoreo, los sitios de muestreo han sido agrupados en el eje x por microcuenca. La línea roja muestra el CCA para el metal.

La distribución de concentraciones para el caso del Manganeso (**Figura 18**) muestra que únicamente los valores extremos se encuentran por encima del CCA. A pesar de esto, en el caso de Alumbre se puede observar una distribución con concentraciones significativamente mayores. Por otra parte, a

pesar de que Tasqui cuenta con mayor resolución de muestreo los valores extremos son comparables a los otros sitios de monitoreo y la distribución de los valores son similares para los diferentes sitios a excepción de Alumbre. Las concentraciones de valores extremos de Bermejos y MA5 son menores a las demás cuencas, sin embargo, esto es debido al número de muestras tomadas ya que el IQR es similar a los demás sitios de monitoreo. En este caso se tomaron en cuenta todos los valores atípicos debido a que se puede ver que estos valores, significativamente mayores al IQR se repitieron con valores similares en varios sitios. Esto puede ser debido a que las condiciones hidrogeológicas, suelos y vegetación son similares en la zona de estudio.



**Figura 18.** Diagramas de caja de concentraciones de Manganeso en los diferentes sitios de monitoreo, los sitios de muestreo han sido agrupados en el eje x por microcuenca. La línea roja muestra el CCA para el metal.

En el caso del Hierro (**Figura 19**) se pueden observar distribuciones (IQR) diferentes para los sitios de monitoreo entre las distintas cuencas hidrográficas, sin embargo las concentraciones son similares para los sitios de monitoreo al interno de cada una de las subcuencas lo cual hace posible el agrupamiento por cuenca hidrográfica. Las concentraciones de las cuencas Tasqui (TAS), Quinahuaycu (MA2), Calluancay (MA4) y MA5 son menores a las demás cuencas. Para las cuencas de Bermejos, Jordanita y Alumbre se puede encontrar un amplio rango de concentraciones, sin embargo, los valores extremos máximos, a excepción de Alumbre son similares en todas las cuencas de estudio lo cual se tomará en cuenta en análisis posteriores para determinar las frecuencias de ocurrencia en estos puntos. En este caso se tomaron en cuenta todos los valores identificados como potenciales atípicos debido a que se puede ver que estos valores, significativamente mayores al IQR se repitieron con valores similares en varios sitios.

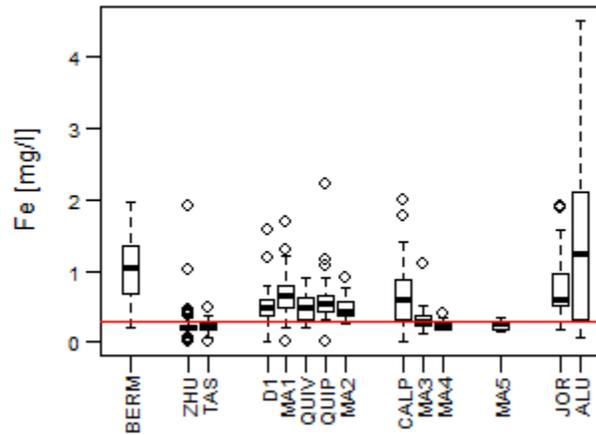


Figura 19. Diagramas de caja de concentraciones de Hierro en los diferentes sitios de monitoreo, los sitios de muestreo han sido agrupados en el eje x por microcuenca. La línea roja muestra el CCA para el metal.

Una situación similar al manganeso sucede con el Plomo, en la **Figura 20** se observa que, aunque la distribución de concentraciones son similares en todas las cuencas mostrando valores extremos mayores al CCA en todos los sitios de monitoreo, sin embargo las distribuciones son notablemente más altas en Jordanita y Alumbre. Los valores menores en Bermejos y MA5 se debe al bajo número de muestras existentes para el análisis. Esto puede ser debido a que las condiciones hidrogeológicas, suelos y vegetación son similares en la zona.

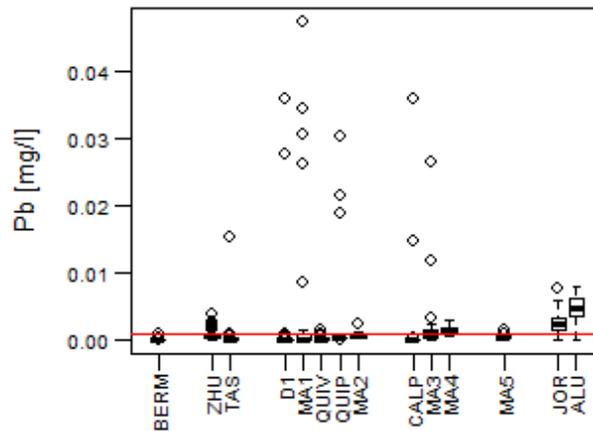
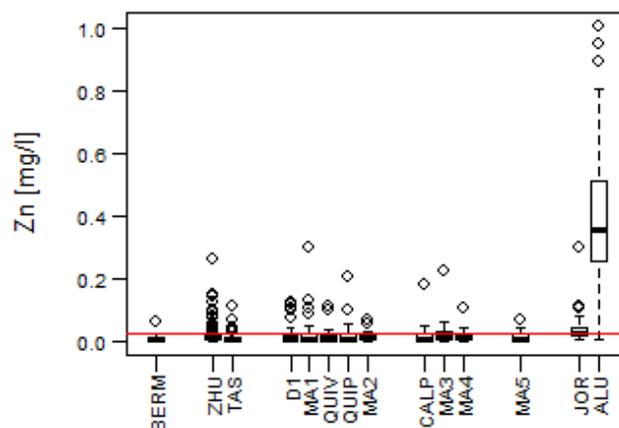


Figura 20. Diagramas de caja de concentraciones de Plomo en los diferentes sitios de monitoreo, los sitios de muestreo han sido agrupados en el eje x por microcuenca. La línea roja muestra el CCA para el metal.

Para el caso del Zinc (**Figura 21**) se observaron concentraciones relativamente similares en todos los sitios de monitoreo a excepción de la microcuenca Alumbre en donde tanto como la distribución como lo valores extremos son significativamente más altos que en las otras cuencas. Como en los casos anteriores todos los sitios de monitoreo presentan valores más altos que los CCA con valores extremos similares a excepción de Alumbre.



**Figura 21. Diagramas de caja de concentraciones de Zinc en los diferentes sitios de monitoreo, los sitios de muestreo han sido agrupados en el eje x por microcuenca. La línea roja muestra el CCA para el metal.**

Con la finalidad de realizar un análisis estadístico más robusto se ha efectuó una primera agrupación de sitios que muestren condiciones similares. Para esta primera agrupación se han comparado únicamente sitios de monitoreo que corresponden a una misma cuenca o unidad hidrográfica (ver Tabla 1). Considerar las cuencas por separado permite evidenciar diferencias en las condiciones de caudal de cada cuenca (Ver Sección 2.4.4. Análisis de las relaciones entre las con concentraciones y las condiciones hidrológicas de los sitios de muestreo). Para estos grupos se han tomado en cuenta el rango intercuartílico y valores extremos observados.

Luego del análisis se han identificado 7 grupos basados en lo anteriormente dicho: el grupo 1 (G1) el sitios de monitoreo a la salida de la cuenca de Bermejitos (BER); el grupo 2 (G2) agrupará a Zhurucay (ZHU) y Tasqui (TAS) que mostraron distribuciones muy similares en una misma microcuenca, en este caso se deberá tomar en cuenta que Zhurucay cuenta con una resolución en algunos casos de hasta 4 horas por lo que ha sido posible captar valores extremos en algunos casos mayores; el grupo 3 (G3) agrupará a D1, MA1, QUIV, QUIP, MA2 todos estos pertenecientes a la microcuenca Quinauaycu y en todos los casos con rango intercuartílico y valores máximos similares y por lo tanto presentan concentraciones estadísticamente similares; el grupo 4 (G4) agrupará a CALP, MA3 y MA4 en este caso CALP aunque mostro un rango intercuartílico en algunos casos (Mn, Cu y Al) más amplio esto se debe a la mayor cantidad de tiempo monitoreado y por consiguiente mayor número de muestras recolectadas en comparación a MA3 y MA4, sin embargo tanto los rango intercuartílicos y valores máximos fueros similares, todo esto además de pertenecer a la misma microcuenca hidrográfica. El grupo 5 (G5) (JOR) y el grupo 6 (G6) (ALU), estos dos sitios de monitoreo, aunque están en la misma cuenca hidrográfica serán considerados en dos grupos debido a sus diferencias significativas mediante el análisis del rango intercuartílico aunque pertenezcan a la misma microcuenca; finalmente el grupo 7 (G7) consistirá solamente en MA5 que es una microcuenca de Falso. Como conclusión, se puede decir que todos los sitios de monitoreo pueden ser agrupados por cuenca hidrográfica a excepción de Alumbre donde hay una diferencia en las concentraciones entre la parte alta (JOR) y la parte baja (ALU). Estos resultados demuestran que la metodología de agrupar primeramente por cuenca es adecuada y en los análisis posteriores únicamente se analizarán estos 7 grupos y no sitios de monitoreo. Para el análisis posterior se han agrupado también los resultados del análisis para incrementar el número de muestras y hacer un análisis estadístico más robusto. Por lo que a futuro nos referiremos al grupo con el nombre de la

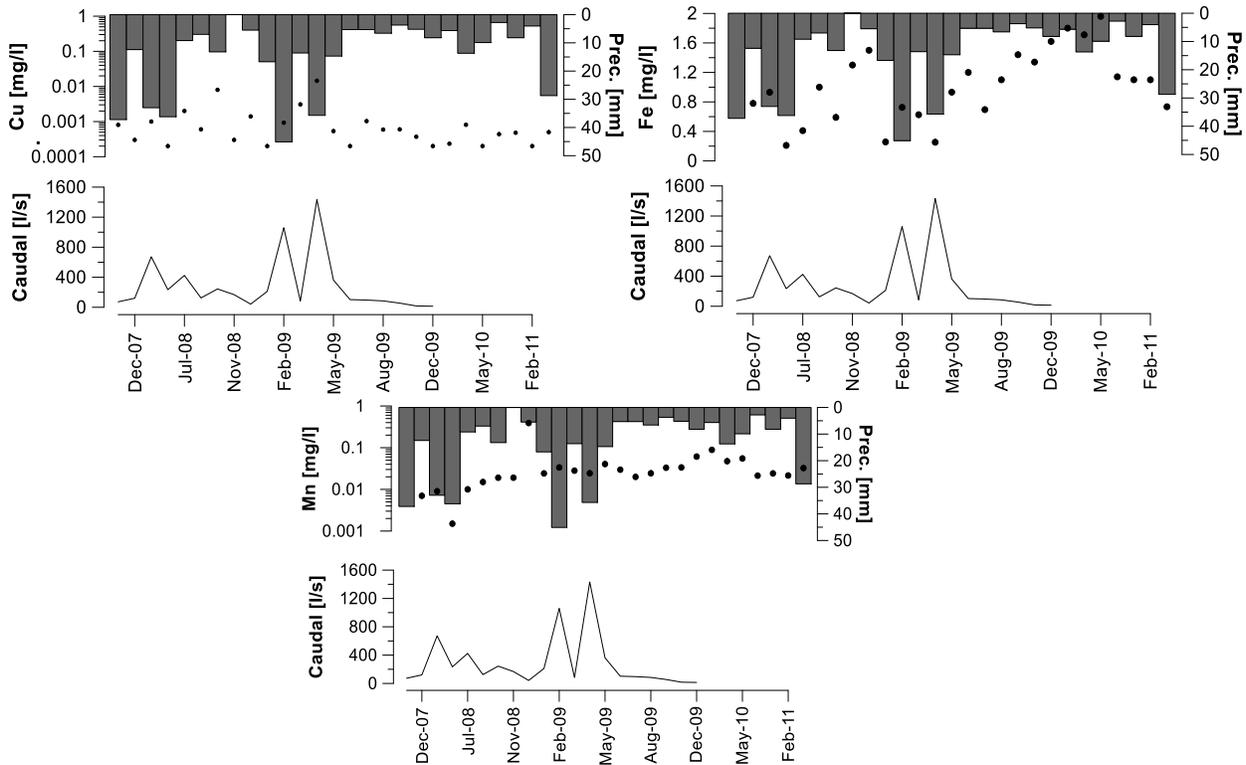
estación de monitoreo a la salida de la cuenca, es decir por ejemplo Quinuahuaycu con el nombre de MA2, Calluancay con el nombre de MA4, Falso como MA5, etc.

### 3.4. Análisis temporal de concentraciones de metales en el área de estudio

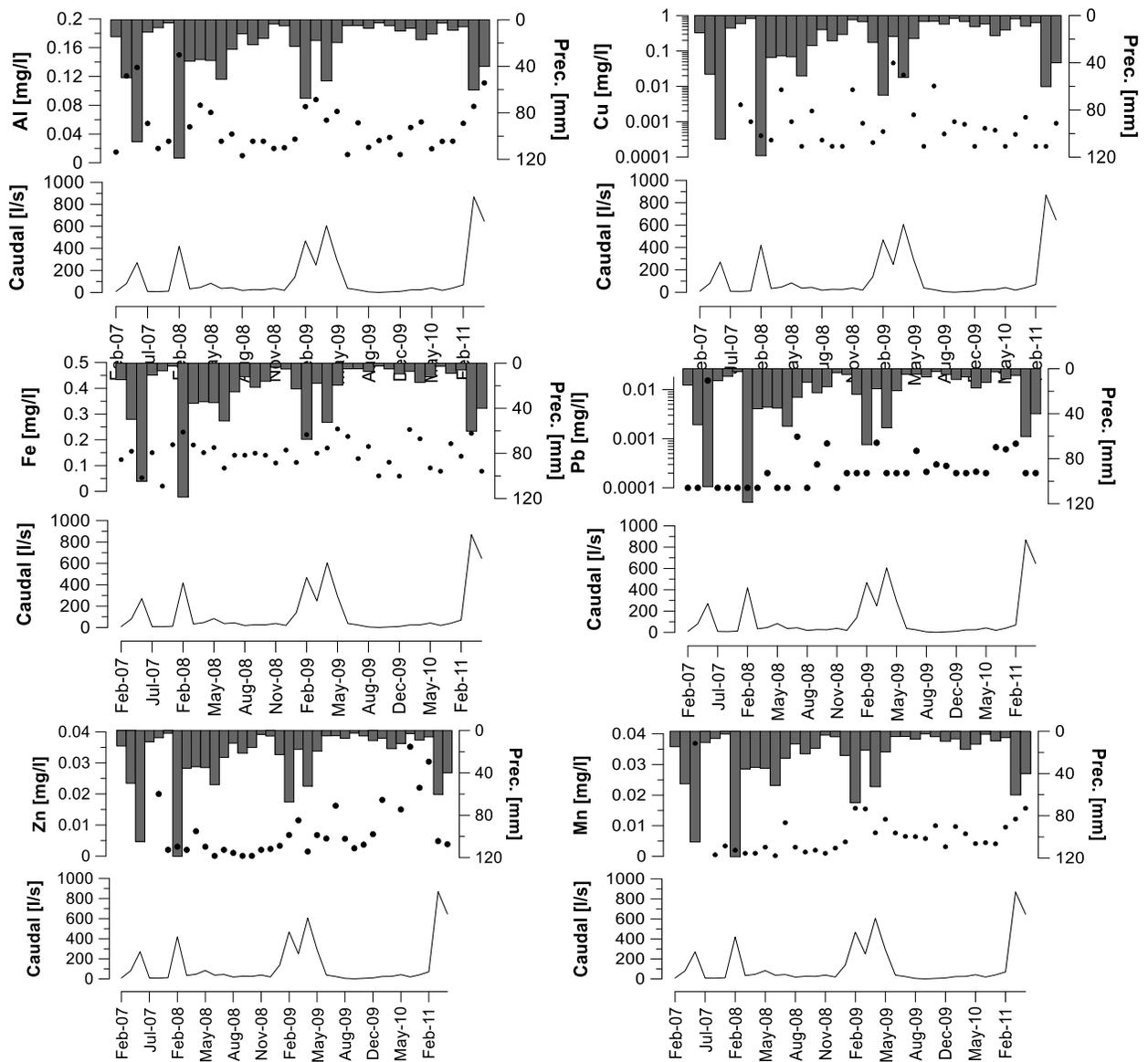
Con el objetivo de identificar si existen patrones a lo largo del tiempo relacionados a la estacionalidad se han realizado gráficos de series temporales que incluyen caudal y lluvia. En los gráficos de las Figuras 32-36 no se puede identificar patrones estacionales, lo cual sugiere que las concentraciones no dependen de una época del año, sino que es posible que valores altos o bajos de concentración se presenten durante todo el año. Esto no es una sorpresa considerando la baja estacionalidad de la lluvia presentes en este tipo de ecosistemas y como se mencionó anteriormente en la descripción del sitio de estudio. Esto también conjuntamente con el análisis espacial que las concentraciones pueden estar más relacionadas con los estados de humedad sea lluvia o caudal que con la estacionalidad, algo que es típico de zonas húmedas y con distribuciones de lluvia anual homogénea.

Con este análisis se demuestra de la misma manera que no hay una tendencia de incremento o disminución de concentraciones a lo largo del tiempo. Tomando esto en cuenta podríamos pensar que si la zona permanece sin impactos significativos las concentraciones deberían seguir estables.

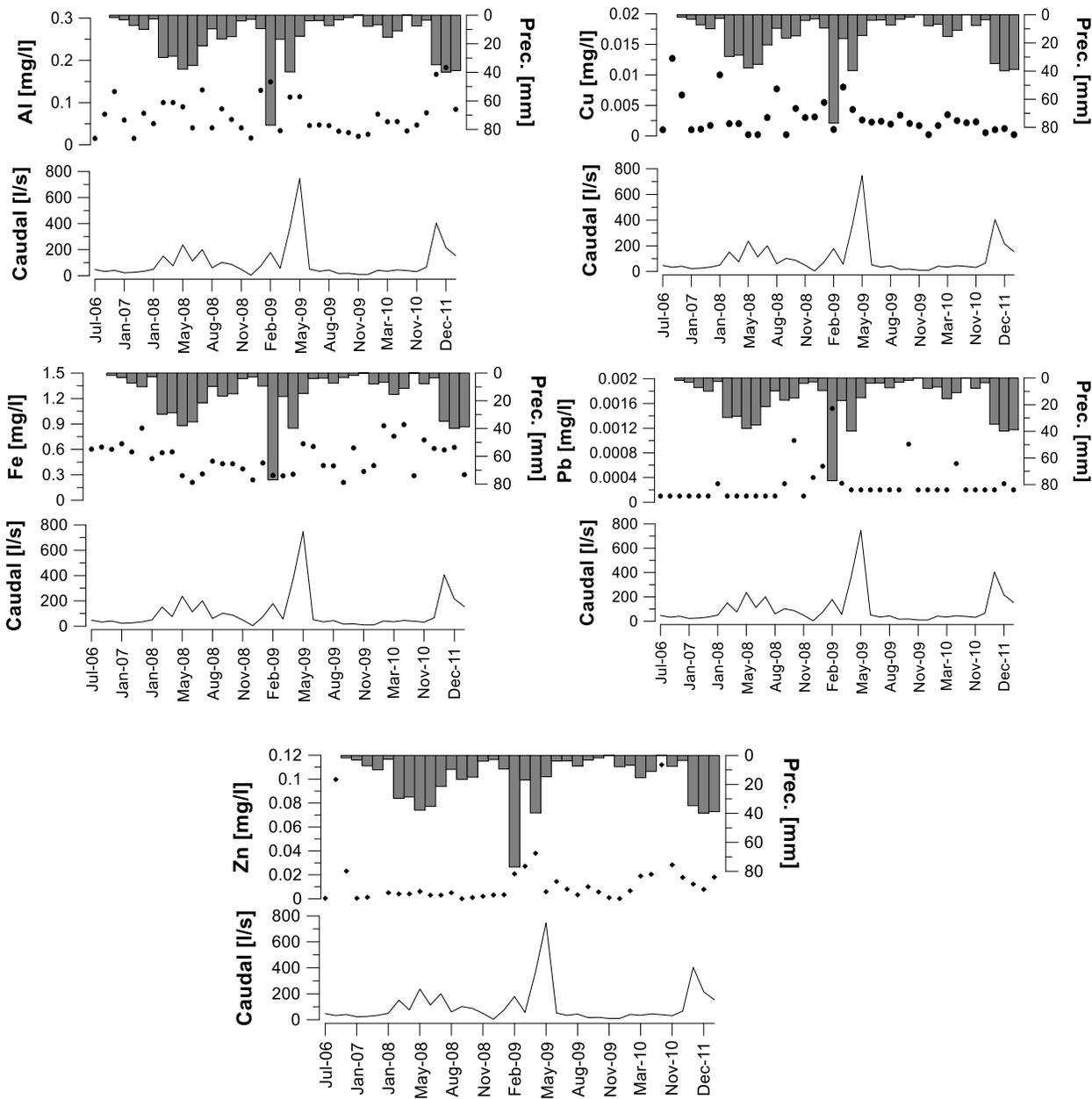
En las siguientes figuras se mostrarán las distribuciones temporales de las concentraciones de cada elemento en cada cuenca estudiada, este análisis fue posible realizar para todas las cuencas a excepción de MA5 debido a que en esta cuenca no existen mediciones de caudal.



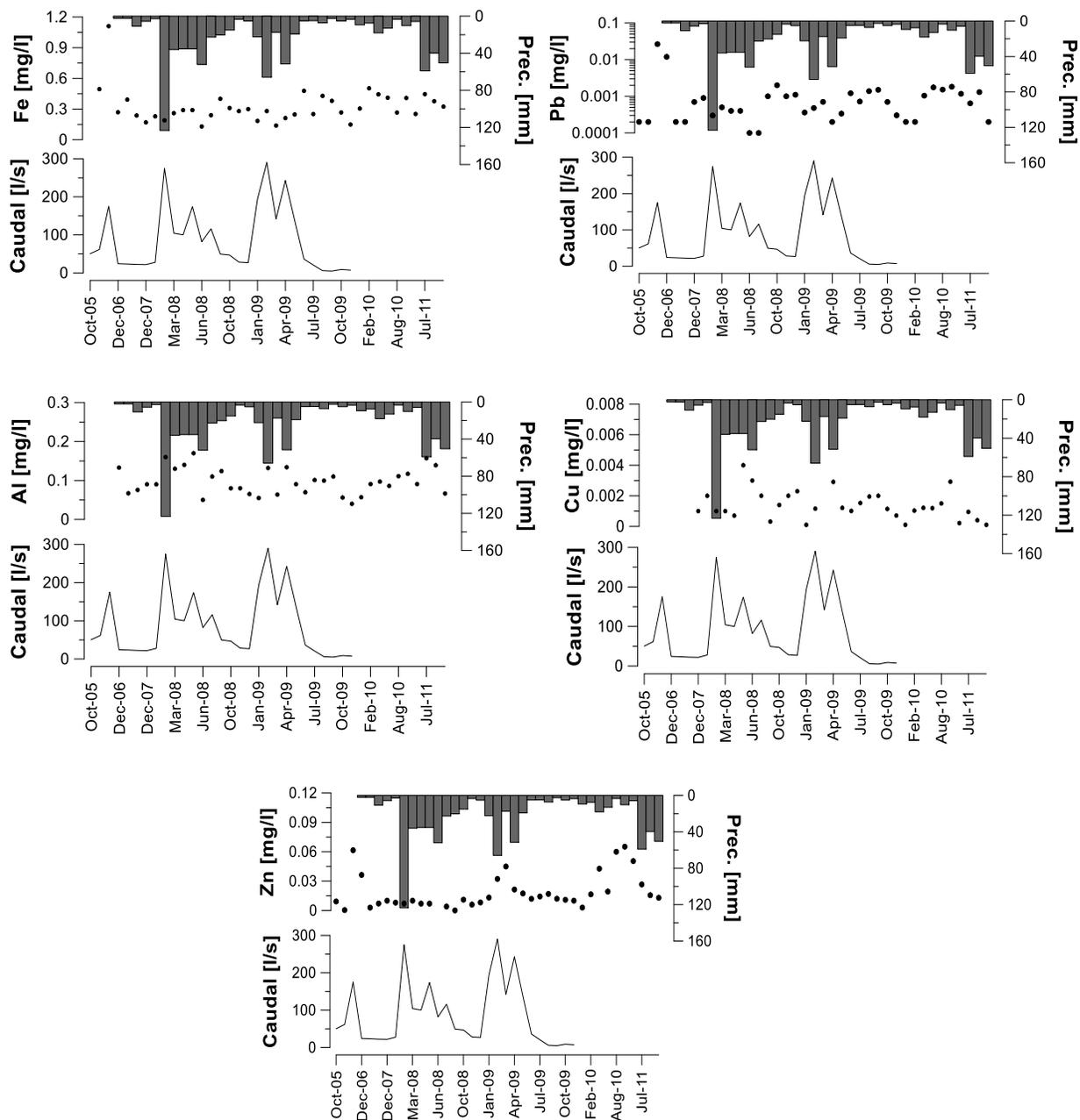
**Figura 22. Análisis temporal (Lluvia / caudal) de concentraciones de los metales que sobrepasan el CCA en la cuenca Bermejos**



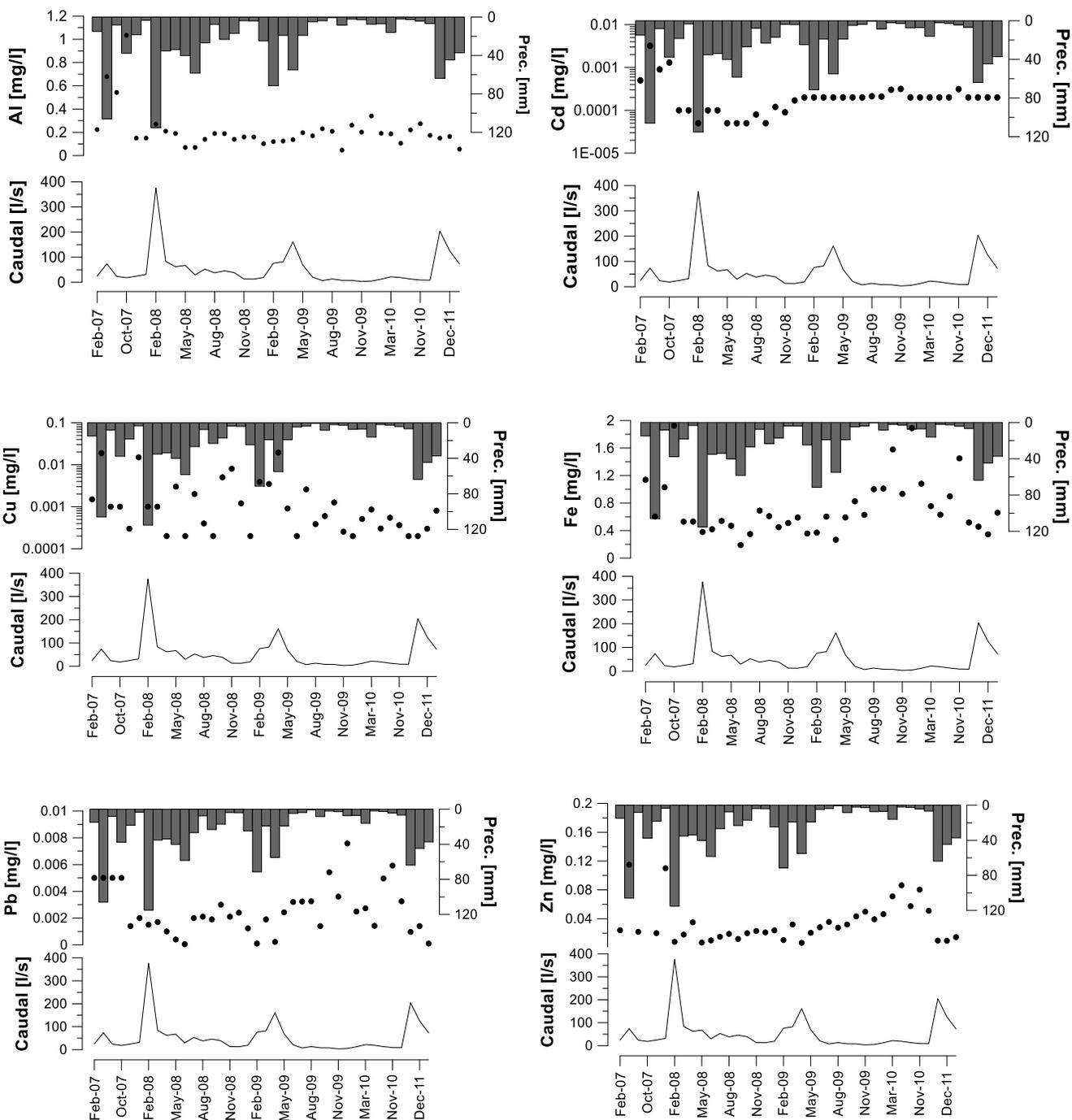
**Figura 23. Análisis temporal (Lluvia / caudal) de concentraciones de los metales que sobrepasan el CCA en la cuenca Tasqui.**



**Figura 24. Análisis temporal (Lluvia / caudal) de concentraciones de los metales que sobrepasan el CCA en la cuenca MA2-Quinahuaycu**



**Figura 25. Análisis temporal (Lluvia / caudal) de concentraciones de los metales que sobrepasan el CCA en la cuenca MA4-Calluancay.**



**Figura 26. Análisis temporal (Lluvia / caudal) de concentraciones de los metales que sobrepasan el CCA en la cuenca Jordanita**

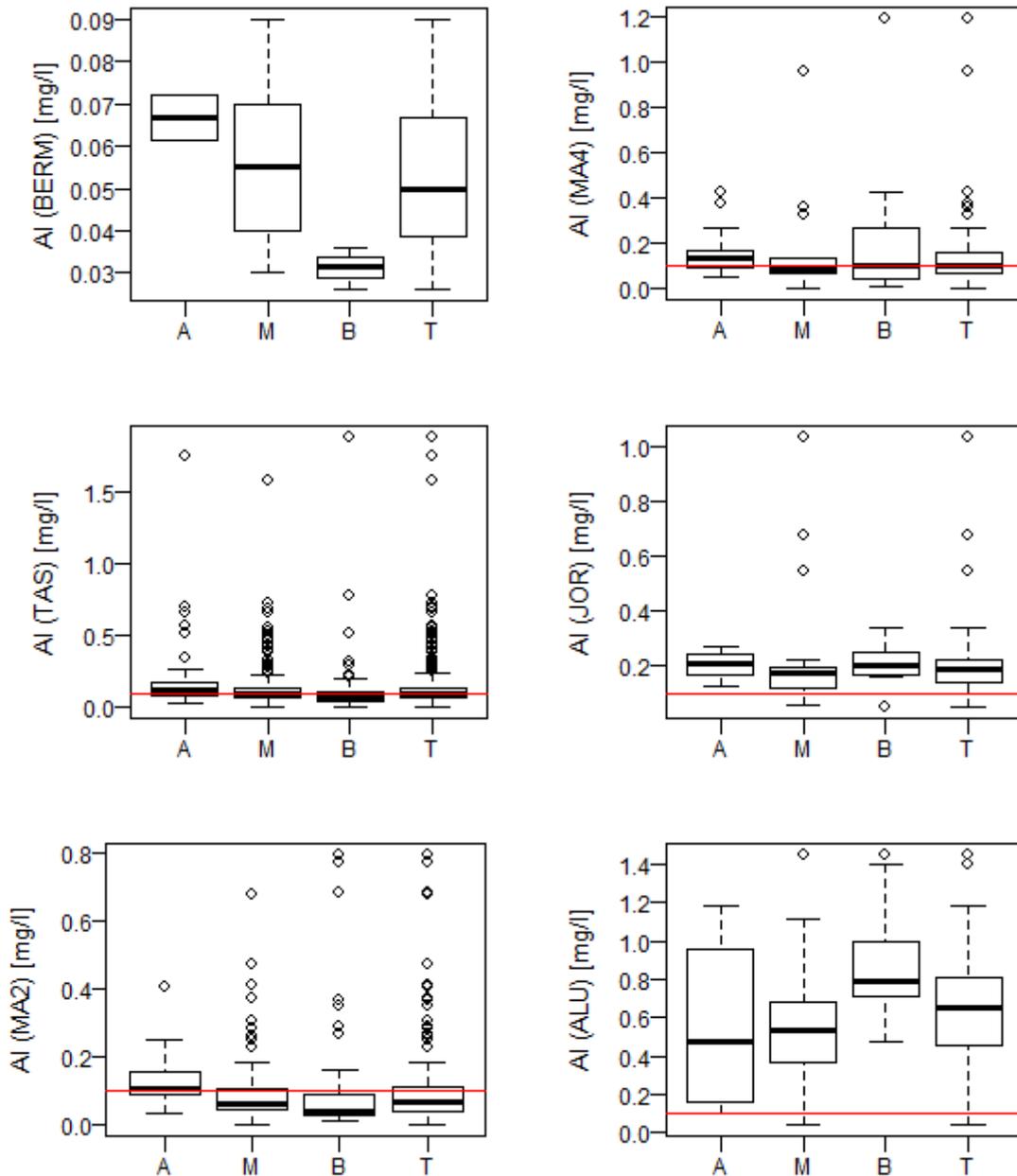
### 3.5. Análisis de la relación caudal-concentraciones

Luego del análisis temporal y espacial de las concentraciones es necesario identificar posibles relaciones entre las concentraciones con el caudal. Este análisis hará posible identificar las

relaciones existentes o bajo qué condiciones se podrían dar condiciones extremas de concentraciones, lo cual será útil para un control posterior y un mejor manejo y planificación de los muestreos a futuro. Debido a que no se encontraron correlaciones entre las concentraciones y caudal, esto debido a que no se tienen caudales instantáneos sino más bien caudales medios diarios, se decidió realizar el análisis por estados de caudal, altos, medios y bajos, mismo que se presenta a continuación para cada elemento.

#### 3.5.1. Aluminio

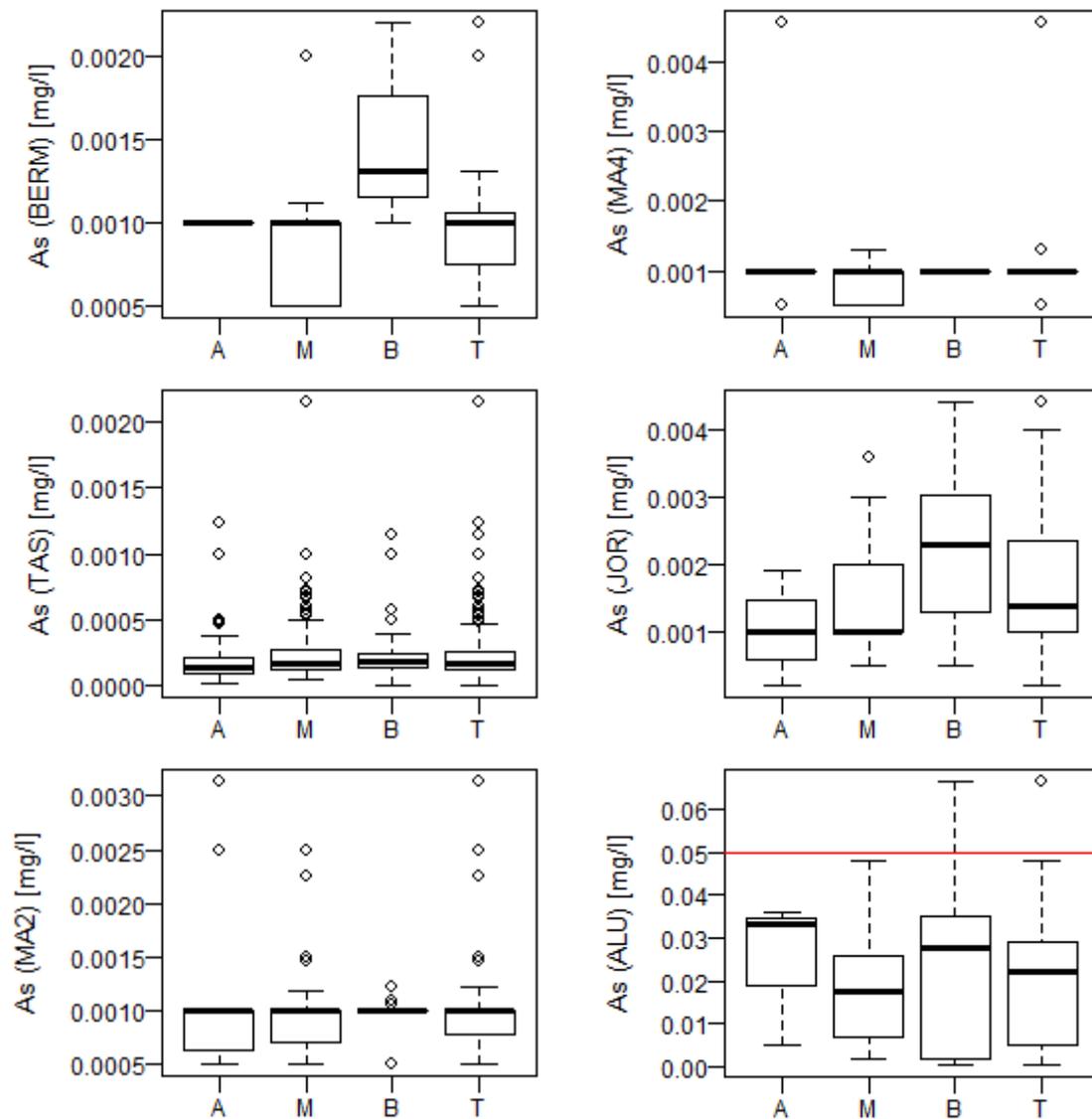
Para el caso del Aluminio (**Figura 27**) no se puede definir un patrón general a excepción del grupo BERM donde las concentraciones de Aluminio tienden a disminuir con el aumento de caudal. Se puede observar que para el resto de grupos las concentraciones no dependen del estado de caudal. Para el caso de las relaciones de caudal con valores extremos MA2 y MA4 tienen concentraciones mayores cuando disminuye el caudal, lo cual es inverso a lo encontrado en BERM. El caso de BERM deberá ser tomado en cuenta especialmente si se dan casos de extrema sequía durante las actividades y monitoreos futuros.



**Figura 27. Diagramas de cajas para grupos de concentraciones de Aluminio por condiciones de caudal. A = Condiciones de caudal alto, M = Condiciones de caudal medio, B = Condiciones de caudal bajo y T = Todas las muestras agrupadas.**

### 3.5.2. Arsénico

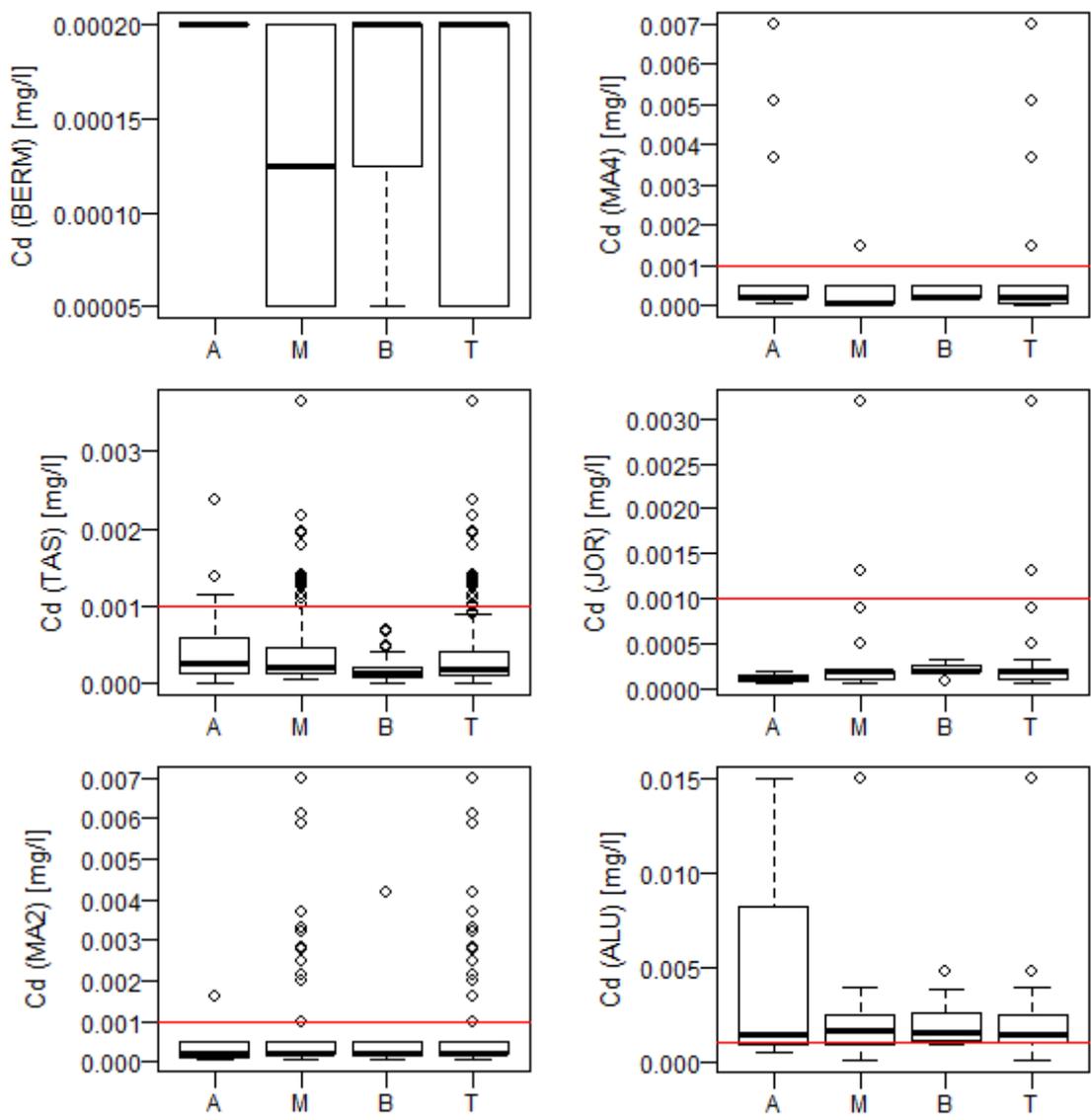
Para el caso del Arsénico (**Figura 28**) no se encontraron tendencias significativas de aumento o disminución de concentraciones de acuerdo a las condiciones de caudal. A pesar de esto se encontró en las microcuencas de BERM, ALU y JOR concentraciones altas en caudales bajos lo que nos sugiere probables aumentos de concentraciones futuras en condiciones extremas de caudal (sequías). Sin embargo solo en ALU se encontraron concentraciones por encima del CCA.



**Figura 28.** Diagramas de cajas para grupos de concentraciones de Arsénico por condiciones de caudal (eje y). A = Condiciones de caudal alto, M = Condiciones de caudal medio, B = Condiciones de caudal bajo y T = Todas las muestras agrupadas.

### 3.5.3. Cadmio

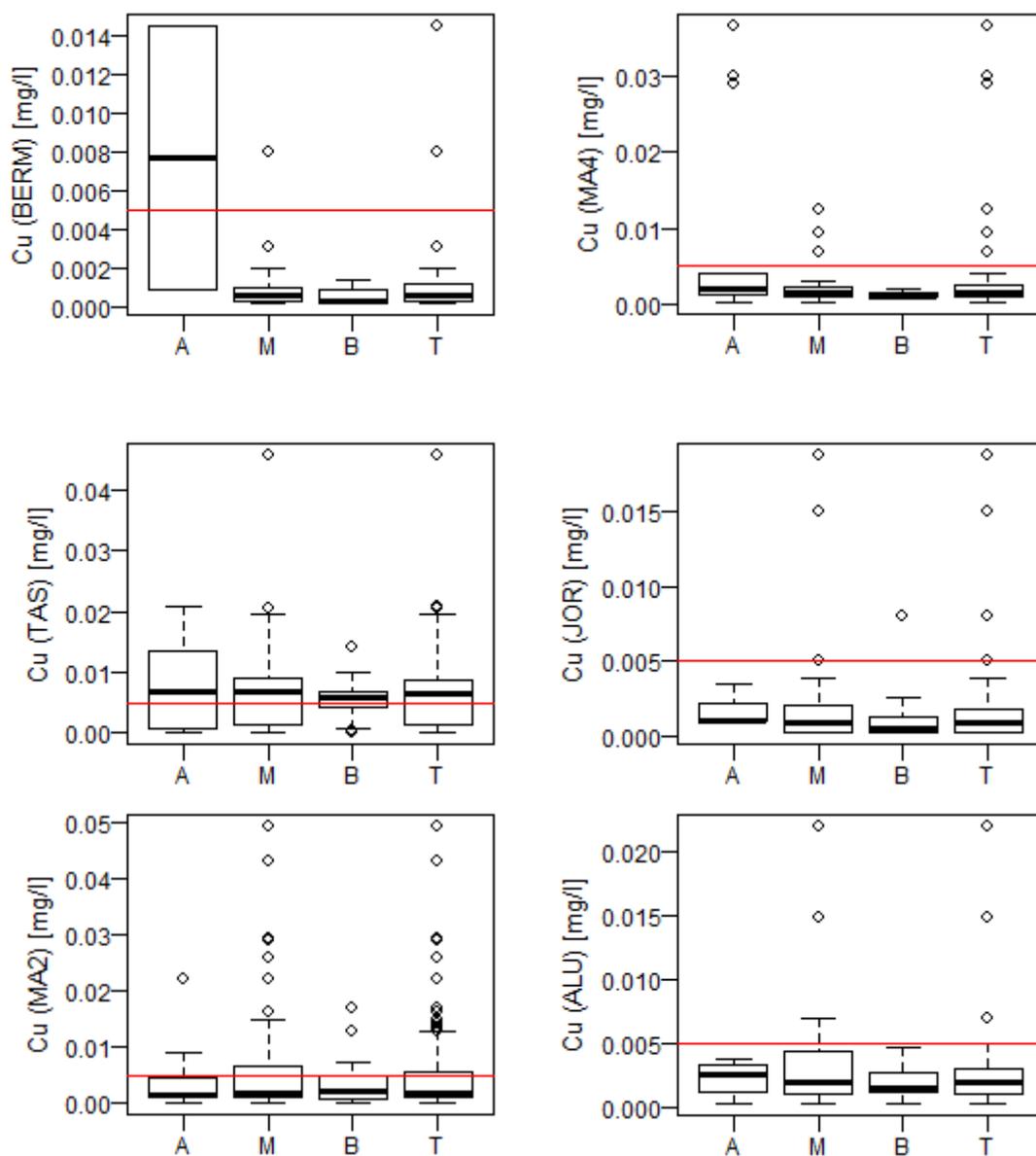
Para el caso del cadmio en la mayoría de casos no se encontraron tendencias ni relaciones significativas entre las concentraciones y el caudal (Ver **Figura 29**). A pesar de esto en todas las cuencas a excepción de ALU se encontraron concentraciones mayores durante caudales medios, para el caso de ALU se encontraron concentraciones altas durante caudales altos, vale la pena mencionar que la mayoría de muestras durante esta condición de caudal presentan concentraciones mayores al CCA.



**Figura 29. Diagramas de cajas para grupos de concentraciones de Cadmio por condiciones de caudal. A = Condiciones de caudal alto, M = Condiciones de caudal medio, B = Condiciones de caudal bajo y T = Todas las muestras agrupadas..**

3.5.4. Cobre

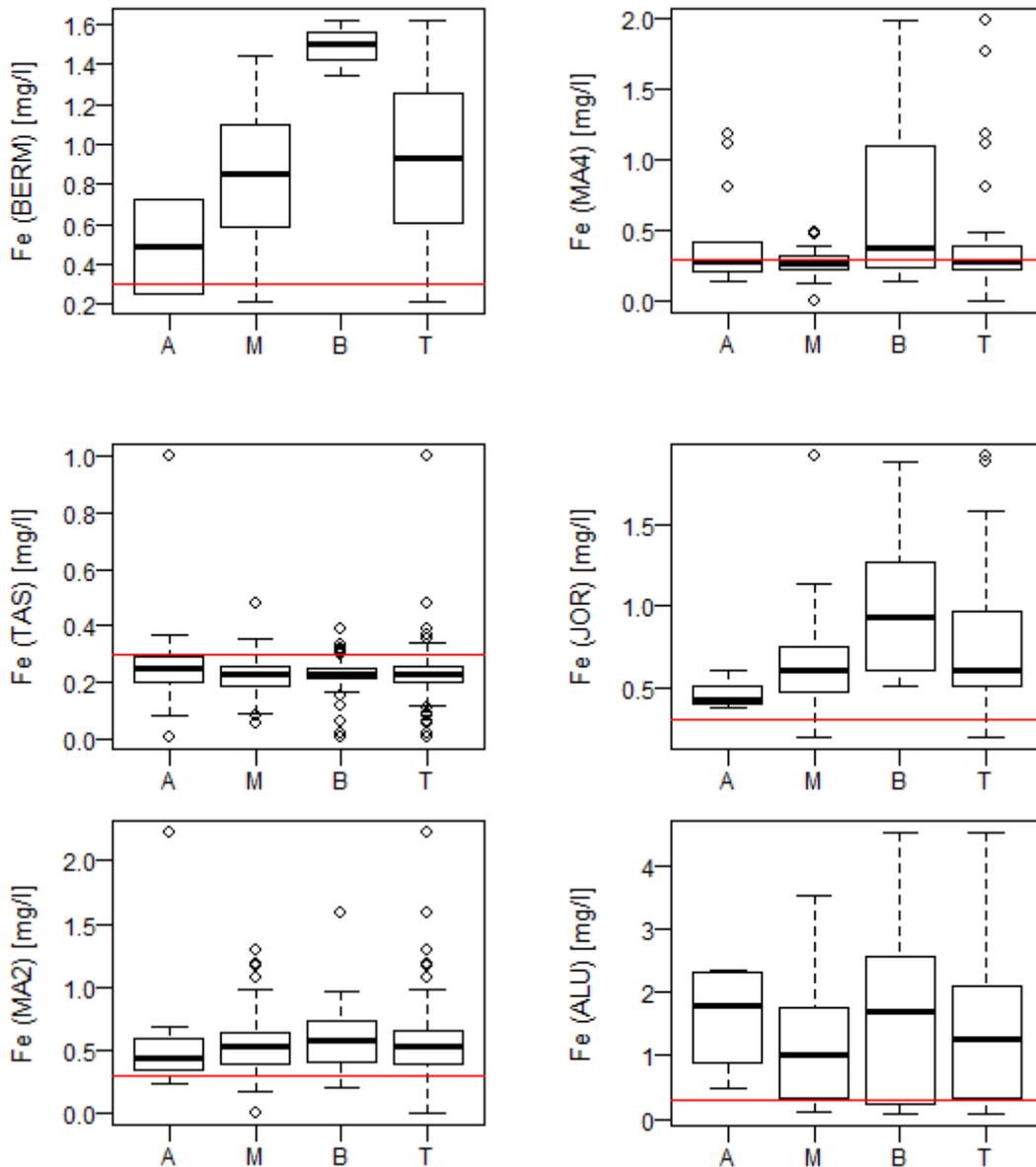
Los valores de cobre no muestran relaciones significativas entre grupos con las condiciones de caudal (Ver **Figura 30**). Sin embargo al igual que otros metales las concentraciones más altas se dan generalmente durante condiciones de caudal medio y no en los extremos de caudal a excepción de VER y MA4 donde las concentraciones mayores se dan durante caudales altos. Esto puede evidenciar la poca dependencia del cobre con el caudal y la posible asociación de este metal a otras condiciones ambientales.



**Figura 30.** Diagramas de cajas para grupos de concentraciones de Cobre por condiciones de caudal. A = Condiciones de caudal alto, M = Condiciones de caudal medio, B = Condiciones de caudal bajo y T = Todas las muestras agrupadas.

### 3.5.5. Hierro

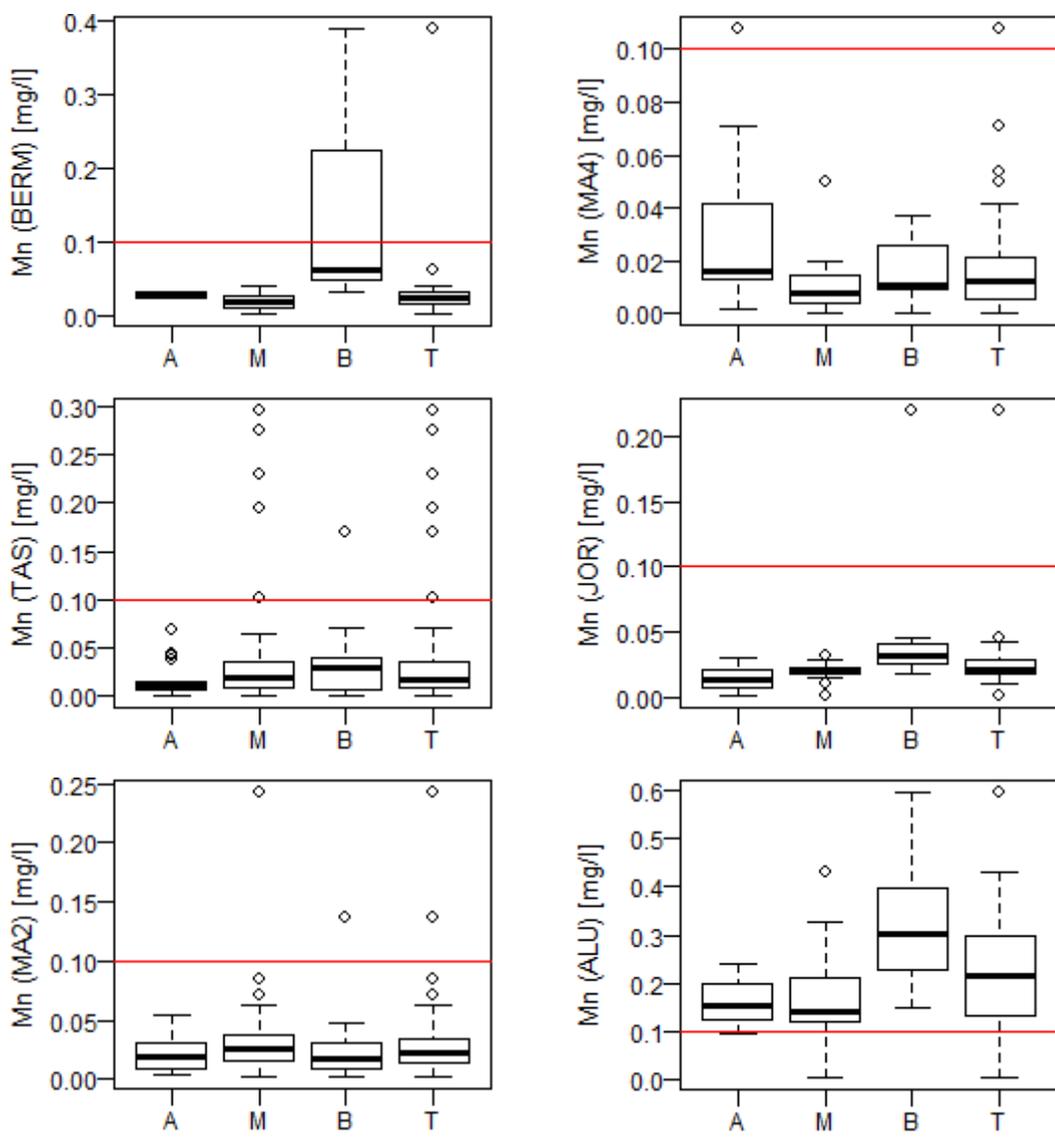
Para el caso del hierro (**Figura 31**), no se ha encontrado en todos los casos una tendencia significativa que relacione caudal y concentraciones. A pesar de esto, a excepción de TAS se ha encontrado una tendencia a aumento de concentraciones con la disminución de caudal. En la mayoría de cuencas las concentraciones de Hierro son en su mayoría mayores al CCA.



**Figura 31.** Diagramas de cajas para grupos de concentraciones de Hierro por condiciones de caudal. A = Condiciones de caudal alto, M = Condiciones de caudal medio, B = Condiciones de caudal bajo y T = Todas las muestras agrupadas.

### 3.5.6. Manganeso

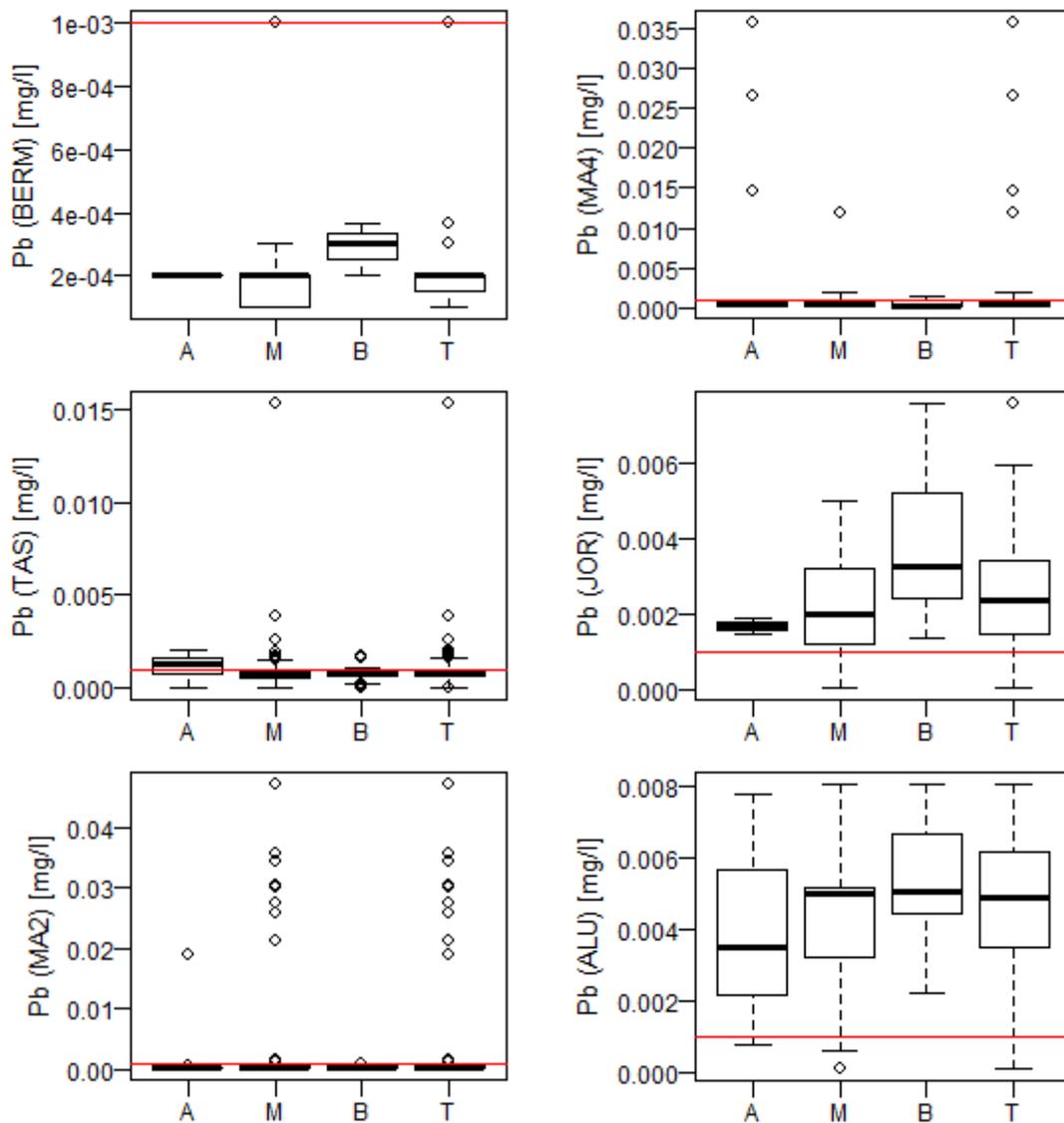
En el caso del Manganeso los grupos de concentraciones bajo diferentes condiciones de caudal no mostraron correlaciones o tendencias significativas (Ver **Figura 32**), siendo las relaciones variables dependiendo de la cuenca. Sin embargo, bajo condiciones de caudal bajo las concentraciones fueron mayores en los sitios de BERM y ALU y menores a mayor caudal para MA4.



**Figura 32.** Diagramas de cajas para grupos de concentraciones de Manganeso por condiciones de caudal. A = Condiciones de caudal alto, M = Condiciones de caudal medio, B = Condiciones de caudal bajo y T = Todas las muestras agrupadas.

### 3.5.7. Plomo

Como en casos anteriores, las concentraciones de Plomo bajo diferentes condiciones de caudal solo mostraron correlaciones significativas en BERM, JOR y ALU (Ver **Figura 33**). En los casos mencionados anteriormente las concentraciones aumentan a medida que disminuye el caudal. En las demás cuencas las tendencias son variables y poco claras.



**Figura 33.** Diagramas de cajas para grupos de concentraciones de Plomo por condiciones de caudal. A = Condiciones de caudal alto, M = Condiciones de caudal medio, B = Condiciones de caudal bajo y T = Todas las muestras agrupadas.

### 3.5.8. Zinc

Para el caso del Zinc los tampoco existe una tendencia clara (Ver **Figura 34**). Sin embargo para BERM las concentraciones son menores durante caudales bajos, mientras que para ALU y JOR la relación es inversa es decir las concentraciones aumentan cuando aumenta el caudal. Al parecer los valores de concentraciones máximas se producen durante caudales medios y no durante los extremos de caudal (alto o bajo). Este patrón en estas cuencas deberá ser tomado en cuenta ya que en condiciones más secas podrían aumentar las concentraciones.

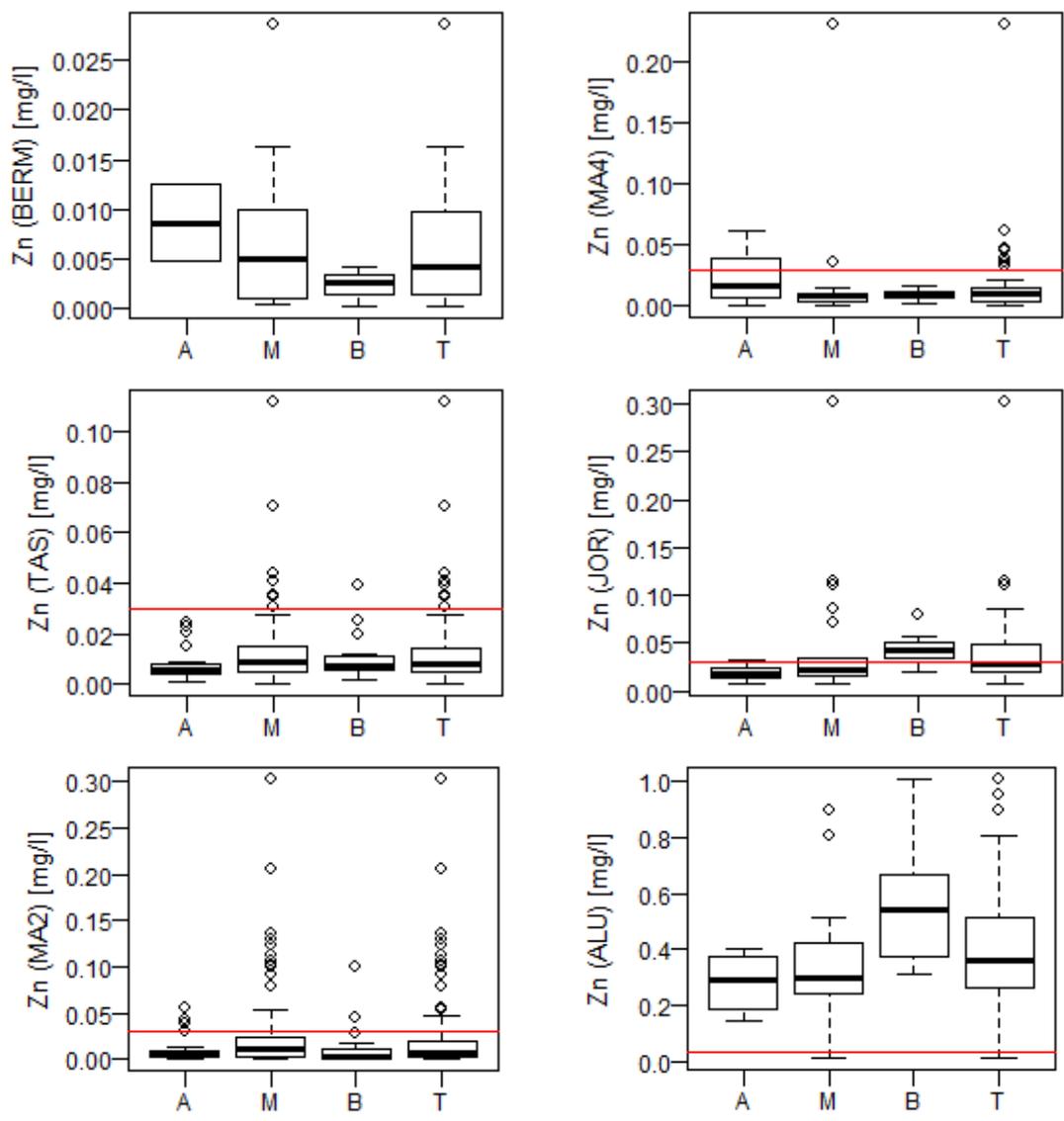


Figura 34. Diagramas de cajas para grupos de concentraciones de Zinc por condiciones de caudal. A = Condiciones de caudal alto, M = Condiciones de caudal medio, B = Condiciones de caudal bajo y T = Todas las muestras agrupadas.

### 3.6. Análisis de la frecuencia de ocurrencia de concentraciones en condiciones pre-proyecto

Con el objetivo de establecer las frecuencias de ocurrencia de las concentraciones de los metales es necesario realizar un análisis estadístico para agrupar las diferentes cuenca o unidades hidrográficas, esto permitirá como se mencionó anteriormente realizar un análisis más robusto. Inicialmente se ha realizado un análisis de diferencias entre los 7 grupos seleccionados anteriormente (agrupaciones de los sitios de muestreo por cuenca hidrográfica) (Ver **Tabla 4**). Este análisis permitirá que a los grupos que sean similares según el criterio antes mencionado de estadísticamente significativos ( $P > 0.001$ ), se les agrupe para homogenizar el análisis de la ocurrencia de las concentraciones. La Tabla 4 muestra en análisis de Kruskal-Wallis por pares de cuencas de análisis. En este sentido pares de sitios de monitoreo por cada elemento, en este caso las cuencas agrupadas, que presenten valores de  $p > 0.001$  y que están resaltados en gris, son

considerados similares. Los grupos que sean similares se unirán en una sola base de datos y con esta se realizará el análisis de las frecuencias de ocurrencia de las concentración en la zona de estudio.

Luego de analizar los pares de grupos significativamente similares, se definieron conjuntos de grupos que no mostraron diferencias significativas entre ellos (y por lo tanto presentan concentraciones estadísticamente similares) (Ver **Tabla 5**) correspondientes a cada parámetro, para posteriormente realizar el análisis de frecuencias. Aunque algunos pares que se encuentran en un mismo grupo en la Tabla 5, presentaron diferencias significativas menores (Tabla 4), estos fueron agrupados dentro de la misma agrupación ya que ambos fueron similares a un tercero. El caso del Cobre es un ejemplo claro de lo explicado anteriormente, aunque Tasqui (TAS) y Alumbre (ALU) no presentaron similitud estadísticamente significativa mediante la prueba de Kruskal Wallis, los pares: Tasqui (TAS) y MA4, así como, MA2 y Alumbre (ALU) si presentaron por lo que se asumió que Tasqui (TAS) y Alumbre (ALU) son similares. Esto se corrobora con el análisis del IQR donde se observan diferencias menores entre los dos grupos mencionados anteriormente.

	G1 - G2	G2 - G3	G4 - G5	G5 - G6	G6-G7	G1 - G3	G1 - G4	G1 - G5	G1 - G6	G1-G7	G2 -G4	G2 - G5	G2 -G6	G2-G7
p-valor	BERM-TAS	TAS-QUI	MA4-JOR	JOR-ALU	ALU-MA5	BERM-MA2	BERM-MA4	BERM-JOR	BERM-ALU	BERM-MA5	TAS-MA4	TAS-JOR	TAS-ALU	TAS-MA5
Aluminio	0.007	0.6498	2.2E-06	1.1E-08	5.8E-08	0.01866	9.2E-09	2.2E-09	1.2E-10	0.158	1.5E-07	3.2E-12	2.2E-16	0.0027
Arsénico	2.2E-16	2.2E-16	0.0001	1.2E-07	1.1E-06	0.1555	0.0083	0.05902	9.5E-08	1.4E-05	2.2E-16	2.2E-16	2.2E-16	5.4E-09
Cadmio	0.00287	0.2576	0.5716	1.6E-10	7.3E-08	0.01803	0.4735	0.1862	9.3E-11	0.053	0.0002	0.0692	2.2E-16	3.2E-05
Zinc	1.7E-04	5.2E-05	7.5E-05	1.6E-10	1.3E-07	0.116	0.0031	4.5E-07	7.6E-11	0.069	0.764	2.3E-08	2.2E-16	0.59
Cobre	4.8E-10	1.6E-04	7.4E-06	0.01143	1.2E-06	1.1E-06	5.4E-07	0.278	0.0005	1.8E-06	0.085	7.8E-10	1.7E-06	0.19
Hierro	8.0E-16	2.2E-16	1.1E-08	0.07363	0.0006	8.2E-07	5.8E-08	0.01886	0.3853	2.0E-06	2.2E-16	2.2E-16	1.0E-11	0.098
Manganeso	0.431	0.4477	4.1E-07	3.6E-10	2.7E-07	0.1933	6.2E-06	0.2669	1.4E-08	0.0012	1.0E-08	0.9342	7.9E-16	0.046
Plomo	5.7E-12	2.2E-16	6.8E-07	0.0006	1.1E-06	0.04821	6.6E-07	2.2E-08	2.3E-10	6.0E-07	0.1839	6.8E-14	2.2E-16	0.77

	G3 -G4	G3 -G5	G3 - G6	G4 -G6	G3-G7	G4-G7	G5-G7
p-valor	MA2-MA4	MA2-JOR	QUI-ALU	MA2-ALU	MA2-MA5	MA4-MA5	JOR-MA5
Aluminio	0.0002	5.30E-09	2.20E-16	1.9E-14	0.005	6.5E-06	4.3E-07
Arsénico	0.016	0.001755	5.25E-13	5.2E-12	1.4E-06	0.0005	2.2E-05
Cadmio	0.023	0.2722	8.89E-16	3.0E-15	0.0009	0.026	0.01
Zinc	0.013	1.21E-07	2.20E-16	2.1E-16	0.36	0.7378	0.0056
Cobre	0.319	1.94E-05	0.06819	0.0211	0.0019	0.009	2.0E-06
Hierro	5.9E-12	0.002777	0.000216	1.2E-05	1.5E-08	0.016	9.5E-08
Manganeso	5.6E-11	0.7572	2.2E-16	2.1E-15	0.005	0.019	0.00021
Plomo	6.0E-08	3.85E-11	5.3E-15	6.4E-11	0.0007	0.7678	8.8E-05

**Tabla 4. Tabla de valores p resultado de la prueba estadística Kruskal Wallis para diferencias entre grupos. Los valores p de los grupos que muestran similitud entre ellos ( $p > 0.001$ ) se encuentran resaltados de color gris.**

Parámetro	Conjuntos de sub grupos similares según análisis estadístico de Kruskal-Wallis				No. Conjuntos de sub grupos
Aluminio	G1 -G2 - G3-G7 BERM-TAS-MA2-MA5	G4 MA4	G5 JOR	G6 ALU	4
Arsénico	G1-G3-G4-G5 BERM-MA2-MA4-JOR	G2 TAS	G6 ALU	G7 MA5	4
Cadmio	G1-G2-G3-G4-G5-G7 BERM-TAS-MA2-MA4-JOR- MA5	G6 ALU			2
Zinc	G1-G2-G3-G4-G5-G7 BERM-TAS-MA2-MA4-JOR- MA5	G6 ALU			2
Cobre	G1-G2-G3-G4-G5-G6-G7 BERM-TAS-MA2-MA4-JOR- ALU-MA5				1
Hierro	G1-G3-G5-G6 BERM-MA2-JOR-ALU	G2-G4-G7 TAS-MA4- MA5			2
Manganeso	G1-G2-G3-G4-G5-G7 BERM-TAS-MA2-MA4-JOR- MA5	G6 ALU			2
Plomo	G1-G3 BERM- MA2	G2-G4-G7 TAS-MA4- MA5	G5 JOR	G6 ALU	4

**Tabla 5. Conjuntos de grupos para analizar la frecuencia de ocurrencia para cada parámetro de estudio**

Posterior al análisis de conjuntos de grupos se presenta la frecuencia de ocurrencia de concentraciones para cada metal bajo estudio:

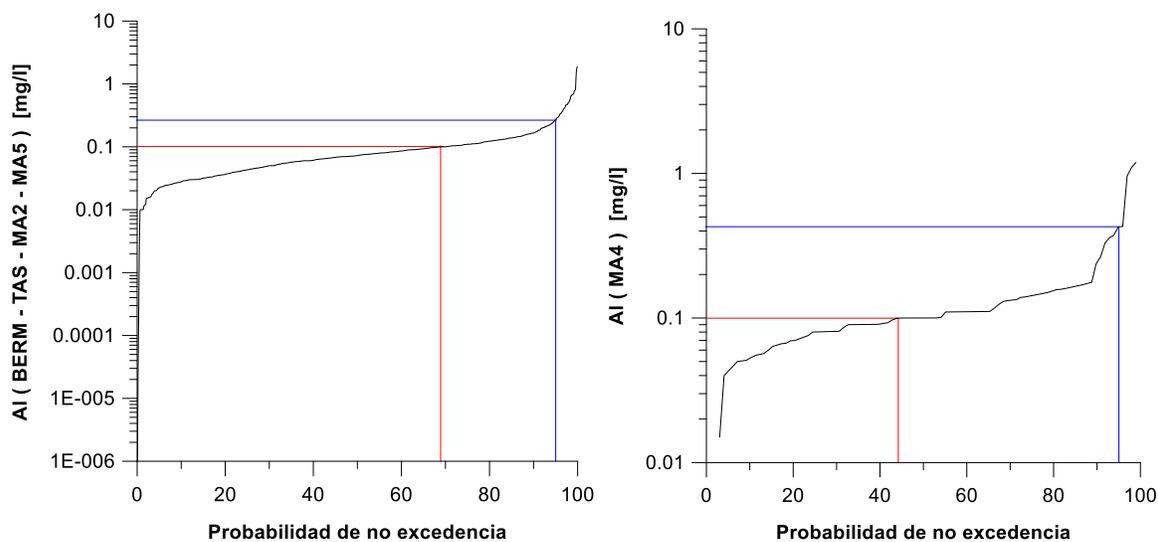
### 3.6.1. Aluminio

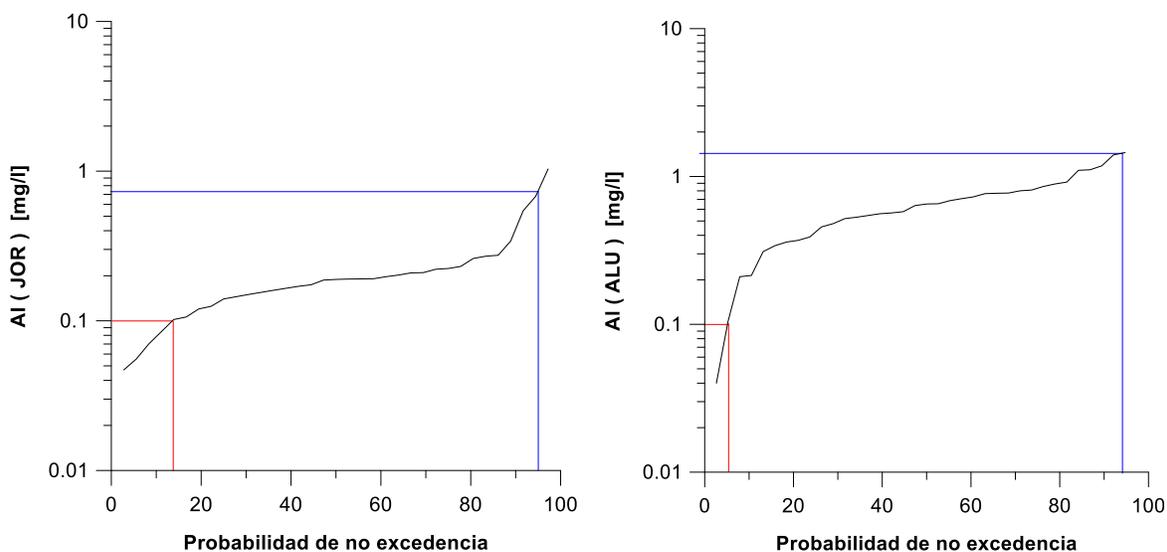
Para el Aluminio se formaron 4 conjuntos de grupos para los cuales se analizó la probabilidad de no excedencia (frecuencia de ocurrencia es igual a 100 menos la frecuencia de no excedencia) de las concentraciones y se presentó los valores del percentil 95 como concentraciones altas (en esta

sección se presentará el percentil 95 como una métrica de las concentraciones altas que deben ser tomadas en cuenta para análisis futuros) para cada conjunto de grupos (Ver Figura 35 y

**Tabla 6).** Las concentraciones fueron significativamente mayores en ALU con un Percentil 95 de 1.41 mg/L, seguido por JOR con 0.5836 mg/L, MA4 con 0.3899 mg/L, y finalmente BERM, TAS, MA2 y MA5 con 0.2631 mg/L. En los monitores llevados a cabo para este estudio, se han medido valores de máximos de 1.45 mg/L, 1.034 mg/L, 1.193 mg/L y 1.883 mg/L en los grupos mencionados antes, respectivamente.

De acuerdo a la probabilidad de no excedencia en todos los casos se observan curvas estables entre los puntos de inflexión con poca variabilidad en la mayoría de observaciones ( $\approx 85\%$ ). Sin embargo, luego de los puntos de inflexión ( $\approx 10\%$  de observaciones) las concentraciones llegan a sobrepasar hasta en 10 veces los valores entre los puntos mencionados. Esto último a excepción de Alumbre (ALU) donde la curva es estable hasta el 100% de probabilidad de no excedencia, por lo tanto, todas las observaciones más altas medidas no difieren en gran medida del patrón general.





**Figura 35. Gráfico de no excedencia para las concentraciones de Aluminio de cada conjunto de datos. Las líneas rojas representan el CCA y las azules el percentil 95.**

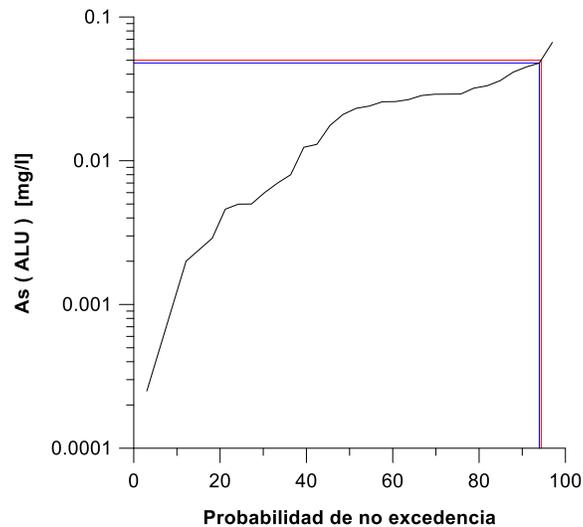
GRUPOS	Desviación estándar	Media	Mediana	Moda	Mínimo	Concentración [mg/l]				Máximo
						Percentil				
						80	90	95	99	
G1 – BERM	0.1380	0.1025	0.0725	0.05	0.000001	0.1230	0.1655	0.2631	0.6836	1.883
G2 – TAS	0.1380	0.1025	0.0725	0.05	0.000001	0.1230	0.1655	0.2631	0.6836	1.883
G3 – MA2	0.1380	0.1025	0.0725	0.05	0.000001	0.1230	0.1655	0.2631	0.6836	1.883
G7 – MA5	0.1380	0.1025	0.0725	0.05	0.000001	0.1230	0.1655	0.2631	0.6836	1.883
G4 – MA4	0.1862	0.1494	0.1	0.11	0.015	0.15	0.21	0.3899	1.104	1.193
G5 – JOR	0.1868	0.2223	0.189	0.19	0.047	0.237	0.3142	0.5836	0.9131	1.034
G6 – ALU	0.3503	0.6727	0.652	1.45	0.04	0.8832	1.138	1.41	1.45	1.45

**Tabla 6. Tabla de estadísticos y porcentaje de no excedencia para valores de concentraciones por conjunto de grupos para Aluminio.**

### 3.6.2. Arsénico

Para el Arsénico las concentraciones excedieron el CCA solo en ALU sin embargo el percentil 95 no excedió el CCA. A pesar de lo anterior, dentro de las observaciones realizadas en este estudio se encontraron valores que exceden el CCA con un valor máximo de 0.0665 mg/L. En cuanto a la probabilidad de no excedencia se observó una alta variabilidad de concentraciones en la curva (Ver **Figura 36** y

**Tabla 7**). Lo anterior se puede observar en la figura 36 donde no se puede ver un punto de inflexión claro, esto muestra poca estabilidad y amplio rango de posibles concentraciones de Arsénico.



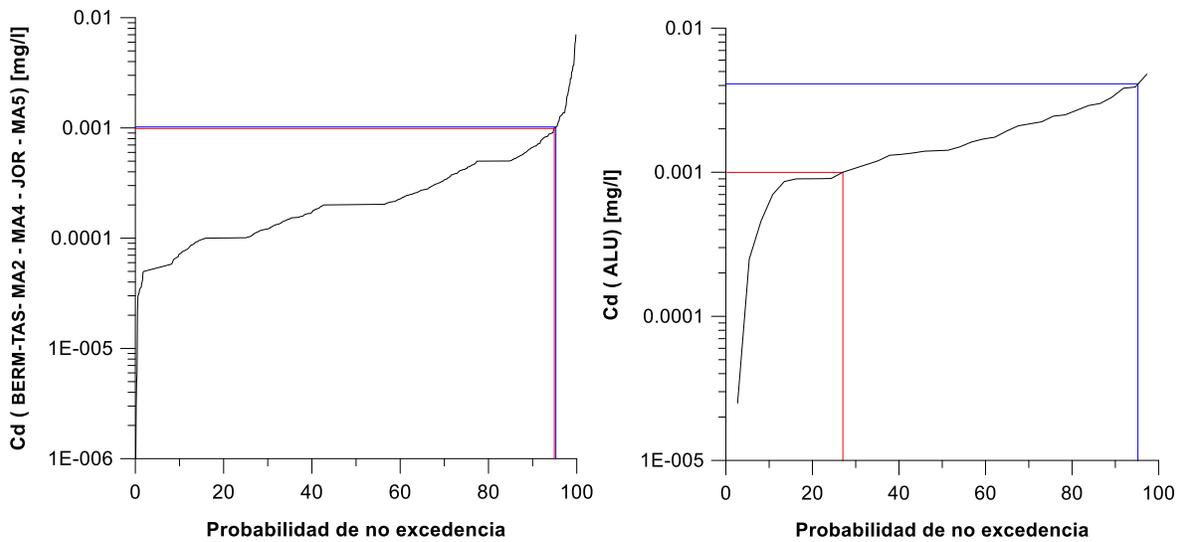
**Figura 36.** Gráfico de no excedencia para las concentraciones de Arsénico de cada conjunto de datos. Las líneas rojas representan el CCA y las azules el percentil 95.

GRUPOS	Desviación estándar	Media	Mediana	Moda	Mínimo	Concentración [mg/l]				Máximo	
						Percentil					
						80	90	95	99		
G6 – ALU	0.0165	0.02032	0.0221	0.002	0.00025	0.0314	0.0408	0.0462	0.0607	0.0665	

**Tabla 7.** Tabla de estadísticos y porcentaje de no excedencia para valores de concentraciones por conjunto de grupos para Arsénico

### 3.6.3. Cadmio

Para el Cadmio se formaron 2 conjuntos de grupos para los cuales se analizó la probabilidad de no excedencia de las concentraciones. Se presentó el valor de 0.0038 mg/L para percentil 95 para el grupo ALU (Ver **Figura 37** y **Tabla 8**). El segundo grupo BERM, TAS, MA2, MA4, JOR y MA5 presentó una concentración de 0.001 mg/L en el percentil 95, la cual no excede el CCA. A pesar de estos valores (percentil 95) se pudieron identificar observaciones superiores a las anteriores con valores máximos de hasta 0.00479 mg/L y 0.007 mg/L para los dos grupos anteriores respectivamente. De acuerdo a la probabilidad de no excedencia en ambos casos se observan curvas estables, con poca variabilidad, entre los puntos de inflexión ( $\approx 90\%$  de todas las observaciones). Luego de los puntos de inflexión en las concentraciones mayores se puede observar un amplio rango de concentraciones, aunque con poca probabilidad de ocurrencia ( $\approx 5\%$  de todas las observaciones). Estas últimas observaciones superan en hasta 10 veces los valores más comunes de concentraciones (valores entre los puntos de inflexión).



**Figura 37. Gráfico de no excedencia para las concentraciones de Cadmio de cada conjunto de datos. Las líneas rojas representan el CCA y las azules el percentil 95.**

GRUPOS	Desviación estándar	Media	Mediana	Moda	Mínimo	Concentración [mg/l]				Máximo
						Percentil				
						80	90	95	99	
G1-BERM	0.000595	0.00036	0.0002	0.0002	0.000001	0.0005	0.00066	0.0010	0.0032	0.007
G2-TAS	0.000595	0.00036	0.0002	0.0002	0.000001	0.0005	0.00066	0.0010	0.0032	0.007
G3-MA2	0.000595	0.00036	0.0002	0.0002	0.000001	0.0005	0.00066	0.0010	0.0032	0.007
G4-MA4	0.000595	0.00036	0.0002	0.0002	0.000001	0.0005	0.00066	0.0010	0.0032	0.007
G5-JOR	0.000595	0.00036	0.0002	0.0002	0.000001	0.0005	0.00066	0.0010	0.0032	0.007
G7-MA5	0.000595	0.00036	0.0002	0.0002	0.000001	0.0005	0.00066	0.0010	0.0032	0.007
G6-ALU	0.001072	0.00173	0.00141	0.001	0.000025	0.0025	0.0032	0.0038	0.0045	0.00479

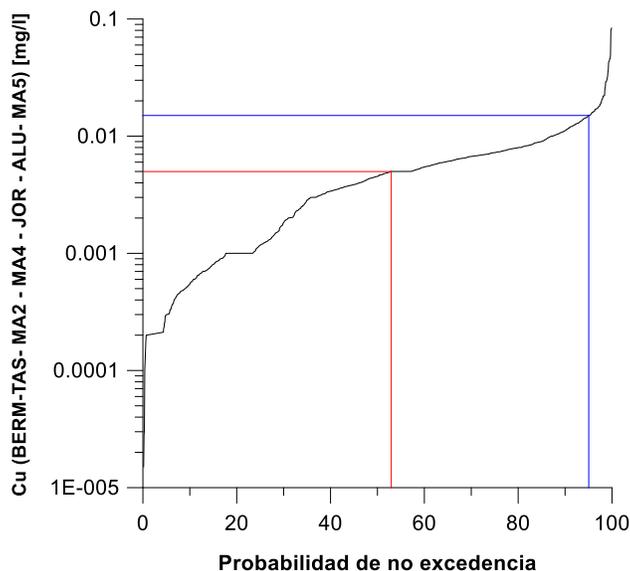
**Tabla 8. Tabla de estadísticos y porcentaje de no excedencia para valores de concentraciones por conjunto de grupos para Cadmio**

### 3.6.4. Cobre

Para el Cobre se analizó la probabilidad de no excedencia de las concentraciones y no se encontró diferencias entre todas las subcuencas de estudio, el percentil 95 fue de 0.015 mg/L (Ver **Figura 38** y

**Tabla 9).** En este estudio se identificaron valores más altos que el mismo con un máximo de 0.084 mg/L. De acuerdo a la probabilidad de no excedencia se observa una curva poco estable con alta variabilidad de concentraciones. En la parte alta de la curva se observa un punto de inflexión que

muestra que existen algunas observaciones que difieren de la tendencia general (con mayor variabilidad) sin embargo con baja probabilidad de ocurrencia ( $\approx 5\%$  de todas las observaciones).



**Figura 38.** Gráfico de no excedencia para las concentraciones de Cobre de cada conjunto de datos. Las líneas rojas representan el CCA y las azules el percentil 95.

GRUPOS	Desviación estándar	Media	Mediana	Moda	Mínimo	Concentración [mg/l]				Máximo
						Percentil				
						80	90	95	99	
G1 –BERM	0.00664	0.00557	0.004547	0.001	0.000015	0.008	0.011	0.015	0.031	0.084
G2 – TAS	0.00664	0.00557	0.004547	0.001	0.000015	0.008	0.011	0.015	0.031	0.084
G3 – QUI	0.00664	0.00557	0.004547	0.001	0.000015	0.008	0.011	0.015	0.031	0.084
G4 – CAL	0.00664	0.00557	0.004547	0.001	0.000015	0.008	0.011	0.015	0.031	0.084
G5 – JOR	0.00664	0.00557	0.004547	0.001	0.000015	0.008	0.011	0.015	0.031	0.084
G6 – ALU	0.00664	0.00557	0.004547	0.001	0.000015	0.008	0.011	0.015	0.031	0.084
G7 – MAS	0.00664	0.00557	0.004547	0.001	0.000015	0.008	0.011	0.015	0.031	0.084

**Tabla 9.** Tabla de estadísticos y porcentaje de no excedencia para valores de concentraciones por conjunto de grupos para Cobre

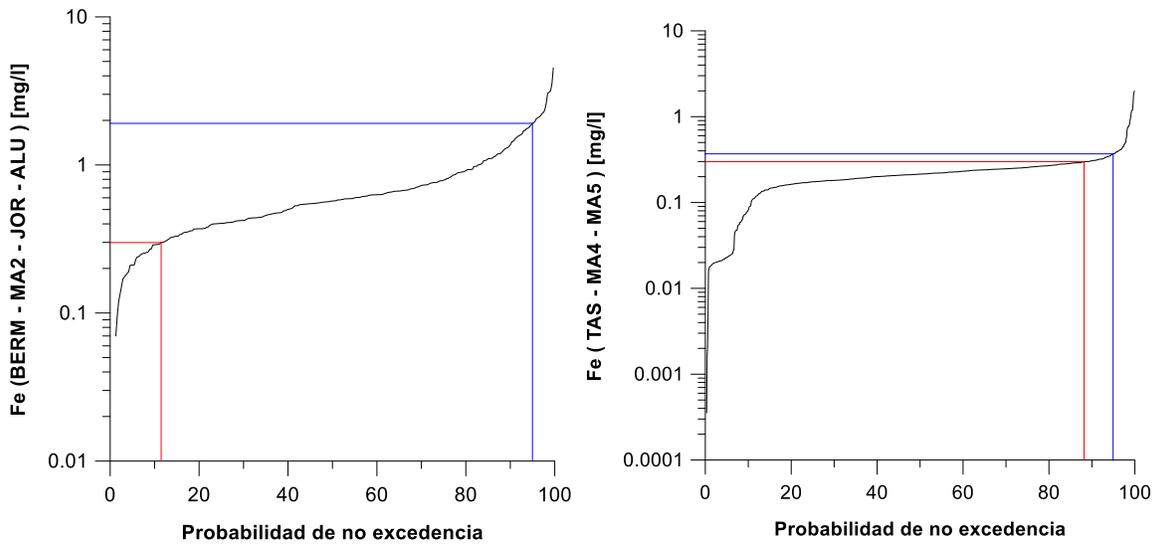
### 3.6.5. Hierro

Para el Hierro se formaron 2 conjuntos de grupos para los cuales se analizó la probabilidad de no excedencia de las concentraciones (Ver **Figura 39** y

GRUPOS	Desviación estándar	Media	Mediana	Moda	Mínimo	Concentración [mg/l]				Máximo
						Percentil				
						80	90	95	99	
G1-BERM	0.5655	0.7248	0.57	0.54	0.07	0.91	1.348	1.874	3.05	4.53
G3 – MA2	0.5655	0.7248	0.57	0.54	0.07	0.91	1.348	1.874	3.05	4.53
G5 – JOR	0.5655	0.7248	0.57	0.54	0.07	0.91	1.348	1.874	3.05	4.53
G6 – ALU	0.5655	0.7248	0.57	0.54	0.07	0.91	1.348	1.874	3.05	4.53
G2 – TAS	0.1578	0.2257	0.2143	0.28	0.000354	0.269	0.306	0.366	0.914	1.993
G4 – MA4	0.1578	0.2257	0.2143	0.28	0.000354	0.269	0.306	0.366	0.914	1.993

**Tabla 10).** El primer grupo se formó con BERM, MA2, JOR y ALU con un percentil 95 de 1.874 mg/L y el segundo grupo con TAS, MA4 y MA5 con un percentil 95 de 0.366 mg/L. En este estudio se identificaron observaciones significativamente mayores para ambos grupos, 4.53 mg/L y 1.993 mg/L respectivamente.

De acuerdo a la probabilidad de no excedencia en ambos casos se observan curvas estables con poca variabilidad entre los puntos de inflexión (≈ 90% de todas las observaciones). A pesar de lo anterior en las subcuencas BERM, MA2, JOR y ALU es visible una mayor variabilidad que en el resto de subcuencas. Luego de los puntos de inflexión en las concentraciones mayores se puede observar un amplio rango de concentraciones, aunque con poca probabilidad de ocurrencia (≈ 10% de todas las observaciones). Estas últimas observaciones superan en hasta 10 veces los valores más comunes de concentraciones (valores entre los puntos de inflexión).



**Figura 39.** Gráfico de no excedencia para las concentraciones de Hierro de cada conjunto de datos. Las líneas rojas representan el CCA y las azules el percentil 95.

GRUPOS	Desviación estándar	Media	Mediana	Moda	Mínimo	Concentración [mg/l]				Máximo
						Percentil				
						80	90	95	99	
G1-BERM	0.5655	0.7248	0.57	0.54	0.07	0.91	1.348	1.874	3.05	4.53
G3 – MA2	0.5655	0.7248	0.57	0.54	0.07	0.91	1.348	1.874	3.05	4.53
G5 – JOR	0.5655	0.7248	0.57	0.54	0.07	0.91	1.348	1.874	3.05	4.53

G6 – ALU	0.5655	0.7248	0.57	0.54	0.07	0.91	1.348	1.874	3.05	4.53
G2 – TAS	0.1578	0.2257	0.2143	0.28	0.000354	0.269	0.306	0.366	0.914	1.993
G4 – MA4	0.1578	0.2257	0.2143	0.28	0.000354	0.269	0.306	0.366	0.914	1.993
G7 – MA5	0.1578	0.2257	0.2143	0.28	0.000354	0.269	0.306	0.366	0.914	1.993

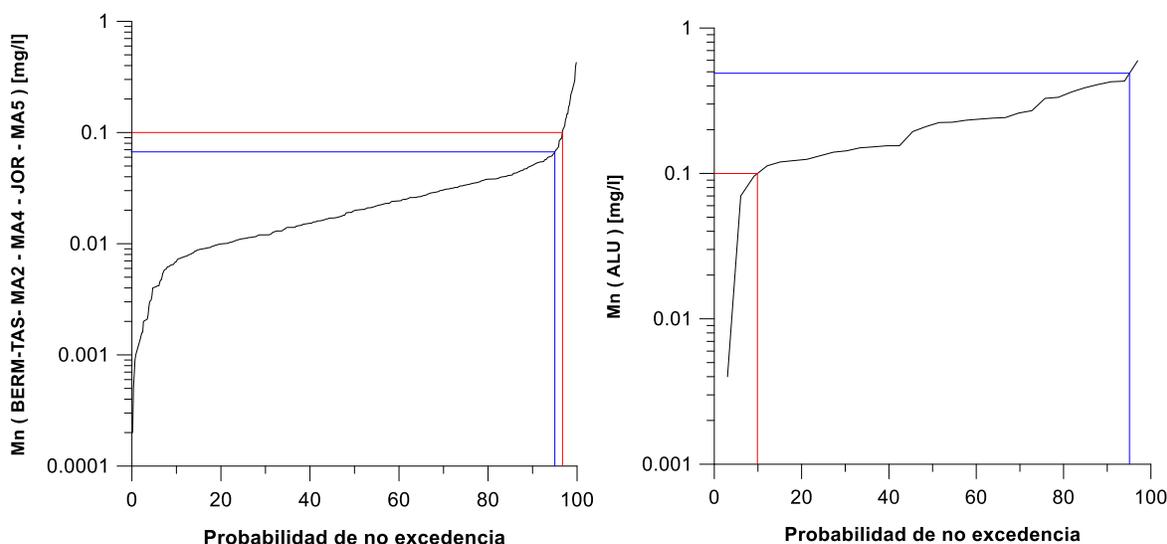
**Tabla 10. Tabla de estadísticos y porcentaje de no excedencia para valores de concentraciones por conjunto de grupos para Hierro**

### 3.6.6. Manganeso

*Para el Manganeso se formaron 2 conjuntos de grupos para los cuales se analizó la probabilidad de no excedencia de las concentraciones (Ver **Figura 40** y*

**Tabla 11).** En el primer grupo BERM, TAS, MA2, MA4, JOR y MA5 presentaron una concentración de 0.065 mg/L en el percentil 95, la cual no excede el CCA. Para el caso de ALU se tiene una concentración de 0.4288 mg/L para percentil 95. En ambos grupos se identificaron observaciones significativamente mayores a las del percentil 95 con valores máximos de 0.427 mg/L y 0.596 mg/L respectivamente.

En ambos casos se observan curvas estables con poca variabilidad entre los puntos de inflexión. A pesar de esto en el primer caso (Subcuencas: BERM, TAS, MA2, MA4, JOR y MA5) se observa mayor variabilidad luego del punto de inflexión. Para estas concentraciones altas se puede observar un amplio rango de concentraciones, aunque con poca probabilidad de ocurrencia ( $\approx$  5% de todas las observaciones). Estas últimas observaciones superan en hasta 10 veces los valores más comunes de concentraciones (valores antes del punto de inflexión).



**Figura 40. Gráfico de no excedencia para las concentraciones de Manganeso de cada conjunto de datos. Las líneas rojas representan el CCA y las azules el percentil 95.**

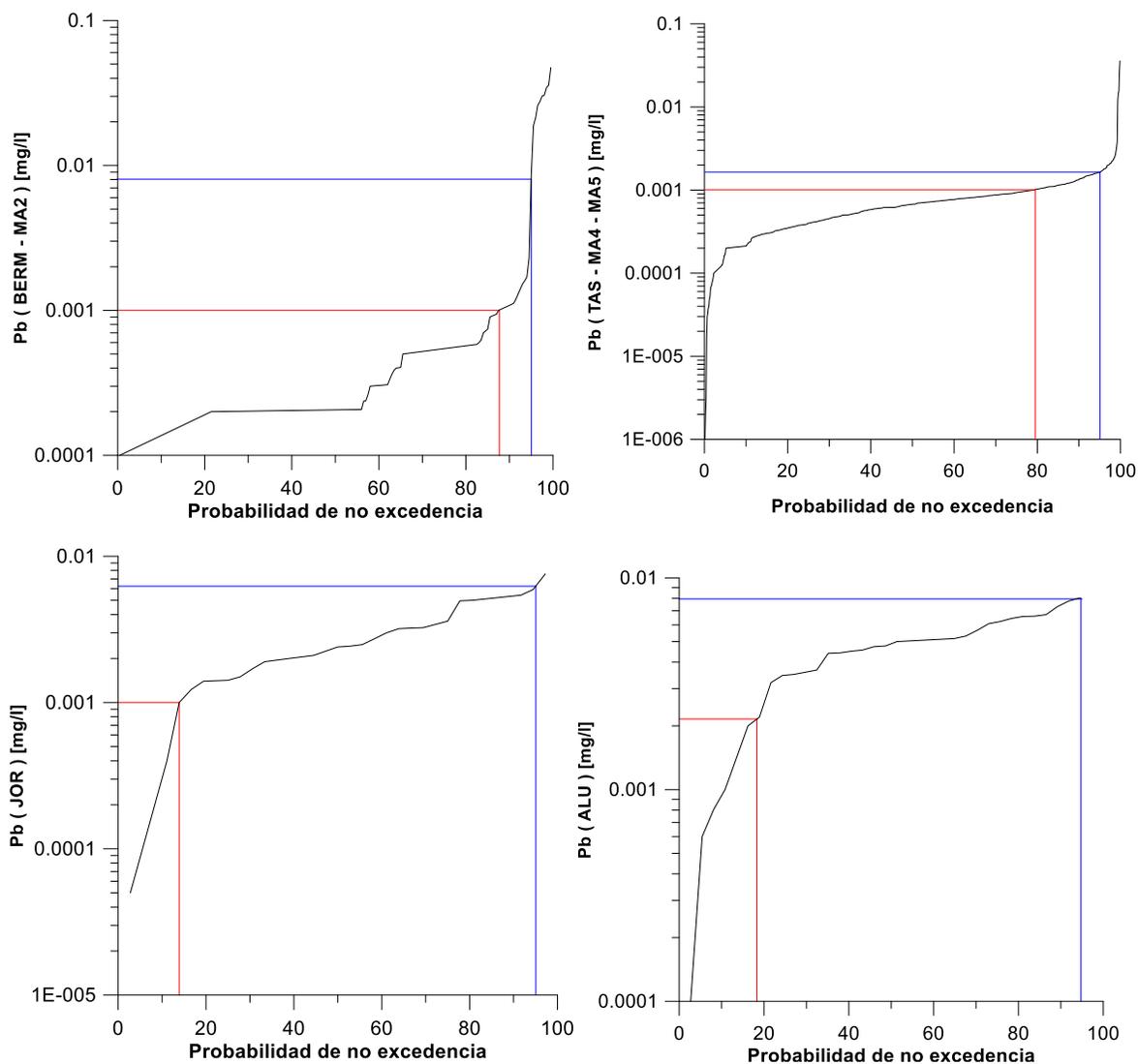
GRUPOS	Desviación estándar	Media	Mediana	Moda	Mínimo	Concentración [mg/l]				Máximo
						Percentil				
						80	90	95	99	
G1-BERM	0.0397	0.0288	0.0198	0.012	0.0002	0.038	0.0503	0.065	0.233	0.427
G2-TAS	0.0397	0.0288	0.0198	0.012	0.0002	0.038	0.0503	0.065	0.233	0.427
G3-MA2	0.0397	0.0288	0.0198	0.012	0.0002	0.038	0.0503	0.065	0.233	0.427
G4-MA4	0.0397	0.0288	0.0198	0.012	0.0002	0.038	0.0503	0.065	0.233	0.427
G5-JOR	0.0397	0.0288	0.0198	0.012	0.0002	0.038	0.0503	0.065	0.233	0.427
G7-MA5	0.0397	0.0288	0.0198	0.012	0.0002	0.038	0.0503	0.065	0.233	0.427
G6-ALU	0.12785	0.2274	0.217	0.12	0.004	0.3328	0.4069	0.4288	0.5449	0.596

**Tabla 11. Tabla de estadísticos y porcentaje de no excedencia para valores de concentraciones por conjunto de grupos para Manganeso**

### 3.6.7. Plomo

Para el Plomo se formaron 4 conjuntos de grupos para los cuales se analizó la probabilidad de no excedencia de las concentraciones (Ver **Figura 41** y **Tabla 12**). En el primer grupo estuvo BERM y MA2 con un percentil 95 de 0.0086 mg/L, en el segundo grupo estuvo TAS, MA4 y MA5 con percentil 95 de 0.0016 mg/L, en el tercer grupo JOR con un concentración de 0.00557 mg/L para el percentil 95 y finalmente el cuarto grupo con un percentil 95 de 0.007845 mg/L. Se identificaron concentraciones mayores a estas con valores máximos de 0.0473 mg/L, 0.0358 mg/L, 0.00758 mg/L y 0.00804 mg/L respectivamente para cada grupo.

Las curvas para este parámetro fueron estables, sin embargo, en los dos primeros grupos se observa un punto de inflexión. Luego de este punto de inflexión las concentraciones son mucho más variables, aunque con poca probabilidad de ocurrencia ( $\approx$  5% de todas las observaciones). Mientras que en los otros dos grupos no se observó un punto de inflexión, siendo todas las concentraciones más estables a lo largo del tiempo.



**Figura 41. Gráfico de no excedencia para las concentraciones de Plomo de cada conjunto de datos. Las líneas rojas representan el CCA y las azules el percentil 95.**

GRUPOS	Desviación estándar	Media	Mediana	Moda	Mínimo	Concentración [mg/l]				Máximo
						Percentil				
						80	90	95	99	
G1-BERM	0.00647	0.0017	0.0002	0.0002	0.0001	0.0005	0.001	0.0086	0.03443	0.0473
G3-MA2	0.00647	0.0017	0.0002	0.0002	0.0001	0.0005	0.001	0.0086	0.03443	0.0473
G2-TAS	0.00185	0.000867	0.000673	0.0002	0.000001	0.00103	0.00133	0.00163	0.00285	0.0358

G4 – MA4	0.00185	0.000867	0.000673	0.0002	0.000001	0.00103	0.00133	0.00163	0.00285	0.0358
G7 – MA5	0.00185	0.000867	0.000673	0.0002	0.000001	0.00103	0.00133	0.00163	0.00285	0.0358
G5 – JOR	0.00181	0.002736	0.0024	0.005	0.00005	0.00497	0.005	0.00557	0.00702	0.00758
G6 – ALU	0.00214	0.004536	0.00488	0.005	0.0001	0.00643	0.00701	0.007845	0.00804	0.00804

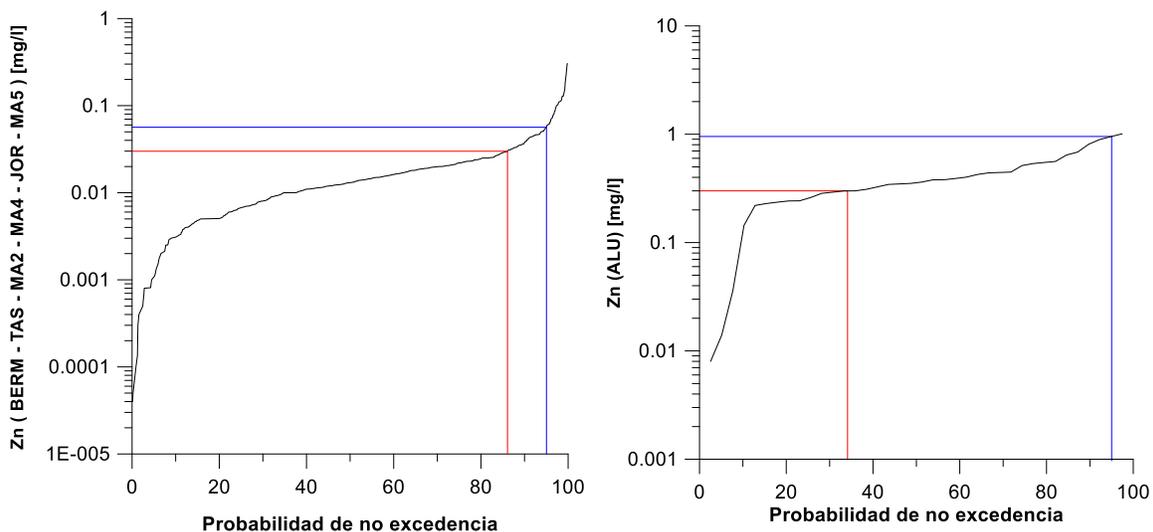
**Tabla 12. Tabla de estadísticos y porcentaje de no excedencia para valores de concentraciones por conjunto de grupos para Plomo**

### 3.6.8. Zinc

*Para el Zinc se formaron 2 conjuntos de grupos para los cuales se analizó la probabilidad de no excedencia de las concentraciones (Ver **Figura 42** y*

**Tabla 13).** El primer grupo conformado por BERM, TAS, MA2, MA4, JOR, MA5 con un percentil 95 de 0.056 mg/L y el segundo grupo conformado solamente por ALU con un percentil 95 de 0.9034 mg/L. En este estudio se identificaron valores mayores con máximos de 0.303 mg/L y 1.01 mg/L respectivamente para ambos grupos.

En cuanto a las curvas de no excedencia, se observan curvas estables con poca probabilidad antes del punto de inflexión en el primer caso. En este caso luego punto de inflexión se observa mayor variabilidad en las concentraciones altas, aunque con poca probabilidad de ocurrencia ( $\approx 10\%$  de todas las observaciones). Estas concentraciones exceden en hasta 10 veces el valor más estable (valor entre los puntos de inflexión).



**Figura 42. Gráfico de no excedencia para las concentraciones de Zinc de cada conjunto de datos. Las líneas rojas representan el CCA y las azules el percentil 95.**

GRUPOS	Desviación estándar	Media	Mediana	Moda	Mínimo	Concentración [mg/l]				Máximo
						Percentil				
						80	90	95	99	
G1 – BERM	0.02767	0.01977	0.01306	0.005	0.00004	0.0245	0.0370	0.056	0.1292	0.303
G2 – TAS	0.02767	0.01977	0.01306	0.005	0.00004	0.0245	0.0370	0.056	0.1292	0.303
G3 – MA2	0.02767	0.01977	0.01306	0.005	0.00004	0.0245	0.0370	0.056	0.1292	0.303
G4 – MA4	0.02767	0.01977	0.01306	0.005	0.00004	0.0245	0.0370	0.056	0.1292	0.303
G5 – JOR	0.02767	0.01977	0.01306	0.005	0.00004	0.0245	0.0370	0.056	0.1292	0.303
G7 – MA5	0.02767	0.01977	0.01306	0.005	0.00004	0.0245	0.0370	0.056	0.1292	0.303
G6 – ALU	0.235	0.4024	0.35685	0.44	0.008	0.5438	0.7215	0.9034	0.9882	1.01

**Tabla 13. Tabla de estadísticos y porcentaje de no excedencia para valores de concentraciones por conjunto de grupos para Zinc**

#### 4. Conclusiones

Luego del análisis de cada uno de los puntos identificados como importantes para analizar se ha llegado a las siguientes conclusiones:

- En cuanto a los análisis realizados en los diferentes laboratorios no se han encontrado diferencias significativas entre los mismos haciendo posible unificar las bases de datos y obtener un análisis mucho más detallado de las concentraciones en la zona de estudio.
- El análisis espacial muestra diferencias significativas entre los distintos puntos de monitoreo. Estas diferencias pueden ser atribuidas a diferencias en las propiedades de los suelos y subsuelo en cada una de las subcuencas de los puntos de monitoreo. En este sentido las cuencas fueron agrupadas por cuenca hidrográfica, es decir todos los sitios de monitoreo dentro una cuenca fueron agrupados a excepción de JOR y ALU que fueron consideradas en grupos diferentes por las diferencias estadísticas.
- En análisis temporal muestra que no existe una estacionalidad en cuanto a las concentraciones de cada uno de los elementos estudiados. Por lo tanto, se llega a la conclusión de que los valores de las concentraciones no dependen de la época del año en la cual ha sido tomada la muestra.
- De acuerdo al análisis de concentraciones de los parámetros bajo diferentes condiciones de caudal (de acuerdo a la curva de no excedencia de caudales) se ha encontrado que la mayoría de las concentraciones de cada uno de los parámetros no dependen de las condiciones de caudal. Pudiendo observarse concentraciones altas ya sea en condiciones altas medias o bajas de caudal. Este patrón se ha mantenido como se explicó anteriormente para la mayoría de cuencas a excepción de JOR y ALU donde además de encontrarse en algunos casos relaciones concentración – condición de caudal se encontraron las concentraciones más altas para la mayoría de parámetros.

## 5. Bibliografía

- Birch, G. F. (2016). Science of the Total Environment Determination of sediment metal background concentrations and enrichment in marine environments – A critical review ☆. *Science of the Total Environment*. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.12.028>
- Brockhoff C. A., Creed, J. T., Martin, T. D., Martin, E. R., & Long, S. E. (1999). Revision 5.5: Determination of trace metals in waters and wastes by inductively coupled plasma-mass spectrometry. *EPA Method 200.8, 61*, 1924–1933. <https://doi.org/10.1061/9780784412350.0167>
- Buytaert, W., Wyseure, G., De Bièvre, B., & Deckers, J. (2005). The effect of land-use changes on the hydrological behaviour of Histic Andosols in south Ecuador. *Hydrological Processes*, *19*, 3985–3997. <https://doi.org/10.1002/hyp.5867>
- Celleri, R., & Feyen, J. (2009). The Hydrology of Tropical Andean Ecosystems: Importance, Knowledge Status, and Perspectives. *Mountain Research and Development*, *29*(4), 350–355. <https://doi.org/https://doi.org/10.1659/mrd.00007>
- Córdova, M., Carrillo-Rojas, G., Crespo, P., Wilcox, B., & Célleri, R. (2015). Evaluation of the Penman-Monteith (FAO 56 PM) Method for Calculating Reference Evapotranspiration Using Limited Data. <http://Dx.Doi.Org/10.1659/MRD-JOURNAL-D-14-0024.1>.
- Correa, A., Breuer, L., Crespo, P., Célleri, R., Feyen, J., Birkel, C., ... Windhorst, D. (2019). Spatially distributed hydro-chemical data with temporally high-resolution is needed to adequately assess the hydrological functioning of headwater catchments. *Science of the Total Environment*, *651*, 1613–1626. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.09.189>
- Correa, A., Windhorst, D., Tetzlaff, D., Crespo, P., Célleri, R., Feyen, J., & Breuer, L. (2017). Temporal dynamics in dominant runoff sources and flow paths in the Andean Páramo. *Water Resources Research*. <https://doi.org/10.1002/2016WR020187>
- Feyen, J., Crespo, P., & Célleri, R. (2015). Mining from a conflicting to a collaborative activity : Review of literature, *6*(2), 79–87.
- Güler, C., Thyne, G. D., McCray, J. E., & Turner, A. K. (2002). Evaluation of graphical and multivariate statistical methods for classification of water chemistry data. *Hydrogeology Journal*, *10*(4), 455–474. <https://doi.org/10.1007/s10040-002-0196-6>
- Mosquera, G. M., Segura, C., Vaché, K. B., Windhorst, D., Breuer, L., & Crespo, P. (2016). Insights into the water mean transit time in a high-elevation tropical ecosystem. *Hydrology and Earth System Sciences*, *2987–3004*. <https://doi.org/10.5194/hess-20-2987-2016>
- Padrón, R. S., Wilcox, B. P., Crespo, P., & Célleri, R. (2015). Rainfall in the Andean Páramo: New Insights from High-Resolution Monitoring in Southern Ecuador. *Journal of Hydrometeorology*, *16*(3), 985–996. <https://doi.org/10.1175/JHM-D-14-0135.1>
- Pesántez, J., Mosquera, G. M., Crespo, P., Breuer, L., & Windhorst, D. (2018). Effect of land cover and hydro - meteorological controls on soil water DOC concentrations in a high - elevation tropical environment, (December 2017), 2624–2635. <https://doi.org/10.1002/hyp.13224>

Quichimbo, P., Tenorio, G., Borja, P., Cárdenas, I., Crespo, P., & Célleri, R. (2012). Efectos sobre las propiedades físicas y químicas de los suelos por el cambio de la cobertura vegetal y uso del suelo: páramo de Quimsacocha al sur del Ecuador. *Suelos Ecuatoriales*, 42(2), 138–153.