

Escuela Superior Politécnica del Litoral

Facultad de Ingeniería en Ciencias de la Tierra

Caracterización hidroquímica e isotópica de los recursos hídricos en el área minera
Santa Rosa, Ecuador.

Proyecto de Titulación

Previo la obtención del Título de:

Magíster en Ciencias de la Tierra

Presentado por:

Karla Maytee Villamar Marazita

Guayaquil - Ecuador

Año: 2025

Agradecimientos

Quiero expresar mi sincero agradecimiento a mi tutora, por su valiosa guía, orientación y apoyo constante a lo largo del desarrollo de esta investigación.

A mis compañeros de trabajo, por su apoyo incondicional y por darme ánimo en los momentos más desafiantes.

Finalmente, a mi madre, quien con paciencia y comprensión me ha acompañado en este proceso, siendo siempre mi mayor fortaleza.

Declaración Expresa

Yo, Karla Maytee Villamar Marazita acuerdo y reconozco que:

La titularidad de los derechos patrimoniales de autor (derechos de autor) del proyecto de graduación corresponderá al autor o autores, sin perjuicio de lo cual la ESPOL recibe en este acto una licencia gratuita de plazo indefinido para el uso no comercial y comercial de la obra con facultad de sublicenciar, incluyendo la autorización para su divulgación, así como para la creación y uso de obras derivadas. En el caso de usos comerciales se respetará el porcentaje de participación en beneficios que corresponda a favor del autor o autores.

La titularidad total y exclusiva sobre los derechos patrimoniales de patente de invención, modelo de utilidad, diseño industrial, secreto industrial, software o información no divulgada que corresponda o pueda corresponder respecto de cualquier investigación, desarrollo tecnológico o invención realizada por mí/nosotros durante el desarrollo del proyecto de graduación, pertenecerán de forma total, exclusiva e indivisible a la ESPOL, sin perjuicio del porcentaje que me/nos corresponda de los beneficios económicos que la ESPOL reciba por la explotación de mi/nuestra innovación, de ser el caso.

En los casos donde la Oficina de Transferencia de Resultados de Investigación (OTRI) de la ESPOL comunique al autor que existe una innovación potencialmente patentable sobre los resultados del proyecto de graduación, no se realizará publicación o divulgación alguna, sin la autorización expresa y previa de la ESPOL.

Guayaquil, 11 de septiembre de 2025.

Karla Villamar Marazita

Evaluadores

PhD. Samantha Tamara Jiménez Oyola

Tutor de proyecto

PhD. Priscila Estefania Valverde Armas

Evaluador

Resumen

Este estudio analiza las características hidroquímicas e isotópicas de los recursos hídricos en el cantón Santa Rosa, Ecuador, con el objetivo de comprender los procesos que influyen en la composición química del agua, su origen y las fuentes de contaminación. La investigación se enfoca en evaluar el impacto de las actividades antropogénicas sobre la calidad del agua. Entre 2022 y 2024, se recolectaron muestras de agua durante las estaciones seca y lluviosa. Las muestras de agua superficial se tomaron del río Santa Rosa y sus afluentes, mientras que las muestras de agua subterránea se obtuvieron de pozos comerciales. Se analizaron los iones mayoritarios (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^-) e isótopos (^{18}O , ^2H , ^3H , $\delta^{34}\text{S-SO}_4^{2-}$ y $\delta^{18}\text{O-SO}_4^{2-}$). Los datos fueron procesados mediante diagramas hidroquímicos, análisis estadísticos multivariados y análisis geoespacial. Los resultados revelaron que las aguas superficiales se caracterizan por composiciones del tipo $\text{Ca}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}$ y $\text{Ca}^{2+}\text{-HCO}_3^-$ mientras que el agua subterránea se identificó como del tipo $\text{Na}^+\text{-Cl}^-$. La química del agua superficial está influida principalmente por interacciones roca-agua, mientras que la presencia de evaporitas domina la química del agua subterránea. Los isótopos ^{18}O y ^2H sugieren que el agua proviene principalmente de fuentes meteóricas. La fuente de SO_4^{2-} en el agua superficial se atribuye a la deposición atmosférica y a la oxidación de compuestos de azufre, mientras que la disolución de evaporitas es el principal factor que determina las concentraciones de SO_4^{2-} en el agua subterránea. Este estudio representa el primer análisis integral hidroquímico e isotópico de los recursos hídricos en un área minera del Ecuador, proporcionando datos cruciales para la gestión sostenible de los recursos hídricos en zonas impactadas por la minería.

Palabras Clave: Calidad de agua, Interacción agua-roca, Análisis isotópicos, Isótopo de azufre, Gestión del agua.

Abstract

This research examined the hydrochemical and isotopic composition of water resources in the Santa Rosa mining area, Ecuador, with the objective of identifying the processes that influence the chemical composition of water, its origin, and potential contamination sources. The study emphasizes the influence of anthropogenic activities on water quality. Sampling campaigns, between 2022 and 2024, were carried out during both dry and rainy seasons. Surface water samples were collected from the Santa Rosa River and its tributaries, while groundwater samples were obtained from nearby commercial wells. Analyses included major ions (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^{+} , Na^{+} , HCO_3^{-} , SO_4^{2-} , Cl^{-} , NO_3^{-}) and isotopes (^{18}O , ^2H , ^3H , $\delta^{34}\text{S}\text{-SO}_4^{2-}$, and $\delta^{18}\text{O}\text{-SO}_4^{2-}$), and the data interpretation combined hydrochemical diagrams, multivariate statistical analysis, and geospatial analysis. Results revealed that surface waters predominantly exhibit $\text{SO}_4^{2-}\text{-Ca}^{2+}$ and $\text{HCO}_3^{-}\text{-Ca}^{2+}$ facies, whereas groundwater is mainly of the $\text{Cl}^{-}\text{-Na}^{+}$ type. The chemistry of surface water is primarily regulated by rock-water interactions, while marine evaporites dominate groundwater chemistry. Isotopic signature of $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^2\text{H}$ confirm a meteoric origin for the sampled waters. Sulfate in surface water is linked to atmospheric deposition and the oxidation of sulfur compounds, while elevated SO_4^{2-} concentrations in groundwater result from evaporite dissolution. This study provides the first comprehensive hydrochemical and isotopic assessment of water resources in a mining-impacted area in Ecuador, generating valuable baseline information to guide the sustainable management of water under mining influence.

Keywords: Water quality, Water-rock interaction, Isotope analyses, Sulfate isotopes, Water management.

Índice general

Resumen	I
<i>Abstract</i>	II
Índice general	III
Abreviaturas	V
Simbología	VI
Índice de figuras	VII
Índice de tablas.....	VII
Capítulo 1	1
1. Introducción	2
1.1 Descripción del Problema.....	3
1.2 Justificación del Problema.....	4
1.3 Objetivos.....	5
1.3.1 Objetivo general	5
1.3.2 Objetivos específicos.....	5
1.4 Marco teórico.....	6
1.4.1 Caracterización hidroquímica	6
1.4.2 Caracterización Isotópica	7
Capítulo 2	10
2. Metodología	11
2.1 Zona de estudio.....	11
2.2 Contexto Geológico e hidrogeológico	13
2.3 Recolección de muestras	15
2.4 Análisis químicos e isotópicos	15
2.4.1 Iones mayoritarios	15
2.4.2 Análisis isotópicos: ^{18}O , ^2H , ^3H y ^{34}S	17
2.5 Análisis estadístico	19

Capítulo 3	20
3. Resultados y análisis	21
3.1 Propiedades fisicoquímicas	21
3.1.1 Agua Superficial.....	21
3.1.2 Agua Subterránea	23
3.2 Caracterización Hidroquímica	25
3.3 Índice de Saturacion	31
3.4 Distribución espaciotemporal de iones mayoritarios.....	33
3.5 Caracterización isotópica.....	37
3.5.1 Oxígeno 18 vs Deuterio.....	37
3.5.2 Contenido de Tritio en aguas subterráneas	38
3.5.3 Azufre ($\delta^{34}\text{S}$) y Oxígeno ($\delta^{18}\text{O}$) en Sulfato (SO_4^{2-})	38
3.6 Estadística multivariante.....	39
Capítulo 4	46
4. Conclusiones y recomendaciones.....	47
4.1 Conclusiones.....	47
4.2 Recomendaciones	48
Referencias	50

Abreviaturas

CBE	Error de balance de carga
DS	Estación Seca
EIL	Environmental Isotope Laboratory
ESPOL	Escuela Superior Politécnica del Litoral
GAD	Gobierno Autónomo Descentralizado
GMWL	Global Meteoric Water Line
INEN	Servicio Ecuatoriano de Normalización
LMP	Límite Máximo Permisible
NIST	National Institute of Standards and Technology
OMS	Organización Mundial de la Salud
PAM	Pasivos Ambientales Mineros
PCA	Análisis de Componentes Principales
RS	Estación lluviosa
SAS	Slovak Academy of Sciences
SIG	Sistemas de Información Geográfica
SMOW	Standard Mean Ocean Water
USEPA	United States Environmental Protection Agency

Simbología

HCO_3^-	Bicarbonato
Ca^{2+}	Calcio
Cl^-	Cloruros
CE	Conductividad eléctrica
Mg^{2+}	Magnesio
mg	Miligramo
NO_3^-	Nitratos
K^+	Potasio
OD	Oxígeno disuelto
pH	Potencial de Hidrógeno
Na^+	Sodio
SO_4^{2-}	Sulfatos
SDT	Sólidos disueltos totales

Índice de figuras

Figura 1 Área de estudio y estaciones de muestreo.....	11
Figura 2 Mapa de permeabilidad de la zona de estudio	12
Figura 3 Geología del área de estudio	14
Figura 4 Diagrama de Piper.....	26
Figura 5 Diagrama de Gibbs.....	28
Figura 6 Relación entre iones mayoritarios, unidades en mg/L.	30
Figura 7 Relación entre iones mayoritarios y SDT, unidades en mg/L.....	31
Figura 8 Índices de saturación a) calcita, b) yeso-Ca y c) Yeso-SO ₄	32
Figura 9 Distribución espacial de iones mayoritarios en aguas subterráneas.....	35
Figura 10 Distribución espacial de iones mayoritarios en aguas superficiales.....	36
Figura 11 Diagrama $\delta^2\text{H}$ vs $\delta^{18}\text{O}$	38
Figura 12 Isótopos de S y O en SO ₄ . Adaptado de Urresti-Estala [51]	39
Figura 13 Análisis de conglomerados para muestras de agua superficial (SW) y subterráneas (GW) en estación seca (DS) y lluviosa (RS).	42
Figura 14 Análisis de componentes principales para muestras de agua superficial (SW) y subterráneas (GW) en estación seca (DS) y lluviosa (RS).	44

Índice de tablas

Tabla 1 Estadística descriptiva de parámetros fisicoquímicos (a) superficiales y (b) subterráneas.	24
Tabla 2 Correlación de Spearman por tipo de agua.....	41

Capítulo 1

1. Introducción

El agua es fundamental para el desarrollo de las funciones básicas de la sociedad y el sostenimiento de los ecosistemas, desempeñando un papel crucial en el suministro de agua para consumo, uso agrícola y doméstico. Además, de impulsar la producción de bienes materiales, la sanidad pública y preservar la integridad de los sistemas naturales [1], [2], [3]. Las aguas subterráneas representan más del 97% del agua dulce disponible [4], y junto a las aguas superficiales son una fuente significativa de agua potable [5]. Sin embargo, la calidad y disponibilidad de estas aguas se ve amenazada debido a la creciente contaminación por actividades antropogénicas, industriales y el acelerado crecimiento de la población, tanto en países desarrollados como en vías de desarrollo [6]. Esta situación plantea riesgos para la salud pública, seguridad alimentaria y la sostenibilidad de los ecosistemas [7]. En los países desarrollados, la mayor parte de la contaminación proviene de la industria [8], [9], mientras que, en países en vías de desarrollo, la falta de tratamiento de aguas y la descarga de efluentes industriales agravan la situación [10].

A pesar de la desaceleración en el sector minero a nivel global, América Latina continúa consolidándose como un destino clave para la inversión, exploración y desarrollo minero, gracias a su geología, bajo perfil de costos y un entorno minero favorable. Esta región, que abarca una sexta parte del planeta, produce una porción significativa del hierro, cobre y oro del mundo [11].

Sin embargo, esta continua actividad extractiva conlleva un considerable impacto ambiental, especialmente por la gestión inadecuada de los residuos mineros [12], [13]. El agua, por su parte, juega un papel crucial en las zonas mineras, ya que contribuye a la generación de drenaje ácido y facilita la dispersión de contaminantes [14]. La contaminación de fuentes de agua potable por elementos tóxicos afecta especialmente a poblaciones vulnerables, como los niños, tanto en América Latina [15], [16] como a nivel global [17], [18]. Accidentes ambientales recientes relacionados con actividades mineras en América Latina evidencian la necesidad de fortalecer el

conocimiento sobre los recursos hídricos naturales en zonas mineras para una gestión ambiental sostenible [19], [20]. Esto es particularmente relevante en el sur de Ecuador, donde numerosas minas de pequeña escala operan con técnicas rudimentarias de extracción de oro [21].

1.1 Descripción del Problema

En Ecuador, diversos estudios han documentado la contaminación del agua debido a actividades antropogénicas, como la agricultura intensiva, desarrollo urbano y minería [22], [23], [24]. Estudios recientes, han evaluado los riesgos a la salud debido a la exposición de elementos tóxicos en agua de ríos y aguas subterráneas en la amazonia ecuatoriana [25], a lo largo de la costa ecuatoriana [26] y en áreas cercanas a sectores mineros [27], [28].

Estudios en la provincia de El Oro [29] documentan contaminación severa en quebradas afluentes del Río Santa Rosa. Asimismo, se han reportado concentraciones de elementos tóxicos en Esmeraldas y Loja [27], [30] que sobrepasan el límite máximo permisible (LMP) de la regulación ecuatoriana, debido a la presencia de plantas de procesamiento de oro. En Azuay, se han detectado altos niveles de elementos potencialmente tóxicos en las aguas superficiales del área minera Camilo Ponce Enríquez [31] y en aguas superficiales de cinco provincias de la región Amazónica [32], [33].

Con respecto a las aguas subterráneas, estudios recientes indican su vulnerabilidad a la contaminación por actividades como la agricultura y minería [34], y la presencia de elementos como el mercurio (Hg) en muestras de agua subterráneas de las provincias Azuay y Loja [35].

Aunque se han identificado problemas de contaminación en los sectores estudiados, es importante resaltar que estos estudios se han limitado a la evaluación de las concentraciones de elementos específicos. No se ha realizado una caracterización hidroquímica e isotópica integral del agua, limitando así una comprensión más profunda del estado de calidad del agua, la interpretación de la dinámica y origen de los contaminantes en el recurso hídrico.

1.2 Justificación del Problema

El cantón Santa Rosa ha experimentado actividad minera desde 1985 y cuenta con 154 concesiones mineras, de las cuales 135 están inscritas y 130 tienen al oro como mineral de interés [36]. Algunas de estas concesiones, en etapa de exploración-explotación, se encuentran en la parte alta del Río Santa Rosa, cerca de las quebradas El Panteón y Los Gringos. En esta área se han identificado pasivos ambientales mineros (PAMs) y actividades mineras ilegales [37].

El río Santa Rosa es un recurso hídrico vital para el cantón, puesto que suministra agua para el 85% de la población, lo que hace indispensable garantizar su calidad para proteger la salud de la población. Sin embargo, el agua ha sido afectada por la inadecuada gestión de residuos mineros [38]. Varios eventos de contaminación han afectado la zona, generando preocupación pública e interés sobre el origen de la contaminación y el posible rol del drenaje ácido y la minería ilegal. Los valores de referencia determinados en 1998 por Prodeminca en el área de Santa Rosa mostraron un contenido relativamente alto de sulfato en el agua (10-41 mg/L). Esto podría reflejar un aumento del contenido de azufre y disolución de rocas, aunque también es posible que se deba al uso de productos químicos en los cultivos de banano [39].

Niveles elevados de metales pesados, sulfato, contaminantes microbiológicos y otros tóxicos por encima de los niveles de referencia también fueron identificados durante el evento de contaminación de febrero de 2021, que causó la hospitalización de más de 1100 personas. Estudios recientes han reportado el impacto de la minería en la calidad del agua del río Santa Rosa [40], particularmente evidenciando niveles altos de contaminación en las quebradas El Panteón y Los Gringos [29], lo que ha impactado negativamente a la calidad del agua del río.

A pesar de estos antecedentes, la mayoría de los estudios se han centrado en medir concentraciones puntuales de contaminantes, sin una caracterización hidroquímica e isotópica integral. La ausencia de esta caracterización en las aguas de la zona minera de Santa Rosa limita la comprensión de los procesos de contaminación y sus impactos sobre los recursos hídricos. Esta

investigación busca llenar ese vacío, integrando técnicas convencionales de análisis químico con herramientas isotópicas avanzadas para identificar las fuentes y dinámicas de la contaminación.

De esta forma, la información obtenida en este trabajo servirá a el Gobierno Autónomo Descentralizado (GAD) del cantón Santa Rosa, responsable de la planificación y gestión de los recursos hídricos para el abastecimiento de la población, para la mejor toma de decisiones.

1.3 Objetivos

1.3.1 Objetivo general

Aplicar un enfoque integrado de caracterización hidroquímica e isotópica para evaluar la calidad del agua superficial y subterránea en el cantón Santa Rosa, provincia de El Oro, Ecuador.

1.3.2 Objetivos específicos

1. Identificar patrones hidroquímicos mediante el uso de diagramas hidroquímicos que permitan la caracterización de la composición química de los cuerpos de agua.
2. Analizar la variabilidad espaciotemporal de los iones mayoritarios a través de mapas temáticos, con el fin de comprender los procesos hidrogeológicos e identificar patrones en la distribución de contaminantes.
3. Aplicar análisis isotópicos de $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H}$, $\delta^{34}\text{S}$ y $\delta^{18}\text{O}\text{-SO}_4$ para rastrear las fuentes geogénicas y antrópicas de contaminación, complementando la interpretación hidroquímica.
4. Identificar las principales fuentes de contaminación en la zona de estudio y evaluar la influencia de las actividades mineras sobre la composición química del agua.
5. Generar información científica confiable que sirva como base para la formulación de estrategias de gestión sostenible de los recursos hídricos en la zona de influencia minera.

1.4 Marco teórico

1.4.1 Caracterización hidroquímica

La composición química del agua se determina por el análisis de sus componentes, entre estos se destaca la presencia de iones mayoritarios, tales como Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- y NO_3^- , que varían debido a la presencia de minerales, nutrientes y otros compuestos disueltos, que pueden tener orígenes naturales o antrópicos.

La concentración de estos elementos es controlada por los procesos que controlan la evolución del agua en el ciclo hidrológico. El mecanismo más relevante es la meteorización natural, que incluye la disolución de carbonatos, la alteración de silicatos, la disolución de sales evaporíticas y la oxidación de sulfuros. Por otro lado, la interacción agua-roca influye en el cambio de las características químicas del agua, por el contacto de esta con diferentes formaciones geológicas, dando lugar a fenómenos de disolución-precipitación y a la movilidad de ciertos compuestos. Además, las actividades humanas como la agricultura y la descarga de aguas residuales domésticas e industriales también deben considerarse, ya que en muchos casos pueden alterar la composición del agua subterránea de la manera más significativa.

Para interpretar estos procesos se utilizan representaciones gráficas como los diagramas de Piper, Stiff y Gibbs, entre otros, que clasifican los tipos de agua, atendiendo a las facies hidroquímicas, y los mecanismos que controlan la química del recurso hídrico.

El diagrama de Piper, una de las herramientas más ampliamente utilizadas en hidroquímica, representa las facies hidroquímicas de las muestras de agua, permitiendo la caracterización y clasificación de las muestras mediante la representación del contenido de aniones y cationes [41], [42], [43].

Por otro lado, el diagrama de Gibbs permite identificar la composición y las tendencias hidroquímicas de los iones en cuerpos de agua superficial y subterránea [44]. Este diagrama explica el origen de los componentes iónicos y determina si las características hidroquímicas de

las aguas están influenciadas por precipitación atmosférica, interacción agua-roca o procesos de disolución de evaporitas [45], [46]. En el diagrama de Gibbs, la composición química del agua de baja salinidad se origina principalmente por la precipitación, mientras que la salinidad media proviene predominantemente del intemperismo de las rocas, y con el aumento de la evaporación, la concentración iónica aumenta progresivamente. Cuando las concentraciones de Ca^{2+} , HCO_3^- y otros iones alcanzan la solubilidad total del carbonato de calcio y otros minerales, el control hidroquímico cambia de la erosión de rocas hacia la cristalización por evaporación, conduciendo gradualmente a mayores concentraciones de sales y sodio, como lo representa el diagrama de Gibbs [47].

Adicionalmente, se elaboraron gráficos de dispersión para analizar las relaciones entre iones y entre iones y sólidos disueltos totales (SDT). Para determinar el origen de los iones, las relaciones entre ellos se compararon con líneas estequiométricas teóricas que representan la disolución de diversos minerales.

El índice de saturación (SI) se calculó para evaluar el estado de saturación mineral. El SI se define como el logaritmo del cociente entre el producto de actividad iónica (IAP) y la constante de equilibrio del mineral a una temperatura dada:

$$SI = \log(IAP/K_{sp}) \quad (\text{Ecuación 1})$$

donde IAP es el producto de la actividad iónica y K_{sp} es el producto de solubilidad del mineral [42], [43].

1.4.2 Caracterización Isotópica

El análisis isotópico es la determinación de la distribución de isótopos de un elemento en una muestra, en el caso de este estudio de agua, para de esta forma poder caracterizar su firma isotópica. Esta firma es la combinación de los diferentes isótopos de un elemento en la muestra, la cual funciona como una huella dactilar, permitiendo conocer su origen, edad y propiedades, debido a que el enriquecimiento en la proporción del isótopo no cambia la composición química del agua.

Siendo útil en diversas áreas como la hidrogeología, la botánica, la alimentación con la trazabilidad y autenticidad de productos, la medicina y la geología.

La composición de los isótopos estables oxígeno 18 y deuterio, permite estudiar el flujo regional y definir áreas de recarga. Los isótopos estables son modificados por procesos meteorológicos, por lo que las aguas de recarga en un ambiente específico poseen una firma isotópica característica. Esta firma se utiliza como trazador natural para identificar la procedencia de aguas subterráneas, así como los procesos de recarga y transporte. La tecnología de isótopos estables resulta fundamental para determinar la fuente de materiales geológicos y los procesos geoquímicos experimentados por los cuerpos geológicos [48]. Para la interpretación de estos isótopos se realiza una comparación con la Línea Meteórica Mundial (GMWL) y con las líneas meteóricas locales (LMWL), que reflejan las características climáticas y geográficas de cada región.

Por otro lado, los radioisótopos (isótopos inestables) se utilizan para la datación de las aguas subterráneas debido a que estos se desintegran, dándonos a conocer una medida de tiempo de circulación [49]. El tritio tiene una vida media de aproximadamente 12,43 años y se utiliza para determinar la edad de aguas subterráneas jóvenes como trazador ambiental [50].

Las composiciones isotópicas estables del sulfato en ríos ($\delta^{34}\text{S-SO}_4$ y $\delta^{18}\text{O-SO}_4$) se han usado ampliamente para identificar las fuentes de sulfato en los sistemas fluviales. La composición isotópica de azufre está controlada principalmente por la fuente del sulfato y el proceso de oxidación-reducción, mientras que la composición isotópica de oxígeno puede ser influenciada por las zonas de meteorización, reacciones de oxidación-reducción y la actividad de bacterias reductoras de sulfato [51], [52]. La señal isotópica de SO_4^{2-} se ha utilizado comúnmente para diferenciar fuentes y rastrear el ciclo del azufre, incluyendo el aporte de sulfato antropogénico al agua subterránea.

La contaminación por sulfatos en ambientes acuáticos proviene de fuentes naturales, como la precipitación atmosférica, la oxidación de sulfuros y la disolución de evaporitas, así como de fuentes antropogénicas, entre ellas aguas residuales domésticas e industriales y el drenaje minero. El sulfato derivado de la precipitación atmosférica y de fuentes antropogénicas ingresa al acuífero a través de procesos de infiltración y recarga, mientras que el azufre de origen litosférico ingresa al acuífero mediante interacciones agua-roca. Las diferentes fuentes de SO_4^{2-} presentan composiciones isotópicas de S y O con grandes variaciones, siendo isótopos muy estables a lo largo del ciclo, sin intercambio isotópico con el ambiente circundante [53]. En este contexto, el uso combinado de isótopos de agua y de sulfatos permite diferenciar las fuentes de contaminación, identificar procesos de mezcla y comprender el balance hidrológico en sistemas complejos.

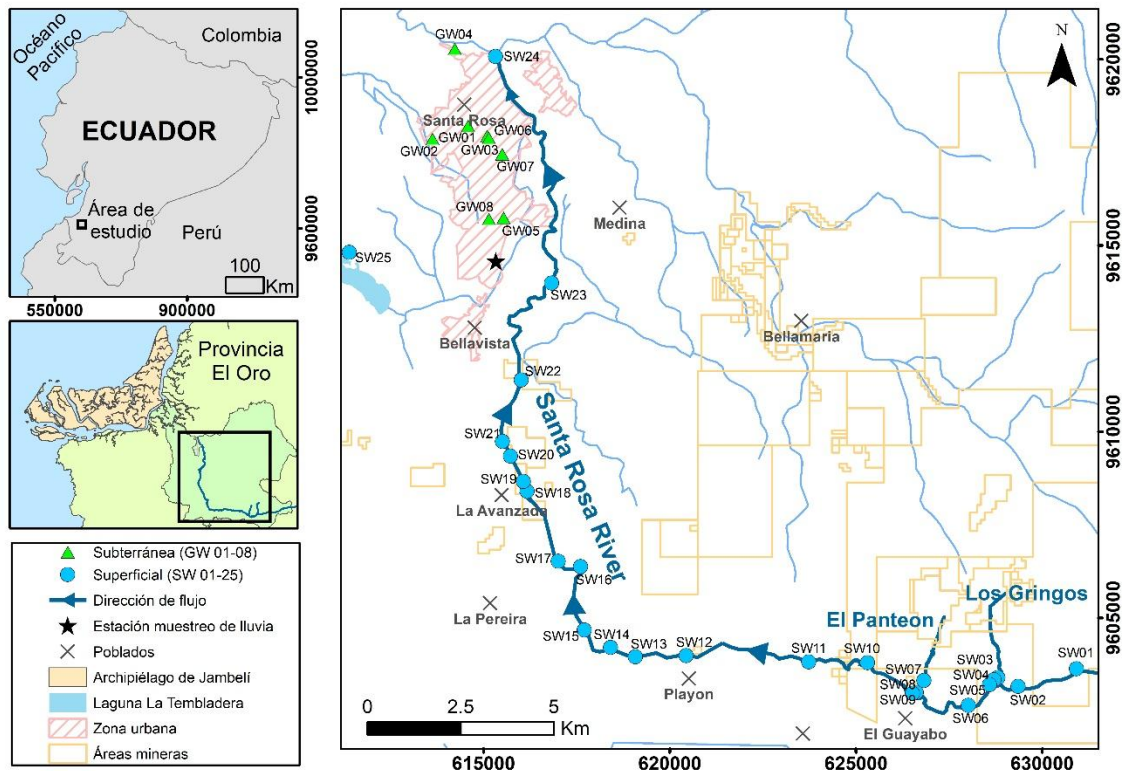
Capítulo 2

2. Metodología

2.1 Zona de estudio

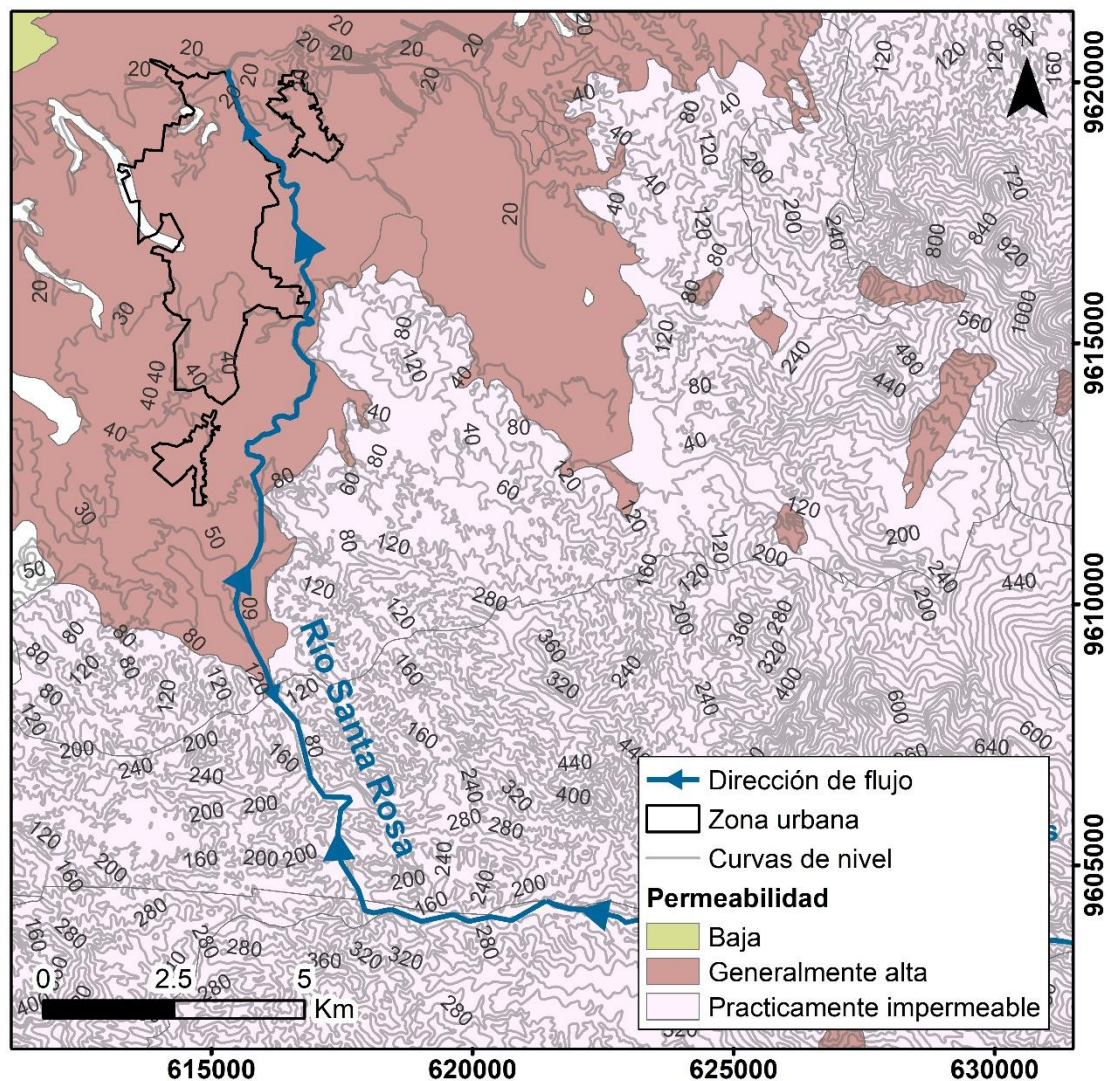
El cantón Santa Rosa se encuentra en la provincia de El Oro, en el sur de Ecuador (Figura 1). Tiene una superficie de 906,65 km², con altitudes que van desde el nivel del mar en el Archipiélago de Jambelí hasta los 1250 metros en la parte alta de la cuenca del río Santa Rosa. La temperatura en Santa Rosa varía entre 18 °C y 32 °C. La precipitación media mensual varía entre 1 mm durante la estación seca y 120 mm en la estación lluviosa [54]. Topográficamente, el 64% del territorio presenta un relieve con pendientes menores al 25%, mientras que el 32% de la superficie del cantón tiene pendientes mayores al 50%, y el 4% del territorio presenta pendientes entre el 25% y el 50%. Este estudio se centra en la zona sureste del cantón, específicamente en la cuenca del río Santa Rosa. Este río es la principal fuente de agua potable para la ciudad de Santa Rosa, abasteciendo a la planta de tratamiento de agua Los Jardines, la cual suministra agua al 85% de la población del cantón [37].

Figura 1 Área de estudio y estaciones de muestreo



El área de estudio se encuentra en una región geológicamente diversa, que comprende litologías heterogéneas, incluyendo depósitos aluviales, formaciones volcánicas y rocas metamórficas fracturadas, las cuales varían en su permeabilidad y capacidad de almacenamiento [55]. El mapa de permeabilidad (Figura 2) muestra que las zonas de alta productividad se alinean con depósitos aluviales no consolidados en el sector occidental, mientras que la región oriental se caracteriza por un potencial limitado o nulo de agua subterránea debido a litologías de baja permeabilidad.

Figura 2 Mapa de permeabilidad de la zona de estudio



2.2 Contexto Geológico e hidrogeológico

La geología del área de estudio se caracteriza por un conjunto complejo de depósitos aluviales, rocas metamórficas y unidades del Complejo Ofiolítico Raspas (Figura 3). Los depósitos minerales en esta región incluyen vetas de cuarzo con mineralización rica en sulfuros asociada al oro, donde predominan la pirita, calcopirita y arsenopirita [56], [57]. Entre las rocas más antiguas se encuentran las formaciones del Complejo Granitoide Moromoro y el Complejo Máfico Piedras.

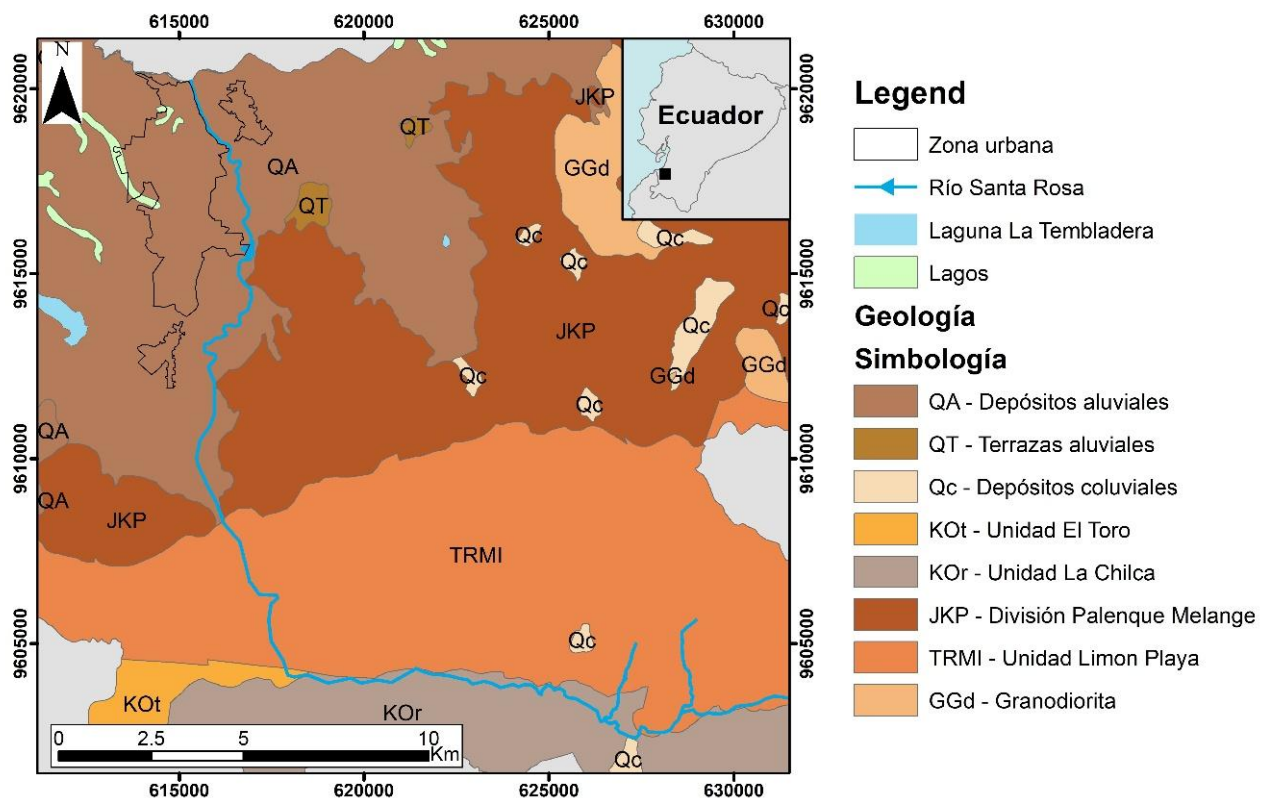
La Unidad Limón Playa, que forma parte del Complejo Granitoide Moromoro, está compuesta principalmente por gneises cuarzo-feldespáticos y migmatitas del Triásico Tardío, mientras que el Complejo Máfico Piedras, representado por la Unidad Arenillas, se caracteriza por anfibolitas de textura nematoblástica, que varían desde masivas hasta ligeramente foliadas [58].

La Unidad Arenillas, está limitada por fallas con orientación este-oeste y está compuesta por anfibolitas homogéneas. La Unidad Limón Playa aflora a lo largo de los ríos Santa Rosa y El Guayabo, con datación U-Pb en circones que indica una edad de 200 ± 19 Ma (Triásico Tardío). La División Melange Palenque, interpretada como la matriz de un complejo regional de mezcla con rocas metasedimentarias de bajo a medio grado, aflora en Palenque-Campo Real y Vega Rivera-Dos Bocas, y se estima que data del Jurásico Tardío al Cretácico Temprano. La Unidad El Guayabo está compuesta por esquistos verdes y esquistos pelíticos grafiticos. La Unidad La Chilca, parte del Complejo Ofiolítico Raspas, aflora en La Chilca y la quebrada Raspas, y consiste en esquistos pelíticos, esquistos de la facies de esquistos azules y esquistos eclogíticos, con dataciones K-Ar, Ar-Ar y Lu-Hf que indican una edad del Cretácico Temprano [59].

Depósitos aluviales, coluviales y granodioritas están distribuidos en toda la región, con terrazas marinas cercanas al océano Pacífico. Los principales sistemas de drenaje están cubiertos por terrazas aluviales y depósitos fluviales, que yacen sobre rocas del Cretácico-Terciario en las zonas más bajas de la llanura costera.

Desde una perspectiva hidrológica e hidrogeológica, los principales sistemas de drenaje están en gran parte cubiertos por terrazas aluviales, mientras que los depósitos aluviales de origen fluvial cubren principalmente rocas del Cretácico-Terciario en las partes bajas de la llanura costera. Los depósitos aluviales de río y coluviales, de alta permeabilidad y porosidad intergranular, facilitan la infiltración y almacenamiento de agua subterránea. Las terrazas aluviales y conglomerados de color gris, con permeabilidad media a alta, también contribuyen a la recarga de acuíferos locales. En contraste, las formaciones intrusivas de granodiorita, diorita y cuarzo-diorita, junto con unidades de esquisto como el Grupo Tahuin y el Esquisto Capiro, presentan baja permeabilidad y actúan como barreras naturales al flujo subterráneo, limitando la importancia hidrogeológica de estas áreas. La mayoría de las formaciones datan del Cuaternario, lo que indica depósitos geológicamente recientes y activos, mientras que las unidades más antiguas del Paleozoico y Jurásico-Cretácico exhiben baja permeabilidad [57], [58], [60].

Figura 3 Geología del área de estudio



2.3 Recolección de muestras

Se realizaron cinco campañas de muestreo durante las estaciones seca (DS) y lluviosa (RS) de los años 2022, 2023 y 2024 en veinticinco estaciones de muestreo de aguas superficiales y ocho estaciones de aguas subterráneas (Figura 1). Las muestras de agua superficial se recolectaron a lo largo del río Santa Rosa y en las quebradas El Panteón y Los Gringos, así como en la laguna La Tembladera, mientras que las muestras de agua subterránea se tomaron de pozos perforados para uso comercial, como la fabricación de hielo y el lavado de autos. Adicionalmente, se recolectaron muestras de agua de lluvia durante las campañas RS-2022 y RS-2023 en las cercanías del cantón Santa Rosa.

Durante el muestreo se siguieron los métodos y protocolos establecidos por el National Field Manual for the Collection of Water-Quality Data del U.S. Geological Survey (2006). Las muestras se almacenaron en botellas plásticas de polietileno de alta densidad y se preservaron de acuerdo con la norma INEN 2169. Las botellas destinadas al análisis de iones mayoritarios (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- , NO_2^-) e isótopos estables (^{18}O , ^2H y ^3H) fueron llenadas hasta el tope, sin espacio de aire y selladas herméticamente para evitar la evaporación, siguiendo la normativa técnica ecuatoriana INEN 2169 para iones mayoritarios y los requisitos del Environmental Isotope Laboratory de la Universidad de Waterloo para ^{18}O , ^2H y ^3H . Las muestras para análisis de isótopos de azufre y oxígeno en sulfatos fueron filtradas ($0,45\ \mu\text{m}$) y conservadas en refrigeración ($2\text{--}4\ ^\circ\text{C}$). Los parámetros físicos inestables como pH, temperatura (T), conductividad eléctrica (CE), sólidos disueltos totales (SDT) y oxígeno disuelto (OD) fueron medidos in situ usando un multiparámetro HACH calibrado, modelo HQ40D.

2.4 Análisis químicos e isotópicos

2.4.1 Iones mayoritarios

Los análisis de iones mayoritarios se realizaron en el Laboratorio de Sanitarias de la Escuela Superior Politécnica del Litoral. Los iones Ca^{2+} , Mg^{2+} y HCO_3^- fueron analizados

mediante análisis volumétrico. Las concentraciones de Ca^{2+} se determinaron mediante el método de titulación con EDTA, con un rango de medición de 0 a 25000 mg/L como CaCO_3 , siguiendo el Método HACH 8222. Las concentraciones de Mg^{2+} se calcularon realizando la titulación con EDTA para la dureza total, seguida de las conversiones correspondientes, de acuerdo con el Método HACH 8226. El HCO_3^- se analizó utilizando el método de alcalinidad total y de fenolftaleína, con un rango de 0 a 5000 mg/L, basado en el Método HACH 8221.

El análisis de Na^+ se realizó por potenciometría utilizando un electrodo selectivo de iones de sodio interno InterlliCAL ISENA381 (ISE) conectado a un multiparámetro portátil, siguiendo el método ISE directo con un rango de 10 a 1000 mg/L, Método HACH 8322.

Los iones K^+ , SO_4^{2-} , Cl^- y NO_3^- se analizaron mediante espectrofotometría de luz visible (HACH, DR3900) con un rango de longitud de onda de 320 a 1100 nm, con intervalos de confianza del 95%. El ion K^+ se determinó por el método del tetrafenilborato (Método HACH 8049), el SO_4^{2-} por el método USEPA SulfaVer4 (Método HACH 8051) con un rango de 2 a 70 mg/L. El ion Cl^- se analizó mediante el método del tiocianato mercurico (Método HACH 8113) con un rango de 0.1 a 25 mg/L, y el NO_3^- por el método de reducción con cadmio (Método HACH 8039) con un rango de 0.3 a 30 mg/L.

Se utilizaron soluciones de referencia certificadas por el NIST para cada análisis y se calculó el error de balance de carga (CBE, por sus siglas en inglés). La condición de electroneutralidad, en la que la suma de aniones debe ser igual a la suma de cationes, expresada en meq/L, se verificó mediante el cálculo del %CBE para cada muestra. Los resultados del análisis de agua se consideraron aceptables si el CBE fue menor al 10% [61], [62].

$$CBE = \frac{\sum cations - \sum anions}{\sum cations + \sum anions} * 100 \quad (\text{Ecuación 2})$$

2.4.2 Análisis isotópicos: ^{18}O , ^2H , ^3H y ^{34}S

La composición isotópica $\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^2\text{H}$ fue medida mediante un espectrómetro de cavidad en anillo descendente (Picarro L1102-I; Picarro Inc., EE. UU.) en el Laboratorio de Calidad del Agua del Departamento de Recursos Hídricos y Ciencias Ambientales de la Universidad de Cuenca, y en el Instituto Geológico Estatal de Dionýz Štúr en Bratislava (Eslovaquia). La precisión a largo plazo del instrumento es de 0.5 ‰ para hidrógeno ($\delta^2\text{H}$) y 0.1 ‰ para oxígeno ($\delta^{18}\text{O}$). La contaminación orgánica potencial de la composición isotópica fue verificada utilizando el software ChemCorrect 1.2.0, sin detectarse contaminación en ninguna muestra.

Se utilizaron estándares de referencia secundarios para normalizar los resultados a la escala VSMOW-SLAP (Vienna Standard Mean Ocean Water - Standard Light Antarctic Precipitation): ZERO ($\delta^2\text{H} = 5 \pm 0.3$ ‰, $\delta^{18}\text{O} = 1.8 \pm 0.9$ ‰), y DEPL ($\delta^2\text{H} = -229.3 \pm 0.2$ ‰, $\delta^{18}\text{O} = -23.5 \pm 1.8$ ‰), mientras que MID ($\delta^2\text{H} = -220.6 \pm 0.2$ ‰, $\delta^{18}\text{O} = -15.9 \pm 1.3$ ‰) se utilizó como control de calidad y control de deriva. Los ratios $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ y $^2\text{H}/^1\text{H}$ se reportan en notación delta (‰, por mil), relativas a la escala VSMOW-SLAP. Se calcularon las diferencias máximas en $\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^2\text{H}$ y se compararon con la precisión analítica del fabricante y la desviación estándar de los estándares isotópicos.

El contenido de tritio en tres muestras de agua subterránea (GW02, GW04 y GW07) fue analizado en el Environmental Isotope Laboratory (EIL) de la Universidad de Waterloo utilizando la técnica de conteo por centelleo líquido (LSC). Para el análisis de 0.8 ± 0.8 TU, las muestras fueron enriquecidas 15 veces por electrólisis y luego contadas. El aseguramiento de la calidad incluyó tres muestras de fondo (agua de un pozo cercano a Newmarket, Ontario, sin tritio detectable y con datación por radiocarbono >6000 años AP), un monitor de largo plazo (agua desionizada del laboratorio) y un estándar trazable al NIST-4926-E, calibrado con NIST-SRM-4361B-21.

El análisis de isótopos de sulfato ($\delta^{34}\text{S}-\text{SO}_4^{2-}$ y $\delta^{18}\text{O}-\text{SO}_4^{2-}$) se llevó a cabo en el Laboratorio de Geoquímica Isotópica y Orgánica del Instituto de Ciencias de la Tierra de la Academia Eslovaca de Ciencias (SAS, por sus siglas en inglés). Se recolectaron siete muestras de agua superficial a lo largo del río Santa Rosa (SW11, SW13, SW20, SW22, SW23 y SW24), y de la laguna La Tembladera (SW25), y cuatro muestras de agua subterránea (GW02, GW04, GW05 y GW06) durante la campaña DS-2023. Mientras tanto, las muestras de las quebradas El Panteón y Los Gringos (SW04 y SW08), del área recreativa El Vado (SW17), de la sección aguas arriba del río (SW01) y una muestra subterránea (GW07) de la campaña DS-2022 fueron analizadas en el EIL.

En el EIL, las mediciones de $\delta^{34}\text{S}$ se realizaron utilizando un analizador elemental 4010 (Costech Instruments, Italia) acoplado a un espectrómetro de masas de flujo continuo para la relación isotópica (CFIRMS, Elementar Americas, EE. UU.), que convierte el material de muestra en gas mediante combustión. Las mediciones de $\delta^{18}\text{O}$ se llevaron a cabo utilizando un analizador Elementar Vario Pyro Cube acoplado a un espectrómetro de masas de flujo continuo Isoprime (GV Instruments), a través de pirólisis a alta temperatura (1450 °C) para convertir el material de muestra en gas CO. Para el control de calidad, los valores de $\delta^{18}\text{O}$ se corrigieron utilizando los estándares de BaSO_4 IAEA-SO5 (+12.13 ‰), IAEA-SO6 (−11.35 ‰) y NBS-127 (+8.59 ‰) con una exactitud de ± 0.3 ‰. Los valores de $\delta^{34}\text{S}$ fueron corregidos utilizando los mismos estándares, también con una exactitud de ± 0.3 ‰.

En el SAS, el método analítico aplicado por el Laboratorio de Geoquímica Isotópica y Orgánica consistió en combustión rápida seguida de flujo continuo y cromatografía de gases en un espectrómetro de masas de relación isotópica (IRMS). Los instrumentos utilizados incluyeron el FlashHT 2000, ConFlo IV y Finnigan MAT253 (ThermoFisher Scientific).

2.5 Análisis estadístico

Se aplicó estadística descriptiva para identificar tendencias en los datos fisicoquímicos. Se generaron diagramas de caja y gráficos bivariados utilizando el software gráfico OriginPro para visualizar dichas tendencias.

Las estadísticas inferenciales se aplicaron mediante la prueba de Kruskal-Wallis, con el fin de comparar las medianas de grupos independientes (campañas de muestreo) y determinar si existen diferencias significativas entre ellos. Estos análisis se realizaron con el software de análisis de datos Statgraphics Centurion XVI.I.

Se emplearon métodos estadísticos multivariados, incluyendo la correlación de Spearman, el análisis de conglomerados y el análisis de componentes principales (PCA), para identificar patrones, relaciones y estructuras subyacentes entre las variables.

Los diagramas hidroquímicos (Piper e índices de saturación) se generaron con el software libre Diagrammes [63], mientras que el diagrama de Gibbs fue elaborado en Python dentro del entorno Miniconda.

Finalmente, se crearon mapas temáticos que ilustran la distribución espacial y temporal de las concentraciones de iones mayoritarios, así como interpolaciones, utilizando Sistemas de Información Geográfica (SIG) en el software ArcMap 10.8.1.

Capítulo 3

3. Resultados y análisis

3.1 Propiedades fisicoquímicas

3.1.1 Agua Superficial

Las propiedades fisicoquímicas medidas en las muestras de agua se muestran en la Tabla 1. En aguas superficiales, la normativa ecuatoriana establece límites de pH entre 6.5 y 8.3 para los criterios de calidad de agua relacionados con fines recreativos que impliquen contacto primario. A lo largo del río Santa Rosa existen varias zonas de balnearios que permiten a las personas realizar actividades recreativas y disfrutar del entorno natural. Para la preservación de los ecosistemas acuáticos y de vida silvestre, el rango de pH se establece entre 6.5 y 9 [64].

Durante DS-2022, el pH en aguas superficiales varió entre 4.56 y 8.13, con un 75% de las muestras dentro del rango permitido y un 25% por debajo del valor mínimo establecido, lo que indica una acidificación moderada. Los valores fuera del rango normativo se registraron en la quebrada Los Gringos. En RS-2023, el pH varió entre 2.9 y 7.86, con un 25% de las muestras cumpliendo con los estándares normativos, mientras que el 75% mostró un grado severo de acidificación. En esta campaña se observaron valores extremos, como un pH inferior a 3 en la quebrada El Panteón. Durante DS-2023, los valores de pH variaron entre 6.08 y 7.38, con un 62% de las muestras cumpliendo con la normativa, mientras que el resto se ubicó por debajo del límite inferior, reflejando una ligera acidificación en el área. Las quebradas El Panteón y Los Gringos presentaron los valores de pH más bajos, con un promedio de 6.27 ± 0.15 . Las campañas RS-2024 y DS-2024 mostraron tendencias similares, con una ligera acidificación en el 18% y 19% de las muestras, respectivamente, principalmente en la quebrada Los Gringos. En general, el pH en aguas superficiales se mantuvo consistente a lo largo de las campañas de muestreo, excepto en Los Gringos y El Panteón, que permanecieron acidificados independientemente de la época del año.

En las muestras superficiales, la conductividad eléctrica (CE) mostró una amplia variabilidad entre campañas, como lo confirmó la prueba de Kruskal-Wallis, donde se obtuvo un

valor p menor a 0.05, lo que indica una diferencia estadísticamente significativa entre las medianas de las campañas con un 95% de confianza. En DS-2022, los valores mínimos y máximos fueron de 69.4 y 304 $\mu\text{s/cm}$, respectivamente. Para la campaña RS-2023, se registró un rango de 32 a 458 $\mu\text{s/cm}$, mientras que en DS-2023 los valores variaron de 65.8 a 608 $\mu\text{s/cm}$. Durante RS-2024, los valores oscilaron entre 53.9 y 411.2 $\mu\text{s/cm}$ y en DS-2024 entre 17.65 y 785 $\mu\text{s/cm}$, representando el rango más amplio, con los valores más altos registrados en la quebrada El Panteón y la laguna La Tembladera. La evolución temporal de la CE durante la estación seca muestra un incremento en los valores máximos de CE, lo que podría ser indicativo de un aumento de la contaminación. Entre los iones que presentan mayores concentraciones se encuentran Ca^{2+} , HCO_3^- y SO_4^{2-} . Estos iones pueden incrementarse debido a la evaporación de las aguas superficiales durante esta estación, la disolución de rocas como gneises cuarzo-feldespáticos y migmatitas presentes en la geología, que pueden contener trazas de carbonatos, o la interacción agua-roca con rocas evaporíticas o minerales sulfurados. Además, el aumento de sulfatos podría atribuirse al drenaje ácido de mina, dado la presencia de actividades mineras en el área de estudio.

El oxígeno disuelto (OD), esencial para mantener el equilibrio de los ecosistemas acuáticos, mostró variaciones notables entre campañas. Un valor p menor a 0.05 indica una diferencia estadísticamente significativa entre las medianas. En DS-2022, las concentraciones oscilaron entre 7.83 y 8.9 mg/L, mientras que en RS-2023 disminuyeron a un rango de 3.9 a 7.6 mg/L. Se observó una mayor variabilidad durante DS-2023, con un mínimo de 4.89 y un máximo de 12.12 mg/L. En RS-2024, el rango fue de 5.72 a 9.44 mg/L, mientras que en DS-2024, los valores oscilaron entre 2.6 y 9.3 mg/L. Estos valores respaldan la preservación de la vida acuática de acuerdo con la EPA [65], que considera concentraciones por debajo de 3 mg/L como riesgosas y aquellas por debajo de 1 mg/L generalmente carentes de vida (condiciones anóxicas). En este estudio, las concentraciones de OD en el río Santa Rosa se alinean con las reportadas por [66], [67], quienes señalan que los ríos de corriente suelen tener alrededor de 10 mg/L de oxígeno

disuelto. Un valor crítico no cumplió con el criterio de preservación de la vida acuática, registrado en la laguna La Tembladera durante DS-2024 (2.6 mg/L). Este punto de muestreo previamente registró el valor más alto de OD (12.12 mg/L), indicando un cambio drástico posiblemente relacionado con la presencia de lirios de agua comunes observados durante la campaña. La cobertura densa de esta vegetación acuática puede reducir la concentración de OD al bloquear el ingreso de la luz solar al cuerpo de agua, limitar la fotosíntesis y aumentar la competencia por el oxígeno [68].

3.1.2 Agua Subterránea

La normativa ecuatoriana especifica un rango de pH entre 6 y 9 para el agua destinada al consumo humano y doméstico [64]. En DS-2022, los valores de pH en aguas subterráneas variaron entre 6.7 y 7.76, indicando una condición neutra. En RS-2023, los valores disminuyeron, oscilando entre 5.54 y 6.3, donde el 88% de las muestras se encontró por debajo del límite mínimo permitido. En DS-2023, el pH varió entre 5.96 y 6.9, con un 14% de las muestras por debajo del límite. Durante RS-2024, se registraron valores entre 6.02 y 6.58, mientras que en DS-2024 oscilaron entre 6.34 y 6.72, cumpliendo con el rango normativo. A lo largo de las campañas, los valores de pH mostraron una alta variabilidad, con la mayoría de las muestras por debajo del límite permitido en RS-2023. Después de la campaña DS-2022, la tendencia hacia un pH neutro disminuyó, aumentando ligeramente de nuevo entre DS-2023 y DS-2024.

La CE en aguas subterráneas superó el límite recomendado de 800 $\mu\text{S}/\text{cm}$ para agua potable. En DS-2022, la CE varió entre 980 $\mu\text{S}/\text{cm}$ y 4620 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Durante RS-2023, los valores oscilaron entre 1078 $\mu\text{S}/\text{cm}$ y 6462 $\mu\text{S}/\text{cm}$, mientras que en DS-2023 variaron entre 1070 $\mu\text{S}/\text{cm}$ y 4520 $\mu\text{S}/\text{cm}$. En RS-2024, se registraron valores entre 2343 $\mu\text{S}/\text{cm}$ y 12750 $\mu\text{S}/\text{cm}$, y en DS-2024 oscilaron entre 966 $\mu\text{S}/\text{cm}$ y 7060 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Se observó un aumento progresivo de la CE a lo largo de las campañas de muestreo, con valores máximos registrados en RS-2024 y DS-2024. Este

incremento puede indicar la incorporación de iones disueltos. Además, estas campañas mostraron una variabilidad de datos significativamente mayor.

En las aguas superficiales se observa una diferencia entre las estaciones lluviosa y seca, con ambas campañas RS mostrando valores de SDT y CE más bajos en comparación con las campañas DS (Tabla 1). Esta diferencia se atribuye a la dilución de aguas más mineralizadas por agua de lluvia fresca. Una tendencia inversa puede observarse en aguas subterráneas, lo que indica una posible movilización de aguas subterráneas más antiguas y mineralizadas durante la recarga. Esta hipótesis puede respaldarse en el hecho de que los pozos del acuífero de Santa Rosa son poco profundos, con una profundidad promedio de 40 m.

El OD no muestra tendencias significativas entre estaciones. Parece que el contenido de OD en aguas subterráneas es sistemáticamente menor que en aguas superficiales, lo que indica una disminución del contenido de OD en la zona saturada.

Tabla 1 Estadística descriptiva de parámetros fisicoquímicos (a) superficiales y (b) subterráneas.

(a)	Campaña	Promedio	Desviación Estándar	Mínimo	Mediana	Máximo
pH	DS2022	6.73	1.23	4.56	7.08	8.13
	RS2023	6.03	1.68	2.90	6.33	7.86
	DS2023	6.70	0.43	6.08	6.55	7.38
	RS2024	7.08	0.64	5.76	7.30	7.70
	DS2024	6.68	0.57	4.50	6.80	7.12
CE ($\mu\text{s}/\text{cm}$)	DS2022	187.96	79.43	69.40	185.90	304.00
	RS2023	142.81	156.18	32.00	76.00	458.00
	DS2023	206.15	134.86	65.80	157.50	608.00
	RS2024	127.66	90.52	53.90	110.10	411.20
	DS2024	226.39	170.87	17.65	186.70	785.00
SDT (mg/L)	DS2022	91.54	39.96	33.80	88.90	151.60
	RS2023	71.69	78.13	16.00	38.50	229.00
	DS2023	93.73	61.41	29.80	71.70	289.00
	RS2024	67.46	47.42	26.60	54.90	209.20
	DS2024	107.08	70.13	30.10	82.70	314.00
OD (mg/L)	DS2022	8.16	0.37	7.83	7.97	8.90
	RS2023	5.78	1.08	3.90	5.70	7.60
	DS2023	7.80	1.91	4.89	7.50	12.12
	RS2024	8.45	0.85	5.72	8.58	9.44
	DS2024	7.79	1.29	2.60	8.01	9.30

(b)	Campaña	Promedio	Desviación Estándar	Mínimo	Mediana	Máximo
pH	DS2022	7.10	0.37	6.70	7.06	7.76
	RS2023	5.84	0.23	5.54	5.77	6.30
	DS2023	6.34	0.29	5.96	6.30	6.90
	RS2024	6.35	0.20	6.02	6.37	6.58
	DS2024	6.46	0.14	6.34	6.38	6.72
CE ($\mu\text{s}/\text{cm}$)	DS2022	2804.29	1230.11	980.00	2730.00	4620.00
	RS2023	3177.13	1714.37	1078.00	3060.50	6462.00
	DS2023	2320.57	1179.43	1070.00	2184.00	4520.00
	RS2024	5487.25	3625.98	2343.00	3826.00	12750.00
	DS2024	3775.14	2421.00	966.00	3140.00	7060.00
SDT (mg/L)	DS2022	1366.86	608.67	442.00	1341.00	2190.00
	RS2023	1590.63	858.80	539.00	1531.00	3233.00
	DS2023	1270.29	708.23	545.00	1074.00	2600.00
	RS2024	2633.13	1898.06	1036.00	1781.50	6375.00
	DS2024	1861.43	1224.27	466.00	1535.00	3530.00
OD (mg/L)	DS2022	6.13	1.35	3.44	6.48	7.45
	RS2023	3.34	2.48	0.00	3.75	6.17
	DS2023	8.72	1.59	6.42	8.51	11.45
	RS2024	6.93	1.13	5.07	7.51	7.67
	DS2024	5.73	1.65	2.67	5.58	7.63

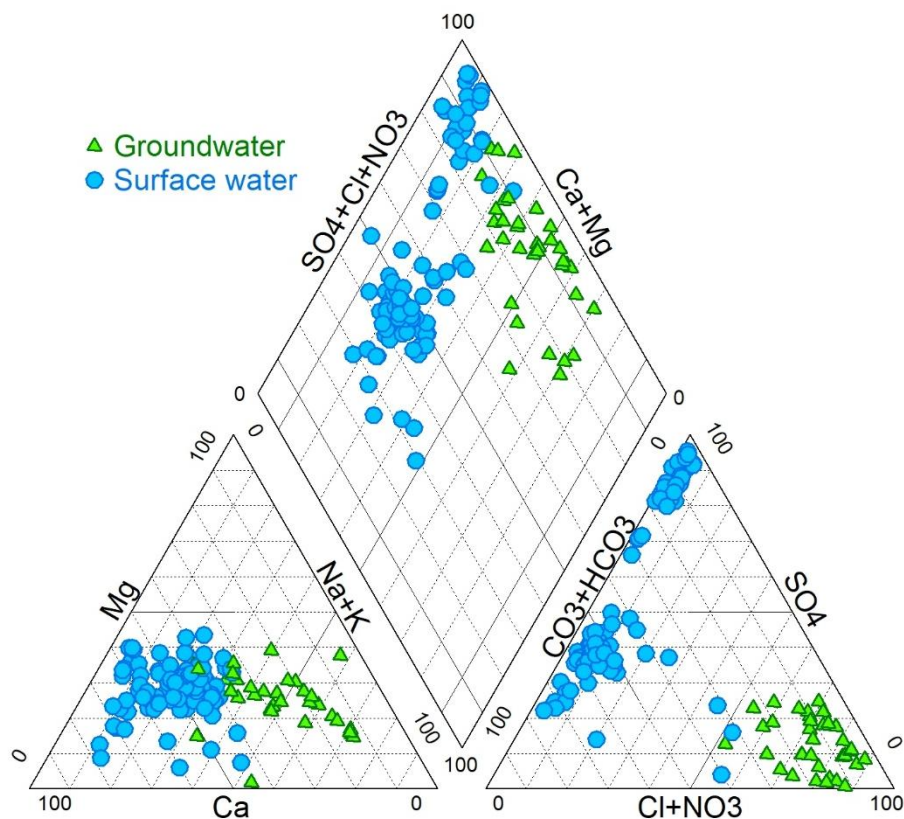
3.2 Caracterización Hidroquímica

La Figura 4 presenta el diagrama de Piper que muestra las facies hidroquímicas de aguas superficiales y subterráneas de cada campaña de muestreo. El triángulo de cationes revela similitudes entre las muestras según el tipo de agua, con un contenido cálcico a mixto para las aguas superficiales y un contenido sódico a mixto para las aguas subterráneas. En función de las concentraciones de aniones, pueden identificarse dos grupos en aguas superficiales: uno dominado por sulfatos y otro dominado por bicarbonatos. Las formaciones basálticas suelen contener minerales secundarios de carbonato, como la calcita, que pueden formarse debido a la alteración hidrotermal o a la meteorización. Además, minerales como el yeso pueden actuar como fuentes naturales de sulfato, particularmente en ausencia de actividad antrópica. En el caso de las aguas subterráneas, es evidente un enriquecimiento en cloruros.

En general, las aguas superficiales exhiben dos facies distintas: una facie sulfatada cálcica a mixta, correspondiente a las quebradas, y una facie bicarbonatada cálcica a mixta; mientras que la facie clorurada sódica a mixta es el tipo de agua más dominante en las aguas subterráneas, asociada a sistemas donde la evaporación es un proceso dominante [69].

Aproximadamente el 15% de las muestras superficiales presentan una abundancia de Ca^{2+} y SO_4^{2-} , lo que las ubica en la parte superior del rombo de facies, clasificadas como hipersulfatadas cálcicas. Esto probablemente indica que su composición puede ser resultado de la disolución de yeso y/o de la oxidación de sulfatos. La fuente de otros tipos de agua parece deberse a una ligera variación en la litología [70]. En general, las muestras de aguas subterráneas a lo largo del estudio muestran una concentración de cationes en el orden $\text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$ y de aniones en el orden $\text{Cl}^- > \text{HCO}_3^- > \text{SO}_4^{2-}$.

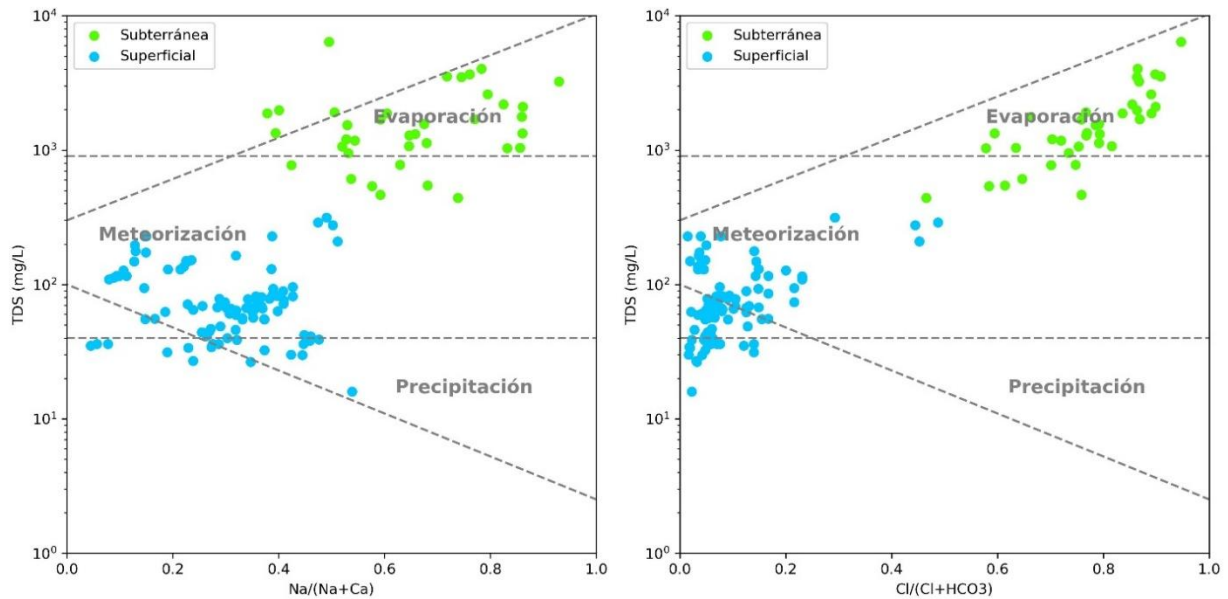
Figura 4 Diagrama de Piper



La Figura 5 presenta el diagrama de Gibbs, el cual indica que las muestras de aguas superficiales tienen relaciones relativamente bajas de $\text{Na}/(\text{Na}+\text{Ca})$ y $\text{Cl}/(\text{Cl}+\text{HCO}_3)$, así como niveles moderados de SDT. Por lo tanto, se ubican en la zona de interacción agua-roca, lo que señala que la meteorización de rocas es el principal proceso que controla la hidroquímica de estas muestras [71]. Considerando que en el diagrama de Piper estas aguas se dividen en dos facies: bicarbonatada cálcica y sulfatada cálcica, esto refleja su interacción con rocas carbonatadas y rocas evaporíticas o procesos relacionados con el lixiviado de sulfatos, ya sea por causas naturales o por actividades humanas como la minería.

Las muestras de aguas subterráneas se localizan mayoritariamente en la parte superior del diagrama de Gibbs, lo que sugiere que la evaporación-cristalización es el principal mecanismo que controla su química, seguido de la meteorización de rocas. Estas muestras fueron clasificadas como de tipo cloruradas sódicas a mixta, lo que indica la influencia de la evaporación, la presencia de minerales evaporíticos (como la halita) en el acuífero o una posible intrusión marina [72]. El alto nivel de SDT puede reflejar tiempos de residencia más prolongados en el acuífero, lo que favorece la disolución de minerales. La evaporación incrementa significativamente la concentración iónica, lo que también conduce a niveles más altos de SDT. Ninguna de las muestras se encuentra en el área de dominio de la precipitación, lo que indica su falta de influencia en la química del agua.

Figura 5 Diagrama de Gibbs



La Figura 6 muestra que la correlación positiva entre los iones graficados sugiere un comportamiento iónico consistente en procesos como disolución mineral, intrusión marina, evaporación o mezcla de aguas. Además, las aguas superficiales presentan menor salinidad o concentración de sales, mientras que las aguas subterráneas exhiben mayores concentraciones iónicas.

En la Figura 6a se observa que las concentraciones de Cl^- varían entre 0.3 mg/L y 104 mg/L en aguas superficiales, y entre 146 mg/L y 3700 mg/L en aguas subterráneas. A su vez, las concentraciones de Na^+ oscilan entre 0.53 mg/L y 46.20 mg/L en aguas superficiales, y entre 100 mg/L y 980 mg/L en aguas subterráneas. Las concentraciones más altas en el gráfico de Na^+ vs Cl^- (Figura 6a) sugieren procesos de evaporación o intrusión salina, mientras que las concentraciones más bajas indican una menor influencia de la evaporación, asociada a aguas superficiales. Algunas muestras se ubican cerca de la línea de razón 1:1, lo que indica que la disolución de halita contribuye a la salinización de estas aguas.

En las Figura 6b y Figura 6c, las concentraciones de Ca^{2+} varían entre 4.8 mg/L y 64 mg/L en aguas superficiales y entre 40 mg/L y 756 mg/L en aguas subterráneas. Las concentraciones de

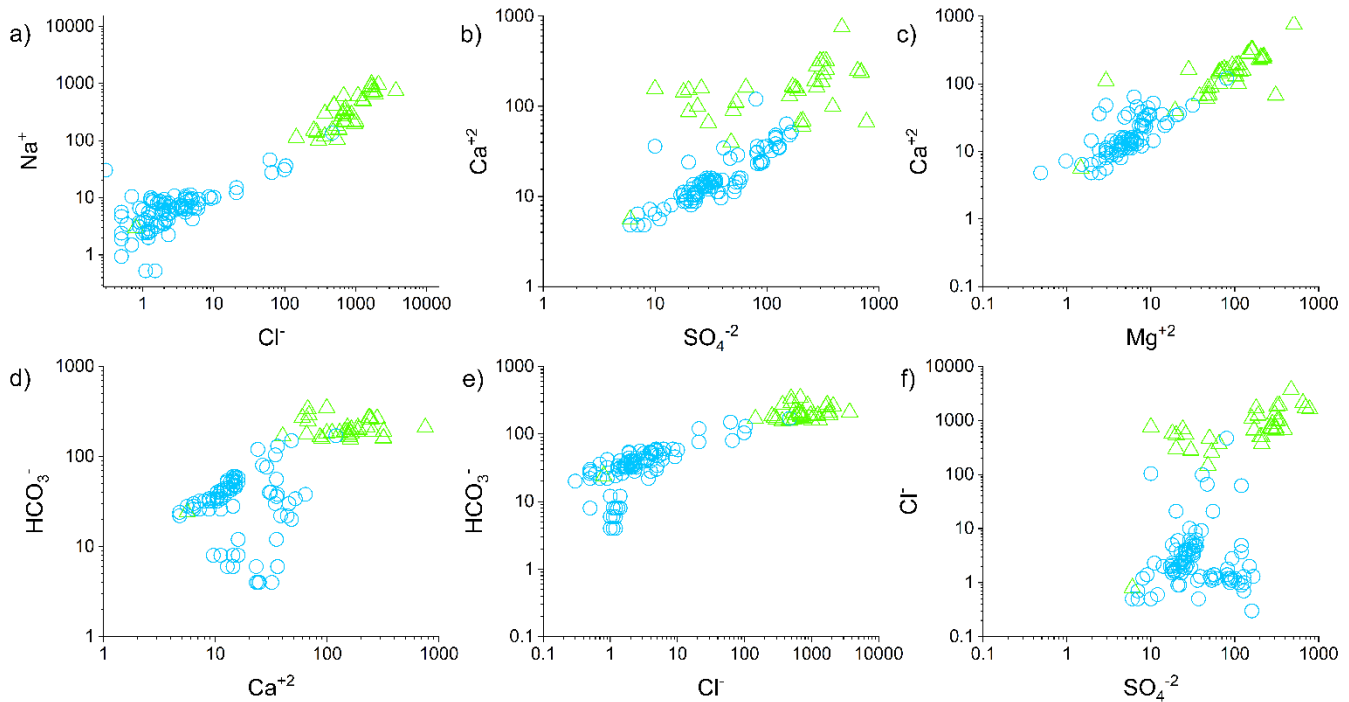
Mg^{2+} oscilan entre 0.49 mg/L y 31.59 mg/L en aguas superficiales y entre 2.92 mg/L y 507 mg/L en aguas subterráneas. Asimismo, las concentraciones de SO_4^{2-} fluctúan entre 6 mg/L y 166 mg/L en aguas superficiales y entre 10 mg/L y 780 mg/L en aguas subterráneas. En el gráfico de Ca^{2+} vs Mg^{2+} (Figura 6c), los puntos cercanos a la línea 1:1 reflejan la influencia de rocas evaporíticas marinas, sugiriendo interacción agua-roca en la que ambos iones son liberados en proporciones similares. En el gráfico de Ca^{2+} vs SO_4^{2-} (Figura 6b), las muestras por debajo de la línea de equilibrio 1:1 sugieren disolución de yeso en la mayoría de Las muestras superficiales, mientras que las aguas subterráneas muestran una relación menos marcada entre Ca^{2+} y SO_4^{2-} [73], lo que revela fuentes más complejas, como reacciones de intercambio iónico y de intercambio inverso, respectivamente [43].

En las Figura 6d y Figura 6e, las concentraciones de HCO_3^- varían entre 4 mg/L y 150 mg/L en aguas superficiales y entre 156 mg/L y 346 mg/L en aguas subterráneas. La correlación en el gráfico de Ca^{2+} vs HCO_3^- (Figura 6d) sugiere disolución de calcita en los puntos por encima de la línea de razón 1:2, mientras que altas concentraciones de ambos iones indican interacción del agua con rocas carbonatadas. Este gráfico también muestra un agrupamiento de muestras con facies calcio-bicarbonatada. En el gráfico de Cl^- vs HCO_3^- (Figura 6e), se observa una clara distinción entre aguas superficiales, que generalmente presentan mayores concentraciones de bicarbonato y menores de cloruros, y aguas subterráneas, caracterizadas por mayores concentraciones de cloruros. Las muestras con altas concentraciones de ambos iones pueden estar influenciadas por evaporación o por meteorización de rocas carbonatadas.

Finalmente, el gráfico de SO_4^{2-} vs Cl^- (Figura 6f) indica que todas las aguas superficiales se encuentran por debajo de la línea 1:1, lo que sugiere, además de la disolución de yeso, un aporte de SO_4^{2-} proveniente de fuentes de drenaje ácido de mina en Los Gringos y El Panteón, así como reflejo de intensa evaporación o contaminación derivada de procesos industriales como la minería. Las muestras con bajas concentraciones de estos iones corresponden a aguas con un tiempo de

residencia más corto, lo cual coincide con las aguas superficiales. Por otro lado, las altas concentraciones de sulfato o un exceso de este ion sugieren oxidación de sulfuros y posible influencia minera, particularmente evidente en las quebradas El Panteón y Los Gringos.

Figura 6 Relación entre iones mayoritarios, unidades en mg/L.

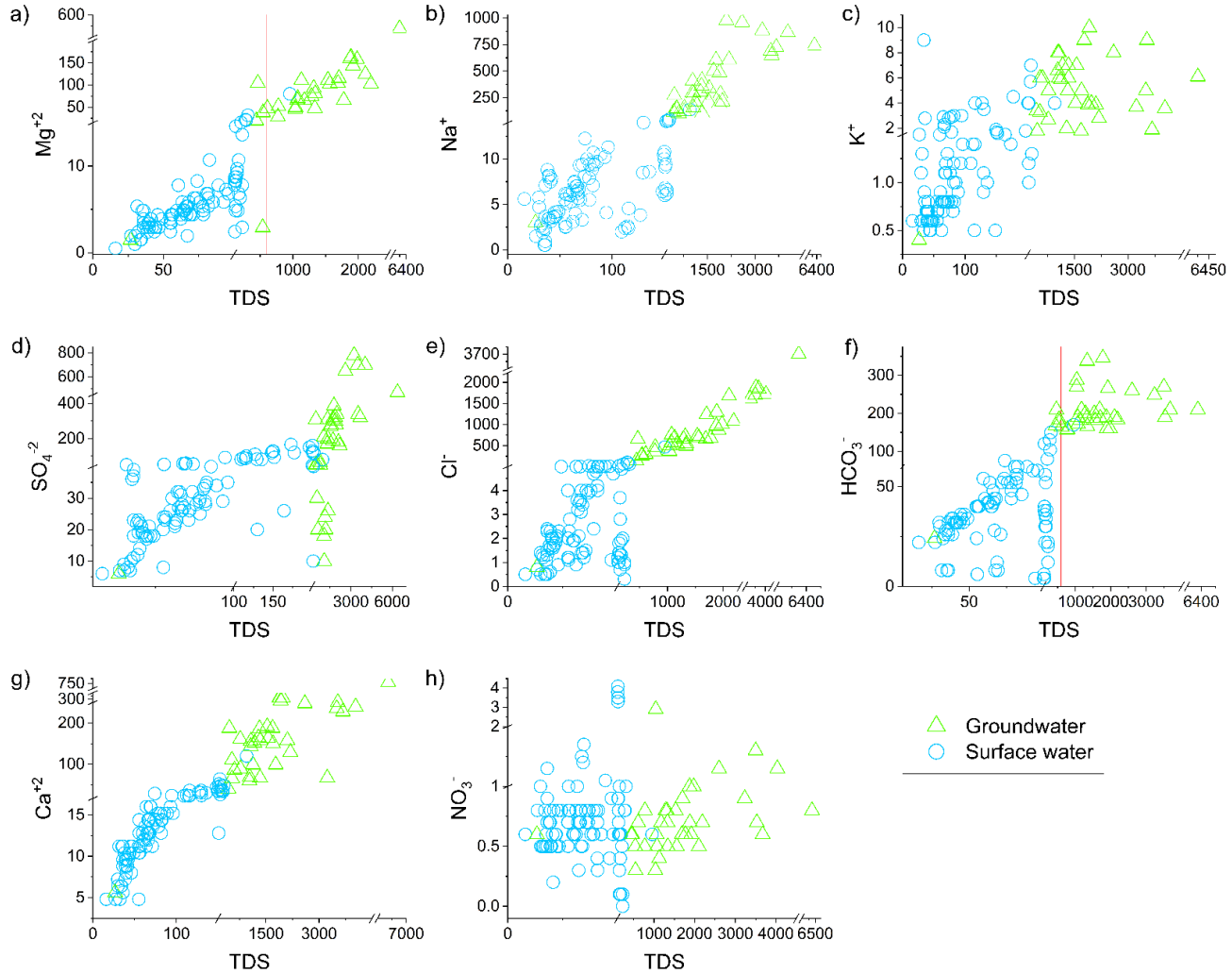


Con respecto a los diagramas bivariados de los iones mayoritarios frente al SDT (Figura 7), se observa que las aguas subterráneas presentan concentraciones de SDT que superan el LMP, junto con un incremento en la concentración de iones, lo cual es consistente con el proceso evaporítico sugerido por el diagrama de Gibbs en este estudio. Las tendencias crecientes de Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺ y Cl⁻ están acompañadas por el aumento del SDT, lo que podría indicar la contribución de actividades antrópicas como la agricultura, descargas de aguas residuales sin tratar y desechos domésticos [74], [75].

Una fuerte correlación entre SDT-Ca²⁺ y SDT-Mg²⁺ puede deberse a la asociación o interacción del agua con rocas carbonatadas, alcanzando concentraciones de Ca²⁺ superiores a 100 mg/L. Por su parte, una correlación entre SDT-Na⁺ y SDT-Cl⁻ podría indicar la disolución de minerales como halita o evaporitas, el movimiento o intrusión de agua salina en el acuífero —

posiblemente proveniente de un estuario cercano— o contaminación por descargas industriales o aguas residuales domésticas [76].

Figura 7 Relación entre iones mayoritarios y SDT, unidades en mg/L.

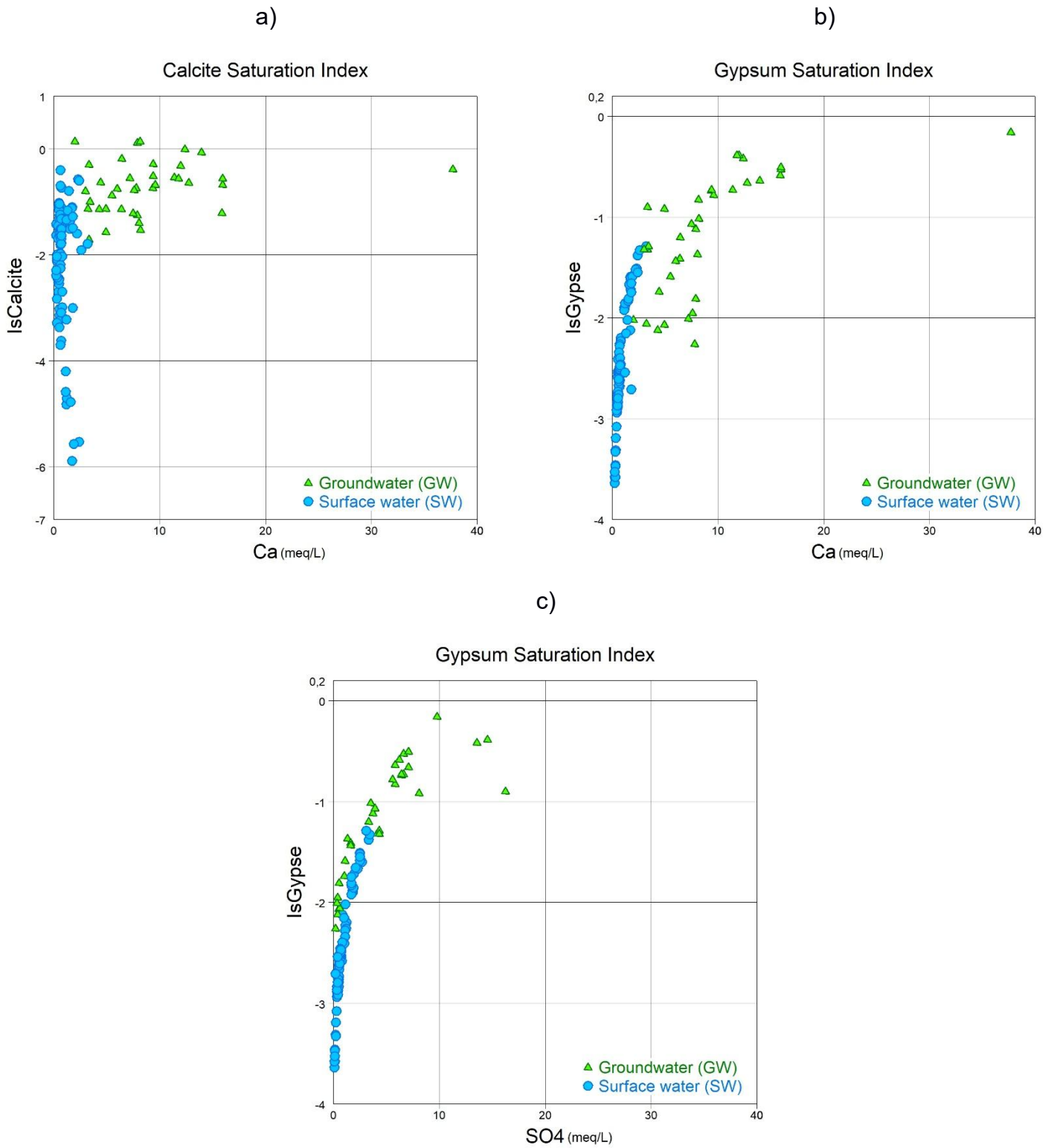


3.3 Índice de Saturación

Los resultados del índice de saturación para yeso y calcita en las muestras se presentan en la Figura 8. Se observa que tres muestras de agua subterránea de DS-2022 (GW02, GW04 y GW05) están sobresaturadas ($SI > 0$) con respecto a la calcita (Figura 8a), lo que podría indicar una posible precipitación de calcita en estas muestras. En contraste, todas las muestras de agua están subsaturadas con respecto al yeso, lo que indica que la precipitación de este mineral es poco probable. Para RS-2023, DS-2023, RS-2024 y DS-2024, todas las muestras muestran $SI < 0$ para

ambos minerales, lo que sugiere subsaturación y el potencial de que estos minerales se disuelvan en el agua.

Figura 8 Índices de saturación a) calcita, b) yeso-Ca y c) Yeso-SO₄



3.4 Distribución espaciotemporal de iones mayoritarios

La distribución espacial y temporal de las concentraciones de iones mayoritarios en aguas subterráneas y superficiales se muestra en las Figura 9 y Figura 10, respectivamente.

Para las aguas subterráneas (Figura 9), las concentraciones se compararon con las guías de calidad de la OMS. A excepción de los sulfatos, no existen valores de referencia por efectos en la salud para los iones mayoritarios; por ello, la comparación se realizó con los umbrales de sabor. El Ca^{2+} presenta una distribución similar en DS-2022, RS-2023 y DS-2023, con valores <300 mg/L en el 89% de las muestras. El incremento de su concentración es más notorio a lo largo del área urbana en RS-2024 y DS-2024. El Mg^{2+} varía en el tiempo, con concentraciones más altas en RS-2023, RS-2024 y DS-2024. El Na^+ no muestra cambios significativos temporales, superando el umbral de sabor (200 mg/L) en $\sim 60\%$ de las muestras, con concentraciones menores hacia el noroeste. El K^+ muestra cambios temporales en su distribución, registrándose en DS-2022 las concentraciones más altas en el sector sur de Santa Rosa.

Entre los aniones, el SO_4^{2-} tiene umbral de sabor de 250 mg/L y un valor de 500 mg/L asociado a efectos en salud (gastrointestinales) [76], [77]. La Figura 9 evidencia concentraciones altas desde la zona central hacia el sur de la ciudad. Desde RS-2023, un pozo de uso comercial (lavado de autos) presenta sulfatos por encima del límite permitido, lo que sugiere una fuente de contaminación localizada, un factor hidrogeológico o influencia antrópica que estaría afectando la calidad del agua en ese punto. El Cl^- muestra una distribución similar en todas las campañas, excediendo el umbral de sabor de 250 mg/L en toda el área, salvo un punto en DS-2022, ubicado al oeste, que no supera dicho valor. Tanto los bicarbonatos como los nitratos muestran una distribución similar a lo largo del tiempo. Las concentraciones de HCO_3^- son consistentemente más altas en la zona central en todas las campañas; de forma análoga, los valores de NO_3^- alcanzan máximos en DS-2023 en esta misma zona central.

En las aguas superficiales (Figura 10), la mayoría de los iones revelan un comportamiento similar en el tiempo, excepto Mg^{2+} y HCO_3^- , que presentan concentraciones elevadas durante los periodos secos a lo largo del río Santa Rosa. Los criterios para preservación de vida acuática y uso recreativo no establecen LMP para los iones analizados, excepto para nitratos. Para NO_3^- , la LMP es 13 mg/L, valor que no es superado por ninguna de las muestras en todas las campañas.

Figura 9 Distribución espacial de iones mayoritarios en aguas subterráneas.

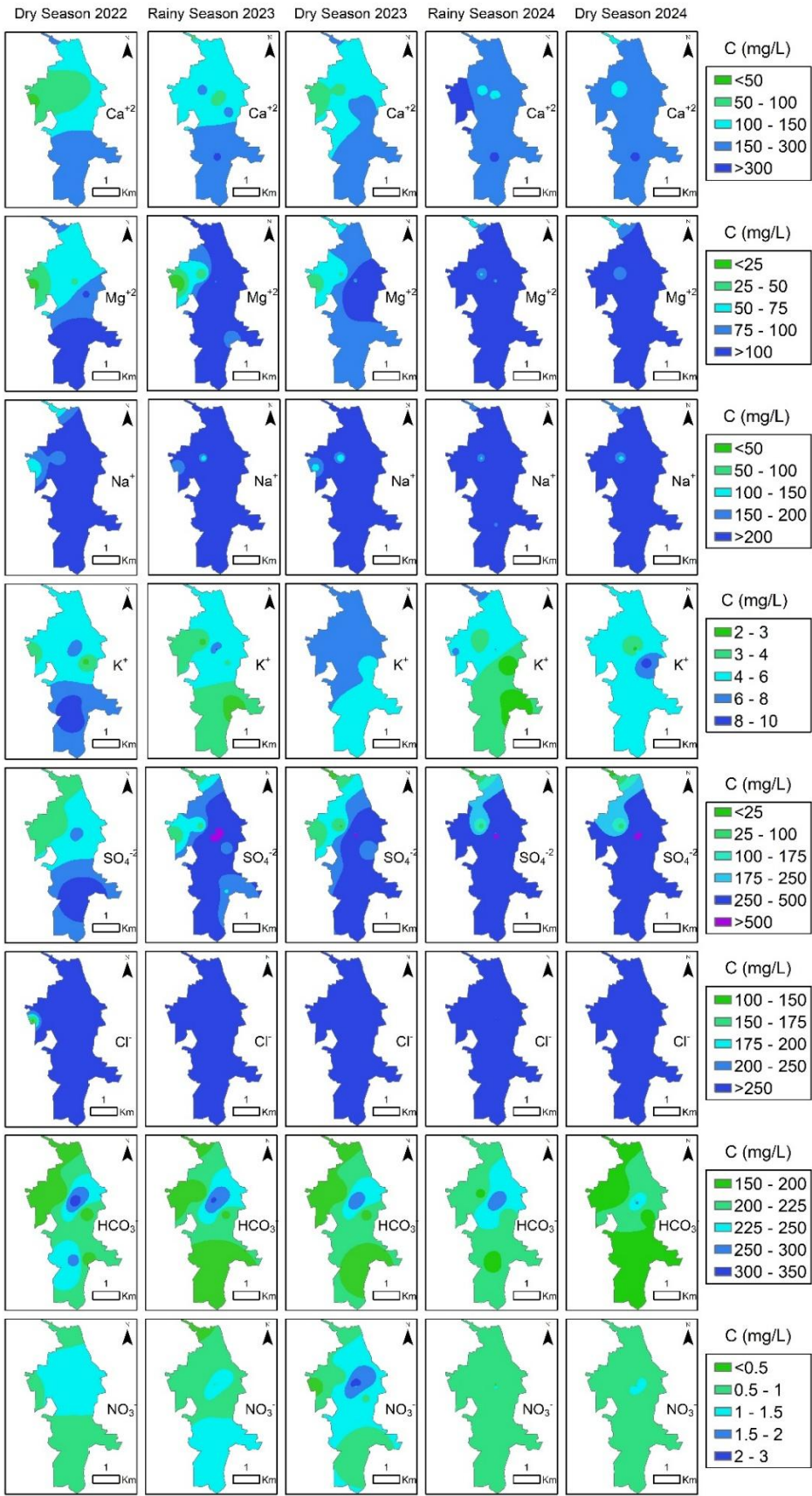
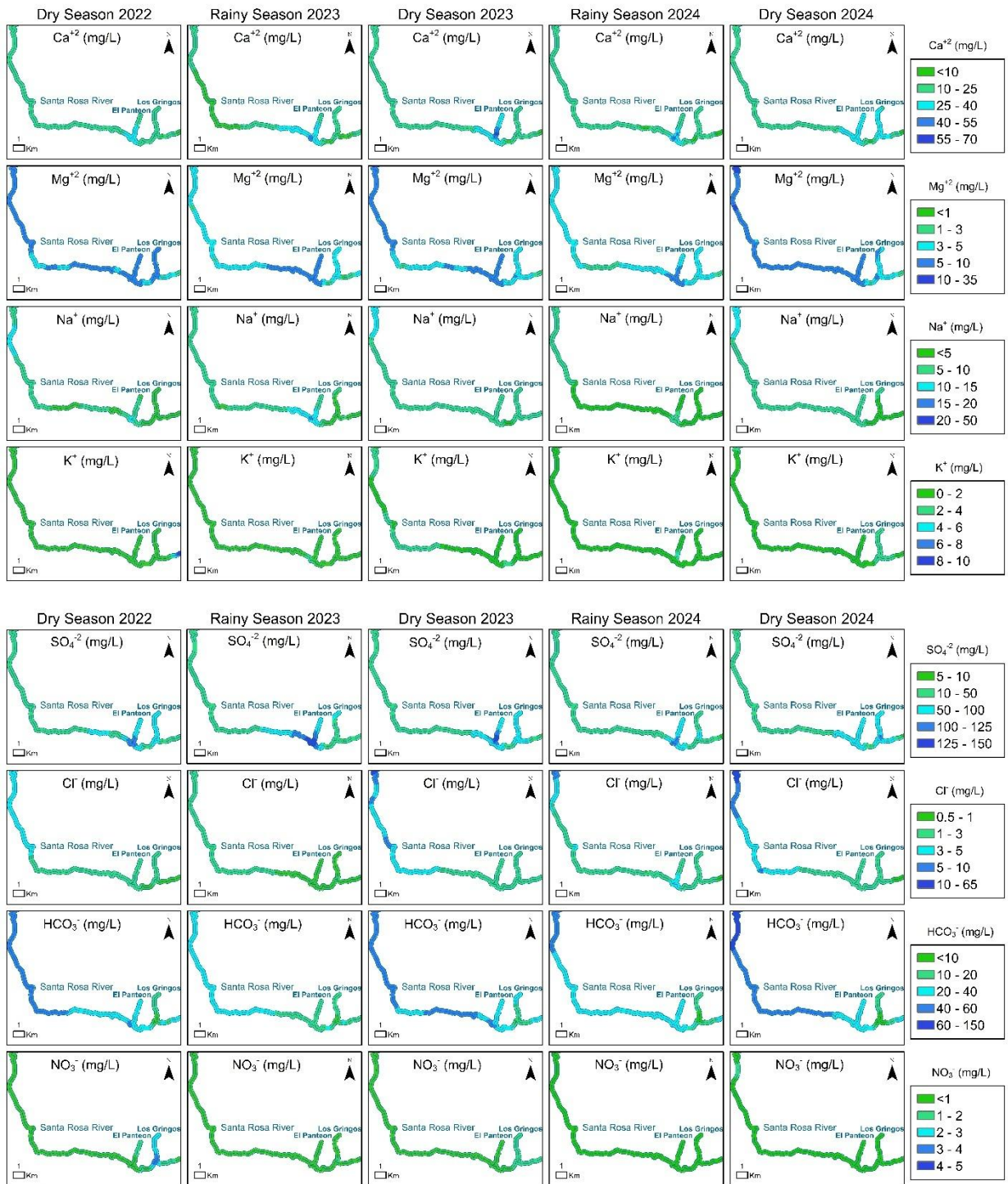


Figura 10 Distribución espacial de iones mayoritarios en aguas superficiales.



3.5 Caracterización isotópica

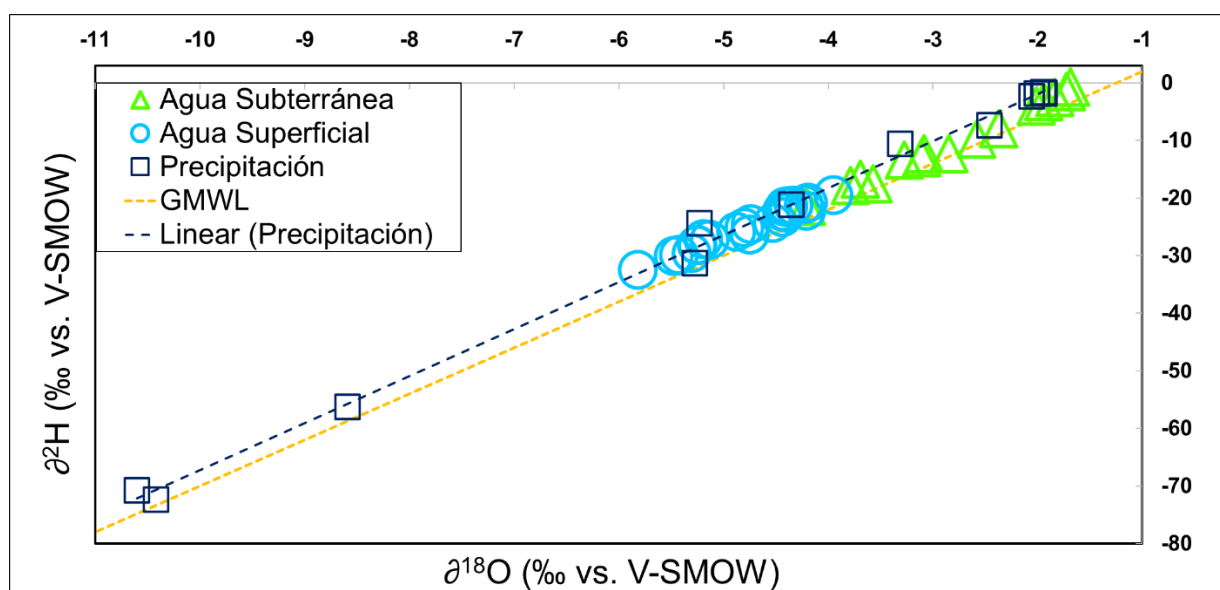
3.5.1 Oxígeno 18 vs Deuterio

La correlación lineal entre los isótopos de ^{18}O y ^2H para las campañas DS-2022, RS-2023 y DS-2023 (Figura 11) muestra que las muestras se alinean a lo largo de la Línea Meteórica Global del agua (GMWL, por sus siglas en inglés) [78], lo que sugiere que tanto las aguas superficiales como las subterráneas tienen un origen atmosférico y no han sido afectadas por otros procesos. Esto indica que las fuentes de agua están directamente relacionadas con la precipitación local o regional.

En general, los valores de $\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^2\text{H}$ de las muestras de agua subterránea varían entre -1.69 y -4.20 para $\delta^{18}\text{O}$, y entre -0.71 y -21.49 para $\delta^2\text{H}$; mientras que los valores de las muestras de agua superficial se sitúan entre -3.95 y -5.82 para $\delta^{18}\text{O}$, y entre -19.47 y -32.43 para $\delta^2\text{H}$. La figura también muestra que las muestras de agua superficial presentan una firma isotópica más ligera, lo que indica que la fuente de agua proviene de altitudes más elevadas.

La mayoría de las muestras de precipitación muestran valores isotópicamente más enriquecidos, lo cual corresponde al punto de muestreo de precipitación ubicado en la parte baja de la cuenca, cerca de la ciudad de Santa Rosa. Por lo tanto, las muestras de agua subterránea están más enriquecidas en isótopos, lo que indica una recarga local en zonas bajas. Dado que ninguno de los valores de agua subterránea se sitúa hacia el valor de referencia de 0 ‰ vs. SMOW tanto para $\delta^{18}\text{O}$ como para $\delta^2\text{H}$, no existe evidencia isotópica de intrusión marina en el acuífero Santa Rosa.

Figura 11 Diagrama $\delta^2\text{H}$ vs $\delta^{18}\text{O}$



3.5.2 Contenido de Tritio en aguas subterráneas

Los análisis de ^3H en aguas subterráneas se realizaron durante la campaña DS-2022. Los resultados indican que las concentraciones de ^3H en las muestras analizadas son bajas o indetectables. En las tres muestras, las concentraciones de tritio se registraron consistentemente como <0.8 T.U., con una desviación estándar entre 0.4 y 0.6 T.U. Esto sugiere que el agua subterránea podría ser antigua, con una recarga mínima o nula proveniente de precipitaciones recientes o de la mezcla con aguas superficiales modernas.

3.5.3 Azufre ($\delta^{34}\text{S}$) y Oxígeno ($\delta^{18}\text{O}$) en Sulfato (SO_4^{2-})

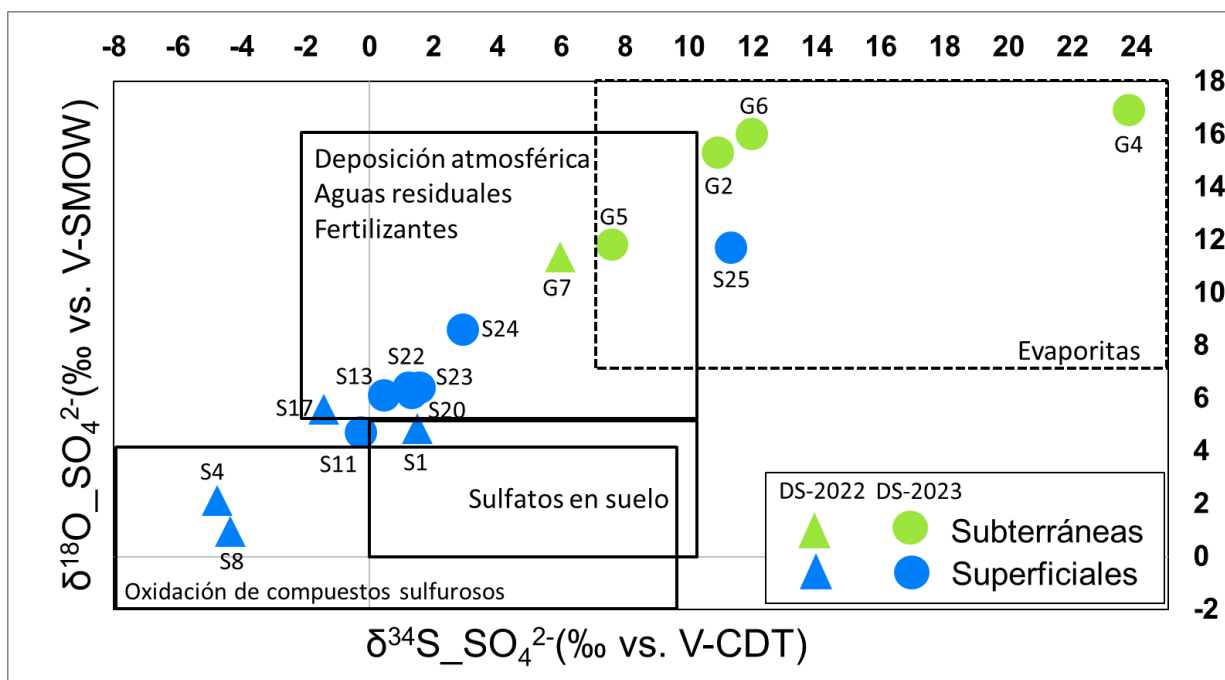
La fuente principal de SO_4^{2-} identificada en aguas superficiales (muestras de las quebradas Los Gringos y El Panteón) durante la campaña DS-2022 se atribuye a la oxidación de compuestos inorgánicos de azufre reducidos, lo que se refleja en contenidos de $\delta^{34}\text{S}$ cercanos a valores negativos. Adicionalmente, una muestra de agua superficial aguas arriba del río Santa Rosa sugiere que el SO_4^{2-} proviene de sulfatos del suelo, mientras que la muestra subterránea G7 indica aguas residuales como la fuente principal.

En contraste, durante la campaña DS-2023, las muestras de aguas superficiales recolectadas a lo largo del río muestran que las aguas residuales, los fertilizantes y la deposición

atmosférica constituyen las fuentes principales de SO_4^{2-} . Por otro lado, la muestra de la laguna La Tembladera se asocia a la disolución de evaporitas. Las muestras de agua subterránea de DS-2023 también apuntan a evaporitas como la fuente dominante de SO_4^{2-} , debido a que el contenido de $\delta^{34}\text{S}$ aumenta hacia valores comúnmente identificados en el océano.

Estos patrones son consistentes con los hallazgos de Urresti-Estala et al. (2015) [51]. Una futura investigación más detallada sobre el papel de las evaporitas en la interacción agua-roca podría centrarse en la evaluación de la relación Ca/Sr como un indicador de la presencia de yeso o caliza. Un incremento similar de $\delta^{34}\text{S}$ a lo largo de un curso fluvial ha sido identificado en varias cuencas hidrográficas afectadas por la minería y otras actividades antropogénicas [79], [80].

Figura 12 Isótopos de S y O en SO_4 . Adaptado de Urresti-Estala [51]



3.6 Estadística multivariante

El análisis de correlación de Spearman se realizó para las muestras de aguas superficiales y subterráneas de todas las campañas (Tabla 2). En aguas superficiales se observó que la CE presenta una relación positiva con Mg^{2+} y SO_4^{2-} ($r > 0.7$; $p < 0.05$) y una relación fuertemente positiva con Ca^{2+} ($r = 0.90$; $p < 0.05$). Además, se identificaron correlaciones fuertemente positivas y significativas entre Ca^{2+} – SO_4^{2-} ($r = 0.86$; $p < 0.05$) y Cl^- – HCO_3^- ($r = 0.80$; $p < 0.05$), así como

correlaciones moderadamente positivas y significativas entre Ca^{2+} – Mg^{2+} ($r = 0.78$; $p < 0.05$), SO_4^{2-} – Mg^{2+} ($r = 0.70$; $p < 0.05$) y HCO_3^- – Na^+ ($r = 0.70$; $p < 0.05$). Por otro lado, en aguas subterráneas, la CE muestra una relación positiva con Na^+ y SO_4^{2-} ($r > 0.7$; $p < 0.05$) y una relación fuertemente positiva con Mg^{2+} ($r = 0.8$; $p < 0.05$). Estos iones contribuyen de manera significativa a la conductividad debido a su alta movilidad y carga. Asimismo, se observaron correlaciones fuertemente positivas y significativas entre Cl^- – Mg^{2+} ($r = 0.93$; $p < 0.05$) y Cl^- – Na^+ ($r = 0.82$; $p < 0.05$), y correlaciones moderadamente positivas y significativas entre Ca^{2+} – Mg^{2+} ($r = 0.73$; $p < 0.05$), SO_4^{2-} – Mg^{2+} ($r = 0.73$; $p < 0.05$), SO_4^{2-} – Na^+ ($r = 0.72$; $p < 0.05$) y Cl^- – Ca^{2+} ($r = 0.71$; $p < 0.05$).

La relación de los iones Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ y SO_4^{2-} con la CE se debe a su importante aporte a la conductividad, resultado de su elevada movilidad y carga. En cuanto a las relaciones entre los iones, estas pueden atribuirse a fuentes comunes o influencias antrópicas. En aguas superficiales, la fuerte correlación Ca^{2+} – SO_4^{2-} sugiere disolución de minerales sulfatados, mientras que la relación Cl^- – HCO_3^- podría estar asociada a la mezcla de diferentes fuentes de agua. Por su parte, las correlaciones moderadas Ca^{2+} – Mg^{2+} y SO_4^{2-} – Mg^{2+} sugieren la disolución de minerales carbonatados y evaporíticos, o bien de sulfuros, procesos típicos en ambientes mineros. La relación HCO_3^- – Na^+ refleja procesos de intercambio catiónico o la mezcla de aguas de distintas procedencias.

En aguas subterráneas, la fuerte correlación positiva entre Cl^- – Mg^{2+} y Cl^- – Na^+ podría sugerir la disolución de minerales en el acuífero presentes en las formaciones geológicas subyacentes y la intrusión de agua salina, en este caso proveniente del estuario. Las correlaciones moderadamente positivas entre Ca^{2+} – Mg^{2+} , SO_4^{2-} – Mg^{2+} y SO_4^{2-} – Na^+ podrían estar relacionadas con procesos de intercambio iónico que ocurren durante la circulación del agua a través de las formaciones geológicas. Estas correlaciones, junto con Cl^- – Ca^{2+} , indican la presencia de componentes de agua dulce, evidenciando una hidrogeología natural básica.

Tabla 2 Correlación de Spearman por tipo de agua.

a) Agua superficial

^{18}O	1														
^2H	0.98	1													
pH	0.49	0.52	1												
CE	0.46	0.46	-0.24	1											
SDT	0.46	0.45	-0.20	0.96	1										
OD	0.94	0.93	0.22	0.11	0.16	1									
Ca^{+2}	0.46	0.45	-0.29	0.90	0.93	0.14	1								
Mg^{+2}	0.57	0.55	-0.16	0.77	0.81	0.17	0.78	1							
Na^+	0.10	0.15	0.05	0.56	0.58	-0.02	0.54	0.52	1						
K^+	0.25	0.26	-0.24	0.59	0.57	-0.03	0.57	0.47	0.39	1					
HCO_3^-	0.47	0.49	0.40	0.28	0.31	0.11	0.20	0.40	0.70	0.19	1				
SO_4^{-2}	0.31	0.32	-0.43	0.73	0.75	0.18	0.86	0.70	0.33	0.47	-0.08	1			
Cl^-	0.46	0.43	0.34	0.28	0.32	0.09	0.25	0.40	0.62	0.22	0.80	0.01	1		
NO_3^-	-0.19	-0.22	-0.20	0.03	0.02	0.05	0.08	0.06	-0.15	0.01	-0.19	0.11	0.00	1	
	^{18}O	^2H	pH	CE	SDT	OD	Ca^{+2}	Mg^{+2}	Na^+	K^+	HCO_3^-	SO_4^{-2}	Cl^-	NO_3^-	

b) Agua subterránea

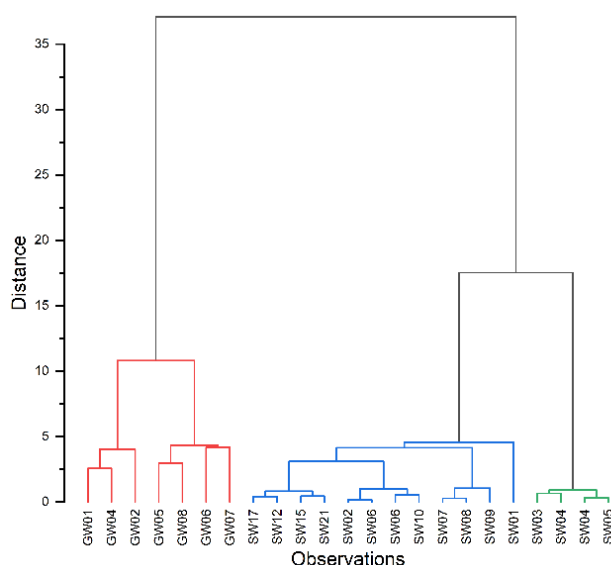
^{18}O	1														
^2H	0.99	1													
pH	0.27	0.23	1												
CE	-0.53	-0.52	0.00	1											
SDT	-0.52	-0.52	-0.04	0.95	1										
OD	-0.22	-0.24	0.20	-0.22	-0.20	1									
Ca^{+2}	-0.33	-0.34	-0.02	0.55	0.63	-0.08	1								
Mg^{+2}	-0.33	-0.30	-0.09	0.80	0.87	-0.16	0.73	1							
Na^+	-0.65	-0.63	-0.07	0.77	0.79	-0.09	0.35	0.67	1						
K^+	-0.34	-0.36	0.14	0.06	0.07	0.27	-0.09	-0.05	0.11	1					
HCO_3^-	-0.65	-0.67	0.04	0.44	0.39	0.10	0.07	0.26	0.60	0.22	1				
SO_4^{-2}	-0.85	-0.82	-0.02	0.72	0.73	-0.07	0.55	0.73	0.72	-0.05	0.55	1			
Cl^-	-0.44	-0.43	-0.07	0.84	0.91	-0.13	0.71	0.93	0.82	0.07	0.31	0.69	1		
NO_3^-	-0.36	-0.33	-0.07	0.37	0.46	0.13	0.37	0.48	0.42	0.00	0.31	0.55	0.47	1	
	^{18}O	^2H	pH	CE	SDT	OD	Ca^{+2}	Mg^{+2}	Na^+	K^+	HCO_3^-	SO_4^{-2}	Cl^-	NO_3^-	

El análisis de clúster (Figura 13) de las campañas DS-2022 y RS-2023 clasifica las muestras en tres grupos principales. Para DS-2022, los grupos son: (1) aguas superficiales, que

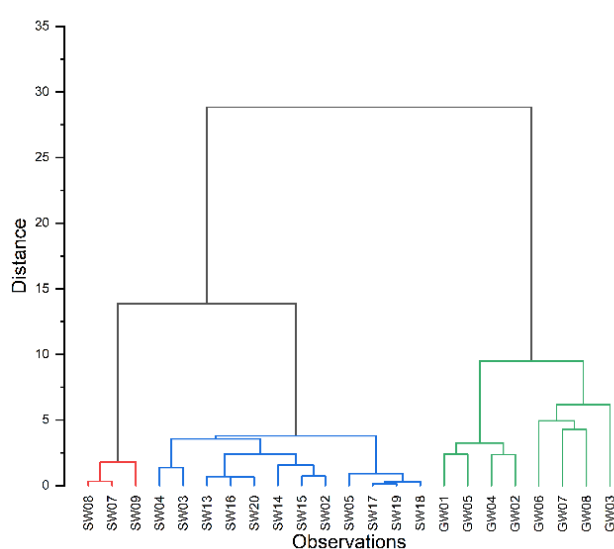
incluyen todas las muestras de río y la quebrada El Panteón, (2) aguas subterráneas, que también incluyen la muestra SW25 de la laguna La Tembladera, lo que sugiere que sus características son más similares a las aguas subterráneas que a las superficiales, y (3) muestras de la quebrada Los Gringos, que presentan las menores concentraciones de HCO_3^- y pH, y los mayores niveles de NO_3^- . En RS-2023, los clústeres se clasificaron como: (1) aguas superficiales, que incluyen todas las muestras de río y la quebrada Los Gringos, (2) aguas subterráneas, que también incluyen la muestra SW25 de la laguna La Tembladera, y (3) muestras de la quebrada El Panteón, caracterizadas por los valores de pH más bajos. El Grupo 1 presentó las menores concentraciones de Ca^{2+} y SO_4^{2-} . En las campañas DS-2023, RS-2024 y DS-2024 las muestras se clasifican en dos grupos principales: (1) aguas superficiales, que incluyen todas las muestras de ríos y quebradas, y (2) aguas subterráneas, que también incluyen la muestra SW25 de la laguna La Tembladera. El Grupo 2 exhibe las concentraciones más altas de iones, lo que podría atribuirse al tiempo de residencia del agua y su interacción con minerales.

Figura 13 Análisis de conglomerados para muestras de agua superficial (SW) y subterráneas (GW) en estación seca (DS) y lluviosa (RS).

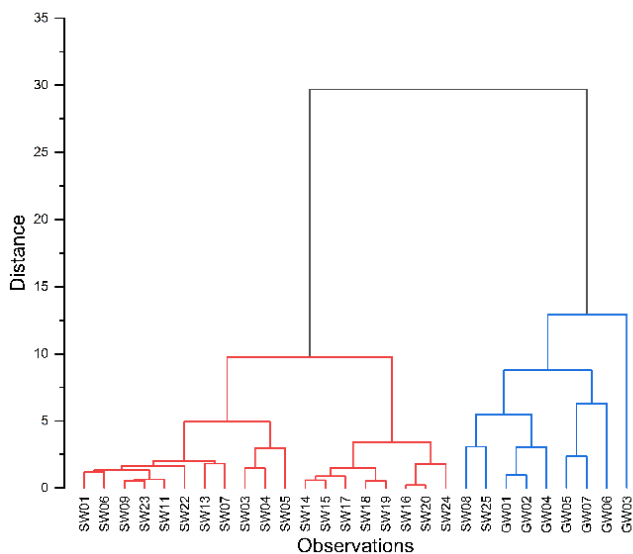
a) DS-2022



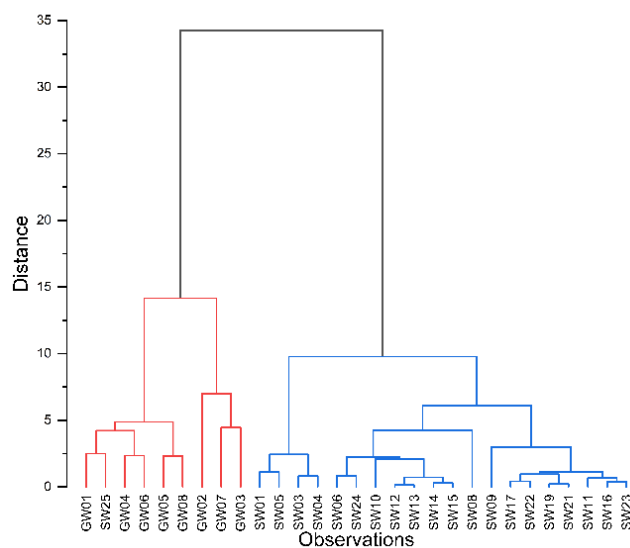
b) RS-2023



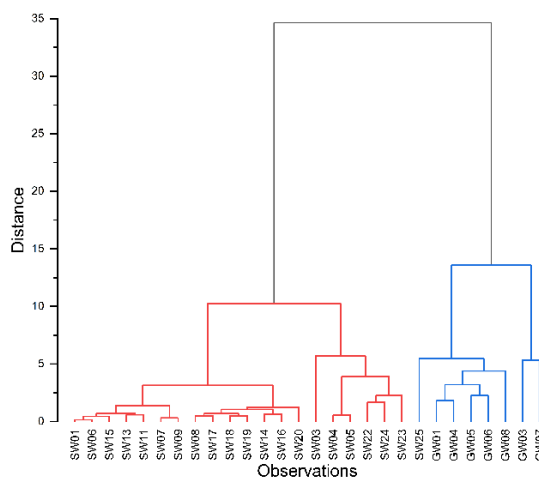
c) DS-2023



d) RS-2024



e) DS-2024

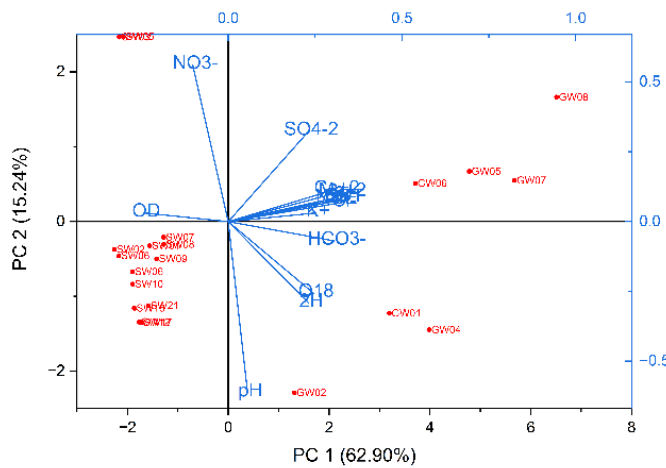


En cuanto al PCA (Figura 14), el análisis muestra entre dos y tres componentes a lo largo de las campañas. El PC1 exhibe ligeras variaciones a través de los años, manteniéndose similar en las cinco campañas, con altas cargas de CE y la mayoría de los iones (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , HCO_3^- y Cl^-). Esto podría asociarse a procesos de mineralización y salinidad, indicando fenómenos dominantes como meteorización de minerales o disolución de sales en aguas superficiales. En DS-2022 y RS-2023 se observaron tres componentes, con PC2 influenciado por altas cargas de pH, SO_4^{2-} y NO_3^- , lo que podría reflejar cambios por contaminación antrópica o efectos de mezcla de aguas. En estas campañas, el PC3 muestra componentes isotópicos. Las campañas DS-2023 y RS-

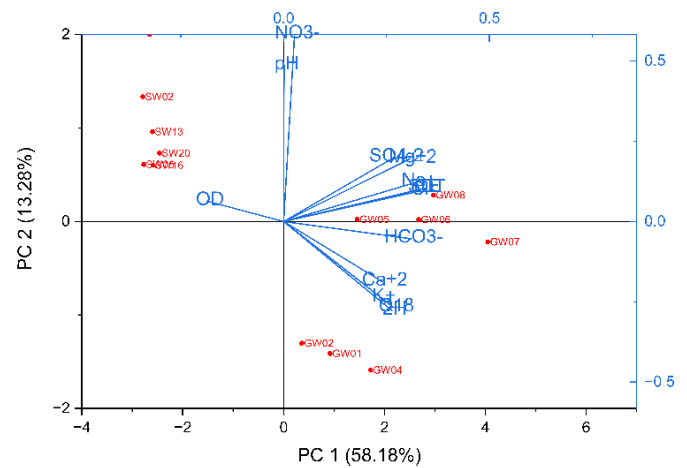
2024 presentan dos componentes, donde PC2 tiene altas cargas de OD, HCO_3^- , K^+ y NO_3^- , lo que indica mezcla de aguas y posible influencia de actividades antrópicas como contaminación agrícola o urbana. Finalmente, DS-2024 presenta tres componentes. Aquí, el PC1 se comporta de manera similar a campañas anteriores; PC2 tiene altas cargas de pH, HCO_3^- y K^+ , lo que indica mezcla de aguas; mientras que PC3 está influenciado por altas cargas de pH, SO_4^{2-} y NO_3^- , lo cual podría estar vinculado a flujos de recarga estacional, fertilización agrícola o descargas urbanas e industriales.

Figura 14 Análisis de componentes principales para muestras de agua superficial (SW) y subterráneas (GW) en estación seca (DS) y lluviosa (RS).

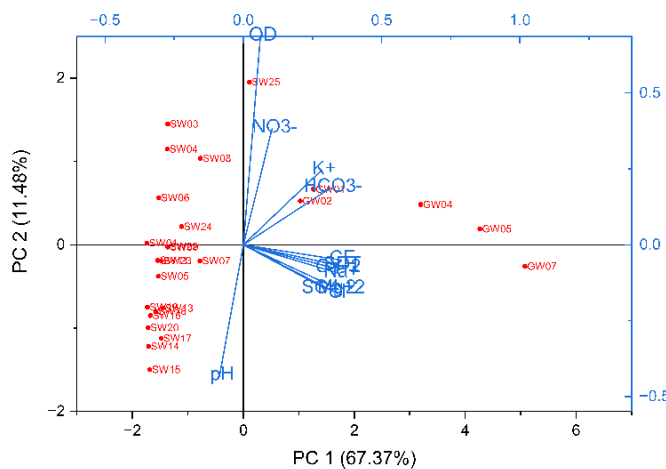
a) DS-2022



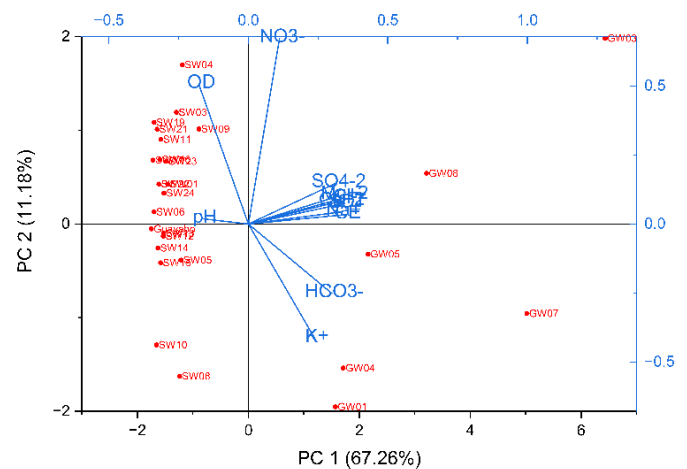
b) RS-2023



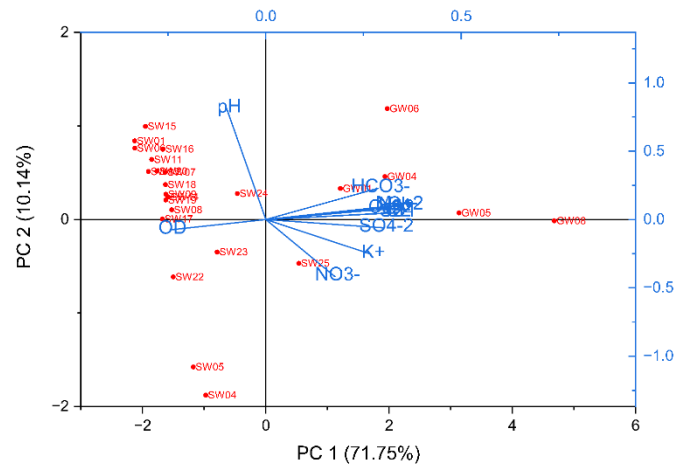
c) DS-2023



d) RS-2024



e) DS-2024



Capítulo 4

4. Conclusiones y recomendaciones

4.1 Conclusiones

Los resultados indicaron que las aguas superficiales presentan dos facies: sulfatadas cálcicas a mixtas y bicarbonatadas cálcicas a mixtas, mientras que las aguas subterráneas corresponden al tipo cloruradas sódicas a mixtas. Además, el diagrama de Gibbs reveló que el principal mecanismo que controla la química de las aguas superficiales es la interacción agua-roca, debido a la meteorización de diferentes minerales particularmente de rocas carbonatadas, mientras que las aguas subterráneas están influenciadas predominantemente por la recarga en zonas de alta evaporación. La comparación de las relaciones iónicas sugiere una interacción significativa entre el agua y las rocas carbonatadas, reforzando lo interpretado con el diagrama de Gibbs. El análisis de variabilidad espaciotemporal indicó un aumento en las concentraciones de iones a lo largo de las campañas de muestreo realizadas entre 2022 y 2024. La mineralización del río Santa Rosa está influenciada por las cabeceras, que presentan un pH más bajo y un mayor contenido de SO_4^{2-} proveniente de descargas mineras, lo que sugiere una posterior dilución de esta señal a lo largo del cauce.

La mineralización general de las aguas superficiales presenta valores más bajos en las estaciones lluviosas, lo cual está relacionado con la disolución por el agua de lluvia fresca. Se puede detectar un fuerte impacto de las aguas mineras en puntos críticos del río en las cercanías de las descargas mineras. El acuífero de Santa Rosa se recarga predominantemente por precipitación local, con escasa contribución de las partes altas de la cuenca. Las aguas subterráneas muestran patrones inversos, lo que sugiere una posible movilización de aguas subterráneas más mineralizadas durante las estaciones lluviosas. Sin embargo, este efecto no contradice el alto tiempo promedio de residencia de las aguas subterráneas, como lo demuestran los valores despreciables de Tritio. Más bien, constituye evidencia de que la precipitación local puede movilizar partículas de agua que estuvieron en contacto con las rocas durante un mayor tiempo.

El acuífero de Santa Rosa se recarga localmente a partir de precipitaciones meteóricas recientes, ya que la relación ^{18}O - ^2H en todas las aguas subterráneas y superficiales muestreadas se encuentran a lo largo de Línea Meteórica del Global. La mayor abundancia isotópica en todas las aguas subterráneas, además de la laguna Tembladera, revela el impacto de la recarga de precipitaciones isotópicamente enriquecidas de la llanura sobre el acuífero.

El origen de los sulfatos, evaluado mediante los isótopos ^{34}S - ^{18}O , es distinto en tres grupos principales de agua en la zona: a) las cabeceras Los Gringos y El Panteón, b) el cauce principal del río Santa Rosa y c) el acuífero local, incluyendo la descarga hacia la laguna Tembladera.

La presencia de sulfatos en aguas superficiales se atribuye a la deposición atmosférica y a la oxidación de compuestos de azufre. Esto sugiere que los sulfatos pueden originarse en emisiones antrópicas, como descargas mineras, combustión de combustibles fósiles y actividades industriales, que liberan dióxido de azufre (SO_2) y sulfuro de hidrógeno (H_2S) a la atmósfera. Estos gases experimentan procesos de oxidación y transformación en aerosoles de sulfato (SO_4^{2-}), los cuales son posteriormente transportados por corrientes de viento y depositados nuevamente en la superficie terrestre mediante la precipitación (deposición húmeda) o la caída seca (deposición seca). Una vez depositados, los sulfatos pueden acumularse en aguas superficiales, especialmente en regiones con altas tasas de evaporación, donde los iones disueltos se concentran con el tiempo. Por su parte, en aguas subterráneas, las concentraciones de sulfato están controladas principalmente por el contacto con minerales evaporíticos, como yeso y anhidrita, que liberan sulfato a la solución a través de la interacción agua-roca.

4.2 Recomendaciones

Se recomienda integrar la información hidroquímica e isotópica para la realización de modelos hidrogeológicos de flujo y transporte, que sirvan como herramienta predictiva frente a escenarios de intrusión salina, dispersión de contaminantes y variaciones en la disponibilidad del recurso. Además, realizar un estudio más detallado del acuífero de Santa Rosa, considerando su

extensión, características litológicas y zonas de mayor vulnerabilidad, ya que esta información permitirá comprender mejor la dinámica subterránea y definir áreas críticas de protección.

Finalmente, diseñar planes de gestión ambiental enfocados en las zonas con mayores concentraciones de sulfatos y cloruros, priorizando los cuerpos de agua cercanos a descargas mineras y sectores estuarinos donde la intrusión salina representa un riesgo para la calidad del recurso.

Estos resultados pueden ser utilizados como insumo para la gestión pública, aportando en la toma de decisiones sobre la captación de agua para consumo, la aplicación de normativas de control ambiental y el diseño de estrategias de remediación; todo ello en el marco de un trabajo interdisciplinario entre instituciones académicas, entidades de control y comunidades locales.

Referencias

- [1] I.-M. Chung, S. W. Chang, Y. Hwang, and Y. Kim, “Editorial for Special Issue: ‘Integrated Surface Water and Groundwater Analysis,’” *Hydrology*, vol. 9, no. 5, p. 70, Apr. 2022, doi: 10.3390/hydrology9050070.
- [2] M. Abdulkareem, O. Omotunde, T. Momoh-Salami, O. Bamikole, and T. Olajide, “Bacteriological and Physicochemical Analysis of Surface Water; Implications on Public Health,” *Biomed J Sci Tech Res*, vol. 51, no. 4, Jul. 2023, doi: 10.26717/BJSTR.2023.51.008130.
- [3] A. L. Cococanu and T. E. Man, “Water Resources, Nature of Contaminants, Impact on Health and Water Quality,” in *Water Safety, Security and Sustainability*, 2021, pp. 115–132. doi: 10.1007/978-3-030-76008-3_5.
- [4] S. Y. May, K. K. Khaing, and J. S. T. Ward, “The role of groundwater in rural water supply,” in *Groundwater for Sustainable Livelihoods and Equitable Growth*, London: CRC Press, 2022, pp. 315–335. doi: 10.1201/9781003024101-17.
- [5] O. Coly Diouf, A. Gueye, and M. Diedhiou, “Contribution of Groundwater and Surface Water Resources in Dakar City Water Supply,” *Advances in Earth and Environmental Science*, Jan. 2023, doi: 10.47485/2766-2624.1030.
- [6] A. B. Pandit and J. K. Kumar, “Clean Water for Developing Countries,” *Annu Rev Chem Biomol Eng*, vol. 6, no. 1, pp. 217–246, Jul. 2015, doi: 10.1146/annurev-chembioeng-061114-123432.
- [7] A. du Plessis, “Persistent degradation: Global water quality challenges and required actions,” *One Earth*, vol. 5, no. 2, pp. 129–131, Feb. 2022, doi: 10.1016/j.oneear.2022.01.005.
- [8] M. Paternoster *et al.*, “Hydrogeochemistry and Groundwater Quality Assessment in the High Agri Valley (Southern Italy),” *Geofluids*, vol. 2021, pp. 1–15, Jun. 2021, doi: 10.1155/2021/6664164.
- [9] A. O. Adeola, L. Paramo, G. Fuoco, and R. Naccache, “Emerging hazardous chemicals and biological pollutants in Canadian aquatic systems and remediation approaches: A comprehensive status report,” *Science of The Total Environment*, vol. 954, p. 176267, Dec. 2024, doi: 10.1016/j.scitotenv.2024.176267.
- [10] M. T. Sikder *et al.*, “River Water Pollution in Developed and Developing Countries: Judge and Assessment of Physicochemical Characteristics and Selected Dissolved

- Metal Concentration,” *Clean (Weinh)*, vol. 41, no. 1, pp. 60–68, Jan. 2013, doi: 10.1002/clen.201100320.
- [11] K. Deonandan and M. L. Dougherty, *Mining in Latin America*. Abingdon, Oxon; New York, NY: Routledge, 2016. | Series: Routledge studies of the extractive industries and sustainable development: Routledge, 2016. doi: 10.4324/9781315686226.
- [12] L. M. López-Sánchez, M. L. López-Sánchez, and G. Medina-Salazar, “La prevención y mitigación de los riesgos de los pasivos ambientales mineros (PAM) en Colombia: una propuesta metodológica,” *ENTRAMADO*, vol. 13, no. 1, pp. 78–91, 2017, doi: 10.18041/entramado.2017v13n1.25138.
- [13] J. Rojas-Conejo, F. Picado Pavón, A. Suárez Serrano, C. A. M. Van Gestel, C. Golcher Benavides, and G. Durán Sanabria, “Mining environmental liabilities: a potential source of metal contamination for freshwater ecosystems in Costa Rica,” *Revista Geográfica de América Central*, vol. 1, no. 68, pp. 333–356, Nov. 2021, doi: 10.15359/rgac.68-1.12.
- [14] K. K. Kefeni, T. A. M. Msagati, and B. B. Mamba, “Acid mine drainage: Prevention, treatment options, and resource recovery: A review,” *J Clean Prod*, vol. 151, pp. 475–493, May 2017, doi: 10.1016/j.jclepro.2017.03.082.
- [15] A. Laborde *et al.*, “Children’s Health in Latin America: The Influence of Environmental Exposures,” *Environ Health Perspect*, vol. 123, no. 3, pp. 201–209, Mar. 2015, doi: 10.1289/ehp.1408292.
- [16] C. A. Mello-da-Silva, L. V. G. Fruchtengarten, R. S. Tavares, and C. Prado, “Pediatric Environmental Health In Brazil and Latin America: An Appraisal and Future Perspectives,” *Curr Pediatr Rep*, vol. 12, no. 3, pp. 99–105, May 2024, doi: 10.1007/s40124-024-00318-6.
- [17] M. Al osman, F. Yang, and I. Y. Massey, “Exposure routes and health effects of heavy metals on children,” *BioMetals*, vol. 32, no. 4, pp. 563–573, Aug. 2019, doi: 10.1007/s10534-019-00193-5.
- [18] P. Sevak and B. Pushkar, “Arsenic pollution cycle, toxicity and sustainable remediation technologies: A comprehensive review and bibliometric analysis,” *J Environ Manage*, vol. 349, p. 119504, Jan. 2024, doi: 10.1016/j.jenvman.2023.119504.

- [19] P. A. Garcia-Chevesich *et al.*, “Gold mining-derived water pollution and treatment in Latin America,” *Environ Conserv*, pp. 1–2, Dec. 2024, doi: 10.1017/S0376892924000237.
- [20] D. Garrum, “Boom or bust: is Latin America’s mining growth sustainable?” Accessed: Feb. 23, 2025. [Online]. Available: <https://www.mining-technology.com/features/featureboom-bust-latin-america-mining-growth-sustainable/?cf-view>
- [21] N. H. Tarras-Wahlberg, A. Flachier, G. Fredriksson, S. Lane, B. Lundberg, and O. Sangfors, “Environmental Impact of Small-scale and Artisanal Gold Mining in Southern Ecuador,” *AMBIO: A Journal of the Human Environment*, vol. 29, no. 8, pp. 484–491, Dec. 2000, doi: 10.1579/0044-7447-29.8.484.
- [22] C. Taco, G. Vistín Chacán, V. Rosero Orozco, O. López Bravo, and W. Fonseca Torres, “Las actividades productivas y su relación con la contaminación del agua de la Microcuenca Negroyacu, en Guaranda, Ecuador. // The productive activities and their relation with the water pollution of the Negroyacu Microcuenca, in Guaranda, Ecuador,” *CIENCIA UNEMI*, vol. 10, no. 22, pp. 88–97, Jul. 2017, doi: 10.29076/issn.2528-7737vol10iss22.2017pp88-97p.
- [23] K. L. Knee and A. C. Encalada, “Land use and water quality in a rural cloud forest region (Intag, Ecuador),” *River Res Appl*, vol. 30, no. 3, pp. 385–401, Mar. 2014, doi: 10.1002/rra.2634.
- [24] M. Cabrera *et al.*, “Effects of intensive agriculture and urbanization on water quality and pesticide risks in freshwater ecosystems of the Ecuadorian Amazon,” *Chemosphere*, vol. 337, p. 139286, Oct. 2023, doi: 10.1016/j.chemosphere.2023.139286.
- [25] S. Jiménez-Oyola *et al.*, “Human Health Risk Assessment for Exposure to Potentially Toxic Elements in Polluted Rivers in the Ecuadorian Amazon,” *Water (Basel)*, vol. 13, no. 5, p. 613, Feb. 2021, doi: 10.3390/w13050613.
- [26] C. Mestanza-Ramón *et al.*, “Risks to Human Health from Mercury in Gold Mining in the Coastal Region of Ecuador,” *Toxics*, vol. 12, no. 5, 2024, doi: 10.3390/toxics12050323.
- [27] C. Mestanza-Ramón *et al.*, “Risks to Human Health from Mercury in Gold Mining in the Coastal Region of Ecuador,” *Toxics*, vol. 12, no. 5, 2024, doi: 10.3390/toxics12050323.

- [28] S. Jiménez-Oyola *et al.*, “Human Health Risk Assessment for Exposure to Potentially Toxic Elements in Polluted Rivers in the Ecuadorian Amazon,” *Water (Basel)*, vol. 13, no. 5, p. 613, Feb. 2021, doi: 10.3390/w13050613.
- [29] S. Jiménez-Oyola *et al.*, “Heavy metal(loid)s contamination in water and sediments in a mining area in Ecuador: a comprehensive assessment for drinking water quality and human health risk,” *Environ Geochem Health*, Mar. 2023, doi: 10.1007/s10653-023-01546-3.
- [30] G. Schudel *et al.*, “An investigation of mercury sources in the Puyango-Tumbes River: Using stable Hg isotopes to characterize transboundary Hg pollution,” *Chemosphere*, vol. 202, pp. 777–787, Jul. 2018, doi: 10.1016/j.chemosphere.2018.03.081.
- [31] S. Jiménez-Oyola *et al.*, “Probabilistic multi-pathway human health risk assessment due to heavy metal(loid)s in a traditional gold mining area in Ecuador,” *Ecotoxicol Environ Saf*, vol. 224, p. 112629, Nov. 2021, doi: 10.1016/j.ecoenv.2021.112629.
- [32] C. Mestanza-Ramón *et al.*, “Assessment of Hg pollution in stream waters and human health risk in areas impacted by mining activities in the Ecuadorian Amazon,” *Environ Geochem Health*, May 2023, doi: 10.1007/s10653-023-01597-6.
- [33] J. D. Appleton, T. M. Williams, H. Orbea, and M. Carrasco, “Fluvial contamination associated with artisanal gold mining in the Ponce Enríquez, Portovelo-Zaruma and Nambija areas, Ecuador,” *Water Air Soil Pollut*, vol. 131, no. 1/4, pp. 19–39, 2001, doi: 10.1023/A:1011965430757.
- [34] P. Campoverde-Muñoz *et al.*, “Risk Assessment of Groundwater Contamination in the Gala, Tenguel, and Siete River Basins, Ponce Enriquez Mining Area—Ecuador,” *Sustainability*, vol. 15, no. 1, p. 403, Dec. 2022, doi: 10.3390/su15010403.
- [35] I. Passarelli *et al.*, “Hg Pollution in Groundwater of Andean Region of Ecuador and Human Health Risk Assessment,” *Resources*, vol. 13, no. 6, p. 84, Jun. 2024, doi: 10.3390/resources13060084.
- [36] ARCERNNR, “Geoportal: Catastro Minero.”
- [37] D. Angamarca and L. Valarezo, “Determinación de la contaminación del recurso hídrico provocado por la actividad minera en la cuenca alta del Río Santa Rosa, provincia de El Oro,” Universidad Politécnica Salesiana, Cuenca, 2020. [Online]. Available: <https://dspace.ups.edu.ec/handle/123456789/19334>
- [38] C. Goyburo *et al.*, “Hydrochemical Characterization of Water in Santa Rosa Community, Southern Ecuador,” in *Proceedings of the LACCEI international Multi-*

- conference for Engineering, Education and Technology*, Latin American and Caribbean Consortium of Engineering Institutions, 2023. doi: 10.18687/laccei2023.1.1.594.
- [39] Prodeminca, “Monitoreo Ambiental de las áreas mineras en el sur de Ecuador,” 1998, *Ministerio de Energía y Minas*.
- [40] C. Goyburo *et al.*, “Hydrochemical Characterization of Water in Santa Rosa Community, Southern Ecuador,” in *Proceedings of the LACCEI international Multi-conference for Engineering, Education and Technology*, 2023.
- [41] I. Ochelebe and E. A. Kudamnya, “Hydrochemistry and an appraisal of surface water and groundwater quality for domestic and irrigation use in parts of Southern Benue Trough, Nigeria,” *Sustain Water Resour Manag*, vol. 8, no. 6, p. 174, Dec. 2022, doi: 10.1007/s40899-022-00762-6.
- [42] O. J. B. Rupias, S. Y. Pereira, and A. E. S. de Abreu, “Hydrogeochemistry and groundwater quality assessment using the water quality index and heavy-metal pollution index in the alluvial plain of Atibaia river- Campinas/SP, Brazil,” *Groundw Sustain Dev*, vol. 15, p. 100661, Nov. 2021, doi: 10.1016/j.gsd.2021.100661.
- [43] E. D. Sunkari, J. Seidu, and A. Ewusi, “Hydrogeochemical evolution and assessment of groundwater quality in the Togo and Dahomeyan aquifers, Greater Accra Region, Ghana,” *Environ Res*, vol. 208, p. 112679, May 2022, doi: 10.1016/j.envres.2022.112679.
- [44] A. Marandi and P. Shand, “Groundwater chemistry and the Gibbs Diagram,” *Applied Geochemistry*, vol. 97, pp. 209–212, Oct. 2018, doi: 10.1016/j.apgeochem.2018.07.009.
- [45] J. Chen, B. Yan, T. Xu, and F. Xia, “Hydrochemical evolution characteristics and mechanism of groundwater funnel areas under artificial governance in Hengshui City, North China,” *Ecol Indic*, vol. 148, p. 110059, Apr. 2023, doi: 10.1016/j.ecolind.2023.110059.
- [46] Z. Liu, S. Feng, A. Zhangsong, Y. Han, and R. Cao, “Long-term evolution of groundwater hydrochemistry and its influencing factors based on self-organizing map (SOM),” *Ecol Indic*, vol. 154, p. 110697, Oct. 2023, doi: 10.1016/j.ecolind.2023.110697.
- [47] X. Xiao *et al.*, “Hydrochemistry of surface waters in a permafrost headwater catchment in the Northeastern Tibetan Plateau,” *J Hydrol (Amst)*, vol. 617, p. 128878, Feb. 2023, doi: 10.1016/j.jhydrol.2022.128878.

- [48] Z. Liu, S. Feng, A. Zhangsong, Y. Han, and R. Cao, “Long-term evolution of groundwater hydrochemistry and its influencing factors based on self-organizing map (SOM),” *Ecol Indic*, vol. 154, p. 110697, Oct. 2023, doi: 10.1016/j.ecolind.2023.110697.
- [49] I. D. Clark and P. Fritz, *Environmental Isotopes in Hydrogeology*. CRC Press, 2013. doi: 10.1201/9781482242911.
- [50] S. Gupta and N. Janardhana Raju, “Potential environmental pollution study by leachate generation and health risk assessment in the vicinity of bandhwari landfill disposal site, National Capital Region, India,” *Groundw Sustain Dev*, vol. 23, p. 101032, Nov. 2023, doi: 10.1016/j.gsd.2023.101032.
- [51] B. Urresti-Estala, I. Vadillo-Pérez, P. Jiménez-Gavilán, A. Soler, D. Sánchez-García, and F. Carrasco-Cantos, “Application of stable isotopes ($\delta^{34}\text{S-SO}_4$, $\delta^{18}\text{O-SO}_4$, $\delta^{15}\text{N-NO}_3$, $\delta^{18}\text{O-NO}_3$) to determine natural background and contamination sources in the Guadalhorce River Basin (southern Spain),” *Science of The Total Environment*, vol. 506–507, pp. 46–57, Feb. 2015, doi: 10.1016/j.scitotenv.2014.10.090.
- [52] Y. Xu, W. Liu, B. Xu, and Z. Xu, “Riverine sulfate sources and behaviors in arid environment, Northwest China: Constraints from sulfur and oxygen isotopes,” *Journal of Environmental Sciences*, vol. 137, pp. 716–731, Mar. 2024, doi: 10.1016/j.jes.2023.03.024.
- [53] C. Jiang, L. Cheng, C. Li, and L. Zheng, “A hydrochemical and multi-isotopic study of groundwater sulfate origin and contribution in the coal mining area,” *Ecotoxicol Environ Saf*, vol. 248, p. 114286, Dec. 2022, doi: 10.1016/j.ecoenv.2022.114286.
- [54] INAMHI, “Instituto Nacional de Meteorología e Hidrología, Ecuador.” Accessed: Jun. 09, 2024. [Online]. Available: <https://inamhi.gob.ec/visor/estaciones>
- [55] SNI, “Sistema Nacional de Información.” Accessed: Jun. 09, 2025. [Online]. Available: <https://sni.gob.ec/>
- [56] J. A. Aspden, W. Bonilla, P. Duque, and British Geological Survey, “The El Oro metamorphic complex, Ecuador : geology and economic mineral deposits,” 1995.
- [57] P. Dunkley and A. Gaibor, “Mapa geológico de la cordillera occidental del ecuador entre 2° - 3° S.,” Dec. 09, 1997, *Instituto Geográfico Militar (IGM), Quito*.
- [58] S. R. Noble, J. A. Aspden, and R. Jemielita, “Northern Andean crustal evolution: New U-Pb geochronological constraints from Ecuador,” *Geol Soc Am Bull*, vol. 109, no. 7, pp. 789–798, Jul. 1997, doi: 10.1130/0016-7606(1997)109<0789:NACENU>2.3.CO;2.

- [59] T. Feininger and C. R. Bristow, “Cretaceous and Paleogene geologic history of coastal Ecuador,” *Geologische Rundschau*, vol. 69, no. 3, pp. 849–874, Oct. 1980, doi: 10.1007/BF02104650.
- [60] INIGEMM, “Hoja Geológica Santa Rosa El Oro,” 2017, *Instituto Nacional de Investigación Geológico Minero Metalúrgico*.
- [61] F. Liu *et al.*, “Temporal variation of groundwater hydrochemistry and water stable isotopes under long-term mining disturbance in a coal mine, northwest China,” *Applied Geochemistry*, vol. 158, p. 105802, Nov. 2023, doi: 10.1016/j.apgeochem.2023.105802.
- [62] A. Rahman, N. C. Mondal, and K. K. Tiwari, “Anthropogenic nitrate in groundwater and its health risks in the view of background concentration in a semi arid area of Rajasthan, India,” *Sci Rep*, vol. 11, no. 1, p. 9279, Apr. 2021, doi: 10.1038/s41598-021-88600-1.
- [63] Avignon Université, “Diagrammes,” 2024, *Avignon*. [Online]. Available: <https://terre-et-eau.univ-avignon.fr/equipements-de-terrain-et-de-laboratoire/logiciels/>
- [64] Ministerio del Ambiente, “Texto Unificado de Legislación Secundaria del Ministerio del Ambiente,” Nov. 04, 2015, *Quito*.
- [65] EPA, “United States Environmental Protection Agency,” National Aquatic Resource Surveys - Indicators: Dissolved Oxygen.
- [66] A. Barakat, M. El Baghdadi, J. Rais, B. Aghezzaf, and M. Slassi, “Assessment of spatial and seasonal water quality variation of Oum Er Rbia River (Morocco) using multivariate statistical techniques,” *International Soil and Water Conservation Research*, vol. 4, no. 4, pp. 284–292, Dec. 2016, doi: 10.1016/j.iswcr.2016.11.002.
- [67] D. M. Bushero, Z. A. Angello, and B. M. Behailu, “Evaluation of hydrochemistry and identification of pollution hotspots of little Akaki river using integrated water quality index and GIS,” *Environmental Challenges*, vol. 8, p. 100587, Aug. 2022, doi: 10.1016/j.envc.2022.100587.
- [68] A. Abba and S. Sankarannair, “Global impact of water hyacinth (*Eichhornia Crassipes*) on rural communities and mitigation strategies: a systematic review,” *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 31, no. 31, pp. 43616–43632, Jun. 2024, doi: 10.1007/s11356-024-33905-7.
- [69] B. A. M. Niyazi, N. Rajmohan, M. H. Z. Masoud, A. M. Alqarawy, A. Elfeki, and M. Rashed, “Hydrochemistry and its relationship with groundwater flow and geology

- in Al Madinah Al Munawarah Province, Kingdom of Saudi Arabia,” *J Hydrol Reg Stud*, vol. 47, p. 101437, Jun. 2023, doi: 10.1016/j.ejrh.2023.101437.
- [70] T. N. Nganje, A. S. Hursthouse, A. Edet, D. Stirling, and C. I. Adamu, “Hydrochemistry of surface water and groundwater in the shale bedrock, Cross River Basin and Niger Delta Region, Nigeria,” *Appl Water Sci*, vol. 7, no. 2, pp. 961–985, May 2017, doi: 10.1007/s13201-015-0308-9.
- [71] Ş. Çankaya, M. Varol, and A. Bekleyen, “Hydrochemistry, water quality and health risk assessment of streams in Bismil plain, an important agricultural area in southeast Türkiye,” *Environmental Pollution*, Aug. 2023, doi: 10.1016/j.envpol.2023.121874.
- [72] J. Xiao, G. Lv, N. Chai, J. Hu, and Z. Jin, “Hydrochemistry and source apportionment of boron, sulfate, and nitrate in the Fen River, a typical loess covered area in the eastern Chinese Loess Plateau,” *Environ Res*, vol. 206, p. 112570, Apr. 2022, doi: 10.1016/j.envres.2021.112570.
- [73] J. Zhou, Y. Zhang, A. Zhou, C. Liu, H. Cai, and Y. Liu, “Application of hydrochemistry and stable isotopes ($\delta^{34}\text{S}$, $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{37}\text{Cl}$) to trace natural and anthropogenic influences on the quality of groundwater in the piedmont region, Shijiazhuang, China,” *Applied Geochemistry*, vol. 71, pp. 63–72, Aug. 2016, doi: 10.1016/j.apgeochem.2016.05.018.
- [74] M. Abu, M. S. Zango, and R. W. Kazapoe, “Controls of groundwater mineralization assessment in a mining catchment in the Upper West Region, Ghana: Insights from hydrochemistry, pollution indices of groundwater, and multivariate statistics,” *Innovation and Green Development*, vol. 3, no. 1, p. 100099, Mar. 2024, doi: 10.1016/j.igd.2023.100099.
- [75] E. D. Sunkari, M. Abu, and M. S. Zango, “Geochemical evolution and tracing of groundwater salinization using different ionic ratios, multivariate statistical and geochemical modeling approaches in a typical semi-arid basin,” *J Contam Hydrol*, vol. 236, p. 103742, Jan. 2021, doi: 10.1016/j.jconhyd.2020.103742.
- [76] WHO, “Guidelines for Drinking-water Quality,” 2017.
- [77] L. C. Backer, “Assessing the Acute Gastrointestinal Effects of Ingesting Naturally Occurring, High Levels of Sulfate in Drinking Water,” *Crit Rev Clin Lab Sci*, vol. 37, no. 4, pp. 389–400, Jan. 2000, doi: 10.1080/10408360091174259.
- [78] H. Craig, “Standard for Reporting Concentrations of Deuterium and Oxygen-18 in Natural Waters,” *Science (1979)*, vol. 133, no. 3467, pp. 1833–1834, Jun. 1961, doi: 10.1126/science.133.3467.1833.

- [79] G. Strauch, P. Schreck, G. Nardin, and M. Gehre, "Origin and Distribution of Sulphate in Surface Waters of the Mansfeld Mining District (Central Germany)—A Sulphur Isotope Study," *Isotopes Environ Health Stud*, vol. 37, no. 2, pp. 101–112, Sep. 2001, doi: 10.1080/10256010108033287.
- [80] B. Vokal-Nemec, J. Szaran, A. Trembaczowski, S. Halas, T. Dolenec, and S. Lojen, "Sulphate Sources in the Sava and Ljubljana Rivers, Slovenia, Inferred from Sulphur and Oxygen Isotope Compositions," *Aquat Geochem*, vol. 12, no. 3, pp. 199–220, Sep. 2006, doi: 10.1007/s10498-005-5792-3.