

UNIVERSIDAD DE COSTA RICA
SISTEMA DE ESTUDIOS DE POSGRADO

INVESTIGACIÓN HIDROGEOLÓGICA PARA DETERMINAR EL ORIGEN DEL ARSÉNICO
EN AGUAS PARA CONSUMO HUMANO EN LA REGIÓN NOROESTE DE AGUAS
ZARCAS, SAN CARLOS, ALAJUELA, COSTA RICA.

Tesis sometida a la consideración de la Comisión del Programa de Estudios de Posgrado
Centroamericano en Geología, para optar al grado y título de Maestría Académica en
Hidrogeología y Manejo de Recursos Hídricos.

NANCY JOHANA MOLLINEDO GARCÍA

Ciudad Universitaria Rodrigo Facio, Costa Rica.

2013

Dedicatoria

Al Ser Supremo Todopoderoso, por quien vivo y soy.

A mi madre, que siempre ha estado conmigo apoyándome en todo

A mis hijas, el motivo que me impulsa a salir adelante

A mis hermanos, por quienes siento un profundo respeto y admiración

*“El temor de Jehová es el principio de la sabiduría,
Y el conocimiento del Santísimo es la inteligencia”.*

Proverbios 9:10

Agradecimientos

Al Servicio Alemán de Intercambio Académico –DAAD–, sin su apoyo económico no hubiese sido posible realizar mis estudios de maestría, gracias por la confianza.

Por el soporte académico brindado durante mis estudios y su valiosa contribución para enriquecer éste trabajo de investigación:

A mi Directora de tesis, Ingrid Vargas Azofeifa

A mis asesores de tesis, Marco Barahona Palomo, Alejandro Arauz Cavallini y Stephanie Murillo Maikut

A mis profesores durante la maestría: Federico Arellano, Leda Roldán, Sandra Arredondo, Tatiana Cruz Ramírez, Cristian Campos y Héctor Zúñiga

Al Director del Posgrado en Geología, Mauricio Mora

A Eloísa Domínguez Mariani, profesora en el Área Química y Físico Química Ambiental de la Universidad Autónoma Metropolitana, Distrito Federal, México

A las siguientes instituciones, por la colaboración en la realización de los análisis necesarios para el desarrollo de la presente investigación y la disposición de su personal para realizar trabajo de campo y laboratorio:

Al Centro de Investigaciones en Contaminación Ambiental –CICA-UCR- en especial a Manuel Jiménez Díaz, Director; Melvin Alpízar Marín, Víctor Arias y Johan Molina del Laboratorio de Calidad de Aguas

Al Instituto Costarricense de Acueductos y Alcantarillados –AyA- especialmente al personal del Área Funcional de Hidrogeología y el Laboratorio Nacional de Aguas

A la Vicerrectoría de Investigación de la Universidad de Costa Rica

A la Escuela Centroamericana de Geología, en especial a Rolando Mora, Director de la Escuela y al personal de los Laboratorios de Geotecnia, Geoquímica y Petrografía por la donación de análisis.

A la Escuela de Química de la UCR, en especial a Mavis Montero y Leonardo Rojas Sánchez, encargado de la Unidad de Difracción de Rayos X

A Alfonso Salazar Matarrita, coordinador del Laboratorio de Fluorescencia de Rayos X del Centro del CICANUM-UCR- por la donación de análisis.

A Floria Bertsch y Freddy Blanco, Coordinadora y Encargado respectivamente del Laboratorio de Suelos y Foliare del Centro de Investigaciones Agronómicas –CIA-UCR-.

Por su colaboración durante el desarrollo de las actividades de campo en el área de investigación:

Al Dr. Dionisio Sibaja Anchía, Director del Área Rectora de Salud de Aguas Zarcas

A los representantes de las ASADAS de la zona de estudio: Mario López y Deiver Vega de ASA-5; Rafael Rojas Alvarado, Linda Vista; Bernardo Aguilar Chávez, Los Chiles; Luis Humberto Gamboa, Vuelta Kopper; Iván Ramírez, José Alberto Barrantes colaboradores de Asada La Palmera.

Kathy Dyhr y Johan Azofeifa Cañas, representantes de Biothermales,

Fredy Arroyo Bolaños y Jesús Porras Villegas, representantes de Termale del Bosque

Rev. y Sra. Marion F. Woods y Keytlin Arguello, Centro Rural Metodista.

Mauricio Mora Madrigal, representante de Prosanca

Juan Diego Morera, representante de Avícola Pozos
Aníbal Blanco Acuña, Director del Centro de Formación Profesional Monseñor Saravia; y Álvaro Soto, del INA
Mario Golcalves y Mainor Campos, representantes de Ticofrut
Javier Montealegre y Mario Ortega, representantes de Piñales Las Delicias
Marlon Rodríguez Herrera y su esposa Wendy, Hacienda Ganadera Carvajal.

Agradecimientos especiales:

A Ingrid Vargas Azofeifa, gracias por aceptarme para realizar éste trabajo de investigación bajo su dirección, por tener siempre palabras de aliento para mí durante todo el camino, por su amistad y comprensión.

A Clara Fernández, gracias por brindarme su amistad, apoyo y consuelo siempre que lo necesité.

A la señora Xinia Cambroneiro y su esposo Álvaro Ramos por darme alojamiento en su casa durante la etapa de campo y hacerme sentir en familia.

A mis amigos Jairo García Céspedes y Rafael Matamoros, gracias por su amistad y apoyo sincero e incondicional...

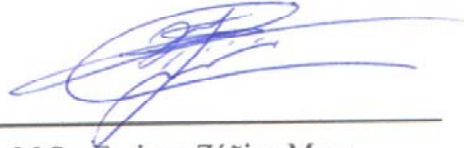
A mis compañeros de maestría y amigos César Alvarado Batres, Eddy Gómez Ramírez y José Pablo Bonilla, gracias por motivarme a seguir adelante.

A mi amigo y compañero de apartamento, Osberth Morales Esquivel, por acompañarme en esas interminables noches de desvelo haciendo la tesis.

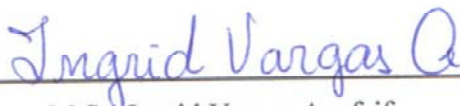
A Gretel Sánchez, por su apoyo incluso antes de llegar a Costa Rica por primera vez.

A mis amigas y amigos Paty Zamora, Edward Ruiz, Augusto Benavides, Harold Suárez, Katherine Prado, Jerson González y todos mis amigos ticos, gracias por formar parte de mi vida y tratarme tan bien durante mi estancia en Costa Rica.

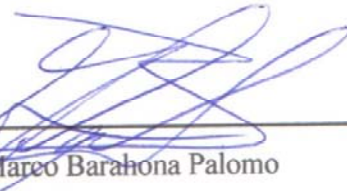
“Esta tesis fue aceptada por la Comisión del Programa de Estudio de Posgrado en Geología de la Universidad de Costa Rica, como requisito parcial para optar al grado y título de Maestría Académica en Hidrogeología y Manejo de Recursos Hídricos.”



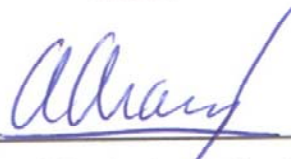
M.Sc. Enrique Zúñiga Mora
Representante de la Decana
Sistema de Estudios de Posgrado



M.Sc. Ingrid Vargas Azofeifa
Directora de tesis



M.Sc. Marco Barahona Palomo
Asesor



M.Sc. Alejandro Arauz Cavallini
Asesor



Dr. Mauricio Mora Fernández
Director
Programa de Posgrado en Geología



Nancy Johana Mollinedo García
Candidata

RESUMEN

Los resultados de esta investigación muestran las condiciones hidrogeológicas e hidrogeoquímicas en que se desarrolla el transporte del agua subterránea y que origina la presencia de arsénico en agua para consumo humano en la zona de Aguas Zarcas y La Palmera, San Carlos. Por medio del muestreo y análisis de tres matrices ambientales: aguas, suelos y rocas, se estudió la relación que existe entre las especies disueltas en el agua y el medio geológico natural.

Se identificaron tres unidades hidrogeológicas, dos de ellas someras (con una profundidad máxima de 27 metros), compuestas por depósitos aluviales y lahares; otra más profunda desarrollada en lavas de profundidad variable (entre 20 m y 80 m). El flujo subterráneo tiene una dirección general de sur a norte con ligeras desviaciones hacia el este y oeste, provocadas por la presencia de estructuras geológicas (Falla Volcán Viejo-Aguas Zarcas y Falla Florencia-Palmira).

Un total de 70 muestras de agua proveniente de nacientes, pozos, ríos y manantiales termales, fueron recolectadas y analizadas, además de 12 muestras de suelo y 20 muestras de roca, en busca de indicadores geoquímicos o procesos relacionados que aportaran información acerca del origen, natural o antropogénico, de las aguas con alto contenido de arsénico. Se identificaron tres grupos hidrogeoquímicos, cada uno de los cuales se asocia con un origen distinto: el Grupo I corresponde con aguas bicarbonatadas cálcicas y magnésicas, proveniente de pozos y manantiales de los acuíferos de la zona; el Grupo II son aguas sulfatadas del río Aguas Zarcas; el Grupo III, son aguas termales principalmente, son cloruradas y presentan los mayores contenidos de arsénico en aguas. Además, se determinó que los valores de temperatura, salinidad y la concentración de los iones sodio y cloruro, aumentan proporcionalmente a medida que el agua se mezcla con otras fuentes cercanas a diferentes estructuras geológicas y a manifestaciones geotermales en el sitio de investigación. Se concluye que la presencia de arsénico está relacionada con una anomalía geotérmica asociada al vulcanismo activo en la zona, debido al ascenso de fluidos termales hacia la superficie a través de las estructuras existentes que favorecen la mezcla de aguas termales con aguas meteóricas antes de ser descargadas en algunos sitios como manantiales.

Las evidencias de la mezcla de fluidos profundos ricos en As con aguas de reciente infiltración son: la presencia documentada de una anomalía geotérmica con capacidad de generación de electricidad; la permeabilidad inducida estructuralmente a través de una falla inversa, con varias fuentes alineadas, tanto termales como no termales; la existencia de productos de actividad hidrotermal (travertino enriquecido con As dentro de su estructura sólida) que afloran en la zona central de la

falla Florencia-Palmira; las aguas termales del tipo Cl-Na enriquecidas con As disuelto; la zona de enriquecimiento de As, en donde es posible encontrar nacientes no termales (frías) cuya composición se asemeja a la de las aguas termales conforme se acercan a la zona de falla y cuyo enriquecimiento de As muestra una correlación positiva con la temperatura, con la conductividad eléctrica y con el contenido de cloruro y sodio.

Este estudio sienta un precedente sobre la distribución del arsénico en Aguas Zarcas y su influencia en la calidad de vida de los habitantes y el desarrollo de esta región, a pesar de que a nivel mundial el problema de la contaminación con arsénico del agua para consumo humano es ampliamente conocido, la concentración de este elemento no está incluida como un parámetro de control para el análisis estándar de la calidad del agua de bebida en muchos países. En Costa Rica, según el Reglamento para la Calidad de Agua Potable, la determinación de arsénico está en el tercer nivel de control (N3); es decir, solamente se determina de forma obligatoria este contaminante en los acueductos con una población abastecida superior a los cincuenta mil habitantes.

ABSTRACT

The results of this research show the hydrogeological and hydrochemical conditions in which groundwater transport develops and the conditions that cause the presence of arsenic in drinking water supply in Aguas Zarcas and La Palmera, San Carlos. Three environmental matrices were sampled and analyzed –water, soil and rocks– in order to establish the relationship between dissolved species in water and the natural geological setting.

Three hydrogeological units were identified, two of which consist of shallow alluvial deposits and lahars, with a maximum depth of 27 meters; the deepest unit is composed by lava of variable depth (20 m - 80 m). Groundwater flows from south to north with slight deviations to the east and west, caused by the presence of geological structures (Volcán Viejo-Aguas Zarcas Fault and Florencia-Palmira Fault).

A total of 70 samples of water from springs, wells, rivers and hot springs, were sampled and analyzed, likewise 12 soil samples and 20 rock samples, in order to establish the geochemical indicators that provide information about the origin, natural or anthropogenic, of waters with high arsenic content. Three hydrogeochemical groups were identified, each of which is associated with a different origin: Group I corresponds to calcium and magnesium bicarbonate waters, these results are associated to wells and springs from aquifers in the area, the Group II are sulfated waters of the Aguas Zarcas river and Group III correspond to thermal waters mainly, these waters are chlorine and present the highest arsenic water content. In addition it was determined that the values of temperature, salinity, and content of sodium and chloride ions, increase proportionally as water mixes with other sources located close to different geological structures and geothermal manifestations in the research site. It is concluded that the occurrence of arsenic is associated with a geothermal anomaly related to active volcanism in the area, due to the rising of hot fluids rich in arsenic through existing structures that favors the mixing of hot waters with meteoric waters before been discharged in some places as springs. Evidences of mixing are: the documented presence of a geothermal anomaly with electricity generation capacity; the structurally induced permeability through a reverse fault, with several aligned thermal and non-thermal springs; the occurrence of products of hydrothermal activity (travertine enriched with As in its solid structure) that is located in the central area of the Florence-Palmira fault; hot springs Na-Cl type enriched with dissolved As; An arsenic enrichment zone, where it is possible to find non-thermal springs which composition is similar to the hot springs composition as they approach to the fault zone and in which the

enrichment of As shows a positive correlation with temperature, electrical conductivity, sodium and chloride content.

This study establish a precedent about arsenic distribution in Aguas Zarcas and its influence on the quality of life of the citizens and the development of this region, in spite of the global pollution problem of arsenic in drinking water is well known, this contaminant is not yet included as a quality parameter in a standard analysis for many countries. In Costa Rica the Regulations for Drinking Water Quality ranks the arsenic in the third control level (N3), consequently it is only mandatory where the water supply systems serve a population greater than fifty thousand inhabitants.

ÍNDICE

RESUMEN	vi
ÍNDICE	x
ÍNDICE DE FIGURAS	xii
ÍNDICE DE TABLAS	xiv
LISTADO DE ACRÓNIMOS Y ABREVIATURAS	xv
INTRODUCCIÓN	1
1. Antecedentes	2
2. Justificación	6
3. Planteamiento del problema	6
4. Hipótesis de la investigación	7
5. Objetivo general	7
6. Objetivos específicos	7
Capítulo 1 ASPECTOS GENERALES DE LA ZONA DE INVESTIGACIÓN	8
1.1 Delimitación del área de investigación	8
1.2 Ubicación del área.....	8
1.3 Vías de acceso	8
1.4 Zonas de vida	8
1.5 Usos del suelo	10
1.6 Meteorología	11
1.7 Geomorfología regional	12
1.8 Rasgos geológicos y estructurales regionales	13
Capítulo 2 ASPECTOS GENERALES SOBRE EL ARSÉNICO	16
2.1 Propiedades físicas y químicas	16
2.2 Fuente y ocurrencia del arsénico en el ambiente	17
2.3 Movilización en matrices ambientales	19
2.4 Niveles ambientales	22
2.5 Toxicidad	22
2.6 Rutas de exposición al arsénico	23

2.7	Biodegradación, bioacumulación	24
2.8	Procedimientos analíticos	25
2.9	Normativa nacional e internacional	27
Capítulo 3 METODOLOGÍA		30
3.1.	Compilación y tratamiento previo de datos	30
3.2.	Fase de campo	32
3.3.	Calidad de la información obtenida en campo	44
3.4.	Resultados y discusión	44
Capítulo 4 RASGOS GEOMORFOLÓGICOS Y GEOLÓGICOS LOCALES		51
4.1	Geomorfología local	51
4.2	Geología local	54
4.3	Composición química y mineralógica de las rocas	61
4.4	Composición química y mineralógica de los suelos	63
Capítulo 5 RASGOS HIDROGEOLOGICOS.....		68
5.1	Zona no saturada	68
5.2	Zona saturada	71
Capítulo 6 GEOQUIMICA DEL AGUA.....		76
6.1	Caracterización geoquímica de las aguas	76
6.2	Facies hidrogeoquímicas	81
6.3	Relaciones iónicas: interacciones agua-suelo, agua-roca y mezclas	86
6.4	Constituyentes minoritarios	92
6.5	Isótopos ambientales	93
Capítulo 7 FUENTE DEL ARSÉNICO Y SU INFLUENCIA EN LA CALIDAD DEL AGUA PARA CONSUMO HUMANO.....		101
7.1.	Fuente del arsénico	101
7.2.	Contenido de As en las diferentes matrices ambientales analizadas	104
7.3.	Modelo conceptual	115
7.4.	Calidad del agua para consumo humano	116
7.5.	Alternativas para el tratamiento de aguas con As	120
CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....		126
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS		130
ANEXOS		136

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1	Mapa de Latinoamérica mostrando la localización de los sitios en donde el agua superficial y subterránea tiene altos niveles de arsénico.	3
Figura 2	Ubicación geográfica del área de estudio.	9
Figura 3	Promedio de precipitación mensual para 6 estaciones en los alrededores del área de estudio (arriba) y del promedio de temperatura máxima en 3 estaciones (abajo).	12
Figura 4	Mapa geológico simplificado de los centros volcánicos Poas y Platanar-Porvenir.....	15
Figura 5	(Izquierda) Diagrama Eh-pH de especies acuosas de arsénico en el sistema As-O ₂ -H ₂ O. (Centro) Especies de As (V) y (Derecha) As (III) en función del pH.	16
Figura 6	Minerales de As. Izquierda: Oropimente (trisulfuro de arsénico). Derecha: Rejalgar.	17
Figura 7	Clasificación de los ambientes subterráneos propensos a problemas de As proveniente de fuentes naturales.	21
Figura 8	Metabolismo del arsénico en mamíferos: reducción, metilación oxidativa, reducción, metilación oxidativa, reducción, GSH; glutation reducido, GSSG; glutation oxidado, SAM; S-adenosilmetionina, SAH; S-adenosilhomocisteína.	24
Figura 9	Diagrama que representa los pasos seguidos durante el desarrollo del proyecto.	33
Figura 10	Esquema que representa los pasos a seguir en la toma de muestras para análisis de arsénico. La purga del pozo se omite en caso de que sea otro tipo de fuente la que se muestrea, por ejemplo un manantial.	36
Figura 11	Muestra de mano recolectada para su análisis posterior por medio de sección delgada, DRX y FRX.	40
Figura 12	Esquema de campo del método del doble anillo. Cada prueba se realizó a una profundidad entre 40 y 50 cm del nivel del suelo.	46
Figura 13	Rango de $\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^2\text{H}$ en diferentes tipos de agua y en acuíferos en diversos tipos de roca. El círculo y la línea obscura representan los valores hallados para estos parámetros en la presente investigación.	48
Figura 14	Mineralogía de 15 muestras de roca mediante la técnica de Difracción de Rayos X, distribuidos según su frecuencia.	63
Figura 15	Minerales presentes en el suelo, identificados mediante Difracción de Rayos X.	64
Figura 16	Gráfica de distancias euclidianas para la concentración en escala logarítmica de base 10 en los suelos de la zona de investigación.	65
Figura 17	Relación entre concentración de aluminio y hierro en las muestras de suelos del área de estudio y la diferencia de pH medido en agua (H ₂ O) y el medido en KCl.	67
Figura 18	Curvas de distribución granulométrica para 12 muestras de suelo en el área de estudio. Las muestras de los suelos 2,4 – 6,9,10 dan curvas muy similares.	68
Figura 19	Actividad de los suelos determinada en función del índice de plasticidad y el porcentaje de finos.	70
Figura 20	Rango de conductividad, por tipo de fuente (en $\mu\text{S}/\text{cm}$)	77
Figura 21	Rango de pH, por tipo de fuente.	78
Figura 22	Rango de temperatura, por tipo de fuente (en °C)	78
Figura 23	Rango de oxígeno disuelto, por tipo de fuente (en mg/L)	79

Figura 24	Rango de Eh, por tipo de fuente (mV). La gráfica representa la relación de los parámetros Eh-pH con la presencia de As (III) y As (V) en los puntos de muestreo donde se determinaron concentraciones de As (III) y As (V).	80
Figura 25	Gráfico de Chadha presentando las agrupaciones propuestas.	81
Figura 26	Diagrama de Piper. Las flechas indican la dirección de la evolución de la composición química del agua, en relación con el sentido del flujo –tanto superficial como subterráneo– en la zona de estudio.	86
Figura 27	Relación rMg/rCa en cada punto de muestreo y su correlación con la conductividad eléctrica.	87
Figura 28	Relación rK/rNa en las aguas muestreadas y su correspondencia con la temperatura.	88
Figura 29	Relación $r(Ca+Mg)/r(K+Na)$ en cada punto de muestreo y su correlación con $rHCO_3/r(SO_4+Cl)$. La flecha indica la dirección en la cual las aguas son relativamente más antiguas, o bien tienen mayor longitud de recorrido.	89
Figura 30	Dependencia entre $rCl-rHCO_3$ y correspondencia entre la relación $rCl/rHCO_3$ y el pH.	90
Figura 31	Relación entre los iones SO_4 y Na con el ion Cl.	91
Figura 32	Gráfico de valores de icb , $icb(-)$ para cada punto de muestreo.	92
Figura 33	Estaciones recolectoras de agua de lluvia para análisis isotópico en: (Izq.) Instalaciones INA, La Marina. (Der.) Hacienda Carvajal, Concepción La Palmera.	93
Figura 34	Relación $\delta^{18}O$ y precipitación promedio por mes.	94
Figura 35	Distribución de $\delta^{18}O$ y δ^2H en muestras de aguas superficiales, subterráneas, termales y agua de lluvia. Los diferentes colores representan su clasificación de acuerdo a la zonificación hidrogeológica propuesta en el Cuadro 22.	96
Figura 36	Gráfica Cl^- vs. $\delta^{18}O$ en donde además se muestra la relación de mezcla entre los diferentes tipos de aguas. Los valores máximos del ion Cl^- se dan en las aguas termales. El círculo punteado representa la zona de mezcla.	98
Figura 37	Desplazamiento de $\delta^{18}O$ en muestras de aguas termales del área de investigación.	99
Figura 38	Diagrama de correlación entre $\delta^{18}O$ y los parámetros físico-químicos medidos en campo.	100
Figura 39	Relaciones de dependencia del As y algunos componentes y parámetros de las aguas en el área de investigación, con los que guarda relación directa. Los puntos rellenos corresponden a los sitios en donde se cuantificó As (V) y As (III).	103
Figura 40	Diagrama de Piper representando la magnitud de la conductividad eléctrica.	108
Figura 41	Espectro de fotopicos de las muestras NM27-A (roca) y NMMS-5 (sedimento).	112
Figura 42	Relación del contenido de As en el suelo con el porcentaje de materia orgánica (izquierda) y granulometría de los materiales (derecha).	114
Figura 43	Modelo conceptual regional del área de investigación.	117
Figura 44	Modelo conceptual local de la zona donde aflora travertino y presencia de aguas termales.	118
Figura 45	Diagrama trilinear de componentes mayoritarios en las aguas en la zona de estudio.	118
Figura 46	Diagramas de flujo de la metodología aplicable a la selección de tecnologías para la remoción de As en aguas: (izquierda) tratadas por red (derecha) usuarios privados.	122

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1	Línea de tiempo para la investigación sobre arsénico en Costa Rica.	5
Tabla 2	Comunidades con antecedentes de arsénico en agua de consumo humano y estimación de la población expuesta.	8
Tabla 3	Algunos métodos valorados en Costa Rica para el análisis de arsénico.	26
Tabla 4	Resumen de las regulaciones internacionales y nacionales para arsénico.	27
Tabla 5	Estaciones meteorológicas dentro y/o cerca de la zona de estudio.	31
Tabla 6	Criterios de selección de los puntos de muestreo.	31
Tabla 7	Análisis de laboratorio efectuados en las diferentes matrices ambientales.	36
Tabla 8	Resumen de la composición de las lavas que afloran en la zona de estudio.	56
Tabla 9	Resultados del análisis cualitativo de muestras de rocas mediante FRX.	61
Tabla 10	Síntesis de la mineralogía hallada en 15 muestras de roca mediante DRX.	62
Tabla 11	Resultados del análisis cualitativo de muestras de suelos mediante FRX.	64
Tabla 12	Algunas propiedades químicas de los suelos del área de estudio.	66
Tabla 13	Clasificación de los suelos del área de estudio según los sistemas actuales.	69
Tabla 14	Síntesis de las velocidades de infiltración (VI) por categoría y unidad litológica. La Unidad Calcárea La Palmera no se contempló para el análisis debido a que ninguna prueba de infiltración fue realizada en el área donde se localiza ésta unidad.	71
Tabla 15	Pozos y manantiales utilizados para el estudio de la zona saturada.	71
Tabla 16	Resumen de algunas características de los pozos utilizados para la construcción del mapa de equipotenciales.	75
Tabla 17	Información sobre la procedencia de las muestras.	76
Tabla 18	Principales características de las facies del Grupo I, aguas bicarbonatadas.	82
Tabla 19	Principales características de las facies del Grupo II, aguas sulfatadas.	84
Tabla 20	Principales características de las facies del Grupo III, aguas cloruradas.	85
Tabla 21	Concentraciones máximas y mínimas de componentes minoritarios, hallados en las aguas del área de estudio según las fuentes investigadas.	92
Tabla 22	Clasificación por grupos de aguas y rangos respectivos de $\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^2\text{H}$	95
Tabla 23	Rangos de valores para As total y algunas relaciones iónicas relevantes.	102
Tabla 24	Síntesis de las características de las aguas subterráneas someras.	108
Tabla 25	Parámetros de calidad de agua contenidos en el Reglamento para la calidad del agua potable. Decreto No. 32327-S, y los valores máximos recomendados.	119
Tabla 26	Ventajas y desventajas de algunas tecnologías de remoción de As.	124

LISTADO DE ACRÓNIMOS Y ABREVIATURAS

AAS	Atomic Absorcion Spectrometry
ASTDR-CSEM	Agencia para Sustancias Tóxicas y Registro de Enfermedades – División de Toxicología y Medicina Ambiental
ASADA	Asociación Administradora del Acueducto
As	Arsénico
As (III)	Arsénico trivalente
As (V)	Arsénico pentavalente
AyA	Instituto Costarricense de Acueductos y Alcantarillados de Costa Rica
BCF	Factor de Bioconcentración
CAS	Chemical Abstracts Service
CIA	Centro de Investigaciones Agronómicas, Universidad de Costa Rica
CICA	Centro de Investigación en Contaminación Ambiental, Universidad de Costa Rica
CICANUM	Centro de Investigaciones Atómicas, Nucleares y Moleculares, Universidad de Costa Rica
CIMAR	Centro de Investigación en Ciencias del Mar y Limnología, Universidad de Costa Rica
DMA	Ácido dimetilarsínico
ICP-MS	Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry
IGN	Instituto Geográfico Nacional
MCL	Maximum Contaminant Level
MMA	Ácido monometilarsónico
MOPT	Ministerio de Obras Públicas y Transportes, Costa Rica
ppb	Partes por billón, unidad de medida que expresa concentraciones muy pequeñas, equivalente a 1 microgramo por litro (1 µg/L)
ppm	Partes por millón, unidad de medida que expresa concentraciones muy pequeñas, equivalente a 1 miligramo por litro (1 mg/L)
SENARA	Servicio Nacional de Aguas Subterráneas, Riego y Avenamiento. Costa Rica
TMAO	Oxido trimetil arsina
UNICEF	Fondo de las Naciones Unidas para la Infancia
WHO	World Health Organization
USEPA	United States Environmental Protection Agency

INTRODUCCIÓN

Muchas de las fuentes de agua utilizadas para el consumo humano en distintas partes del mundo son subterráneas, ya sean pozos o manantiales. La calidad natural del agua subterránea depende del medio geológico por donde circula y de los procesos biogeoquímicos (Freeze & Cherry, 1979), sin embargo, el agua puede contener especies químicas que comprometan su calidad para distintos usos –incluyendo el consumo humano-. Una de las especies encontradas naturalmente en el agua que puede afectar su calidad es el arsénico.

El arsénico (As) es un elemento potencialmente cancerígeno (OMS, 2001) que puede llegar a contaminar desde el agua, suelo y aire hasta los alimentos por medio del agua de irrigación y de ganadería.

Dada su naturaleza, se ha establecido un límite de concentración máxima en el agua de consumo humano de 10 ppb (1993) con la finalidad de proteger la salud pública (OMS, 2006). Este valor es utilizado como base para el desarrollo de normativa local en muchos lugares del mundo, sin embargo todavía hay países que utilizan el valor inicial recomendado por la OMS (50 ppb 1963, 1984) debido en su mayor parte a limitaciones económicas.

La presencia de arsénico en el agua superficial y subterránea está asociada con frecuencia, a zonas geológicamente diversas: metasedimentos con filones mineralizados, formaciones volcánicas y vulcano sedimentarias, sistemas hidrotermales actuales y cuencas aluviales terciarias y cuaternarias (Lillo, 2007); aunque también existen causas antropogénicas que pueden contaminarla, como por ejemplo, la minería, el uso de plaguicidas en la agricultura, desecantes y conservantes de madera (Bundschuh *et al.*, 2008).

En países como Argentina, Bolivia, Chile, México y Perú, al menos 4 millones de personas dependen de agua para consumo que contiene arsénico (Bundschuh *et al.*, 2009). En Bolivia, Brasil, Costa Rica, Ecuador, El Salvador y Guatemala, se ha detectado arsénico en aguas de consumo humano, sin embargo se desconoce la cantidad de personas que consumen estas aguas (*Ibíd*).

La mejora en la detección de elementos en conjunto con hallazgos toxicológicos ha contribuido a que la Organización Mundial de la Salud redujera el valor máximo admisible (MCL) de arsénico en el agua para consumo humano desde 50 µg/L hasta 10 µg/L, el cual constituye el nivel de contaminación máxima (OMS 2001, 2006). El valor máximo admisible de arsénico en aguas de consumo humano según la Organización Mundial de la Salud (OMS, 2004), la EPA (OMS, 2004;

ATSDR, 2009) y la Comisión Europea (OMS, 2004) es de 10 µg/L. Estudios recientes sobre los efectos toxicológicos de la exposición humana crónica al arsénico, junto con una mejora en las técnicas de laboratorio y una mayor disponibilidad de instrumentación, permiten la detección de menos de 1 µg/L (Litter *et al.*, 2009). En Costa Rica la normativa establece el máximo admisible de 10 µg/L (La Gaceta No. 84, 2005).

El periódico La Nación de Costa Rica, realizó publicaciones sobre la contaminación por arsénico en el agua para consumo humano de las comunidades: Parcelas Caño Negro, en Altamira de Aguas Zarcas¹, en Cañas centro, El Jobo en La Cruz, Hotel en Cañas y Agua Caliente de Bagaces². A raíz de esta problemática surgió la necesidad de determinar el origen de dicho elemento en zonas seleccionadas del país. El Ministerio de Salud se publicó un decreto de emergencia para atender las comunidades afectadas (La Gaceta No. 81, 2012), sin embargo hasta la fecha no existen otros estudios en el país enfocados en identificar las causas de la existencia de arsénico en el agua.

La investigación hidrogeológica aquí planteada pretende comprobar la presencia de arsénico en el agua para consumo humano en los distritos Aguas Zarcas y La Palmera, Cantón San Carlos de la provincia de Alajuela, además de establecer el origen del arsénico detectado y brindar las recomendaciones necesarias para evitar que las fuentes de agua con concentraciones de arsénico superiores a los límites establecidos en la legislación nacional, sean utilizadas para abastecimiento público.

1. Antecedentes

Aunque es difícil establecer con precisión el número de personas expuestas a elevados niveles de arsénico en las regiones afectadas, algunas estimaciones para la región del Delta Bengal en la India, indican que 31 millones de personas están expuestas a agua con más de 50 µg/L y 50 millones con más de 10 µg/L (Kabay *et al.*, 2010). En América Latina, alrededor de 14 millones de personas están expuestas y todos los países de la región tienen alta incidencia pero los países más afectados son Argentina, Chile, México, Perú y Bolivia (Litter *et al.*, 2009) (Figura 1).

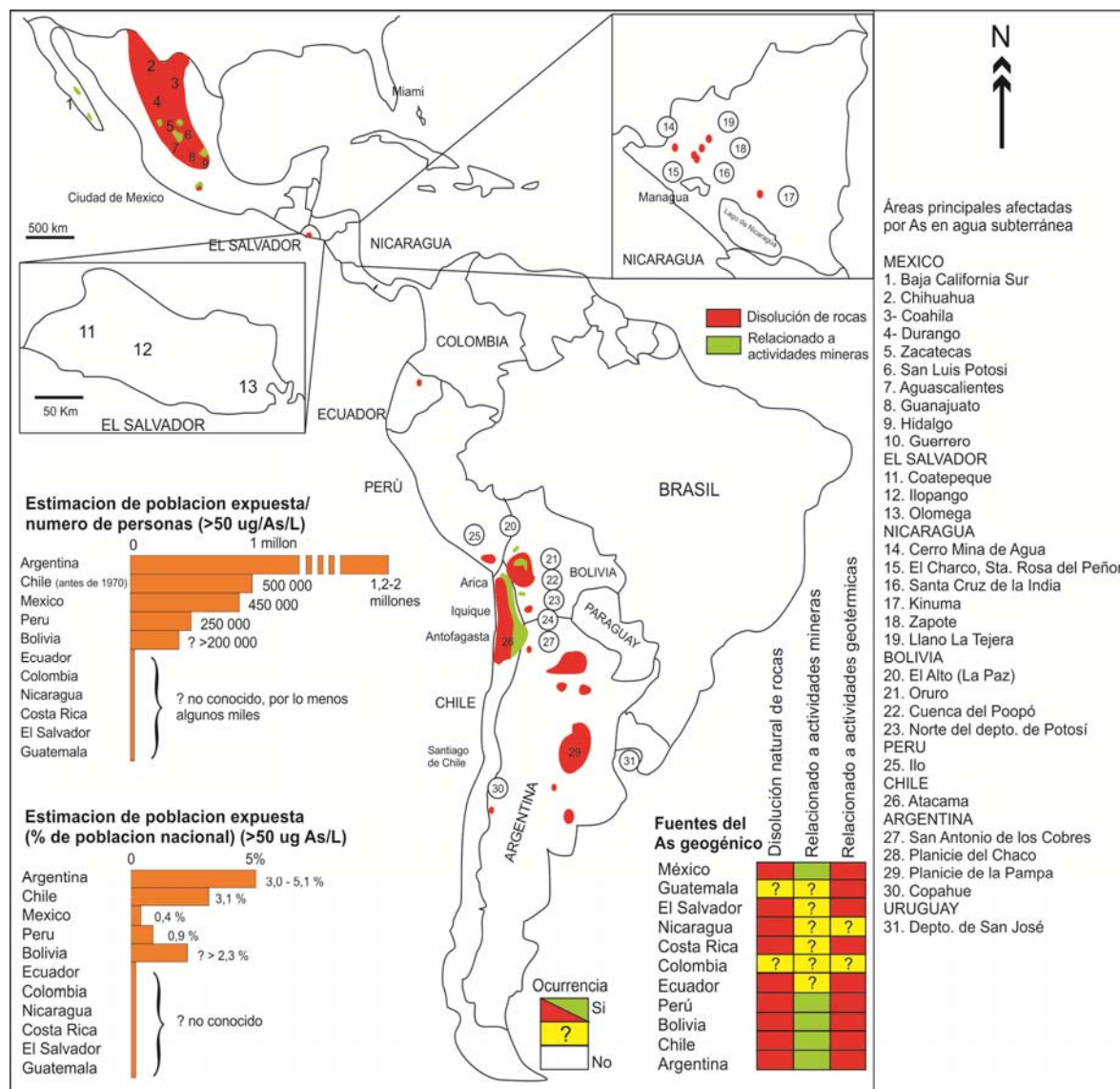
En la región centroamericana recientemente se documentó un caso en Nicaragua, asociado con procesos naturales en zonas donde las condiciones geológicas favorecen la presencia de arsénico. Las muestras fueron recolectadas de pozos excavados y manantiales en varios municipios localizados al noroeste de Nicaragua; dicho estudio reporta presencia de arsénico en

¹ Chinchilla, E. (16 de febrero de 2012). Detectan arsénico en acueducto rural de Aguas Zarcas. Periódico La Nación. Recuperado de: <http://www.nacion.com>

² Salazar, C. (3 de marzo de 2011). Cañas, Bagaces y El Jobo en Guanacaste con arsénico en el agua. Ticovisión, Recuperado de: <http://www.ticovision.com>

concentraciones del orden de 10,4 hasta 106,7 µg/L. Según los resultados, se estima que alrededor de 55,700 personas están ingiriendo agua contaminada con arsénico en todo el país (Barragne-Bigot, 2004).

Figura 1 Mapa de Latinoamérica mostrando la localización de los sitios en donde el agua superficial y subterránea tiene altos niveles de arsénico.



Adaptado de: Bundschuh, 2009.

En Costa Rica, el tema del arsénico ha sido abordado desde diferentes perspectivas, a través de varias tesis de la Universidad de Costa Rica y otros trabajos de investigación

- Pereira (1960) evaluó los residuos de As en hojas y granos de plantas de café atomizadas con arseniato de plomo; encontrando que las hojas viejas acumulan mayor cantidad que las jóvenes y que las raíces son capaces de absorber y acumular más As que otras partes de la planta.
- Haug (1975), halló concentraciones entre 0–30 ppm de As en suelos localizados en los cantones de Desamparados y Aserrí, obtenidas a diferentes profundidades (entre 0-5/5-20 cm); relacionando las concentraciones altas y bajas con la presencia/ausencia de Fe, Al, Ca, Mg y Mn en las muestras analizadas.
- Salgado (1995) desarrolló un método voltamperométrico para determinar As (III) en muestras de agua potable. La especiación se realizó por medio de reducción cuantitativa de As (V) a As (III), cuantificando la muestra antes y después de reducirla. El límite de detección obtenido fue 2.4 µg/L pero solo fue posible cuantificar As (III) en concentraciones mayores a 7.8 µg/L.
- Rodríguez (1997) determinó As inorgánico total en agua potable por espectroscopia de absorción atómica con generación de hidruros; probando que este método es muy rápido, sensible y exacto para el análisis cuantitativo de As inorgánico total, dando un límite de detección de 0.7 µg/L y cuantificación de 2.0 µg/L.
- Fernández (2011), realizó ensayos mediante espectrometría por generación de hidruros, en suelos de diferentes zonas cafetaleras de Costa Rica en donde se utilizaron compuestos de As como plaguicida; concluyendo que en los suelos, las características químicas del As dependerán del pH, textura, presencia de óxidos de Fe y Mn y demás componentes. Siendo el límite de detección de 0.2 mg/Kg y su límite de cuantificación de 0.6 mg/Kg.
- Hammarlund & Piñones (2009) investigaron aguas termales en los alrededores de los volcanes Miravalles y Rincón de la Vieja a partir de muestras recolectadas en pozos geotérmicos, fuentes termales y manantiales; reportando que de las 50 muestras analizadas, 35 exceden el MCL de As establecido por la OMS para agua potable.
- Villalobos & Hidalgo (2011) realizaron un informe para el AyA en donde exponen información general sobre el As y las tecnologías disponibles para su remoción del agua para consumo humano, realizando una comparación entre las ventajas y desventajas de cada método descrito.

- Mora (2011) presentó antecedentes sobre la contaminación por arsénico en el acueducto de Cañas, Guanacaste; y expone algunas acciones correctivas para disminuir su concentración en la red de distribución del mencionado acueducto.

Tabla 1 Línea de tiempo para la investigación sobre arsénico en Costa Rica.

	1960	1970	1980	1990	2000	2010
As en plantas de café	■					
As en suelos		■				■
As en agua: validación de métodos analíticos				■ ■		
As en aguas termales						■
Cuantificación de As en agua para consumo humano						■
Recopilación de tecnologías disponibles para su remoción del agua						■

Fuente: elaboración propia basada en las investigaciones citadas.

El Instituto Costarricense de Acueductos y Alcantarillados a través del Laboratorio Nacional de Aguas, ha determinado recientemente la presencia de arsénico en agua para consumo humano en algunas comunidades de los distritos Aguas Zarcas y La Palmera, pertenecientes al cantón de San Carlos en la Provincia de Alajuela. Consecuentemente, el 26 de abril de 2012 fue publicado en La Gaceta No. 81 el Decreto Ejecutivo No. 37072-S, el cual menciona que se encontró arsénico en el agua de varios acueductos en niveles superiores a los establecidos en la normativa legal y que es competencia del Ministerio de Salud abordar la situación mencionada, ya que representa un riesgo para las comunidades de Cerro Cortés, La Gloria, Los Llanos, Altamira, San José, Vuelta de Kopper, Caño Negro y Los Chiles del distrito de Aguas Zarcas, cantón de San Carlos; La Palmera, Santa Rosa, La Cocaleca y Concepción de la Palmera, del distrito La Palmera, cantón de San Carlos, Alajuela, decretando “Emergencia sanitaria debido a deficiencias en el suministro de agua apta para consumo humano”.

El arsénico es un elemento tóxico que puede causar diversas enfermedades en la piel, cáncer de riñón, vejiga, hígado y afecta el sistema vascular periférico y produce retardo mental en los niños (Kabay *et al.*, 2010).

Sin embargo, en muchas ciudades, el arsénico no está incluido como parámetro para un análisis estándar de calidad de agua de bebida. Una consecuencia de ésta situación, se hizo evidente en Nicaragua en 1994, cuando la Compañía Nacional de Agua perforó un pozo en la comunidad El Zapote, para abastecer a la población con agua potable. El recurso no fue analizado para arsénico, resultando en un envenenamiento de la población por dos años con arsénico a una concentración de

1320 $\mu\text{g/L}$ (Barragne-Bigot, 2004; Bundschuh *et al.*, 2007a; Altamirano Espinoza & Bundschuh, 2009 en Kabay *et al.*, 2010).

En Costa Rica, el reglamento para la calidad del Agua Potable Decreto No. 32327-S tiene al arsénico en el nivel tercero de control, el cual se realiza en acueductos con población abastecida mayor a 50,000 habitantes, lo cual indica que acueductos que suministran agua a poblaciones más pequeñas no están en la obligación legal de realizar análisis para éste elemento.

2. Justificación

Las directrices de salud a nivel mundial se han establecido desde hace varios años; por medio de la Organización Mundial de la Salud, entidad que ya había recomendado como criterio provisional un valor de 10 $\mu\text{g/L}$ (OMS, 2001) y en el año 2006 la EPA estableció el nivel permisible de arsénico en el agua para consumo humano a 10 $\mu\text{g/L}$ como nivel máximo contaminante (ATSDR, 2009).

En el año 2011 se dio a conocer por parte del AyA la presencia de arsénico en concentraciones superiores a la normativa de agua potable nacional, a raíz de esta situación surgió la necesidad de determinar el origen de dicho elemento en zonas seleccionadas del país. Esta investigación se desarrolla en forma complementaria al proyecto de investigación 802-B3-515, titulado: Caracterización hidrogeoquímica y determinación del origen del arsénico en aguas de consumo humano en sitios seleccionados de Costa Rica, el cual se realiza con el apoyo del Convenio específico de cooperación técnica entre la Universidad de Costa Rica y el Instituto Costarricense de Acueductos y Alcantarillados, firmado en octubre del 2013.

De acuerdo con la declaratoria de emergencia para Costa Rica (La Gaceta No. 81, 2012), es pertinente realizar investigaciones enfocadas al estudio de la naturaleza de la contaminación por arsénico. Este estudio consiste en definir las características hidrogeológicas de una determinada zona que involucra las nacientes y pozos de las comunidades de los alrededores de Aguas Zarcas, con la finalidad de establecer el origen del arsénico presente en el agua para consumo humano, evaluando para ello las características geológicas del entorno y el ambiente hidrogeoquímico en que se desarrolla el transporte del agua.

3. Planteamiento del problema

En Costa Rica hay pocos estudios relacionados con la presencia de arsénico en agua para consumo humano. El crecimiento demográfico y la creciente demanda de recursos hídricos para su uso como fuente de agua potable, hace evidente la falta de investigación sobre la proveniencia del arsénico y de cómo éste ha llegado a estar presente en el agua.

4. Hipótesis de la investigación

El arsénico encontrado en las fuentes naturales que son utilizadas para el abastecimiento público de agua de los distritos Aguas Zarcas y La Palmera, posee un origen natural; se deriva de los sistemas geotermales asociados con actividad volcano-tectónica presente en la zona.

5. Objetivo general

Estudiar la fuente que origina la presencia arsénico en el agua de consumo humano en Aguas Zarcas y alrededores por medio de las características hidrogeológicas e hidrogeoquímicas existentes en la zona.

6. Objetivos específicos

- Caracterizar hidrogeológicamente la zona situada en el sector oeste y noroeste de la comunidad Aguas Zarcas, para establecer un modelo conceptual.
- Establecer la composición de rocas y suelos en las zonas aledañas a las captaciones de agua para consumo humano, para valorar el posible origen del arsénico inorgánico y otros metales o especies químicas detectables, respecto al ambiente geológico en la zona de estudio.
- Determinar los parámetros fisicoquímicos y bacteriológicos de las aguas utilizadas para consumo humano y del agua de lluvia en sitios seleccionados para establecer una caracterización hidrogeoquímica de las aguas, que sirva como línea base de la zona de estudio.
- Definir si el uso actual del suelo en los alrededores de la zona investigada, podría generar fuentes potenciales de contaminación del agua para consumo humano.
- Evaluar las opciones existentes para la remoción de arsénico por debajo del nivel normado en la legislación nacional, para recomendar medidas de prevención.

Capítulo 1 ASPECTOS GENERALES DE LA ZONA DE INVESTIGACIÓN

1.1 Delimitación del área de investigación

La delimitación del área de estudio se realizó mediante el conocimiento previo de resultados de laboratorio que indicaban la presencia de arsénico en algunas comunidades. La Tabla 2 presenta un estimado de la población expuesta.

Tabla 2 Comunidades con antecedentes de arsénico en agua de consumo humano y estimación de la población expuesta.

Comunidad	Distrito	Población*		Cantón
		Hombres	Mujeres	
Cerro Cortés, La Gloria, Los Llanos, Altamira, San José, Vuelta de Kopper, Caño Negro y Los Chiles	Aguas Zarcas	10071	10168	San Carlos
La Palmera, Santa Rosa, La Cocaleca y Concepción de la Palmera	La Palmera	3389	2932	
* Población para todo el distrito		Subtotal	13460	13100
		Total	26560	

Basado en: Decreto Ejecutivo No. 37072-S, La Gaceta No. 81; INEC, Censo 2011.

1.2 Ubicación del área

El área de estudio es un polígono de forma cuadrada que abarca un área de 180 km² y se encuentra ubicada político-administrativamente dentro del cantón San Carlos, de la provincia de Alajuela, cubriendo parte del territorio de los distritos Palmera y Aguas Zarcas (Figura 1Figura 2).

Geográficamente, la mencionada zona está situada dentro de las siguientes coordenadas Lambert Norte: 490000 y 502000 (ESTE), 257000 y 272000 (NORTE).

1.3 Vías de acceso

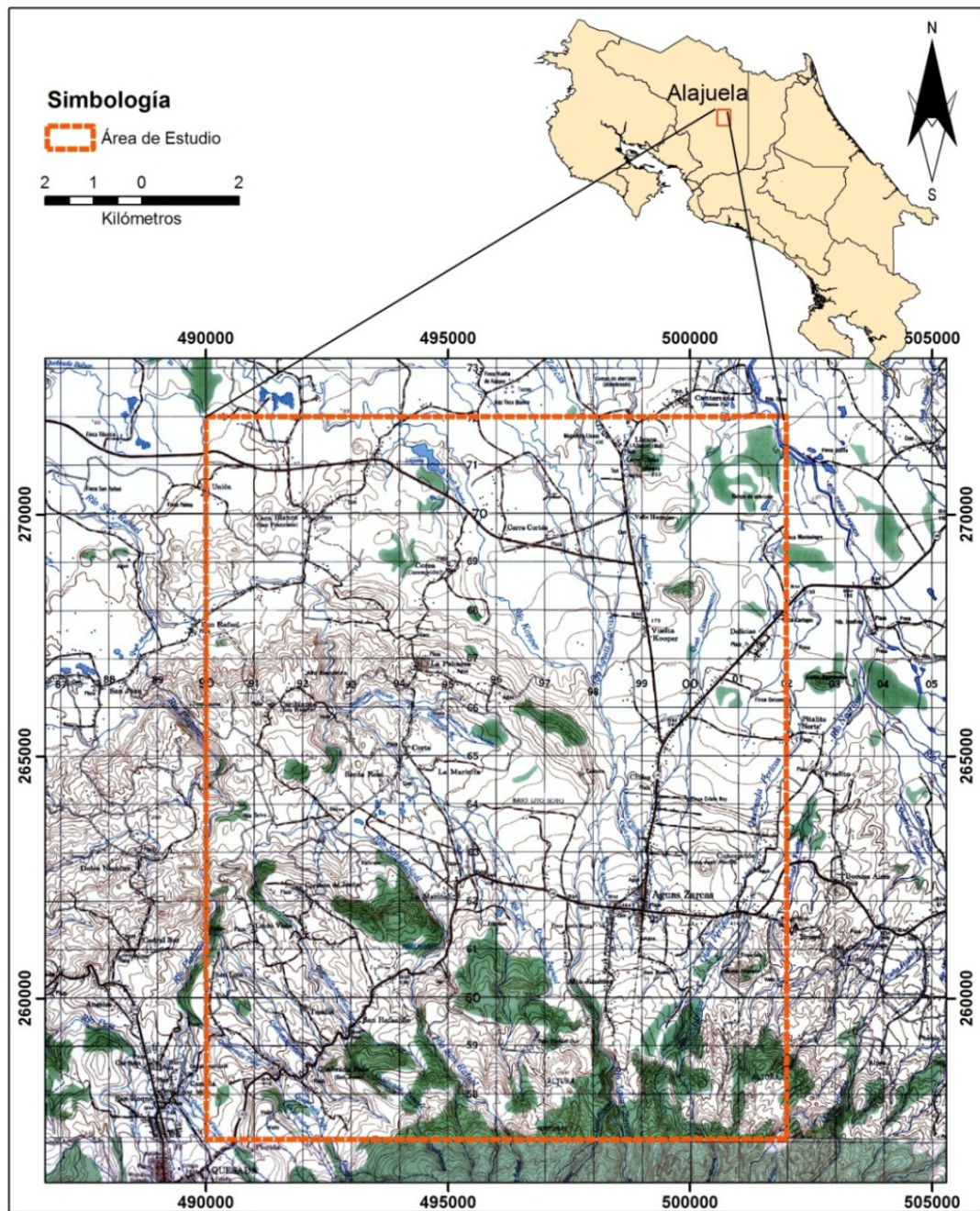
El principal poblado es Aguas Zarcas, ubicada aproximadamente a 17 kilómetros de Ciudad Quesada, al pie del complejo volcánico Platanar-Porvenir. Desde San José, puede tenerse acceso el área de estudio mediante carretera asfaltada por las siguientes vías:

- San José – Naranjo – Zarcero – Ciudad Quesada – Aguas Zarcas
- San José – Vara Blanca – Río Cuarto – Venecia – Aguas Zarcas
- San José – Puerto Viejo de Sarapiquí – Río Cuarto – Venecia – Aguas Zarcas

1.4 Zonas de vida

De acuerdo con un estudio realizado por el TEC (2008), en el área de estudio se encuentran presentes 7 zonas de vida (Anexo 1A), las cuales se describen a continuación de acuerdo a sus características principales.

Figura 2 Ubicación geográfica del área de estudio.



Fuente: Hoja Cartográfica Aguas Zarcas a escala 1:50000 Editada por el IGN (1986).

- Bh-T2: bosque húmedo en transición a per-húmedo. Tiene un rango de temperatura entre 24–30 °C y un ámbito de precipitación anual promedio entre 2000–4000 mm. En el área de estudio (límite norte) presenta un rango altitudinal menor a los 100 msnm, siendo una zona de vida típica de las llanuras de San Carlos (Quesada, 2007).

- Bmh-T: bosque muy húmedo tropical. Presenta un rango de temperatura entre 24-30 °C, su ámbito de precipitación fluctúa entre 4000–8000 mm anuales y su rango altitudinal entre 240 y 360 msnm (TEC, 2008). No exhibe una estación seca bien definida, lo que se presenta son periodos donde las lluvias disminuyen (los llamados veranillos). El bosque se caracteriza por presentar una estructura vertical de 4 a 5 estratos perennifolios, bien diferenciados, un abundante sotobosque, dominado por diferentes especies de palmeras. Se presentan árboles emergentes que sobrepasan los 50 m de altura (Quesada, 2007).
- Bmh-T12: es una subdivisión del anterior Bmh-T y es una transición del piso basal al premontano. Presenta temperaturas entre los 18 y 24 °C. En el área de estudio se encuentra dentro de un rango altitudinal entre 340 – 780 msnm (TEC, 2008).
- Bp-P: bosque pluvial premontano, caracterizado por temperaturas entre los 18 y 24 °C y por presentar una precipitación superior a los 4000 mm anuales (*Ibíd*). La especie más frecuente de esta zona es *Ulmus mexicana* (tirá), aunque también hay gran cantidad de géneros de las familias *Myrtaceae*, *Melastomataceae*, *Rosaceae*, *Lauraceae*. Los bosques de esta zona son siempre verdes, con alta diversidad, densos, con alturas que superan los 30 m (Quesada, 2007). Su rango altitudinal en el área de estudio está entre 680 – 1060 msnm.
- Bmh-P: bosque muy húmedo premontano, posee un amplio rango de precipitación, entre 4000 y 8000 mm como promedio anual. La vegetación del bosque original está constituida por especies como *Scheffera morototoni* (fosforilo), *Vochysia allenii* (botarrama), *Ruopala montana* (carne asada), *Cedrela odorata* (cedro amargo), *Turpinia occidentalis* (falso Cristóbal), *Ulmus mexicana* (tirá) (Quesada, 2007). Presenta un rango altitudinal entre los 400 y 500 msnm en la región bajo estudio y una temperatura entre 18 y 24 °C (TEC, 2008).
- Bmh-P4: constituye una sub división del bosque muy húmedo premontano, en una zona en transición a pluvial con precipitación anual promedio superior a los 8000 mm y temperaturas entre 18 y 24 °C (*Ibíd*).
- Bmh-P6: también es una subdivisión del bosque muy húmedo premontano, solo que ésta zona es del piso premontano en transición a basal, con temperaturas entre los 18 y 24 °C, y precipitación promedio anual que va desde los 4000 a 8000 mm (*Ibíd*).

1.5 Usos del suelo

Debido a que el área de investigación es extensa, podemos encontrar variedad de usos que los habitantes le dan al suelo, lo cual está estrechamente relacionado con sus actividades económicas. En el Anexo 1B puede verse el mapa del uso del suelo realizado con datos del año 1992.

En general el sitio no ha experimentado cambios significativos desde ese año, se conservan las áreas de bosque –natural, secundario e intervenido–, por lo menos en la mayor parte del área (aproximadamente un 40% del área total) ya que en la esquina noreste se ha establecido una importante área de cultivo de piña. Asimismo, las áreas de charrales han pasado a ser pastizales debido a que la producción local de leche de vaca ha ido en aumento con lo cual se han establecido pequeñas lecherías y también granjas avícolas. También es importante destacar la presencia de dos tajos, uno para la explotación de materiales utilizados como lastre en carreteras y el otro para obtener carbonato de calcio.

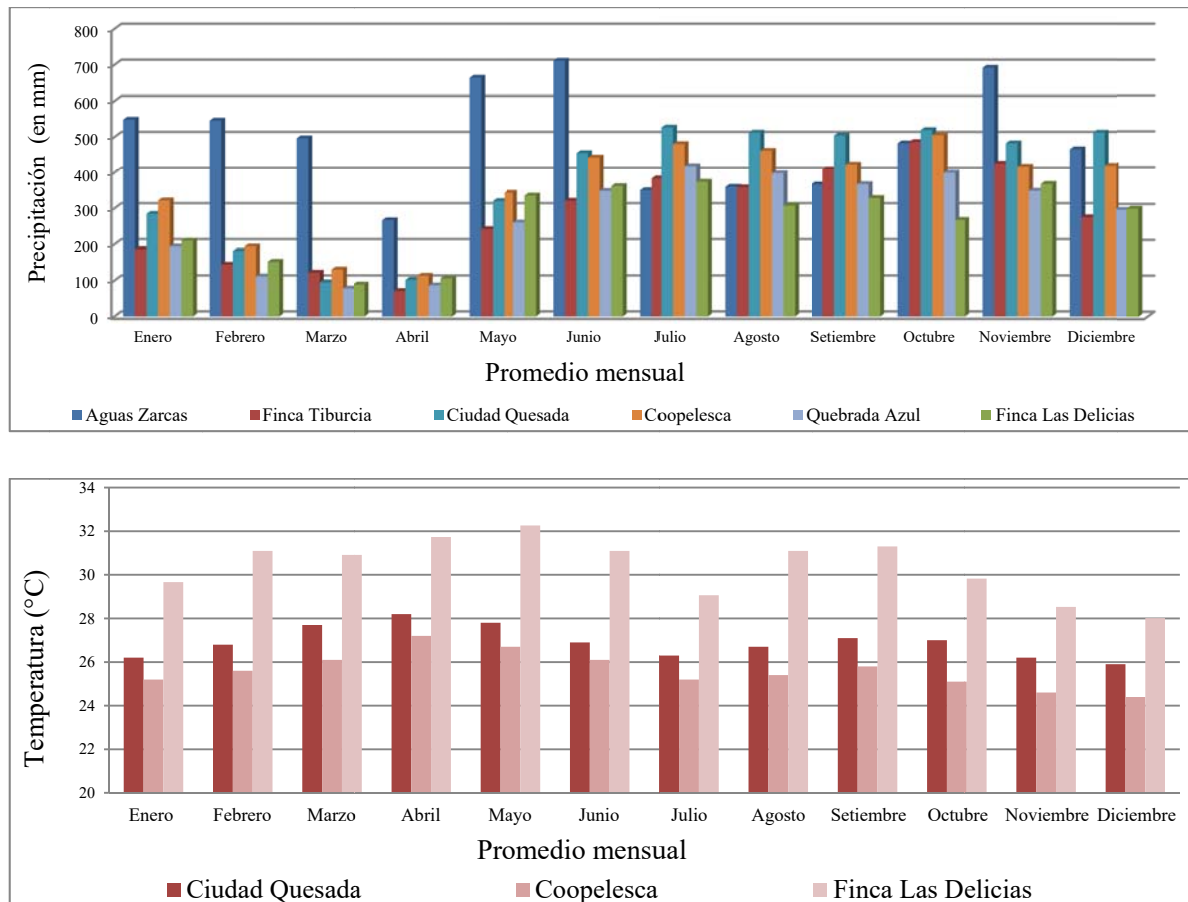
La existencia de fuentes termales le aporta un interés turístico a la zona, lo cual ha dado oportunidad de establecer varios centros recreativos.

1.6 Meteorología

El área de investigación se encuentra situada en una zona con altas precipitaciones (Figura 3 y Anexo 1C), como ha sido descrito en las zonas de vida, éstas van desde los 2000 mm hasta más de 8000 mm en promedio anual en la región con mayor nivel altitudinal.

De las 6 estaciones en los alrededores del área de investigación, todas tienen registro de precipitación y solamente 4 tienen de temperatura. Desafortunadamente estas estaciones presentan un registro incompleto de parámetros meteorológicos, ya que no todas registran los mismos parámetros y también hay ausencia de datos en algunos meses. La estación que registra más lluvia es la que se encuentra ubicada en Aguas Zarcas, con un promedio anual total de 5947.7 mm entre los años 2006 y 2011 (IMN, 2012). Respecto a la temperatura, la estación Las Delicias es la que registra mayores valores de temperatura máxima debido a que es una zona con bajos niveles altitudinales (aproximadamente entre 150-50 msnm), contrario a lo registrado en las otras dos estaciones, Ciudad Quesada y Coepelesca (aproximadamente a 650 msnm).

Figura 3 Promedio de precipitación mensual para 6 estaciones en los alrededores del área de estudio (arriba) y del promedio de temperatura máxima en 3 estaciones (abajo).



Fuente: Elaborado a partir de datos facilitados por el IMN, 2012.

1.7 Geomorfología regional

La Cordillera Volcánica Central de Costa Rica es un segmento de la cadena volcánica centroamericana, la cual está asociada con la subducción de la Placa de Cocos hacia el noreste, debajo de la Placa Caribeña; ésta actividad tectónica ha originado la presencia de numerosos centros eruptivos a lo largo de la Costa Pacífica de Centroamérica –otorgándole una morfología principalmente volcánica– (Alvarado & Carr, 1993).

La geomorfología de la zona de estudio es producto de las estructuras volcánicas y tectónicas existentes; uno de los rasgos más notorios consiste en la sección norte de una caldera originada por procesos asociados a erupciones del complejo volcánico Platanar-Porvenir (Tournon, 1980).

1.8 Rasgos geológicos y estructurales regionales

La mayor parte del sur de Centro América consiste en un cinturón volcánico Neógeno-Cuaternario que sobreyace un basamento oceánico Mesozoico; ésta región conocida como el bloque Chorotega, incluye Costa Rica y el oeste de Panamá; el límite entre el bloque Chorotega y el bloque Chortis en el norte está definido por una falla que se extiende desde la península de Santa Elena hasta el escarpe de Hess en el mar Caribe (Bundschuh & Alvarado, 2007). Por lo tanto, Costa Rica se encuentra inmersa dentro de un área considerada como un arco de subducción intra-oceánica que unió América del Sur y América Central en el Neógeno (Escalante, 1990 y Dengo, 1985 en Bundschuh & Alvarado, 2007). Su geología de valles de depósitos marinos del Cenozoico con rocas volcánicas y plutónicas sobre rocas oceánicas del Mesozoico continúa a lo largo de un cinturón de 200 km de ancho en el noroeste de Colombia (Dengo, 1985 en Bundschuh & Alvarado, 2007). Este margen convergente entre la subducente Placa de Cocos y la subducida Placa Caribeña, ocasiona la presencia de un frente volcánico activo que comprende múltiples conos, domos, calderas y numerosos eventos menores (Bundschuh & Alvarado, 2007).

El área bajo estudio se localiza al norte de la Cordillera Volcánica Central, específicamente hacia el flanco Nor-Noroeste del complejo volcánico Platanar-Porvenir; comprende los depósitos volcánicos de la actividad magmática que aconteció durante el Pleistoceno para esta parte de la Cordillera Volcánica Central, además de depósitos sedimentarios posteriores producto de la erosión, transporte y sedimentación de dichos depósitos volcánicos (Tournon, 1980; Ávila et al., 1980; Alvarado, 1984; Alvarado & Carr, 1993).

Los trabajos previos realizados en la zona se pueden ordenar cronológicamente como sigue:

Robin & Tournon (1978) determinaron que la composición de las tefras de uno de los conos piroclásticos en la región de Aguas Zarcas (Loma Morera) es la de un basalto alcalino.

Madrigal & Rojas (1980) describieron un grupo de por lo menos nueve conos piroclásticos al norte de Aguas Zarcas, emergiendo de la planicie aluvial, con baja elevación (20-130 sobre el nivel de la llanura) y pendientes moderadas (10-30 grados)

Alvarado, G. (1984) realizó un estudio sobre los aspectos petrológicos y geológicos de los volcanes y unidades lávicas del Cenozoico superior en Costa Rica –entre los cuales se encuentran los centros eruptivos Platanar, Porvenir y los conos piroclásticos del Conjunto Aguas Zarcas–. Petrográficamente, las lavas del Platanar se clasifican como andesitas augíticas y andesitas piroxénicas; y los conos se clasifican como lavas vesiculares y capas de tefras cuya composición es

análoga a las andesitas del Platanar, sin embargo su clasificación petrográfica se dificulta debido a que presenta productos alterados (*ibíd.*).

ICE (1991) indica que el complejo Volcánico Platanar-Porvenir está vinculado a una anomalía térmica regional controlada por lineamientos estructurales profundos. Dicho complejo es considerado como un campo geotérmico de categoría A1, es decir que tiene una vocación óptima para la extracción de calor, con una temperatura mayor a los 200 °C a los tres kilómetros de profundidad (*Ibíd.*).

Alvarado & Carr (1993) elaboraron un mapa geológico simplificado a escala 1:250,000 de una zona que abarca varios centros eruptivos (Figura 2), donde proponen el conjunto volcánico Platanar-Porvenir como un complejo con al menos una caldera profundamente erodada (Caldera Chocosuela), la cual ha sido rellenada por dos estratovolcanes del Cuaternario. Además, existe un depósito de *debris avalanche* asociado a colapsos gravitatorios en este macizo volcánico (*Ibíd.*).

Además de los depósitos volcánicos, en la zona existe un depósito de travertino ubicado en la localidad de La Palmera, al norte del área, el cual fue mencionado inicialmente por Malavassi & Madrigal (1970) y descrito por Monge & Castillo (1976). Posteriormente Pérez (1998) propuso una edad del Pleistoceno Superior para el travertino basado en su contenido de flora fósil. Según Pérez & Laurito (2003), el travertino está asociado con un sistema de fallas escalonadas de rumbo NW-SE paralelo al margen norte del Volcán Platanar, por el cual emergen aguas termales enriquecidas en carbonato de calcio provenientes de la Formación Venado.

Martens (2004) realizó un análisis de aspectos morfométricos de los conos de escoria de Costa Rica, dentro de los cuales se encuentran 9 conos ubicados en la zona de estudio y alrededores. Bergoeing & Brenes (2007) utilizaron imágenes satelitales Landsat para detectar una estructura compuesta por al menos 3 calderas concéntricas que se sitúan al oeste del complejo volcánico Platanar-porvenir.

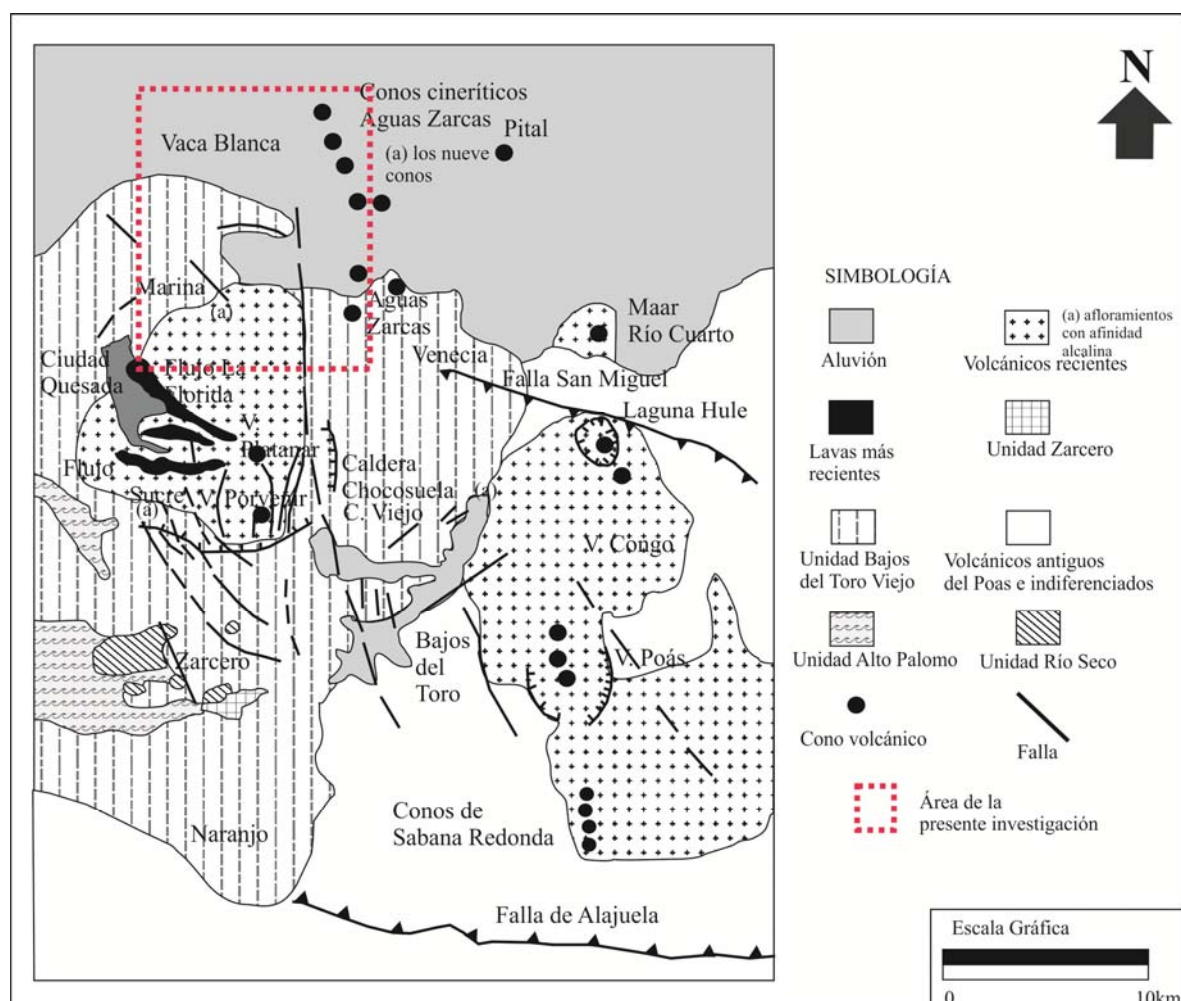
Alvarado & Gans (2012), propusieron la siguiente evolución para el complejo volcánico Platanar-Porvenir (Figura 4):

- a) Presencia de un basamento volcánico antiguo (coladas de lava, depósitos de flujos piroclásticos, lahares) sobre las cuales creció el macizo Platanar con tres rangos de edades bien diferenciables: (1) 29.0 – 11.1 Ma, (2) 4.2 – 4.1 Ma, (3) 1.57 – 1.55 Ma.
- b) Crecimiento del paleo volcán Chocosuela (0.55 – 0.43 Ma).
- c) Colapso del o de los volcanes con la generación de depósitos de flujos piroclásticos (0.58 – 0.44 Ma).

- d) Posible edificación de edificios eruptivos menores ($\approx 0.35 - 0.25$ Ma).
- e) Crecimiento de los volcanes Platanar y Porvenir (< 0.2 Ma).

Independientemente a éste estudio, Corrales & Zúñiga (2012) realizaron un levantamiento de afloramientos de una zona cuya extensión superficial es similar al área del presente estudio, donde identificaron al menos 10 unidades informales: Unidad de lavas basálticas, Unidad de lavas andesítico-basálticas, Unidad de lavas andesíticas, Unidad de lavas basáltico-andesíticas, Unidad de brechas lávicas, Unidad de tobas, Unidad de piroclastos y lavas escoriáceas, Unidad de lahares, Unidad de travertinos La Palmera y Unidad de depósitos coluvio-aluviales.

Figura 4 Mapa geológico simplificado de los centros volcánicos Poas y Platanar-Porvenir.



Adaptado de: Alvarado & Carr, 1993 (sin escala numérica).

Capítulo 2 ASPECTOS GENERALES SOBRE EL ARSÉNICO

El arsénico elemental (As) es un miembro del grupo 15 en la tabla periódica de los elementos, junto con el nitrógeno, fósforo, antimonio y bismuto. Su número atómico es 33 y tiene una masa de 74,91 (Bundschuh *et al.*, 2008). Es un elemento ampliamente distribuido en el medio ambiente y puede ocurrir en forma cristalina, en polvo, amorfa o vítrea (OMS, 2001).

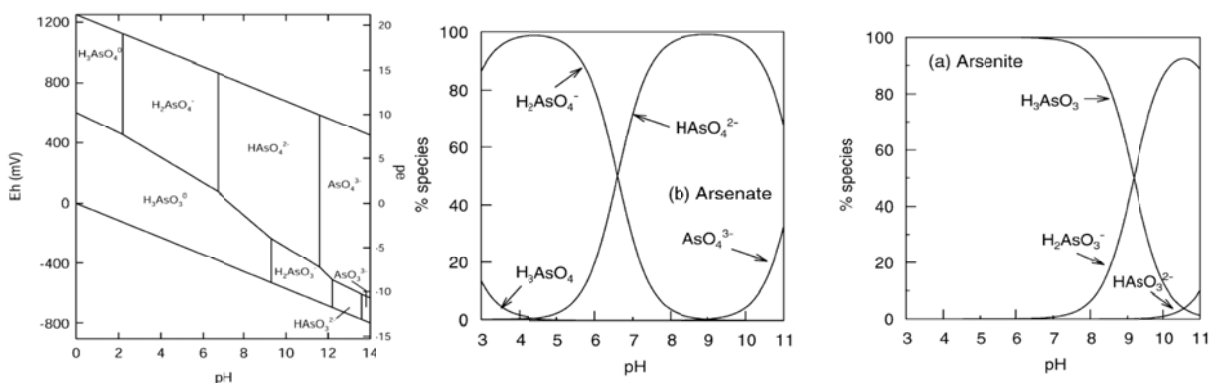
2.1 Propiedades físicas y químicas

El arsénico puede existir en cuatro estados de oxidación: -3, 0, +3 y +5, sin embargo, en aguas naturales se encuentra como As (III) y As (V) (Appelo & Postma, 1994). Bajo condiciones moderadamente reductoras, arsenito (+3) puede ser la forma dominante, pero el arsenato (+5) es generalmente el estado de oxidación más estable en ambientes oxigenados (*Ibíd*). Sus compuestos pueden clasificarse en tres grandes grupos (ATSDR, 2009):

- Inorgánicos: As (III) (trivalente, arsenitos); As (V) (pentavalente, arseniatos)
- Orgánicos
- Gas arsina (estado de oxidación -3)

Los campos de estabilidad de las especies de arsénico disueltas en agua están directamente relacionados con la presencia de oxihidróxidos, sustancias húmicas y minerales arcillosos, el pH del medio y el potencial redox; la relación entre estos dos últimos factores se traduce en diagramas Eh-pH, los cuales muestran la distribución de equilibrio de las especies dominantes en solución como función del pH y el Eh (Figura 5) (Appelo & Postma, 1994). La especiación es importante ya que su estado de oxidación determina el comportamiento en el medio ambiente (Smedley & Kinniburgh, 2002), así como su toxicidad para los seres vivos (Kabay *et al.*, 2010).

Figura 5 (Izquierda) Diagrama Eh-pH de especies acuosas de arsénico en el sistema As-O₂-H₂O. (Centro) Especies de As (V) y (Derecha) As (III) en función del pH.



Tomado de: Smedley & Kinniburgh, 2001

2.2 Fuente y ocurrencia del arsénico en el ambiente

La liberación de As al ambiente es el resultado tanto de las actividades humanas como de la naturaleza.

Usualmente se encuentra en cantidades traza en todas las rocas, suelos, agua y aire; sin embargo, en ciertas regiones las concentraciones pueden ser más altas debido a la presencia de fuentes naturales como la meteorización de rocas que contienen minerales de arsénico (Figura 6), emisiones volcánicas, (Bundschuh, *et al.*, 2008) y actividad geotérmica; o como resultado de actividades antropogénicas, incluyendo la minería metálica, fundición de metales, quema de combustibles fósiles, uso de pesticidas, aplicación de preservantes de maderas y diversos procesos industriales como la manufactura de vidrio, aleaciones no ferrosas, fabricación de pinturas, colorantes y medicamentos (OMS, 2001; ASTDR, 2009).

Figura 6 Minerales de As. Izquierda: Oropimente (trisulfuro de arsénico). Derecha: Rejalgar.



Tomado de: ATSDR, 2009.

2.2.1 Fuentes geogénicas

El arsénico es el principal constituyente en más de 200 especies minerales, de las cuales cerca del 60% son arseniatos, el 20% sulfuros y sulfosales, y el 20% restante incluyen arseniuros, arsenitos, óxidos y arsénico elemental (Onishi, 1969 en OMS, 2001).

El más común de los minerales de arsénico es la arsenopirita, FeAsS , pero existe una amplia variedad de minerales que contienen arsénico como constituyente principal, entre los cuales se pueden mencionar: Niccolita (NiAs), Rejalgar (AsS), Oropimente (As_2S_3), Cobaltita (CoAsS), Arsenopirita (FeAsS), Tennantita [$(\text{Cu},\text{Fe})_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$], Enargita (Cu_3AsS_4), Arsenolita (As_2O_3), Claudetita (As_2O_3), Escorodita ($\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), Annabergita [$(\text{Ni},\text{Co})_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$], Hoernesita ($\text{Mg}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$), Hematolita [$(\text{Mn},\text{Mg})_4\text{Al}(\text{AsO}_4)(\text{OH})_8$], Conicalcita [$(\text{CaCu}(\text{AsO}_4)(\text{OH}))_2$], Farmacosiderita [$\text{Fe}_3(\text{AsO}_4)_2(\text{OH})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$] (Lillo, J. 2007).

El arsénico se encuentra asociado a varios tipos de depósitos minerales, especialmente aquellos que incluyen mineralización con azufre (Boyle & Jonasson, 1973 en OMS, 2001). La capacidad del As para unirse al azufre significa que éste tiende a ser asociado con depósitos minerales de sulfuros, ya sea en minerales de As separados o como trazas de un constituyente menor en otros minerales de azufre. Esto también puede hacer que los niveles de As en suelos se incrementen, debido a que en suelos el transporte se da en forma coloidal, favoreciendo la disolución y movilidad de constituyentes traza (OMS, 2001).

Las concentraciones mayores de arsénico se encuentran en las áreas mineralizadas asociadas a los metales de transición como Ag, Au, Cd, Mo, P, Pb, Sb y W; siendo además un componente ubicuo en sistemas geotermales tanto activos como fósiles, donde aparece junto a Hg, Sb, Se, Tl, B, Li, F y H₂S, todos ellos reconocidos actualmente como contaminantes de origen geotermal (Bundschuh, 2009). Los óxidos de hierro, manganeso y aluminio son seguramente las fuentes y sumideros de arsénico más importantes en los acuíferos, debido seguramente a su amplia presencia, su química y su tendencia a cubrir otras partículas (*Ibíd*).

Aunque las principales fuentes geogénicas de As incluyen materiales aluviales, sedimentarios y rocas mineralizadas metasedimentarias, y rocas volcánicas y depósitos relacionados, hallazgos recientes indican que el As también es liberado de sedimentos glauconíticos, lo que sugiere que no todas las fuentes geológicas y condiciones para la liberación de As en las aguas han sido identificados (Barringer & Reilly, 2012).

2.2.2 Fuentes antropogénicas

Durante 1983, los pesticidas arsenicales fueron una de las mayores clases de agentes para biocontrol usados en los Estados Unidos (Woolson, 1983 en OMS, 2001). Desde 1960 tiene uso como herbicida, desde compuestos inorgánicos (incluyendo arseniato de calcio y acetoarsenito de cobre) hasta inorgánico (OMS, 2001). Para 1990, se estimó que el uso de arsénico en los Estados Unidos era de 70% para la preservación de madera, 22% en químicos agrícolas, 4% en vidrio, 2% en aleaciones no ferrosas y 2% en otros usos, incluyendo semiconductores (OMS, 2001).

En Costa Rica, algunos compuestos arsenicales fueron utilizados años atrás para controlar plagas como el ojo de gallo en plantaciones de café. No obstante, éstos fueron prohibidos de manera definitiva en 1999, mediante el Decreto No.27773-MAG-S (Fernández, 2011).

2.3 Movilización en matrices ambientales

En la naturaleza, cuando los minerales que contienen arsénico se oxidan, liberan el arsénico hacia el agua. Esto explica los problemas por la presencia de arsénico en el agua subterránea en muchos sitios del mundo. Por ejemplo en Bangladesh, en donde el uso del agua subterránea es muy alto y se estima que existen aproximadamente entre 4-10 millones de pozos, ésta excesiva extracción de agua y consecuente disminución en el nivel freático para irrigación de arroz y otros requerimientos, ha conducido a la exposición y posterior oxidación del arsénico contenido en la pirita en sedimentos. Como el nivel freático asciende después de la lluvia, el arsénico lixivia del sedimento hacia el acuífero (OMS, 2001).

La especiación determina como los compuestos de arsénico interactúan con el ambiente. Por ejemplo el comportamiento del arsenito y el arseniato en los suelos, difiere considerablemente; en una arena arcillosa no adsorbente, el arsenito es 5-8 veces más móvil que el arseniato (Gulens et al, 1979 en OMS, 2001). El pH del suelo también influencia la movilidad del arsénico, a un pH de 5.8 el arseniato es ligeramente más móvil que el arsenito, pero cuando el pH cambia de ácido a neutral y básico, el arsenito incrementa su tendencia a ser la especie más móvil, aunque ambas movilidades incrementan con el incremento del pH (*Ibíd*). En suelos fuertemente adsorbentes, la tasa de transporte y especiación están influenciadas por el contenido de carbono orgánico y población microbiana (Fernández, 2011). Tanto el arsenito como el arseniato son transportados a tasas menores en suelos fuertemente adsorbentes que en suelos arenosos (*Ibíd*).

2.3.1 Agua

A diferencia de la contaminación debida a actividades humanas, que producen en general una problemática de carácter localizado, las concentraciones elevadas de As de origen natural afecta a grandes áreas (Bundschuh, 2009). La presencia de As de origen natural en el agua –tanto superficial como subterránea– está regulada principalmente por tres factores: la fuente primaria del As (geosfera y atmósfera), los procesos de movilización y retención de As en la interacción fase sólida/fase líquida, el transporte de As en el agua (*Ibíd*).

Tanto el As (V) como el As (III) son móviles en el medio, aunque este último es el estado más móvil y de mayor toxicidad (Bundschuh, 2009). En general, en aguas superficiales, el As (V) predomina sobre el As (III) (Figura 4). En aguas subterráneas pueden encontrarse ambos estados de oxidación ya que las concentraciones de As (III) y As (V) dependen de la entrada de As en el sistema, de las condiciones redox y de la actividad biológica (*Ibíd*).

Los principales mecanismos geoquímicos de liberación y movilización de arsénico a las aguas son: oxidación de sulfuros, disolución de minerales, desorción a pH elevado bajo condiciones oxidantes, desorción y disolución de As relacionadas con cambios a condiciones reductoras, desorción por reducción de superficie específica en la fase sólida y desorción por reducción en la carga de superficie de la fase sólida (Figura 7); sin embargo, la movilización es además controlada por las condiciones hidrogeológicas, geomorfológicas y geológicas; así como también del clima, patrones de uso del suelo y explotación de agua subterránea (Smedley & Kinniburgh, 2002; Lillo, 2003; BGS y DPHE en Smedley & Kinniburgh, 2001; en Bundschuh, 2009).

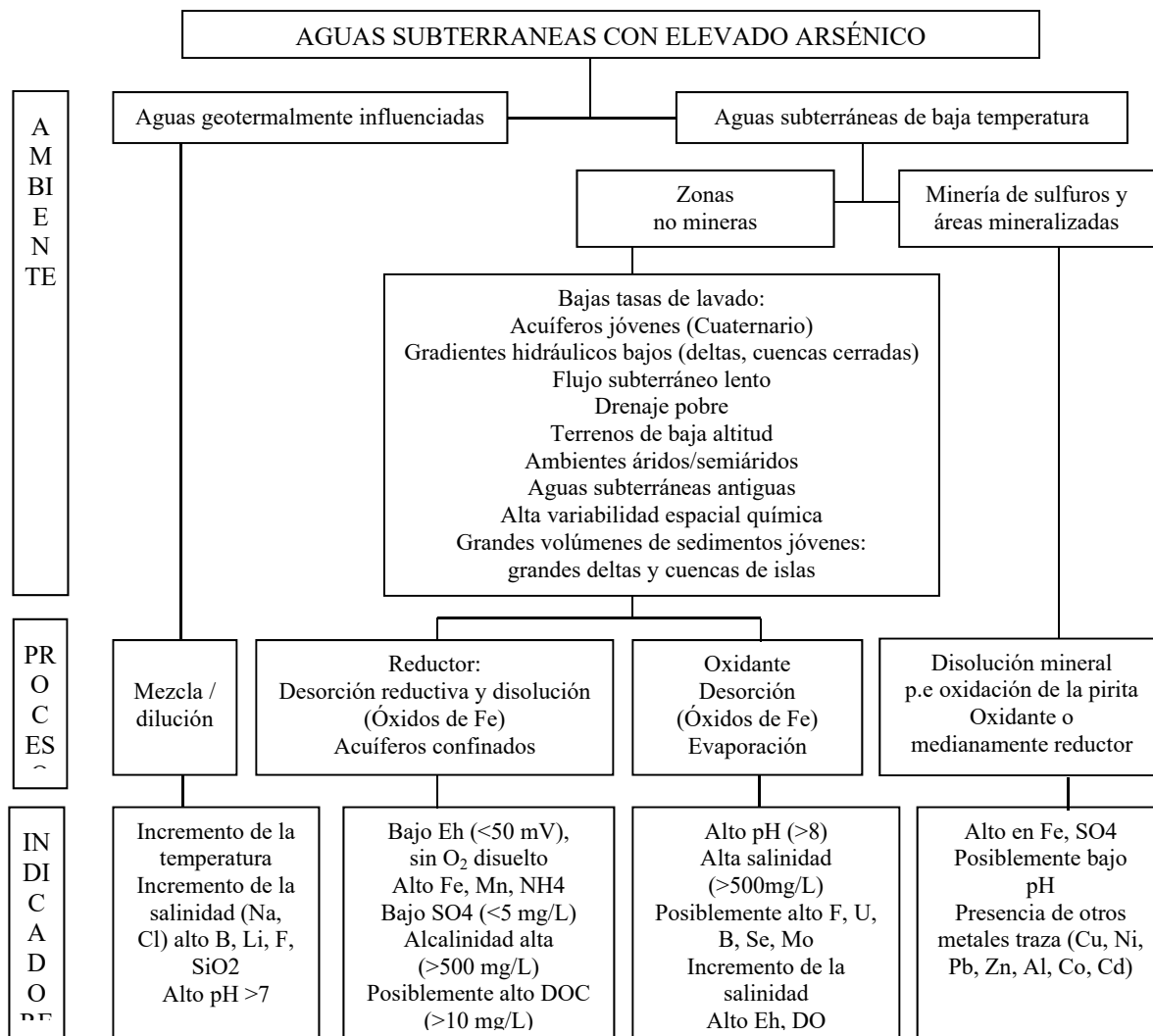
2.3.2 Suelos

El principal origen del As en el suelo es el material parental del cual deriva (Adriano, 2001 en Bundschuh, 2009); sin embargo, la utilización de compuestos de As inorgánico como pesticidas y herbicidas en la agricultura, especialmente durante el siglo XX, ha contribuido junto con otras actividades antrópicas –como la minería– a la dispersión del contaminante en este medio (Bundschuh, 2009).

El As de los suelos pueden encontrarse en minerales como la pirita, óxidos y oxihidróxidos de hierro y en menor proporción, los de manganeso y aluminio, donde el As puede estar formando parte de la estructura o adsorbido en su superficie; es así como se ha encontrado que el As (V) es la forma más común en la zona más superficial del suelo por sus condiciones aerobias –aunque las cinéticas de oxidación-reducción son bastante lentas y pueden hallarse en el suelo ambos estados de oxidación– el mecanismo de adsorción es específico, y es el mismo que controla la adsorción de los fosfatos, siendo afectado por el pH y por las condiciones redox del suelo; por lo tanto, ante un alto potencial redox, predomina el As (V) y la movilidad del As es baja; a medida que aumenta el pH y el potencial redox disminuye, predomina el As (III) (Bundschuh, 2009).

El tamaño de partícula también juega un papel importante en el control, movilidad y distribución del As, ya que las partículas más pequeñas al presentar una mayor superficie por unidad de volumen pueden adsorber mayor cantidad de As, pudiendo afectar la biodisponibilidad del As en el suelo, la cual estará controlada además por las propiedades del mismo, el pH, potencial redox y la concentración de fosfatos (Mandal & Suzuki, 2003; Adriano, 2001; Huang *et al.*, 2006 en Bundschuh, 2009).

Figura 7 Clasificación de los ambientes subterráneos propensos a problemas de As proveniente de fuentes naturales.



Tomado de: Smedley & Kinniburgh, 2002.

2.3.3 Aire

Las principales fuentes de As que puede ser inhalado son: fábricas de pesticidas, industria del algodón, fundidoras, operaciones de manufactura de vidrio, humo de tabaco, quema de combustibles fósiles (ASTDR, 2009). Actualmente, el nivel de exposición laboral permitido es de 0.01 mg/m³, no obstante, puede presentarse una intoxicación al inhalarse los humos de incineración de materiales que tienen As, como la madera tratada con preservantes (Aposhian, 1989 en ATSDR, 2009). Las partículas más pequeñas se depositan en sitios más profundos del tracto respiratorio. Las partículas que se depositan en las vías aéreas superiores son limpiadas por los cilios celulares, pero luego pasan al tracto gastrointestinal, donde son absorbidas (Yi & Darst, 2001 en ATSDR, 2009)

2.4 Niveles ambientales

Las concentraciones en el aire en lugares remotos suele ser de < 1 a 3 ng/m^3 , pero en las ciudades puede estar arriba de los 100 ng/m^3 (OMS, 2001).

En el agua –tanto superficial como subterránea– la concentración promedio suele ser $< 10 \text{ } \mu\text{g/L}$, aunque pueden existir concentraciones más altas cerca de depósitos minerales o fuentes antropogénicas. El arsénico ha sido detectado en agua de lluvia a una concentración media de $0,2$ - $0,5 \text{ } \mu\text{g/L}$, pero existen otros sitios cuyas concentraciones más altas dependen en gran medida de su proximidad a fuentes industriales (plantas de gas, fundidoras de metales, etc.) (OMS, 2001). La concentración de As en aguas –superficiales y subterráneas – no contaminadas es típicamente entre 1 – $10 \text{ } \mu\text{g/L}$. Las concentraciones más elevadas en aguas superficiales y subterráneas, arriba de 10 – $5000 \text{ } \mu\text{g/L}$ se han encontrado en áreas de mineralización con azufre (Welch *et al.*, 1988; Fordyce *et al.*, 1995 en OMS, 2001).

Los niveles naturales en suelos están en el rango de 1 a 40 mg/kg , pero la aplicación de pesticidas o disposición de desechos pueden producir niveles mucho más altos (OMS, 2001).

Las concentraciones en varios tipos de rocas ígneas varía desde < 1 – 15 mg As/kg , con un valor medio de 2 mg As/kg . Concentraciones similares (< 1 – 20 mg As/kg) han sido encontradas en areniscas y calizas (O’Neil, 1990 en OMS, 2001). Otras significativamente altas ($> 900 \text{ mg As/kg}$) se encontraron en rocas sedimentarias argiláceas incluyendo lutitas, lodolitas y pizarras. Más de 200 mg As/kg pueden estar presentes en rocas fosfatadas (*Ibíd.*).

2.5 Toxicidad

La toxicidad relativa de los compuestos de As depende principalmente de: su forma (orgánica/inorgánica), su valencia, solubilidad, estado físico y pureza y de sus tasas de absorción y de eliminación (ATSDR, 2007, 2009), el As (III) es considerado 60 veces más tóxico que el As (V) (Bundschuh, 2009). Aunque la toxicidad de los compuestos de arsénico puede variar considerablemente, de manera general los podemos ubicar–de mayor a menor toxicidad– de la siguiente forma:

- Compuestos inorgánicos trivalentes
- Compuestos orgánicos trivalentes
- Compuestos inorgánicos pentavalentes
- Compuestos orgánicos pentavalentes
- Arsénico elemental

Aunque en general el arsénico inorgánico es más tóxico que el orgánico, las formas de As que más se absorben rápidamente, son más tóxicas, y las que se eliminan con facilidad tienden a ser menos tóxicas; sin embargo los compuestos orgánicos de As que contienen grupos metilo o fenilo, muy usados en la agricultura, causan preocupación por los efectos sobre la salud de animales de experimentación, entre los cuales se encuentran el MMA, DMA y sus sales, y el Roxarsone (ácido 4-hidroxi-3 nitrobencenoarsónico) (ATSDR 2007, 2009).

Por otra parte, la arsenobetaína y la arsenocolina son las formas orgánicas del “arsénico de los peces” y son relativamente no tóxicas para los humanos (ATSDR 2007). El gas arsina es el compuesto de As más tóxico cuando se trata de exposición aguda (*Ibíd.*).

El As afecta a prácticamente todos los aparatos y sistemas del cuerpo, puesto que interfiere con reacciones enzimáticas de amplia distribución; los efectos más claros de la exposición al arsénico se observan en la piel, pero algunos estudios identifican otros lugares como resultado de exposiciones similares a las que producen lesiones cutáneas (ATSDR 2007). Algunos de los efectos fisiológicos de la exposición al arsénico son:

- Hiperpigmentación cutánea en parches, queratosis focal pequeña, y otras lesiones dérmicas que aparecen posteriormente a una exposición alta y crónica al arsénico.
- Efectos gastrointestinales, hepáticos, renales, cardiovasculares, neurológicos, respiratorios, hematológicos y reproductivos.
- El arsénico puede provocar cáncer en pulmón y piel, e inclusive puede causar otros tipos de cánceres. Se observa una mayor fuerza de asociación entre la exposición crónica al arsénico y los cánceres de piel, pulmón y vejiga. Por otra parte, se observa una menor fuerza de asociación entre la exposición al arsénico y los cánceres de hígado (angiosarcoma), riñón, y otros tipos de cáncer (OMS-IARC 2004).

2.6 Rutas de exposición al arsénico

El arsénico es un elemento persistente en el ambiente y no se deteriora. Las fuentes de exposición al arsénico son: alimentos, agua, suelo y aire; por lo tanto, las principales rutas de entrada al cuerpo son la ingestión y la inhalación, aunque es posible la exposición dérmica pero ésta no constituye una ruta primaria (ATSDR, 2007). En general, se considera que el 80% de la ingesta de As se debe al consumo de carne, pescado y pollo que contiene este elemento (ATSDR, 2009).

2.7 Biodegradación, bioacumulación

Para que ocurra biodegradación, es necesario que el arseniato [As (V)] se reduzca a arsenito [As (III)] antes que pueda ocurrir la metilación; ésta reacción requiere del glutatión, un antioxidante que reduce el As (V) a As (III) al actuar como donador de electrones (Miller *et al.* 2002; Vahter *et al.* 1983). Una parte del arsenito (As III) es metilada en el hígado por la transferencia enzimática del grupo metilo de la S-adenosilmetionina que forma el arsenato de metilo (MMA V) y el arsenato de dimetilo (DMA V) (Aposhian *et al.* 2004; Styblo *et al.* 2002 en ATSDR, 2009).

Los metabolitos resultantes de este proceso pueden ser excretados con mayor facilidad; el arsénico se excreta en la orina principalmente a través de los riñones. Los seres humanos excretan una mezcla de arsénico inorgánico, arsénico monometilado y arsénico dimetilado (Marafante *et al.* 1987 en ATSDR, 2009). Otras vías —menos importantes— de eliminación del arsénico inorgánico son: descamación de la piel, incorporación en cabello y uñas, heces y sudor (ATSDR, 2009).

Las diferentes características físicas y químicas de las especies de As presentes en el medio ambiente [As (V), As (III), MMA, DMA, TMA⁺, AC, AB, AsAz, etc.], dan como resultado diferentes grados de movilidad, biodisponibilidad y toxicidad de los compuestos (Bundschuh, 2009). Como ya se ha visto, las especies orgánicas se encuentran predominantemente en organismos marinos; en ambientes terrestres prevalecen las especies de As inorgánicas, aunque pueden ser identificadas pequeñas concentraciones de especies orgánicas, debido a la actividad microbiana (Quanghebeur & Rengel, 2005 en Bundschuh, 2009). El arsénico puede ser biotransformado cuando el arsénico pentavalente se acopla a la oxidación del glutatión (GSH) a su disulfuro (GSSG) formando arsénico trivalente, el cual es metilado dando lugar al metil- y dimetilarsenito, que son eliminados fácilmente por el organismo (Figura 8) (Vasken Aposhian *et al.*, 2004, en Bundschuh, 2009).

Figura 8 Metabolismo del arsénico en mamíferos: reducción, metilación oxidativa, reducción, metilación oxidativa, reducción, GSH; glutatión reducido, GSSG; glutatión oxidado, SAM; S-adenosilmetionina, SAH; S-adenosilhomocisteína.



Tomado de: Bundschuh, 2009

La metilación biológica es la transferencia enzimática de un grupo metilo previamente formado desde un átomo donador a uno aceptor dentro de un organismo vivo; las enzimas involucradas en este proceso se conocen como metiltransferasas (Bundschuh, 2009). La metilación del arsénico involucra la participación de S-adenosilmetionina como donador de grupos metilo (*Ibíd*).

La forma predominante de arsénico en el agua es usualmente el arseniato, pero los microorganismos acuáticos pueden reducir el arseniato a arsenito y una variedad de arsenicales metilados; los organismos marinos usualmente contienen niveles de arsénico mucho más altos que los organismos terrestres, debido a la alta proporción de arseniato/fosfato en los océanos, debido a ello, la mayoría del arsénico acumulado en los organismos marinos es una forma de arsénico soluble en agua, conocida como arsenobetaina (Hirner & Hippler, 2011)

Corkhill y Vaughan (2009 en Hirner & Hippler, 2011) mostraron que la oxidación de la arsenopirita en un medio ácido es más rápida que en el aire, en el agua o en soluciones alcalinas. También pudieron demostrar que esta oxidación está mediada por bacterias, tales como *Acidithiobacillus ferrooxidans* y *Acidithiobacillus caldus*.

En ambientes acuosos, las formas de arsénico comúnmente halladas corresponden a formas inorgánicas de arsenito (As (III), $\text{H}_3\text{AsO}_3/\text{H}_2\text{AsO}_3^-$) o arseniato (As (V), $\text{H}_2\text{AsO}_4^-/\text{HAsO}_4^-$), sin embargo se pueden producir formas orgánicas de arsénico por actividad biológica (mayormente en aguas superficiales), pero las cantidades son raramente importantes cuantitativamente (Smedley & Kinniburgh, 2002, Bejarano & Nordberg, 2003).

2.8 Procedimientos analíticos

La revisión del procedimiento analítico es importante debido a que los métodos utilizados para la cuantificación de arsénico, son determinantes para los objetivos de este estudio en cuanto a límites de detección y cuantificación.

Rodríguez (1997) hace una exploración de los métodos analíticos utilizados para el análisis de arsénico hasta finales de la década de 1990. Los métodos que menciona son: colorimétrico; gravimétrico; espectrometría de absorción atómica (AAS en inglés) con horno de grafito flameado (GF), calentado electrotermalmente y con generación de hidruros (HG); cromatografía de intercambio iónico y su combinación con AAS; y voltamperometría de despojo anódico simple y con pulso diferencial. Concluye además que las anteriores técnicas analíticas son poco sensibles, poco precisas y bastante tediosas, ya que involucran procesos de pre concentración de las muestras.

La generación de hidruros, seguida por captura criogénica y detección por AAS, es una técnica relativamente económica para la especiación de arsénico inorgánico y sus metabolitos metilados. Otros enfoques han sido reportados para la especiación del arsénico, como la espectrometría de masa con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS) (OMS, 2001).

Litter *et al.*, (2009) realizaron una revisión de metodologías analíticas para la determinación y especiación de arsénico en aguas y suelos, con la finalidad de dar a conocer las opciones existentes, sus ventajas y desventajas; entre los métodos que mencionan están: espectrofotométricos, AAS-HG, AAS-GF, espectroscopia de emisión de plasma de argón inducido (ICP-OES), ICP-MS, fluorescencia atómica-generación de hidruros (AFS-HG), espectroscopia con rayos X y las técnicas acopladas. La aplicación de cada uno de ellos está principalmente en función de los objetivos de cada investigación y los recursos disponibles.

Algunas de las técnicas con las que se ha experimentado en Costa Rica se resumen en la Tabla 3. En el presente trabajo de investigación, el análisis de arsénico en muestras de agua fue realizado mediante la técnica de espectrometría de plasma inductivamente acoplado con detector de masas (ICP-MS), la cual posee un bajo límite de detección respecto a otras técnicas, por lo que permite analizar una amplia gama de elementos en cantidades traza (Litter *et al.*, 2009).

Tabla 3 Algunos métodos valorados en Costa Rica para el análisis de arsénico.

Especie analizada	Descripción del método	Autor del desarrollo experimental	Referencia bibliográfica	Límites obtenidos		Matriz
				Detección	Cuantificación	
Arsénico total	Espectrofotómetro Beckman modelo DU: producción de arsenamina, acopiada en solución de yodo por medio de destilación y centrifugado.	Bartlet <i>et al.</i> (1952) Evans & Bandemer (1954) Kingeley & Schaffert (1951)	Pereira (1960)	Sin información	Sin información	Hojas y granos de café
Arsénico total	Análisis por activación de neutrones utilizando un reactor nuclear Triga III Mark I. Detector de (Ge(Li)) acoplado a un analizador multicanal de 1024 canales modelo 2200 (espectrometría de radiación gamma)	Heversy & Levi (1935)	Haug (1975)	10^{-9} g	3 µg	Suelo
As (III)	Análisis fotométrico indirecto (espectrofotómetro Beckman modelo 25): extracción del yodo formado en cantidad equivalente al arsénico presente, con solución clorofórmica de yoduro de tetrabutil amonio.	Shandru (1977)	Bolaños (1980)	Sin información	Sin información	Soluciones experimentales
	Método voltamperométrico:					

As (III)	Electrodo de gota suspendida de mercurio mediante la técnica de despojo catódico con pulso diferencial en presencia de Cu (II) y Se (IV)	Sadana (1983)	Salgado (1995)	2.4 µg/L	7.8 µg/L	Agua con patrón de As
Arsénico total	Mismo método anterior, en una muestra reducida As (V) a As (III)			3 µg/L	10 µg/L	
As (III)	Espectroscopia de absorción atómica con generación de hidruros utilizando un sistema automático de inyección de flujo (FIAS-400).	Grabinski (1981)	Rodríguez (1997)	0.7 µg/L	2 µg/L	Agua
As (III)	Espectroscopia de absorción atómica utilizando un sistema manual para la generación de hidruros (MHS-10)	Grabinski (1981)	Rodríguez (1997)	1 µg/L	5 µg/L	Agua
Arsénico total	Extracción secuencial de arsénico en 5 fracciones del suelo, y su cuantificación con espectrofotometría con generación de hidruros.	Tessier et al (1979) Wenzel et al. (2001)	Fernández (2011)	0.2 mg/kg	0.6 mg/kg	Suelo

Fuente: Trabajos de tesis de la Universidad de Costa Rica.

2.9 Normativa nacional e internacional

En la legislación de Costa Rica, el arsénico se encuentra en el tercer nivel de control de los parámetros de calidad de agua para consumo humano, normados en el Reglamento para la Calidad del Agua Potable (No. 32327) con un valor máximo admisible de 10 µg/L (La Gaceta, 2005); el cual corresponde al programa de control avanzado de agua potable, por lo que éstos no son análisis periódicos sino que solamente se realizan cuando existe alguna denuncia o sospecha de contaminación y comprende la ejecución de los parámetros del nivel N2 ampliados con: nitrito, amonio, arsénico, cadmio, cromo, mercurio, níquel, antimonio, selenio y residuos de plaguicidas.

La Tabla 3 presenta un resumen de la normativa –nacional e internacional– respecto a niveles de arsénico inorgánico (en aguas, aire y suelo), en donde se puede apreciar la importancia de las regulaciones específicas dependiendo de la región o énfasis de que se trate.

Tabla 4 Resumen de las regulaciones internacionales y nacionales para arsénico.

Región	Énfasis	Directriz	Referencia / Comentario
Todo el mundo	Agua para consumo humano	10 µg/L	OMS (1998)
Europa	Agua para consumo humano	10 µg/L	Comisión Europea (1998)
Canadá	Agua para consumo humano	25 µg/L	Health Canada (2003)
Australia	Agua para consumo humano	7 µg/L	National Health and Medical Research Council and Agriculture and Resource Management Council of Australia and New Zealand (1996)
USA	Agua para consumo humano	10 µg/L	EPA (2001) MCL en los suministros públicos de agua potable.
Sureste de Asia (Bangladesh, India, Vietnam, China)	Agua para consumo humano	50 µg/L	OMS (2000)

Laos/Mongolia/Japón /Taiwán	Agua para consumo humano	10 µg/L	OMS (2000); Taiwan Environmental Protection Agency (2000)
Argentina/Bolivia/Brasil/Chile	Agua para consumo humano	50 µg/L	OMS (2000); Penedo & Zigarán (2002); Chilean Institute of National Standards (1984)
Filipinas e Indonesia	Agua para consumo humano	50 µg/L	OMS (2000)
Sri Lanka / Zimbabue	Agua para consumo humano	50 µg/L	OMS (2000)
Namibia	Agua para consumo humano	10 µg/L	OMS (2000)
Barein/Egipto/Omán/Arabia Saudita	Agua para consumo humano	50 µg/L	OMS (2000)
Jordán y Siria	Agua para consumo humano	10 µg/L	OMS (2000)
Costa Rica	Agua para consumo humano	10 µg/L	Decreto No. 32327-S (2005) Reglamento para la calidad del agua potable
	Agua para actividades industriales destinadas a la producción de algunos alimentos de consumo humano	10 – 50 µg/L	Decreto No. 33903-MINAE-S (2007) Reglamento para la evaluación y clasificación de la calidad de cuerpos de agua superficiales
	Actividades recreativas de contacto primario	10 – 50 µg/L	
	Agua para abrevadero y actividades pecuarias	10 – 50 µg/L	
	Riego de especies arbóreas, cereales y plantas forrajeras	10 – 50 µg/L	
	Navegación	> 50 µg/L	
	Generación hidroeléctrica	10 – 50 µg/L	
	Acuicultura	10 µg/L	
	Riego de plantas sin limitación, irrigación de hortalizas que se consumen crudas o de frutas que son ingeridas sin eliminación de la cáscara	10 – 50 µg/L	
Conservación del equilibrio natural y protección de las comunidades acuáticas	10 µg/L		
USA	Alimentos	0.5 – 2 ppm	FDA (Norma). Aplicable a los animales tratados con medicamentos veterinarios
USA	Aire (en el lugar de trabajo)	10 µg/m ³	OSHA (Norma). En una jornada laboral de 8 horas.
USA	Aire (en el lugar de trabajo)	2 µg/m ³	NIOSH. Advertencia: límite tope de 15 minutos.
USA	Aire (en el lugar de trabajo)	10 µg/m ³	ACGIH. En una jornada laboral de 8 horas.
Mundial	Agua de regadío	100 µg/L	FAO
Mundial	Agua de ganadería	200 µg/L	FAO
Costa Rica	Suelo agrícola	35 mg/kg	Decreto No. 37757-S. 2013
	Suelo residencial	55 mg/kg	
	Suelo industrial	250 mg/kg	
Reino Unido	Suelo agrícola	20 mg/kg	Departamento británico para el medio ambiente, asuntos alimentarios y rurales (DEFRA), 2002
	Suelo residencial	20 mg/kg	
	Suelo comercial/industrial	500 mg/kg	
Holanda	Suelos (valor de fondo – máximo)	29 – 55	Gaceta del gobierno de los Países Bajos No. 39 del 4 de febrero del 2000.
Bélgica	Suelos (valor de fondo)	19 mg/kg	
	Suelo agrícola	45 mg/kg	
	Suelo residencial	110 mg/kg	
	Suelo recreacional	200 mg/kg	
Francia	Suelo industrial	300 mg/kg	
	Suelo residencial	37 mg/kg	Valores pauta en el manejo de tierras contaminadas (Darmedrail, 2001)
	Suelo comercial/industrial	120 mg/kg	

Australia	Suelo residencial	100 – 400	Concejo de protección del ambiente nacional australiano, 1999.
	Suelo recreacional	200 mg/kg	
	Suelo comercial/industrial	500 mg/kg	
Canadá	Suelo agrícola	20 mg/kg	Directrices de calidad de suelo canadienses para la protección de la salud ambiental y humana, 2001
	Suelo residencial, recreacional	30 mg/kg	
	Suelo comercial/industrial	50mg/kg	
Argentina	Suelo agrícola	20 mg/kg	Decreto Nacional No. 831/PEN/93
	Suelo residencial	30 mg/kg	
	Suelo industrial	50 mg/kg	

Adaptado de OMS (2004), ATSDR (2009), Decreto No. 33903-MINAE-S y No. 32327-S, Costa Rica; Deschamps, 2002 en Deschamps & Matschullat, 2011; Arslan, 2006.

Capítulo 3 METODOLOGÍA

A continuación se describe la metodología de trabajo desarrollada en la presente investigación (Figura 9).

3.1. Compilación y tratamiento previo de datos

La compilación y tratamiento previo de datos tuvo una duración aproximada de 2 meses (marzo - abril 2012). Sin embargo, este trabajo requirió la constante revisión de datos, por lo que fue necesario mantener estas actividades durante toda la investigación.

3.1.1 *Análisis de bibliografía.*

Comprendió la recopilación y análisis de información contenida en diversas fuentes:

- Libros, artículos y publicaciones relacionadas con la temática de la investigación
- Mapas topográficos, geológicos, uso del suelo, climáticos,
- Ubicación de las estaciones climáticas de la zona de investigación
- Informes y publicaciones de las instituciones involucradas en el manejo y calidad de agua subterránea (IMN, MINAET, AyA, SENARA, ICE, Universidades, Vicerrectoría de Investigación –UCR-, Ministerio de Salud)
- Métodos analíticos y técnicas de muestreo para especiación de As.

3.1.2 *Digitalización de mapas*

Se realizó la digitalización del mapa base del área de investigación para obtener un modelo básico del sitio y sus componentes principales (topografía, corrientes superficiales, accesos). Para la realización del mapa base se utilizó la información de la hoja cartográfica Aguas Zarcas, a escala 1:50,000 del Instituto Geográfico Nacional (1986).

3.1.3 *Geología*

La geología es fundamental en este tipo de investigaciones por lo que se revisó los mapas geológicos existentes, tomando como base el mapa geológico de Costa Rica a escala 1:400,000. Se recopiló información sobre las columnas litológicas de pozos perforados en la zona, existentes en la base de datos del SENARA (2012).

También se realizó un análisis geomorfológico-estructural de la zona a través del modelo de elevación digital elaborado a partir de las curvas de nivel.

3.1.4 Meteorología

Se ha recopilado información meteorológica de la zona, usando como apoyo las estaciones que el IMN tiene dentro y cerca del área de estudio. Se utilizó información principalmente de precipitación promedio mensual, brillo solar, temperatura y evaporación (Tabla 5).

Tabla 5 Estaciones meteorológicas dentro y/o cerca de la zona de estudio.

Código	Nombre Estación	Tipo	Altitud	Administrada por
69661	Ciudad Quesada. Aut.	U	700	IMN
69609	Coopesca	Pluviométrica	650	IMN
69643	Aguas Zarcas	Pluviométrica	200	IMN
69703	Delicias, Aguas Zarcas	Pluviométrica	152	IMN
69515	Quebrada Azul	Pluviométrica	83	IMN
69693	Finca Tiburcia, San Carlos	Pluviométrica	70	Particular
-----	Finca Las Delicias	Pluviométrica		Particular

Tomado de: IMN, 2012.

3.1.5 Contactos con las comunidades e instituciones

Una parte importante de este trabajo requirió la colaboración de la comunidad, la cual se gestionó a través de representantes de las ASADAS y propietarios de pozos privados; además, gracias al proyecto de investigación sobre arsénico en Costa Rica (802-B3-515)–desarrollado conjuntamente entre el CICA y la Escuela Centroamericana de Geología–, además se coordinó con el Área Rectora Aguas Zarcas del Ministerio de Salud y el Laboratorio Nacional de Aguas del AyA antes de iniciar las actividades de campo.

3.1.6 Selección de puntos de muestreo

Los sitios para el muestreo de matrices ambientales (Anexo 2B) fueron seleccionados según los criterios mostrados en la Tabla 6.

Tabla 6 Criterios de selección de los puntos de muestreo.

Tipo de fuente	No. de puntos	Criterio
Naciente	9	Presencia de arsénico Ubicación respecto a la estructura geológica de la zona
Pozo	8	Existencia de pozos en la zona Información existente del pozo: litología, posición de la rejilla, prueba de bombeo, niveles de agua, etc. Condición del pozo apta para los objetivos del estudio (estructura en buen estado) Permiso del propietario para tomar muestras y medir niveles
Fuente termal	2	Ubicación respecto a la estructura geológica de la zona
Precipitación	2	Ubicación dentro del área de estudio Dirección del viento, posibilidad de registrar cambios Permiso de propietarios de terrenos para ubicar la estación

Río	3	Posición del río dentro de la zona en cuanto a su utilidad en el registro de cambios en la composición aguas arriba y aguas abajo (antes/después de haber atravesado la zona de estudio)
Suelo	12	Costo de los análisis (optimización de los posibles sitios) Cambios litológicos Ubicación dentro del área de estudio Posibilidad de ingreso al sitio, permiso del propietario del terreno para cavar un agujero Nacientes con presencia de arsénico
Roca	20	Cambios litológicos Ubicación dentro de la zona de estudio Observaciones directas que indiquen que esa roca requiere análisis detallados de su composición mineralógica

Fuente: elaboración propia basada en la metodología de la investigación.

3.2. Fase de campo

El desarrollo de esta fase se llevó a cabo en dos etapas. La primera con aproximadamente dos meses de duración (marzo 2012 –abril 2012) y contempló el reconocimiento de la zona de estudio y la localización de fuentes superficiales y subterráneas que fueron objeto de muestreo de aguas.

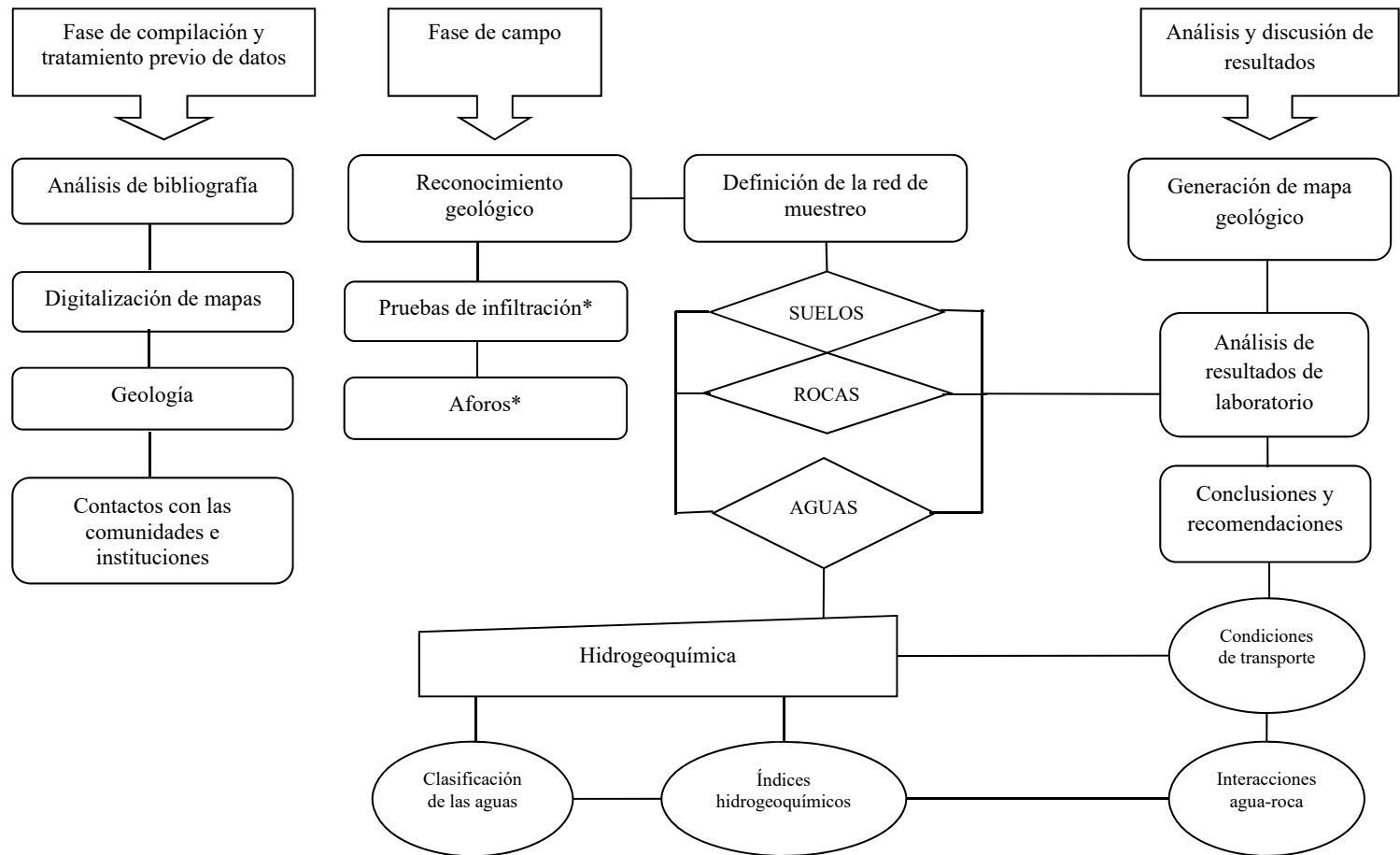
La segunda, con duración de cinco meses (mayo 2012 –junio 2012, agosto 2012 – octubre 2012) en la cual se realizaron diferentes actividades: cartografiado geológico, muestreo de suelos, agua y rocas para los diferentes análisis físicos, químicos, geotécnicos y petrográficos, así como medición de niveles en pozos.

3.2.1 Reconocimiento Geológico.

El trabajo de campo respecto a la geología, fue desarrollado para comprobar la información litológica y estructural obtenida a partir de los mapas geológicos consultados.

Se buscaron afloramientos de roca en los taludes de cortes en carreteras, ríos y quebradas; se describieron los sitios a partir de la observación *in situ*. En las unidades geológicas de interés, se tomaron muestras de roca para la elaboración de secciones delgadas, con la finalidad de determinar su composición mineralógica por medio de análisis petrográfico. Las secciones delgadas se elaboraron en el Laboratorio de Petrografía de la Escuela Centroamericana de Geología de la UCR, un total de 16 secciones delgadas, las cuales fueron analizadas en un microscopio petrográfico marca Nikon. También se consultó la información litológica de algunos pozos perforados en la zona, según la base de datos del SENARA (2012), y así correlacionar la geología superficial con la subterránea. No se detallaron características estructurales en campo, sin embargo la geomorfología permitió delinear algunas estructuras.

Figura 9 Diagrama que representa los pasos seguidos durante el desarrollo del proyecto.



* Datos del AyA.

Fuente: elaboración propia en base a la metodología descrita en el presente proyecto.

3.2.2 *Zona no saturada.*

Con el objetivo de caracterizar la zona no saturada del área de estudio, se realizó un muestreo de suelos, para determinar parámetros físicos tales como: gravedad específica, peso húmedo, volumen, contenido de humedad, grado de saturación, porosidad, relación de vacíos, pesos unitarios húmedo, seco, saturado y de sólidos, límites de Atterberg. Por lo tanto, los suelos fueron clasificados según sus propiedades físico-mecánicas.

Los parámetros mencionados anteriormente fueron analizados en el Laboratorio de Geotecnia de la Escuela Centroamericana de Geología. Los análisis de densidad aparente, capacidad de campo y punto de marchitez fueron efectuados en el Centro de Investigaciones Agronómicas (CIA).

Para determinar la capacidad de infiltración de los suelos analizados en laboratorio, se contó con el apoyo del Instituto Costarricense de Acueductos y Alcantarillados (AyA), entidad que realizó 50 pruebas de infiltración, utilizando el método del doble anillo. Las pruebas se ubicaron de acuerdo a la distribución de las unidades geológicas, el tipo de suelo y uso del mismo.

3.2.3 *Hidrogeología.*

Después de la clasificación, análisis y evaluación de la información previa que se obtuvo sobre la hidrogeología de la zona de estudio, se procedió a localizar y seleccionar los pozos que por su ubicación y características, suministraron datos adecuados para incorporarlos a los análisis posteriores, destacando aquellos con información sobre el nivel de agua subterránea, caudal de explotación, descripción litológica y diseño del pozo.

3.2.4 *Geoquímica del agua.*

Esta etapa es imprescindible para el proyecto, ya que permitió conocer el nivel de arsénico presente en las aguas superficiales y subterráneas en el sitio de investigación, así como la presencia de otros elementos analizados en el agua y su relación con el contenido mineral del suelo y rocas existentes en la zona. Consistió básicamente de dos actividades: el muestreo de campo y el análisis de las muestras en laboratorio.

a) Toma de muestras

Se realizaron tres muestreos de aguas durante toda la investigación. El primero fue realizado finalizando el verano (mayo 2012) y los otros dos en invierno (principios de agosto y finales de octubre del mismo año). Posteriormente se determinaron en campo los siguientes parámetros: pH, conductividad eléctrica, oxígeno disuelto, temperatura, alcalinidad y potencial redox (Eh); dejando para el laboratorio los análisis mencionados en la Tabla 7.

Para la determinación de parámetros físico-químicos *in situ*, todos los equipos se calibraron previamente, empleando las siguientes disoluciones certificadas: pH 4,0; pH 7,0; pH 10,0; disolución de sulfito de sodio (cero oxígeno), disolución ORP 240 mV y disolución de conductividad 1413 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Para medir la temperatura se utilizó un termómetro de alcohol con un rango de -10 a 110 °C. Se utilizó también un medidor multiparamétrico marca Hanna H198129 con sensor de temperatura, conductividad y pH; dispositivo de campo marca ProfiLine pH 3210 WTW, electrodo para pH y ORP marca SenTix (mV); oxímetro marca WTW ProfiLine Oxi3310 y sensor Cellox 325.

La alcalinidad se determinó volumétricamente mediante su valoración con ácido clorhídrico (HCl) 0,01 mol/L en dos pasos, el primero con el indicador fenolftaleína hasta su decoloración y el segundo con el indicador anaranjado de metilo.

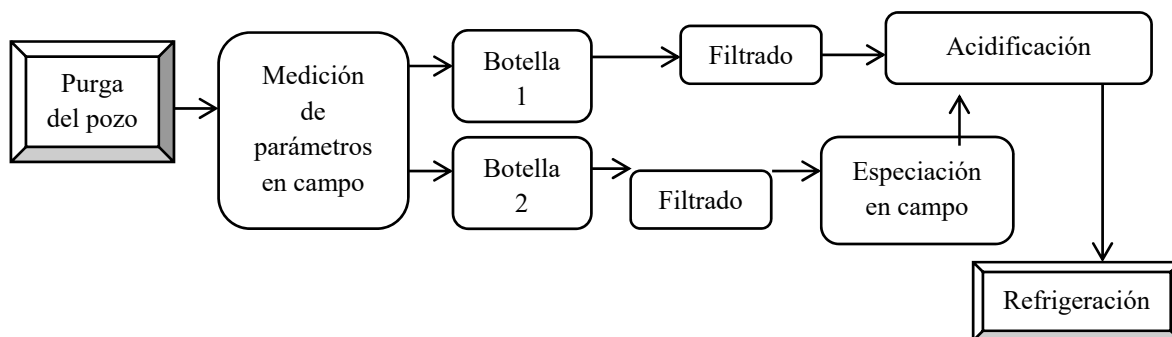
En cada sitio de muestreo se siguió un protocolo durante la toma de datos y muestras. Asimismo, para garantizar la estabilidad de las especies de arsénico disueltas en las muestras, fue necesario tener en cuenta las siguientes consideraciones (McCleskey *et al.*, 2004) (Figura 10):

- Filtrado: el filtrado del agua permite remover la mayor parte de material coloidal y microorganismos que puedan afectar la relación As (III)/As (V). Se utilizaron filtros con membranas de 0.45 μm de acetato de celulosa Sartorius Stedim Biotech Minisart.
- Acidificación: previene la oxidación y precipitación de hidroxíodos de Fe y Mn que pueden coprecipitar o adsorber el As; y en general para preservar el estado de valencia original de los metales. Cada muestra fue acidificada con 500 μL de ácido nítrico ultrapuro Ultrex-II al 70%.
- Las muestras fueron guardadas en botellas oscuras de polietileno para evitar la fotorreducción del Fe (III) la cual tiene a su vez efecto sobre la reducción del As (III) en presencia de luz.
- Especiación en campo: se realizó a través de filtros descartables de arsénico (Arsenic Speciation Cartridges³), los cuales contienen un adsorbente que retiene el As (V) y no adsorbe el As (III). Esto permitió eliminar incertidumbres existentes respecto a si se mantiene la relación As (III/V) durante el tiempo que tarda en ser analizada una muestra en el laboratorio después de que fue tomada. Además es una herramienta muy útil cuando no se dispone de técnicas para la especiación de As en laboratorio, como en éste caso.

³ Arsenic Speciation Cartridges <http://metalssoftcenter.com/asc.htm>

- Refrigeración: las muestras fueron refrigeradas aproximadamente a 4 grados Celsius hasta su análisis.

Figura 10 Esquema que representa los pasos a seguir en la toma de muestras para análisis de arsénico. La purga del pozo se omite en caso de que sea otro tipo de fuente la que se muestrea, por ejemplo un manantial.



Adaptado de: McCleskey et al., 2004.

Se tomaron un total de 70 muestras, durante tres campañas de muestreo de las cuales 24 son de agua de pozo, 27 de manantiales fríos, 6 de manantiales termales y 13 de agua superficial (Anexo 2A). En lo que respecta a los pozos, se realizó una purga de los mismos antes del muestreo; además las muestras no son puntuales, a excepción de la que se tomó con la bomba sumergible de bajo rendimiento (un punto de muestreo), debido a que los pozos son de producción y no de monitoreo, por lo que la ubicación de las rejillas es extensa y normalmente captan agua de distintas unidades geológicas.

b) Análisis de aguas en laboratorio

Los análisis de laboratorio de las muestras de aguas fueron realizados por el CICA-UCR y el Instituto Nacional de Acueductos y Alcantarillados. Para cada muestra de agua se determinaron los siguientes parámetros (Tabla 7):

Tabla 7 Análisis de laboratorio efectuados en las diferentes matrices ambientales.

AGUAS	SUELOS	ROCAS
Iones mayores	Metales pesados (Cd, Cr, Co, Pb, Ni)	Mineralogía (petrografía)
Coliformes totales, <i>E. Coli</i>	Densidad aparente	Componentes traza (Difracción de Rayos X)
As total en muestra filtrada y muestra sin filtrar	Punto de marchitez, capacidad en campo. Capacidad de intercambio catiónico	
Elementos traza: Al, Fe, Mn, U, Zn, Cu, Sb, Cd, Co, V, Pb, Ni, Se, Sn, Ag, Cr, Hg, Si	Límites de Atterberg, granulometría, porcentaje de humedad, peso unitario húmedo y seco, volumen.	
Parámetros <i>in situ</i> : pH, Eh, temperatura,	pH, Ca, Mg, K, P, Cu, Fe, Zn, Mn, S,	

conductividad eléctrica, oxígeno disuelto, alcalinidad	CO, N y Al intercambiable.	
Carbono orgánico total	Mineralogía	
Isotopos: Oxígeno-18, Deuterio	Conductividad eléctrica, salinidad, Cl	

Fuente: Recomendaciones de Hernández, M. & Fernández, L. 2002; UNICEF, 2004; Hammarlund, L. & Piñones, J; 2009.

La metodología analítica utilizada para el análisis de las aguas es la siguiente⁴:

- Nitritos (MAQA-03): la concentración de nitrito en agua se determinó por espectroscopia molecular visible. Para ello se utilizó sulfanilamida diazotada y N-(1-naftil)-etilendiamina que forman un complejo coloreado rosa en un medio ácido con el pH entre 2,0 y 2,5. Se midió la absorbancia del complejo a 541 nm para su cuantificación por medio de la ley de Lamber-Beer.
- Fósforo total (MAQA-01): la concentración de ortofosfato en agua se determinó por espectroscopia molecular visible. Para ello se usó ácido molidofosfórico como cromogénico que se reduce con cloruro de estaño para formar en medio ácido un complejo coloreado azul intenso, cuya absorbancia se midió a 541 nm para su cuantificación por medio de la ley de Lamber-Beer.
- La determinación de arsénico total y otros elementos traza en aguas (As, Al, Fe, Mn, U, Zn, Cu, Sb, Cd, Co, V, Pb, Ni, Se, Sn, Ag, Cr, Hg), se efectuó mediante la técnica de espectrometría de plasma inductivamente acoplado con detector de masas (ICP-MS), en el cual la muestra es introducida al plasma por nebulización neumática a través de una cámara de rocío. El aerosol de la muestra es llevado al centro del plasma de argón de alta temperatura donde la muestra es atomizada e ionizada para producir una nube de iones cargados positivamente. Los iones extraídos son identificados y cuantificados mediante un analizador de masas cuadrupolo, que puede barrer todo el rango de masas y realizar un análisis multielemental. El resultado obtenido se comparó con las rectas de calibración para obtener la concentración de los diferentes elementos en la muestra. El límite de detección de la técnica utilizada para la determinación de As total es 0,33µg/L. En muchas de las muestras analizadas el resultado fue el límite de detección, por lo tanto no puede asumirse una concentración entre 0 y ese valor, el contenido para esos lugares se tomó como 0.
- Determinación de aniones por cromatografía iónica (MAQA-20): Las concentraciones de aniones se determinaron por cromatografía aniónica. Este método se basa en la migración

⁴ Métodos de Análisis Químico Ambientales (MAQA) del CICA-UCR, realizados de acuerdo con: Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 21a. Edición 2005. Prepared and Published jointly by: American Public Health Association, American Water Wors Association, Water Environment Federation. Managing Editor Mary Ann H. Franson. American Public Health Association, Washington.

diferencial de los analitos a través de una columna mediante un flujo a presión. Se cuantifican las concentraciones de fluoruro, cloruro, bromuro, nitrato, fosfato y sulfato. Se usa aminometano (pH 4) o una columna Metrosep A Supp 5 100/4,0 mm (cromatógrafo Metrohm) con una fase móvil 3,2 mmol de Na_2CO_3 y 1,00 mmol de NaHCO_3 , los aniones se separan por diferencia de carga y también de peso molecular y son detectados mediante la diferencia producida en la conductividad de la respectiva fase móvil.

- Determinación de sodio y potasio por Fotometría de Emisión de Llama (MAQA-31): La cuantificación de la concentración de sodio y de potasio se realizó por fotometría de emisión de llama con longitud de onda seleccionada a 589 nm y a 766,5 nm, respectivamente. La muestra se atomiza en una llama para que se lleve a cabo la excitación en condiciones cuidadosamente controladas y reproducibles. La línea espectral es aislada por medio de la utilización de filtros y la intensidad de la luz es proporcional a la concentración del elemento según la ley de Lamber-Beer.
- Determinación de carbono orgánico total por Analizador de Carbono con tubo de Combustión (MAQA-40): El carbono orgánico total se define como la fracción de la cantidad de carbono total (TOC) presente en una matriz, que no genera CO_2 al ser tratada con una disolución de HCl 2 mol/L. La concentración de TOC se obtiene por diferencia entre el carbono total (TC) y el carbono inorgánico (IC).
- Determinación de amonio (MAQA-38): Determinación de la concentración de amonio mediante espectroscopia de absorción molecular, mediante la generación de un complejo coloreado azul intenso, el indofenol, en medio básico con hipoclorito y fenol, reacción catalizada por el nitroprusiato de sodio. Este compuesto tiene un máximo de absorción a 640 nm.
- Determinación de sílice (MAQA-14): La concentración de silicatos en medio acuso se realizó por espectroscopia de absorción molecular, mediante la generación de un complejo coloreado con molibdato de amonio en medio ácido a $\text{pH} = 1,2$. Para evitar la interferencia del fosfato, se añadió ácido oxálico. El complejo coloreado amarillo absorbe a 410 nm y la concentración se determinó en una curva de calibración de acuerdo con la ley de Lamber-Beer.
- Sólidos totales (MAQA-16): la cantidad de materiales sólidos, disueltos, en suspensión o dispersos, se determinó gravimétricamente, con la diferencia de masa de un papel de filtro a través del cual se hizo pasar la muestra.
- Determinación de calcio por valoración con AEDT (MAQA-09) y Determinación de dureza total por valoración con AEDT (MAQA-10): la concentración de calcio, de magnesio y los

valores de dureza total, cálcica y magnésica, se determinaron volumétricamente mediante una valoración con una disolución patrón de ácido etilendiaminotetra acético (AEDT). El resultado se expresa en términos de miligramos de carbonato de calcio por litro. El AEDT actúa como un quelante ante el Ca^{2+} y el Mg^{2+} . Se puede diferenciar entre ambos cationes controlando el pH del medio pues en medio básico, el magnesio precipita como hidróxido. El punto final de la valoración se detecta con la murexida, que vira de rosado a púrpura.

- Se midieron en laboratorio las concentraciones de los isótopos $\delta^2\text{H}$ y $\delta^{18}\text{O}$ con un analizador de isótopos tipo Liquid Water Isotope Analyzer Modelo DLT-100 versión 2, con inyección automática. El estándar universalmente utilizado para la determinación de $\delta^2\text{H}$ y $\delta^{18}\text{O}$ es el VSMOW (Viena Standard Mean Ocean Water) cuya razón isotópica base es la del agua de los océanos (Clark & Fritz, 1997).
- Las muestras para análisis bacteriológico, fueron recolectadas y enviadas al Laboratorio Nacional de Aguas del AyA diariamente utilizando envases esterilizados. En el laboratorio las muestras fueron incubadas a temperatura constante, en donde se prepararon diluciones de las mismas en los cinco días inmediatamente posteriores a la toma. Los resultados se expresan como número más probable por cada 100 mL (NMP/100 mL).
- Los silicatos se determinaron en el Laboratorio de Oceanografía Química, Centro de Investigación en Ciencias del Mar y Limnología, LOQ – CIMAR – UCR mediante reactivos cromogénicos que desarrollan complejos coloreados con la especie de interés en medios controlados. Luego se determinó la absorbancia, a cierta longitud de onda característica, en un espectrofotómetro Shimadzu UV-Visible placa UCR 38238 y se compararon los resultados con la curva de mejor ajuste obtenida a partir de las absorbancias de patrones de concentración conocida (curva de calibración).

Las aguas subterráneas, manantiales y aguas superficiales fueron caracterizados a partir de las concentraciones de los iones mayores y los elementos traza, para tratar de determinar su posible relación con el medio geológico. Para ello se contó con datos que indican el tipo de especies químicas predominantes, a las que se les dio énfasis en análisis posteriores. La información fue procesada mediante herramientas estadísticas elementales con una aplicación en el programa Excel (Inaquas; Moreno, L. & de la Losa, 2008) que permite el almacenamiento ordenado de los datos analíticos y la elaboración de gráficos de uso frecuente:

- Clasificación de las aguas
- Interacciones agua-roca
- Componentes minoritarios
- Procesos de transporte que intervienen en la movilización del arsénico
- Especies dominantes e índices hidrogeoquímicos
- Isotopos ambientales

3.2.5 *Geoquímica de suelos y rocas*

a) Toma de muestras

El muestreo de suelos y rocas se realizó obedeciendo a la distribución de las unidades geológicas. A partir de las observaciones de campo se procedió a registrar las muestras de roca (Figura 11) con su respectiva descripción litológica. Para el muestreo de suelos se tuvieron los cuidados pertinentes para la correcta manipulación de la muestra: la recolección se hizo con una pala plástica para evitar la contaminación de la muestra y ésta fue almacenada rápidamente en bolsas plásticas con sello hermético para evitar la pérdida de humedad. La ubicación de los puntos de muestreo puede consultarse en los Anexos 2C y 2D.

Figura 11 Muestra de mano recolectada para su análisis posterior por medio de sección delgada, DRX y FRX.



Fuente: visita de campo. Agosto de 2012

b) Análisis de laboratorio

Además de los análisis físico-mecánicos mencionados en la sección 3.2.2, se efectuaron análisis químicos específicos en suelos y rocas. En total fueron siete laboratorios especializados los que efectuaron las siguientes determinaciones:

- Determinación de pH en suelos (método en agua destilada): se pesó aproximadamente 7,0 gramos de muestra seca en un beaker de 100 ml, se adicionó 17,50 ml de agua destilada (se necesitaría agregar más agua si las muestras tienen materiales muy fibrosos), para lograr una relación 1:2,5. Se dejó saturar por 30 minutos agitando ocasionalmente. La lectura fue realizada con pH-metro Orion 5-Star UCR297131 y sonda 9107BNMD QY1-13400, previa calibración del mismo.
- Determinación de pH en suelos (método en KCl): se pesó aproximadamente 7,0 gramos de muestra seca en un beaker de 100 ml, se adicionó 7,0 ml de KCl 1 M para lograr una relación 1:1. Se dejó saturar por 30 minutos agitando ocasionalmente. La lectura fue con el pH-metro Orion 5-Star UCR297131 y sonda 9107BNMD QY1-13400, previa calibración del mismo.
- Determinación de pH en suelos (método en CaCl₂): se pesó aproximadamente 7,0 gramos de muestra seca en un beaker de 100 ml, se adicionó 14,0 ml de CaCl₂ 0,01 M para lograr una relación 1:2,5. Se dejó saturar por 30 minutos agitando ocasionalmente. La lectura fue con el pH-metro Orion 5-Star UCR297131 y sonda 9107BNMD QY1-13400, previa calibración del mismo.
- Determinación de conductividad en una proporción de 10 g de material: 15 ml de agua, hasta alcanzar el punto de saturación de la pasta. las lecturas se hicieron del extracto filtrado con succión.
- Determinación de Humedad: se mezcló la muestra y se pesó entre 10 y 12 g enlatas de aluminio de 75 ml. Se colocaron en horno a los 105 grados centígrados por 16 horas. Pasadas las 16 horas, se sacaron del horno, se taparon bien las latas, se dejaron enfriar y se pesaron. Cálculo: % Humedad = $((g \text{ muestra húmeda} - g \text{ muestra seca}) / g \text{ muestra húmeda}) * 100$.
- La determinación de Ca, Mg, P, K, Fe, Cu, Zn, Mn, B, S, Al y Na se realizó mediante Espectroscopia de Emisión Atómica con un analizador marca Perkin Elmer Optima 8300 con plasma inductivamente acoplado (ICP-OES), el cual se basa en la vaporización, disociación, ionización y excitación de los diferentes elementos químicos de una muestra en el interior de un plasma. Las lecturas se realizan en forma simultánea pues cada elemento

tiene una longitud de onda (Ca, 317,933; Mg, 285,213; P, 214,914; K, 766,490; Fe, 238,204; Cu, 324,752; Zn, 213,857; Mn, 267,610; B, 249,772; S, 180,669; Al, 396, 153 y Na, 589,592) y se hace una curva de calibración de acuerdo con la ley de Lamber-Beer. Estos análisis químicos requirieron considerar la muestra de suelo como un abono orgánico debido a que un análisis normal de suelos identifica los nutrimentos que están disponibles para las plantas. En cambio cuando se analizan abonos orgánicos lo que se obtiene es el total de elementos presentes en la matriz analizada.

- La determinación de metales (Cr, Cd, Pb, Ni, Co) se realizó mediante la técnica de digestión en microondas y detección con Espectrometría de Emisión Atómica marca Perkin Elmer Optima 8300 con Plasma Inductivamente Acoplado (ICP-OES), la cual consiste en el calentamiento de la muestra a 200°C con ácido nítrico por 20 min., y realizar las lecturas en el instrumento previamente calibrado con las soluciones estándar. Se hace una curva de calibración de acuerdo con la ley de Lamber-Beer para las lecturas de cada elemento, las cuales se realizan en forma simultánea (Cd: 214,439 – 226,502; Co: 228,615 – 230,786 – 235,341; Cr: 205,560; Ni: 216,555 – 222,295 – 222,486 – 227,877- 231,604; Pb: 220,353). Estos análisis químicos también requirieron considerar la muestra como un abono orgánico.
- Determinación de la capacidad de intercambio catiónico –CIC- + BASES (Ca, Mg, K, Na) en suelos: la CIC es la capacidad que tiene un suelo de retener y/o liberar iones positivos, merced a su contenido de arcillas (las cuales están cargadas negativamente), por lo que los suelos con mayores concentraciones de arcillas exhiben CIC mayores. Esto se hizo por medio de extracciones con acetato de amonio y cloruro de potasio, tomando las lecturas respectivas de Ca, Mg, K, Na en un equipo de Absorción Atómica Perkin Elmer óptima 8300 y la CIC en un Analizador de Inyección de Flujo (FIA). Las operaciones de calidad involucran controles internos que son analizados de forma intercalada en cada grupo de muestras y los resultados son monitoreados a través de gráficos de control, que son herramientas útiles que se emplean como parte del programa de mejoramiento de la calidad del laboratorio de Suelos y Foliar del CIA.
- La determinación de As total en suelos se realizó en un laboratorio privado, por medio del análisis con Espectrofotómetro Absorción Atómica (Analytik Zennit 700P 4200) con Horno de Grafito (Zeeman con automuestreador MPE 60 Z), preparando una curva de calibración por dilución automática con estándares de 5,00µg/L - 10,00µg/L - 15,00µg/L -20,00µg/L - 50,00µg/L de As. Los estándares de calibración y el blanco fueron preparados en 0.6 % HNO₃. El volumen de inyección de estándares y muestras fue de 20 µL inyectado por duplicado. Un volumen pequeño de 30µL de las disoluciones resultantes del tratamiento de

las muestras y de la solución stock de As se introducen en las copas del automuestreador para ser analizadas por la técnica de horno de grafito según las siguientes condiciones instrumentales: longitud de onda de 193 nm, temperatura de secado 90-120 °C, temperatura de pirolisis 700 °C, temperatura de atomización 2400 °C. La cuantificación se hizo mediante una curva de calibración modo lineal en integración de área.

- La Difracción de Rayos X (DRX) en polvos fue utilizada para analizar la composición mineralógica de muestras de suelos (n=5) y rocas (n=15) y así completar la información con las descripciones petrográficas. El equipo utilizado fue el D8 Advance marca Bruker. La técnica consistió en realizar barridos en 2θ de 5° a 65° con un incremento de 0,017° por paso y una velocidad por paso equivalente de 584s. Para la comparación e identificación de minerales presentes en las muestras, se utilizó la base de datos de difracción de rayos-x en polvos PDF-2 del 2007 ICDD, International Centre for Diffraction Data. Este análisis fue realizado por personal del Laboratorio de Difracción de Rayos X de la Escuela de Química –UCR-
- La Espectroscopia de Fluorescencia de Rayos X (FRX), se utilizó para analizar 20 muestras de suelos y rocas secas y previamente pulverizadas. La radiación primaria se obtiene de un tubo de rayos-x Mini-X de AMPTEK de blanco de plata (Ag) de energía 22,1 keV. La radiación característica de cada uno de los elementos detectados se recibe en un detector dispersivo en energía de Si(Li) Canberra, modelo 7500. El espectro de rayos-x característico se obtiene en un multicanal Multiport Canberra, incorporado a una computadora personal, utilizando el software “Gamma Acquisition and Analysis”. Para la identificación de los fotopicos del espectro se utiliza el software “Winaxil” y para la evaluación de la concentración de los elementos de interés se utiliza el software “Winfun” ambos de Canberra o bien el software “XRS-FP” de Amptek. Las irradiación con rayos X primarios se realizó directamente sobre cada una de las muestras, para lo cual el tubo de rayos X operó a 25 kV y 15 μ A, durante un tiempo de 300 segundos. El mínimo detectable (10 ppm) se basa en la concentración que permite valorar el sistema Amptek instalado en el Laboratorio de Fluorescencia de Rayos X del CICANUM-UCR, con base en el área del fotopico asociado al elemento respectivo. En el caso de las muestras con fotopico asociado al As, se procedió a conformar una pastilla de 1 g de masa y de un diámetro de 12,5 mm, cuya superficie plana permite obtener un espectro de rayos X similar a la muestra de referencia certificada (OIEA-SL-01, 2008), para facilitar la medida de la concentración del As. El tiempo de irradiación se aumentó hasta los 900 segundos, con el fin de mejorar la estadística de conteo.

3.3. Calidad de la información obtenida en campo

El muestreo siguió un protocolo para el cuidado de las muestras antes y después de su obtención (sección 3.2.4). El balance iónico fue una herramienta muy útil a la hora de analizar la información, ya que permitió descartar muestras con porcentajes de error mayores al permitido (Custodio & Llamas, 2001).

Debido a que se realizaron numerosos análisis en diferentes matrices ambientales y a que resultó necesario requerir servicios en diferentes laboratorios y centros de investigación, los controles de calidad para cada procedimiento son también variados, dependiendo del tipo de análisis y de la matriz analizada. Estos controles de calidad no están siempre disponibles al público en su totalidad.

En la descripción del procedimiento analítico de cada análisis se hace referencia al instrumento interno que utilizó el CICA por ejemplo y al uso de muestras certificadas o estándares de calibración, según sea el caso. Sin embargo a continuación se describe el procedimiento interno de control de calidad utilizado para muestras de agua en el caso del análisis de constituyentes minoritarios:

- **Análisis de muestra certificada:** cada vez que se realizó un análisis, se corrió una muestra certificada. El resultado obtenido debió cubrir el valor nominal reportado en el certificado (considerado como verdadero). Además a partir del valor obtenido y el valor verdadero se pudo calcular un porcentaje de rendimiento.
- **Enriquecimiento de muestras:** por cada lote de 10 muestras analizadas, se seleccionó una muestra al azar y a dicha muestra se le realizó un enriquecimiento añadiendo una cantidad conocida del elemento de interés. A partir de los resultados de concentración de la muestra original y la muestra enriquecida se calculó un porcentaje de recuperación.

Los porcentajes obtenidos en ambas pruebas de calidad se introdujeron en un gráfico control de línea central y los mismos se debieron encontrar dentro de los límites establecidos para cada elemento analizado.

3.4. Resultados y discusión

Se definieron los capítulos que comprenderían los resultados de la presente investigación, organizados de la siguiente manera.

3.4.1 *Geología local*

A partir de la información previa y la generada en este estudio, se elaboró un mapa geológico a escala 1:50,000 donde se identificaron 7 unidades litológicas: Andesitas Bajos del Toro-Viejo,

Andesitas y andesitas basálticas La Florida, Tefras Cerro Chiles, Unidad calcárea La Palmera, Unidad de Tobitas, Lahares y Depósitos aluviales recientes.

También en ésta sección, se presentan los resultados de la composición química de las muestras analizadas para algunas unidades litológicas, mediante las técnicas de DRX y FRX, descritas en la sección 3.2.5 de éste capítulo.

3.4.2 *Características físicas y químicas de los suelos*

En ésta parte se presentan los resultados acerca de la composición química de los suelos mediante las técnicas de DRX y FRX, los cuales junto con otros parámetros físico-químicos (pH, conductividad, contenido de materia orgánica y capacidad de intercambio catiónico) proporcionaron información relevante sobre sus condiciones físicas y biológicas. Uno de los parámetros más relevantes es el pH, cuya magnitud y variaciones influyen en la manera en que se desarrolla el suelo y está dividido en dos zonas: una ácida en donde la concentración de H^+ es muy alta (varía entre 0,1 – 6,99) y por lo tanto el pH es bajo, y otra alcalina en donde ocurre todo lo contrario (varía entre 7,1 – 14,0); aunque en el suelo se ha tomado 5,5 como valor de pH bajo el cual se tienen problemas de acidez, ya que debajo de éste valor elementos como Al, Fe, Mn se solubilizan y son tóxicos para algunos cultivos y otros se vuelven indisponibles (P, B) (Henríquez & Cabalceta, 1999).

La comparación entre la magnitud del pH en agua ultrapura y el pH en una disolución de KCl, permite establecer la carga de la superficie coloidal de los suelos, lo que repercute en la capacidad de adsorción de ciertas especies químicas que se encuentran presentes en la fracción porosa, en particular en la fase líquida o disolución del suelo, por lo tanto una diferencia positiva indica que la superficie coloidal del suelo presenta una carga negativa y por ende menor cantidad de especies aniónicas adsorbidas (Fernández, 2011). El pH en agua indica la acidez real, mientras que utilizando una disolución como el KCl indica la acidez de reserva, la cual por lo general es menor que la del suelo en el agua. Esta acidez es debida al Al^{3+} intercambiable que en presencia de agua se disocia liberando iones H^+ . Las disoluciones son útiles para desplazar los iones Al^{3+} y H^+ (Henríquez & Cabalceta, 1999).

Otra parte importante reside en la determinación de la Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC), debido a que las arcillas tienen carga neta negativa, lo cual significa que aunque tienen al mismo tiempo cargas negativas y positivas, las primeras son dominantes en la superficie de los coloides; no obstante en el sistema coloidal hay predominancia de elementos químicos de naturaleza catiónica principalmente, por lo que el calcio, magnesio, potasio, aluminio e hidrógeno son algunos de los

elementos que dominan el complejo coloidal comparativamente con fosfatos, boratos, sulfatos, etc., que tienen naturaleza aniónica (Henríquez & Cabalceta, 1999).

3.4.3 Rasgos hidrogeológicos

Se realizó una caracterización de la zona no saturada en función de los resultados obtenidos de los análisis físico-mecánicos realizados a los suelos, presentando su clasificación y resultados. También se presenta el resultado de las pruebas de infiltración realizadas por el AyA (50 pruebas), mediante la metodología del doble anillo concéntrico de Kostiakov (en Corrales & Zúñiga, 2012) (Figura 12), en donde se excava un agujero y se llena con agua tanto el anillo interno como el externo y se lleva un control de la infiltración en ambos anillos durante dos horas con periodos de tiempo determinados.

El concepto de capacidad de campo es otra idea útil para denotar un límite superior de contenido de humedad en el suelo, debido a que –a capacidad de campo– el suelo retiene toda el agua que puede bajo la fuerza de la gravedad; por lo tanto, el flujo interno y la recarga pueden empezar cuando el contenido de humedad excede la capacidad de campo (Domenico & Schwartz, 1990).

Se revisaron además, datos de pruebas de bombeo reportados en los informes de pozos del SENARA, con la finalidad de identificar los acuíferos presentes en la zona de estudio, obtener los parámetros hidráulicos y esquematizar la red de flujo. Los resultados de la hidrogeoquímica se incluyen en este apartado por la relación que guardan con el transporte del agua, clasificando las aguas y graficando la relación que guardan los puntos de muestreo con los parámetros analizados, tanto en campo como en laboratorio.

Figura 12 Esquema de campo del método del doble anillo. Cada prueba se realizó a una profundidad entre 40 y 50 cm del nivel del suelo.



Tomado de:
Corrales & Zúñiga, 2012.

3.4.4 Hidrogeoquímica

De acuerdo a Freeze & Cherry (1979), es posible analizar la composición del agua y sus constituyentes son agrupados inicialmente de acuerdo a la siguiente clasificación:

- Constituyentes mayoritarios o fundamentales:
- Aniones: HCO_3^- , Cl^- , $\text{SO}_4^{=}$, NO_3^-
- Cationes: Ca^{++} , Mg^{++} , Na^+ , K^+ , NH_4^+
- Constituyentes minoritarios o secundarios:
- Aniones: CO_2 , O_2 , SiO_4H_4 o SiO_2
- Cationes: Mn^{++} , Fe^{++} , Li^+ , Sr^{++} , Zn^{++}
- Constituyentes traza: Al^{++} , Ti^{+4} , Co^{++} , Cu^{++} , Pb^{++} , Ni^{++} , Cr^{+++} , etc.

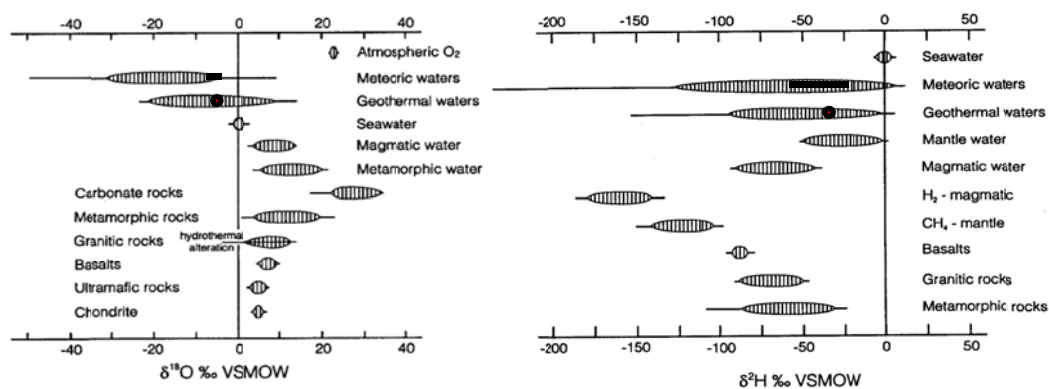
En la presente investigación, se analizaron en el agua los constituyentes de acuerdo a los objetivos planteados en la misma (ver Tabla 7, sección 3.2.4), debido a que las relaciones entre los iones disueltos en un agua, pueden guardar cierta dependencia con el terreno del que procede el agua, indicar la acción de fenómenos modificadores, o indicar una característica específica del agua considerada; los valores generalmente se dan en mili-equivalentes por litro (meq/L) por lo que se denotan con el signo “r” (Custodio & Llamas, 2001).

Para graficar la clasificación de las aguas de acuerdo a los iones dominantes, se utilizaron los Diagramas de Stiff, los cuales son de utilidad para precisar las facies dentro de cada agrupación, porque constituyen una manera fácil y rápida de comparar los resultados debido a la forma distintiva que adopta cada tipo de agua; éstos diagramas grafican la concentración –expresada en meq/L– de los principales aniones (del lado derecho) y cationes (del lado izquierdo) (Freeze & Cherry, 1979). El término facie hidrogeoquímica es una paráfrasis de la definición de “facies” como se usa en geología: facies son partes identificables de distinta naturaleza, pertenecientes a cualquier segmento de un sistema genéticamente relacionado; por lo tanto, facies hidrogeoquímicas son zonas distintas que tienen concentraciones descriptibles de aniones y cationes dentro de categorías de composición definida (*Ibíd.*).

También se determinaron las concentraciones de los isótopos estables más usados en hidrogeología –deuterio (^2H) y oxígeno-18(^{18}O)– ya que constituyen algunos de los más abundantes en la naturaleza (Figura 13) (Clark & Fritz, 1997). Considerando la complejidad del ciclo hidrológico, los isótopos en agua subterránea y de lluvia permiten identificar las condiciones de recarga y los procesos que pueden haber modificado la composición original del agua de lluvia; por ejemplo el vapor, isotópicamente las moléculas livianas se evaporan más eficientemente que las pesadas

(Mazor, 1997). Como resultado, un fraccionamiento isotópico ocurre en la evaporación parcial del agua y el vapor es enriquecido en moléculas livianas, reflejándose en valores negativos de $\delta^2\text{H}$ y $\delta^{18}\text{O}$. En contraste, el agua residual se vuelve relativamente enriquecida en isótopos pesados, reflejándose en valores más positivos de $\delta^2\text{H}$ y $\delta^{18}\text{O}$ (*Ibíd*).

Figura 13 Rango de $\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^2\text{H}$ en diferentes tipos de agua y en acuíferos en diversos tipos de roca. El círculo y la línea oscura representan los valores hallados para estos parámetros en la presente investigación.



Tomado de: Clark & Fritz, 1997,

3.4.5 Fuente del arsénico

Las aguas naturales nunca son puras, sino que siempre contienen cantidades de sólidos y gases disueltos (Fetter, 2001). La composición de la fase acuosa de la solución es función de múltiples factores: la composición inicial del agua, tipo de materia mineral con el que entra en contacto, presencia de organismos, variaciones en la composición del agua de lluvia, deposición seca, y las variaciones estacionales en la infiltración (Appelo & Postma, 1994).

Algunos de los conceptos clave en cuanto a la presencia de arsénico en aguas naturales ya fueron citados en el marco teórico, pero existen otros supuestos que también apoyarán las interpretaciones en cuanto al origen geogénico/antropogénico del arsénico. Este trabajo de investigación analiza los resultados obtenidos en las diferentes fases de campo, e interpreta los resultados en el marco de los hallazgos más importantes en el tema del arsénico en investigaciones similares, para visualizar la ruta de movilización del arsénico y realizar una comparación entre matrices ambientales para determinar si:

- La presencia de arsénico en el medio ambiente se relaciona con un origen natural.

- Las variaciones se dan considerablemente de unas zonas a otras, dependiendo de las características litológicas y estructurales de las rocas en contacto con el agua (Bundschuh, 2008)
- A pesar de no tener concentraciones excepcionales de arsénico, las rocas volcánicas y sobre todo las cenizas suelen tener elevadas concentraciones de arsénico, circunstancia que se puede relacionar con la naturaleza reactiva del material volcánico reciente, las cenizas (especialmente las de tamaño fino) y su capacidad para generar aguas subterráneas de alto pH y ricas en sodio (Smedley and Kinniburgh, 2001 en Bundschuh, 2008)
- Los factores que en definitiva controlan la concentración de arsénico en aguas subterráneas son: la fuente original (atmósfera, rocas, minerales, agua, fuente antropogénica), los procesos de interacción agua-roca (incluyendo ambiente redox y pH) y las condiciones del flujo de agua subterránea (Plant *et al.*, 2004 en Bundschuh, 2008)
- Las fuentes de arsénico son de tipo primario y secundario. Por una parte, responden a su carácter calcófilo, ya que se encuentra en la red cristalina de muchos sulfuros de la que es liberado cuando se produce la oxidación del mineral. (Schreiber *et al.*, 2000 en Bundschuh, 2008)
- La principal fuente secundaria de arsénico son los óxidos de hierro, manganeso y aluminio que pueden tener adsorbidos en su superficie importantes cantidades de arsénico. La formación de óxidos de hierro puede relacionarse con la alteración de minerales primarios (Appelo & Postma, 2006 en Bundschuh, 2008). Las superficies sólidas de estos minerales, muy sensibles a cambios redox, pueden jugar un importante papel en las relaciones redox (Oscarson *et al.*, 1983; Scott and Morgan, 1995 en Bundschuh, 2008).
- La zona no saturada no contiene agua disponible para el consumo; sin embargo, es hidrológicamente un factor de control de infiltración desde la parte superior hasta la superficie del acuífero. Por ende, la determinación de los espesores, las litologías, la porosidad, la estructura y los contenidos de agua en los poros son inherentes a la interpretación de la circulación desde la superficie hasta la capa de agua, y a la evaluación de la contaminación con As (Bundschuh, 2008).
- Si las condiciones geológicas no afectan la cantidad de As presente en el agua, entonces por el contrario su origen sería antropogénico debido a la presencia de este elemento en el suelo y no en las rocas. Esto podrá reforzarse ya sea con la presencia actual de la fuente de contaminación o con la evidencia suficiente para establecer que en el área existió una fuente contaminante.

Debido a que cada área presenta condiciones que le confieren cierta particularidad, para relacionar el arsénico con un determinado origen, el análisis estuvo basado en primer lugar en los valores de arsénico, elementos traza y otros resultados obtenidos y como éstos pueden relacionarse con la investigación de casos documentados a nivel mundial, los hallazgos realizados por otros autores, el conocimiento geológico e hidrogeológico del medio, para deducir la fuente que le da origen a la presencia de arsénico, a partir de las relaciones entre estas variables.

En esta etapa el análisis de la geología, estructura geológica y resultados de laboratorio, son constituyentes clave para la consecución de los objetivos propuestos, debido a que es sumamente importante visualizar el comportamiento del acuífero en las condiciones que se pudieron observar en el campo y con la información que se obtuvo en las primeras fases de la investigación. Esto se pudo lograr mediante la generación de mapas de la distribución geográfica de arsénico, para visualizar la relación de los valores obtenidos en agua, suelo y rocas con la posición de las unidades y estructuras geológicas en el área de investigación, en un esfuerzo por concluir si la presencia de arsénico obedece a la geología del lugar o si por el contrario, existen otras fuentes que aporten arsénico al ambiente.

3.4.6 Modelo conceptual

Los modelos en hidrogeología, son utilizados para obtener una visión de un sistema, es decir, la distribución de las unidades hidrogeológicas y su funcionamiento, describiendo una condición presente del sistema. El modelo conceptual aborda temas como las características de las unidades permeables, unidades estratigráficas y su disposición vertical y horizontal, geología estructural, condiciones hidrogeológicas locales, direcciones del flujo del agua subterránea, hidrogeoquímica y en general sobre parámetros hidráulicos del acuífero (Fetter, 2001).

En general, se recurre a los modelos conceptuales para ilustrar las formas y las relaciones relativas de los depósitos en un ambiente geológico en particular. Estos modelos adoptan la forma de bloques-diagrama que muestran relaciones espaciales de las unidades (Anderson, 1992)

La elaboración del modelo conceptual del área de estudio requirió definir las unidades hidrogeológicas del sitio, los niveles de las aguas subterráneas (actuales e históricos), y las propiedades del acuífero. Además de esto, los datos del análisis hidrogeoquímicos proporcionaron información sobre los procesos que ocurren a lo largo del flujo del agua subterránea.

Capítulo 4 RASGOS GEOMORFOLÓGICOS Y GEOLÓGICOS LOCALES

4.1 Geomorfología local

De acuerdo a las características regionales, las observaciones de campo, el modelo de elevación digital y las descripciones existentes en la bibliografía revisada sobre la zona de estudio, las geoformas presentes se agruparon en tres conjuntos principales, de manera que pudieran adaptarse a la zona de estudio a una escala que permitiera delinearlas en un mapa a escala 1:50,000 (Anexo 3A):

4.1.1 Formas de origen volcánico

Están constituidas por depósitos originados directamente por acción volcánica, es decir que fueron producidas durante la formación y evolución del complejo volcánico Platanar-Porvenir y que consisten en:

a) Relicto de la Caldera Chocosuela

Ocupa un área aproximada de 25 km² dentro de los límites de la zona de estudio, tiene forma de herradura –cóncava hacia el sur– y su prolongación hacia el noroeste es la que aflora en la zona de estudio, en donde presenta una elevación máxima de alrededor de 490 msnm, en la localidad conocida como Las Lomas. La porción central superior de la estructura presenta pendientes menores al 8%, las laderas exponen pendientes mayores, entre 15 y 24%, siendo la ladera norte la que tiene mayor pendiente respecto a la ladera sur.

Siebert (1984, en Alvarado & Carr (1993) la describe como una estructura toscamente arqueada hacia el sur, con un centro cerca de la actual cumbre del Platanar con una elevación máxima de 1950 msnm y cuyo radio no sobrepasa los 4 kilómetros, aunque probablemente ha sido expandida por erosión y la parte este de la caldera es recta en dirección NNW; lo que queda parece ser de alrededor de dos tercios a la mitad de una forma de herradura, lo que sugiere que la estructura es una caldera de avalancha. En la esquina sureste del área del Volcán Viejo se encuentra un campo geotermal extinto con alteración hidrotermal y depósitos de azufre con contenidos traza de oro (*Ibíd.*).

Alvarado & Carr (1993) utilizaron el término Caldera Chocosuela para describir una estructura profundamente erosionada que se encuentra rellena por los estratovolcanes Platanar y Porvenir, la cual podría ser parte de los restos del paleo-volcán que originó dicha caldera; sin embargo de acuerdo con los autores, la naturaleza de ésta estructura no está clara debido a la erosión y fallamiento que ha afectado la mayoría de las antiguas partes de éste centro volcánico.

b) Coladas de lava

Esta unidad geomorfológica está compuesta por lavas que aparentemente provienen de los centros eruptivos recientemente formados Platanar y Porvenir, descritos por Alvarado (1984).

Abarcan aproximadamente 36 km², representando un 20% del área total y se localizan al sur del área de estudio, a ambos márgenes del río Aguas Zarcas y en una loma al oeste de la localidad de La Marina. Presenta las mayores elevaciones de la zona (1080 msnm), con pendientes del 16%.

Con una altura total de 2183 msnm, el Platanar es un estratovolcán localizado a unos 8 km al sureste de Ciudad Quesada, que presenta en su parte superior un cráter abierto (Alvarado, 1984); mientras que el volcán Porvenir –situado 3 km al sur– alcanza los 2267 msnm (Bergoeing & Brenes, 2007). El Porvenir es un estratovolcán relativamente pequeño, el cráter en su cumbre –cortada por fallas y deslizamientos de tierra– tiene un borde incompleto (roto hacia el NW) y un pequeño cono interior (Alvarado & Carr, 1993).

c) Conos cineríticos

En el área de estudio afloran 5 conos piroclásticos de los nueve que se cuentan en el campo de Aguas Zarcas (Martens, 2004). También son llamados cineríticos por estar compuestos principalmente de materiales escoriáceos, aunque el nombre correcto para denominar estos materiales es lapilli, ya que los productos que constituyen los conos tienen un tamaño que varía entre 2 y 64 mm de diámetro.

Aparecen alineados en dirección Norte-Sur, ocupan un área aproximada de 7 km², con elevación máxima de 621 msnm.

Martens (2004) los denomina conos de escoria y los describe como pequeños en comparación con volcanes en escudo o estratovolcanes. Además de escoria, contienen otros productos piroclásticos tales como cenizas y bombas, generalmente de color marrón; su elevación está entre 20 y 130 metros sobre el nivel de la llanura y pendientes moderadas entre los 10 y 30 grados (*Ibíd*).

La forma ligeramente alargada de algunos de estos conos en dirección E-W con pendientes suaves y alargadas hacia el Este, sugiere que la dirección principal de los paleo-vientos predominantes era en esa dirección (Alvarado, 1984). Debido a que presentan una orientación N-S, su origen es fisural, de edad Pleistoceno (Madrigal & Rojas, 1980 en Alvarado, 1984).

4.1.2 Formas asociadas a procesos sedimentarios.

a) Planicies onduladas de lahares

Se localizan al sur de la coordenada 0265750 (Norte), inicia en el límite sur del área de estudio como una pequeña franja en la margen derecha del río Aguas Zarcas y luego se extiende hacia la parte plana a ambos márgenes del mismo río. Los materiales de esta unidad se encuentran reabajados por el agua y corresponden en su mayoría a cantos de diámetro superior a 64 mm, sin embargo sobresalen de la superficie algunos bloques de mayor tamaño.

Cubriendo un área aproximada de 50 km², ésta unidad muestra una morfología caracterizada por pequeñas ondulaciones en la superficie, y con una pendiente del 7% hacia el norte cuyos productos están dispuestos en el terreno de una manera irregular, dependiendo principalmente de su volumen, peso y fuerza con la que fueron arrastrados (Alvarado & Carr, 1993). En el presente trabajo se plantea que flujos de lodo originados en las laderas al norte del complejo volcánico Platanar-Porvenir, se canalizaron en el río Aguas Zarcas y debido a una disminución de la pendiente, formaron un abanico que se extendió hasta el extremo norte de la Caldera Chocosuela y al este, hasta los dos conos localizados en la parte sureste del área, dichos conos pudieron formar un tipo de barrera para estos flujos.

Alvarado & Carr (1993, en Alvarado *et al.* 2004) asocian éstos materiales a depósitos de *debris avalanche* fríos y calientes, relacionados con colapsos gravitatorios relativamente antiguos del complejo volcánico Platanar-Porvenir.

b) Llanura aluvial

La llanura aluvial se localiza en la zona norte del área de estudio, en la región conocida como Llanuras de San Carlos, cubre un área aproximada de 61 km², presenta una pendiente cercana al 3% y está conformada por depósitos inconsolidados formados por la acumulación más reciente de sedimentos provenientes del arco volcánico, arrastrados por los ríos Aguas Zarcas (en su parte distal), Kopper, San Rafael y quebrada Negritos principalmente, aunque existen muchas otras corrientes superficiales que contribuyen a erosionar y arrastrar sedimentos; puede considerarse como la parte distal del abanico aluvial del complejo volcánico Platanar-Porvenir.

4.1.3 Lineamientos estructurales

Existen varios lineamientos que se observan en el mapa topográfico y en el modelo de elevación digital. Solamente algunos pueden ser clasificados de acuerdo a su movimiento relativo,

sin embargo existen rasgos que ya han sido catalogados por algunos autores en trabajos anteriores (Alvarado, 1984; Alvarado & Carr, 1993; Denyer *et al.* 2003).

Estos lineamientos estructurales son de gran importancia debido a que han dado lugar a la configuración actual de la zona de estudio, por su influencia en la disposición de las unidades geológicas y por su efecto en la distribución de diferentes niveles de agua.

4.2 Geología local

Como parte de los objetivos de la presente investigación, se elaboró un mapa geológico a escala 1:50,000 (Anexo 3B) y dos perfiles geológicos de la zona de estudio (Anexo 3C y 3D). A continuación se expone la descripción de las unidades litológicas presentes, las cuales se asocian con algunas de las nombradas por otros autores y otras reciben su denominación a partir del presente trabajo para facilitar su manejo.

4.2.1 Unidad de andesitas Bajos del Toro Viejo

Esta unidad aflora en la parte noroeste y sureste del río Aguas Zarcas, en la parte norte del Parque Nacional Juan Castro Blanco, así como también en la parte oeste y central del área de estudio (en los poblados de La Palmera, Lomas y Cariblanco).

La litología del área ha sido descrita por Tournon (1980), Ávila *et al.* (1980), Alvarado (1984) y Alvarado & Carr (1993). Separar los distintos tipos de lavas en la zona de estudio es una tarea compleja debido a que generalmente se encuentran muy meteorizadas, sin embargo los criterios de campo para su diferenciación fueron la posición y rasgos de meteorización, además de su clasificación petrográfica.

Estas lavas afloran en forma masiva, generalmente se encuentran muy meteorizadas y presentan pátina de óxidos de hierro, lo que le otorga un color rojizo al suelo y comúnmente se encuentran solamente bloques dentro de espesores considerables de suelos. En algunas partes se observa una lava vacuolar alterada con matriz fina y óxidos de hierro rellenando las vacuolas. Es común que afloren más sanas en las quebradas Vuelta y Salvador. Las lavas menos meteorizadas presentan a nivel macroscópico un 70% de matriz porfirítica y un 30% de fenocristales de plagioclasa, y piroxenos alterados. El color de meteorización es oscuro a morado y el color de la roca sana es gris claro.

Microscópicamente, presenta cristales de plagioclasa en un 20%, augita, augita titanífera e hipersteno en un 9%, minerales opacos en un 5%, olivino en un 1% y vacuolas en un 5%, englobados en una matriz de vidrio volcánico y plagioclasa, la cual constituye un 60% de la roca,

por lo tanto se clasifica como andesita piroxénica. A nivel microscópico, los minerales opacos más abundantes son la magnetita y la hematita; la hematita se encuentra como borde de sustitución en el hipersteno. Un resumen de sus componentes microscópicos y su comparación con lo descrito por otros autores puede ser visto en la Tabla 8.

Alvarado & Carr (1993) denominan estas lavas como Unidad Bajos del Toro-Viejo y las describen como lavas basálticas-andesíticas interestratificadas con flujos piroclásticos y otras rocas piroclásticas, presentando secciones de casi 1000 metros de espesor y por lo tanto está bastante generalizada en comparación con las unidades más recientes, asociándolas con la estructura de la caldera Chocosuela (este capítulo, sección 4.1). Los autores citados le asignan una edad de 0,4 millones de años, correspondiente al Pleistoceno. Esta unidad se encuentra subyaciendo a la Unidad andesitas y andesitas basálticas Florida.

4.2.2 *Unidad de andesitas y andesitas basálticas Florida*

Aflora en la parte sur central del área de estudio, cubriendo el terreno desde el río Aguas Zarcas hacia el oeste, hasta antes de llegar a Ciudad Quesada.

Localmente, la roca se presenta masiva, con fracturas irregulares, intercalada con algunos piroclastos finos. Conforme se avanza hacia el sur de la unidad de lavas andesíticas, se van encontrando afloramientos con bloques que presentan alteración esferoidal inmersos dentro de una matriz arcillosa. Estas lavas generalmente son de color gris (roca sana) pero se torna de color morado cuando se altera.

Macroscópicamente, presenta una textura afanítica-porfirítica con fenocristales de plagioclasa, olivino y piroxeno, dentro de una matriz vítrea, por lo que se catalogan como andesitas. Al noreste del poblado de Corazón de Jesús, la cantidad de olivinos aumenta de forma considerable, por lo que puede clasificarse como andesita basáltica.

Microscópicamente, presenta un 12% de minerales opacos, 25% de plagioclasa, 2% de olivino y 8% de augita y 53% de matriz de vidrio con plagioclasas. Las plagioclasas presentan textura cribosa (Tabla 8)

Alvarado (1984) indica que esta litología corresponde con una colada de lava que está limitada en su parte media e inferior por las Quebradas El Palo y Las Nubes, y en las fotografías aéreas se observa en su superficie crestas de presión; es la denominada Colada Florida, que posiblemente corresponde a la última actividad efusiva del volcán Platanar (Tournon, 1980; en Alvarado, 1984).

Alvarado & Carr (1993) clasifica esta unidad como lava andesítica potásica media a alta, y les atribuye los nombres flujos Florida y Sucre, siendo la colada Florida la que aflora en el área de estudio, y asocia esta unidad a las lavas de la Subunidad Aguas Zarcas. Los autores citados le asignan una edad Pleistoceno. Esta unidad se encuentra sobreyaciendo a la Unidad Andesitas Bajos del Toro Viejo.

Tabla 8 Resumen de la composición de las lavas que afloran en la zona de estudio.

Componente	%	Observaciones	Unidad litológica	Referencia
Matriz	65	Porfírica, gris oscuro a morado. Roca sana gris claro. Matriz formada por vidrio volcánico y microlitos de plagioclasa	Unidad de andesitas Bajos del Toro Viejo	Este trabajo
Plagioclasa	20	Fenocristales 35% Andesita piroxénica		
Hipersteno	4			
Augita	5			
Olivino	1			
Magnetita	4			
Hematita	1			
Matriz	40-72	Con textura intergranular, intersetal, formada por microlitos de plagioclasa, magnetita y cantidades variables de piroxeno y vidrio	Lavas del Platanar <i>(Unidad de andesitas andesitas basálticas Florida)</i>	Alvarado, 1984
Plagioclasa (An 55-65)	20-25	Fenocristales 28-60%		
Fantasmas de olivino iddingsitizados	0-2			
Augita	2.5-5			
Hipersteno	0-4			
Hornblenda opacitizada	0-0.5			
Magnetita	1-3			
Matriz	53	Vítrea	Unidad de andesitas y andesitas basálticas Florida	Este trabajo
Plagioclasa	25	Fenocristales Andesita basáltica		
Augita	8			
Olivino	2			
Minerales opacos	12			
Matriz	95		Con textura intersetal, formada por microlitos de plagioclasa, magnetita, olivino iddingsitizado, clinopiroxeno y material deutérico	Conjunto Aguas Zarcas <i>(Unidad de tefras Cerro Chiles)</i>
Olivino	2.5	Fenocristales 5%		
Augita	2.5			

Fuente: Alvarado, G. 1984 y petrografía en secciones delgadas preparadas para el presente trabajo.

4.2.3 *Unidad de tefras Cerro Chiles*

La unidad está compuesta por conos piroclásticos que afloran en distintas localidades hacia el margen este del río Aguas Zarcas con una tendencia aproximada norte a sur, cerca de los poblados de Altamirita, Vuelta Kopper, Concepción, Aguas Zarcas, Buenos Aires y Finca Isla.

Localmente, se observan depósitos de lapilli y escoria pseudoestratificado color rojizo con algunos niveles amarillentos, presencia de gradación, sin evidencia de flujo y se encuentran ligeramente soldados. Macroscópicamente, la composición de los lapilli y las escorias presenta fenocristales de olivinos y piroxenos en una matriz de óxidos de hierro.

Estos conos están conformados por tefras (cenizas, lapilli de escoria y bombas) de color marrón que componen las lomas, presentan diferentes grados de alteración (Alvarado, 1984). Alvarado & Carr (1993) indican que consisten de lapilli y ceniza con bombas. Martens (2004) sugiere que los conos piroclásticos probablemente se formaron a partir de un magma de composición basáltica.

Mediante análisis químicos, Robin & Tournon (1978); en Alvarado (1984) determinaron que la composición de las tefras de uno de esos conos (Loma Morena) es la de un basalto alcalino.

El Cerro Los Chiles está formado por capas pobremente definidas de tefras. Por lo general no se presentan ni gradadas ni estratificadas; en el flanco norte se observó una gradación inversa. Algunas capas se presentan arcillificadas (acción fumarólica); los piroclastos estratificados de este cerro fueron explotados por el MOPT (Tajo Altamira) como fuente de material para carretera. (Alvarado, 1984).

Tournon (1980; en Alvarado, 1984) reporta una descripción petrográfica de la Loma Morena similar a la del Cerro Los Chiles, con la salvedad de que los olivinos parecen ser más abundantes y con inclusiones de espinela; la matriz carece de olivino. Algunos fenocristales de olivino están parcialmente iddingsitizados y la augita es ligeramente titanífera (Alvarado, 1984), la mineralogía de una lava vesicular de este cerro se presenta en la Tabla 8.

Alvarado (1984) le asigna a estos conos piroclásticos una edad Cenozoico superior y Alvarado & Carr (1993) los incluyen dentro de la Subunidad Aguas Zarcas, asignándoles una edad Pleistoceno; por lo que se consideran contemporáneos con la Unidad de andesitas y andesitas basálticas Florida.

4.2.4 *Unidad calcárea La Palmera*

Esta unidad tiene una extensión restringida dentro de la zona de investigación. Se presenta como una gruesa secuencia de capas casi horizontales, con 1.3 km de longitud estimada y 200 m de ancho

sobreyacidas por cenizas y lapilli con alteración hidrotermal en la base de los estratos piroclásticos (Corrales & Zúñiga, 2012). La capa de travertino tiene una dirección NW-SE, lo cual coincide con la orientación de las nacientes, tanto de agua fría como de agua caliente.

Macroscópicamente, esta unidad aparece como un material conformado por capas paralelas de aragonito y calcita en diferentes tonalidades de café-amarillento hasta blanco. Algunas presentan cavidades rellenas en ocasiones de calcita y algunos cristales de minerales opacos. Los resultados del análisis mineralógico en sección delgada presentan un agregado poroso con minerales opacos en un rango entre 1 y 5% (Pérez & Laurito, 2003).

Esta unidad es el resultado de procesos hidrotermales que han depositado carbonatos en una franja afectada por fallamiento, dando como resultado una zona donde las manifestaciones termales son muy comunes (*Ibíd*). Existen restos fósiles de vertebrados, artrópodos diplópodos, crustáceos decápodos y gasterópodos; así como flora fósil constituida por moldes de hojas y frutos entre los que destacan las nueces de *Quercus sp.* o robles de altura (*Ibíd*).

Pérez (1998) describe un afloramiento en donde –de la base al techo- se reconocen tres unidades litológicas: lavas de tipo basáltico-andesítico con textura fluidal traquítica; travertino con espesor que oscila entre 1-20 m. con abundante presencia de frondas fósiles, algunas semillas, impresiones de ramas y troncos, así como bajas concentraciones de fósiles de organismos de origen animal; los estratos de travertino yacen discordantemente sobre las lavas infrayacentes. Esta unidad tiene una edad correspondiente al Pleistoceno Superior (Pérez, 1998).

4.2.5 Unidad de lahares

Esta unidad aflora en la mayor parte de la zona de investigación, se caracteriza por un relieve moderado en donde la pendiente es relativamente plana a ondulada con una leve inclinación hacia el norte. Se reconoce por ser un depósito masivo heterogéneo de color café claro–anaranjado–amarillento compuesto por una matriz arcillosa y fragmentos heterogéneos de clastos centimétricos a métricos subredondeados a sub angulares de composición variada desde lavas andesíticas sanas de color gris hasta fragmentos meteorizados y silicificados alterados hidrotermalmente.

Los lahares son flujos de densidad que consisten en vitroclastos, bloques de rocas de diversos tamaños, cristales y agua; están asociados a erupciones volcánicas, pero su origen no es estrictamente magmático (Alvarado, 1990). En el área de estudio, ésta unidad se encuentra asociada al edificio volcánico formado por el complejo Platanar-Porvenir, los materiales sólidos que descienden del derrubio suelto en la superficie del complejo volcánico, los productos piroclásticos

que provienen de las erupciones anteriores, y la presencia de flujos superficiales de alta velocidad como lo es el río Aguas Zarcas.

El espesor de ésta unidad varía mucho, en afloramiento se han logrado observar espesores aparentes desde 2,5 metros hasta casi 50 metros en cortes a la orilla del río Aguas Zarcas.

4.2.6 *Unidad de tobitas*

Constituye una unidad relativamente pequeña pero en proporción suficiente para ser proyectada al mapa geológico. Se presenta en la parte central de la zona de estudio, en ambos márgenes del río San Rafael y en un segmento del camino que conduce de La Marina hacia La Palmera. Ha sido descrita a detalle en afloramiento por Zúñiga & Corrales (2013), el cual se sintetiza a continuación.

En esta unidad se agrupan depósitos de tobas, que varían tanto en su composición como en su granulometría y que se compone de tres sub unidades.

- Tobas de ceniza media: aflora aguas abajo del río San Rafael y sobreyace concordantemente brechas lávicas de la Unidad de Lahares. Se compone de tres capas. Es de color café pardo-café grisáceo-café negruzco de composición cinerítica con granos de tamaño medio, con algunas fracturas abiertas con un espaciamiento hasta de 7 cm, algunos restos de madera y en ocasiones presenta vetas milimétricas rellenas de caolinita.
- Tobas de ceniza fina a media con depósitos lacustres: compuesta por varias capas de tobas de ceniza fina a media de diferente espesor que sobreyacen un depósito lacustre con restos de materia orgánica, con contactos ondulados. La coloración varía desde café, café-amarillento y violáceo. Algunas capas contienen restos de madera y materia orgánica fina. También se observa un lente arcilloso constituido por ceniza fina y pómez.
- Tobas de ceniza fina y lapilli. Se compone de tres capas de materiales: la primera (inferior) ceniza fina de color anaranjado-amarillento, arcillosa, donde están presentes en forma esporádica algunos fragmentos de pómez inferiores a los 5mm de diámetro, tiene un espesor aproximado de 2 metros. La capa intermedia, toba de lapilli conformada por clastos de 2 cm en promedio soportados por matriz de ceniza media, espesor aproximado de 50-60 cm y algunas zonas con presencia de manganeso, principalmente en fracturas y en el contacto con la capa inferior. La capa superior compuesta por suelos residuales de color café en el cual aparecen de forma esporádica bloques de hasta 30 cm de diámetro.

Esta unidad evidencia un ambiente lacustre localizado, el cual de acuerdo con Denyer & Alvarado (2007) es típico de ambientes volcánicos activos.

4.2.7 *Depósitos aluviales recientes*

La Llanura de San Carlos es históricamente conocida como una cuenca tras arco, formada por el aporte de sedimentos provenientes del arco volcánico hacia el graben conocido como “depresión de Nicaragua”, la cual es una gran zona de subsidencia que abarca la depresión de Nicaragua pero que se prolonga hacia Costa Rica en una posición de retroarco (Recope, 1990 en ICE, 1991).

La topografía de la región, el enorme volumen de depósitos volcánicos y el clima lluvioso son factores que han favorecido la erosión y acumulación de una extensa cubierta de depósitos aluviales recientes, los cuales podemos encontrar a los costados de los principales ríos en la parte sur del área de estudio, interestratificados o cubiertos por cenizas volcánicas en algunos lugares (Corrales & Zúñiga, 2012), tanto en el sur como también hacia el norte, en donde se da un importante cambio de pendiente, los ríos pierden energía y es común que descarguen los materiales arrastrados desde las partes altas, formando gruesas secuencias de sedimentos inconsolidados.

4.2.8 *Rasgos estructurales locales*

Entre los rasgos estructurales de importancia local, existen varios documentados por otros autores en trabajos anteriores. Uno de ellos es un lineamiento regional que marcan los conos cineríticos en Aguas Zarcas, del que solamente se menciona que muestra un control vulcano-tectónico con tendencia NNW (Alvarado, 1984).

Otro lineamiento importante es la Falla Volcán Viejo-Aguas Zarcas, la cual es una falla inferida aproximadamente con tendencia NNW-SSE, con una longitud aproximada de 25 km y un movimiento en tijera (Alvarado *et al.* 1988), delineada por el río Aguas Zarcas, que presenta en la parte sur del área de estudio, una separación de aproximadamente 200 metros y un escarpe que expone entre 4-6 metros de desplazamiento en un deslizamiento del Holoceno (Alvarado & Carr, 1993).

La estructura Florencia-Palmira es una falla inversa que bosqueja un borde semi circular, presumiblemente de la caldera Chocosuela (Denyer, 2003). Los otros lineamientos y fallas inferidas dibujados en el mapa geológico, constituyen estructuras de las cuales no se tiene información previa, delineadas a partir del modelo de elevación digital y mapa topográfico, algunas de las cuales podrían tratarse de desplazamientos de rumbo, según el patrón de drenaje (Zúñiga & Corrales, 2013)

No hay informes de actividad volcánica histórica del centro de Platanar. Sin embargo, existen manifestaciones termales en la Marina, el valle del Río Toro y la zona fumarólica del extinto Cerro

Viejo a las cuales se les han realizado estudios geoquímicos, indicando un alto potencial de energía geotérmica en esta área (Alvarado 1984).

El hecho de que ésta región tenga un alto potencial geotérmico y que existan muchos lineamientos estructurales, convierte el área de estudio en una zona propicia para flujos ascendentes de sistemas geotermales en donde la composición química de los fluidos descargados hacia la superficie pueden reflejar las condiciones del sistema o bien pueden mezclarse con aguas recién infiltradas o meteóricas, dando como resultado aguas combinadas.

4.3 Composición química y mineralógica de las rocas

Con la idea de profundizar en el conocimiento de los materiales que componen las rocas, además del análisis petrográfico, se utilizaron otros dos métodos de análisis (ver sección 3.2.5).

La Espectroscopia de Fluorescencia de Rayos X (FRX) se utilizó para analizar 15 polvos de muestras de roca. Ésta técnica arrojó resultados cualitativos, es decir que proporcionó información sobre la identificación de la presencia de elementos cuya concentración está por encima del mínimo detectable (10 ppm) (Tabla 9). Los espectros de fotopicos de los rayos X para las muestras analizadas pueden verse en el Anexo 4A.

Tabla 9 Resultados del análisis cualitativo de muestras de rocas mediante FRX.

Muestras	Elementos													Unidad Litológica
	Si	K	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Cu	Zn	Sr	Zr	As	Pb	
NM-1A	x	x	x	x		x	x	x	x	x	x			Andesitas Florida
NM-4B	x	x	x	x		x	x	x		x	x			Andesitas Florida
NM-5Ab	x	x	x	x	x	x	x	x		x	x			Andesitas Florida
NM-6A	x	x	x	x		x	x	x		x	x			Andesitas Florida
NM-17A	x		x	x	x	x	x	x		x	x			Tefras Cerro Chiles
NM-18	x		x	x	x	x	x	x		x	x			Bajos del Toro-Viejo
NM-25B	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x			Bajos del Toro-Viejo
NM-26A	x	x	x	x		x	x	x	x	x	x			Andesitas Florida
NM-27A	x		x	x		x	x			x	x	x		La Palmera
NM-29A	x		x	x		x	x	x		x	x			Bajos del Toro-Viejo
NM-30A	x		x	x		x	x	x		x	x			Bajos del Toro-Viejo
NM-31A	x		x	x		x	x	x	x	x	x			Lahares
NM-33A	x		x	x	x	x	x	x		x	x			Tefras Cerro Chiles
NM-35	x		x	x		x	x	x		x	x			Bajos del Toro-Viejo
NM-NSF	x	x	x	x		x	x	x	x	x	x			Andesitas Florida
NMMS-5	x	x	x	x		x	x	x	x	x	x	x	x	Depósitos Aluviales

Tomado de: Salazar, A. 2012. Laboratorio de FRX, CICANUM-UCR

Si bien esta técnica permite el análisis de cantidades traza de la mayoría de los elementos de la tabla periódica, es muy utilizada debido a que permite analizar muestras en estado sólido, es no destructiva y no genera residuos perjudiciales al ambiente; tiene el inconveniente de que algunos elementos no pueden ser registrados ya que no reconoce ciertos niveles de energía de los orbitales

atómicos implicados en el registro. Esto se debe a que el sistema de irradiación logra la detección de los elementos comprendidos entre el silicio (Si) de energía 1.739 keV y el molibdeno (Mo) de energía 17.44 keV; lo cual limita su capacidad para identificar elementos más livianos (del hidrógeno al aluminio) (Salazar, 2012).

Otra limitante de importancia se observó en el caso del azufre. Este elemento está reportado en análisis en suelos realizados con técnicas diferentes, por lo que se sabe que existe en la mineralogía de la zona, sin embargo no aparecen en ninguno de los espectros. A esto se le conoce como “efecto matriz” y consiste en el refuerzo o atenuación de la intensidad de la línea analítica de un elemento determinado debido a la presencia de otros elementos en la muestra.

La Tabla 10 presenta un resumen de los minerales presentes en las rocas según la técnica de Difracción de Rayos X; en este cuadro puede verse claramente que las muestras de una misma unidad litológica guardan cierta semejanza respecto a la mineralogía presente, aunque también tienen algunas variaciones.

Tabla 10 Síntesis de la mineralogía hallada en 15 muestras de roca mediante DRX.

Muestra	Mineral																Unidad Litológica	
	Gi	He	Cr	Mh	Sa	Au	An	Bw	Lb	Ad	Ha	Ka	Ca	Ar	Tr	At		
NM01-A			x		x	x		x										Florida
NM05-Ab						x			x	x								
NM04-B		x				x			x	x								
NSF						x			x	x								
NM22-A	x		x			x				x							x	
NM17-A				x							x	x						Cerro Chiles
NM17-B				x							x	x						
NM33-A		x				x				x								
NM-Ojoche			x			x			x									Lahares
NM27-A													x					La Palmera
NM27-B													x	x				
NM25-B			x			x	x											Bajos del Toro-Viejo
NM29-A		x	x			x				x							x	
NM30-A			x		x			x									x	

Gi=Gibbsite, He=Hematita, Cr=Cristobalita, Mh=magnetita, Sa=Sanidina, Au=Augita, An=Anortita, Bi=Bitownita, Lb=Labradorita, Ad=andesina, Ha=Hallosita, Ka=Caolinita, Ca=Calcita, Ar=Aragonita, Tr=Tridimita, At=Anortoclasa

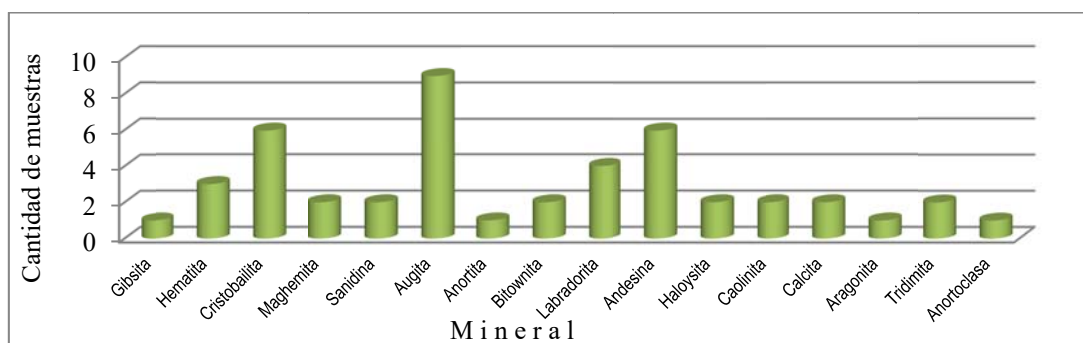
Tomado de: Rojas, L. 2012. Laboratorio DRX, Escuela de Química-UCR.

En el caso del arsénico, únicamente dos muestras de roca recolectadas en la Unidad Calcárea La Palmera reportaron datos, un travertino cuyo origen está ligado a la presencia de aguas termales. Los sedimentos analizados de la unidad de Depósitos Aluviales también reportaron arsénico y además plomo. Con ésta última muestra existe el inconveniente que los sedimentos arrastrados por el río Kopper son el resultado del aporte de una zona de captación, por lo tanto no son resultados

puntuales. En el resto de rocas, no hay ningún mineral “índice” con el cual pueda relacionarse la presencia de arsénico.

Como puede observarse en la Figura 14 Mineralogía de 15 muestras de roca mediante la técnica de Difracción de Rayos X, distribuidos según su frecuencia., los minerales más abundantes –minerales primarios– son las plagioclasas cálcicas y calcosódicas, la augita, cristobalita (vidrio volcánico en la matriz); los cuales son los constituyentes principales de la mayoría de rocas volcánicas de la zona (coladas de lavas de la unidad de andesitas y andesitas basálticas y de los fragmentos de los lahares). Los minerales secundarios –producto de la alteración de los minerales primarios– son los menos abundantes y están representados por hematita, maghemita, caolinita y gibsita.

Figura 14 Mineralogía de 15 muestras de roca mediante la técnica de Difracción de Rayos X, distribuidos según su frecuencia.



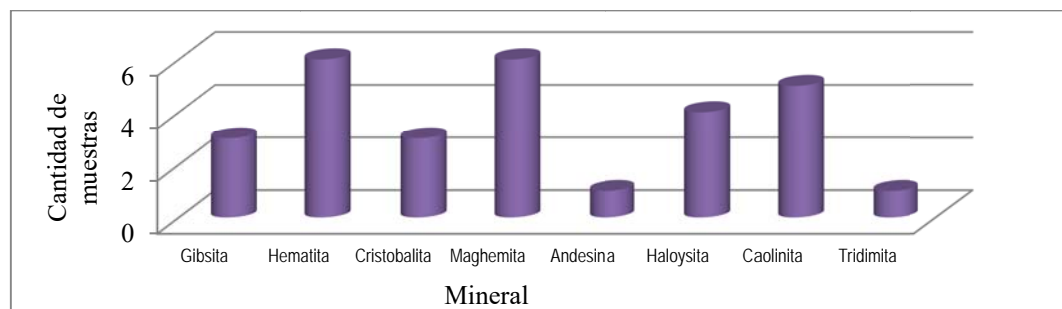
Fuente: elaborado en base a resultados de Rojas, L. 2012. Laboratorio DRX, Escuela de Química-UCR.

4.4 Composición química y mineralógica de los suelos

Los suelos son materiales complejos, principalmente porque no solo reflejan la composición del material parental sino que además pueden contener minerales que son producto de reacciones químicas dependientes de los procesos de meteorización que hayan actuado sobre ellos.

Al igual que en las rocas, para analizar la composición de los suelos, se utilizaron varias metodologías descritas en el apartado 3.2.5.

Los resultados del análisis de DRX identificaron la presencia de arcillas, óxidos de hierro y vidrio volcánico en los suelos del área de estudio, los cuales en su mayoría son producto de la alteración de los minerales primarios. La Figura 15 ilustra los resultados.

Figura 15 Minerales presentes en el suelo, identificados mediante Difracción de Rayos X.

Fuente: elaborado a partir de datos del Laboratorio DRX, Escuela de Química-UCR.

La Tabla 11 presenta los resultados cualitativos de composición química por medio de FRX, reflejando los elementos presentes cuya concentración está por encima del mínimo detectable (10 ppm). Esta misma condición resulta una limitante a la hora de cuantificar los elementos, ya que cuando se trata de suelos, muchos elementos se encuentran solamente en cantidades traza, mucho menos que 10 ppm, por lo tanto la técnica no los detecta. Sin embargo se pueden hacer correlaciones con otros métodos, tal es el caso de la Espectroscopía de Emisión Atómica con Plasma Inductivamente Acoplado y digestión en microondas (consultar la metodología en el capítulo 3) utilizada en el laboratorio de suelos del CIA en donde se cuantificó los siguientes elementos en muestras de suelo, con la finalidad de bajar los límites de detección de los elementos analizados: Al, Fe, Mn, P, Mg, S, Ca, Na, Cu, Zn, B, K, N, Cr, Co, Ni, Pb y As.

Tabla 11 Resultados del análisis cualitativo de muestras de suelos mediante FRX.

Muestras	Elementos										
	Si	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Cu	Zn	Sr	Zr	Mo
NMMS-1	x		x	x	x	x	x			x	x
NMMS-3	x		x	x	x	x	x	x	x	x	
NMMS-4	x		x	x	x	x	x		x	x	
NMMS-6	x	x	x		x	x	x	x	x	x	x

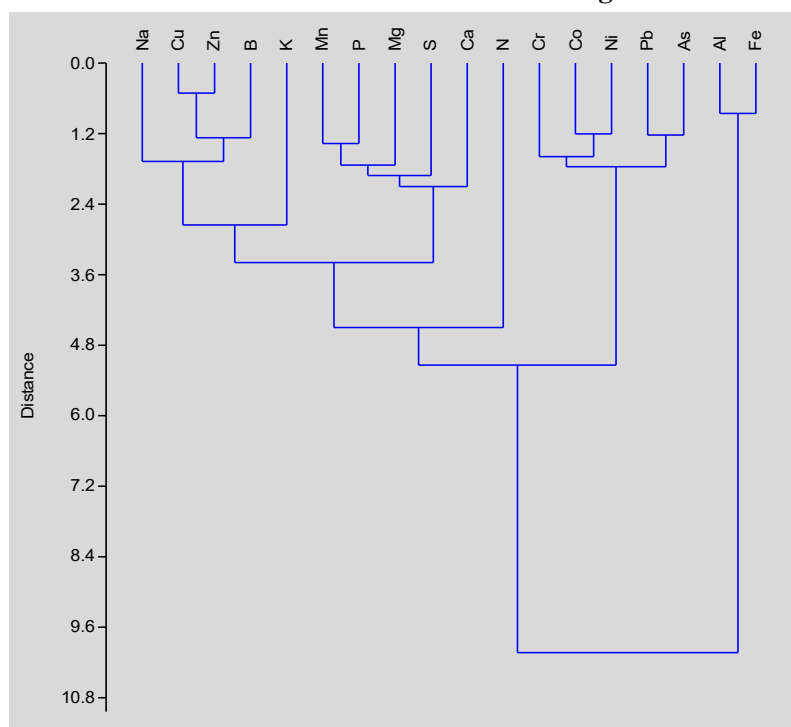
Tomado de: Salazar, A. Laboratorio de FRX, CICANUM-UCR

Debido a que la estadística convencional no permitió analizar y organizar todos los elementos determinados en los suelos en una misma escala, se utilizó el método de Distancia Euclidiana (estadística multivariada) para agruparlos de acuerdo a su abundancia; ésta es una técnica utilizada frecuentemente en estudios de geoquímica ambiental y es una herramienta que permite establecer grupos de variables de acuerdo al criterio del investigador (Bundschuh, 2007). Para el análisis se utilizó el software gratuito Past versión 2.17b. El resultado produjo 4 agrupaciones que evidencian

que el aluminio y el hierro son los elementos más abundantes en los suelos analizados (Figura 16), sin embargo también señalan que hay otros elementos presentes en el suelo que –aunque se encuentren en cantidades muy pequeñas– también pueden proporcionarnos información que puede ser útil a la hora de analizar la composición química del agua:

- a) Al, Fe
- b) Mn, P, Mg, S, Ca
- c) Na, Cu, Zn, B, K, N
- d) Cr, Co, Ni, Pb, As

Figura 16 Gráfica de distancias euclidianas para la concentración en escala logarítmica de base 10 en los suelos de la zona de investigación.



Fuente: elaborado a partir de resultados del Laboratorio de Suelos y Foliaves, CIA-UCR.

4.4.1 Características químicas de los suelos

En el área de investigación, se determinó en los suelos el pH, conductividad eléctrica, capacidad de intercambio catiónico y porcentaje de materia orgánica.

Para determinar la magnitud del pH en los suelos, se utilizaron dos soluciones, además de agua ultrapura (Tabla 12). El pH de los suelos medido en agua (acidez natural) está en el rango de 4.47 – 7.67, esto quiere decir que la mayoría de los suelos muestreados son ácidos, únicamente la muestra

NMMS-7 no entra dentro de ésta categoría. El pH medido en KCl (acidez de reserva) tiene un rango de 3.78 – 5.99; la diferencia entre ambas magnitudes siempre resultó positiva, lo cual quiere decir que la superficie coloidal del suelo presenta carga positiva, aumentando la probabilidad de contener especies aniónicas adsorbidas. La Figura 17 relaciona la diferencia entre el pH medido en agua y el medido en el KCl, con el contenido de hierro y aluminio en el suelo.

Según la tendencia de ésta gráfica, las muestras presentan una tendencia hacia la disminución de la cantidad de aluminio y hierro en tanto aumenta la acidez, lo cual podría ser un indicativo de que no toda la acidez de reserva depende del contenido de estos elementos en el suelo. Esta puede ser una explicación general cuando se habla de los suelos de la zona, pero para casos puntuales deben observarse las condiciones de cada sitio.

La conductividad de los suelos muestreados en general es baja, clasificándose como no salinos, es decir que aunque no se conoce exactamente la cantidad de electrolitos presentes en la solución del suelo, ésta escala de valores proporciona una idea de su dimensión. Los valores no salinos van desde 0.05 – 0.18, 0.25 (poco salino) y 0.46 (salino).

Tabla 12 Algunas propiedades químicas de los suelos del área de estudio.

ID-Muestra	pH (H ₂ O)	pH (KCl)	H ₂ O – KCl	CE (mS/cm)	Clasificación por conductividad*	CIC cmol(+)/Kg	MO (%)
NMMS-1	5,29	4,54	0,75	0,10	No salino	38,15	2,57
NMMS-2	5,69	4,20	1,49	0,06	No salino	45,13	0,47
NMMS-3	4,47	3,86	0,61	0,46	Salino	26,82	0,47
NMMS-4	5,18	4,14	1,04	0,05	No salino	23,39	0,21
NMMS-5	4,80	4,06	0,74	0,25	Poco salino	19,92	0,39
NMMS-6	5,40	4,68	0,72	0,12	No salino	48,60	1,60
NMMS-7	7,67	5,99	1,68	0,07	No salino	17,53	0,17
NMMS-8	5,62	5,03	0,59	0,18	No salino	36,25	4,30
NMMS-9	5,55	5,44	0,11	0,05	No salino	20,83	1,72
NMMS-10	5,10	4,32	0,78	0,10	No salino	30,72	2,75
NMMS-11	5,15	4,30	0,85	0,14	No salino	30,79	0,67
NMMS-12	5,57	5,06	0,51	0,04	No salino	42,36	2,20
NMMS-13	4,96	3,78	1,18	0,05	No salino	31,81	0,32

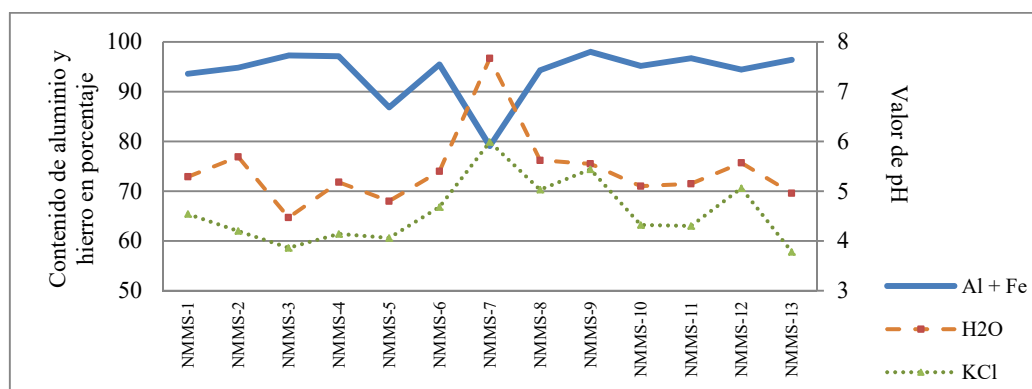
*Henríquez y Cabalceta, 1999.

Fuente: Resultados de laboratorio de Geoquímica, ECG-UCR y Laboratorio de Suelos y Foliare CIA-UCR

Otra característica relevante se basa en la carga de las arcillas, y en estos suelos en particular su determinación es muy importante ya que el contenido de arcillas sobrepasa el 50% de los constituyentes. La CIC de los suelos muestreados está dentro de un rango de 17.53 – 48.60

cmol(+)/Kg; su capacidad de intercambio catiónico es intermedia respecto a los valores reportados en la literatura para materiales similares (Alvarado *et al.*, 2001), es decir que una cantidad moderada a alta de cationes pueden ser adsorbidos o retenidos por el suelo.

Figura 17 Relación entre concentración de aluminio y hierro en las muestras de suelos del área de estudio y la diferencia de pH medido en agua (H₂O) y el medido en KCl.



Fuente: elaborado en base a resultados del Laboratorio de Geoquímica, ECG-UCR

Por último, no debe olvidarse que el componente orgánico juega un rol importante en el suelo debido a su participación en los procesos de intercambio iónico y estabilidad estructural (Henríquez & Cabalceta, 1999) por lo tanto es indispensable conocer la proporción en la que se encuentra presente en los suelos del área de estudio. Los valores presentan dos rangos, uno entre 0.17–1.72% y otro entre 2.20–4.30 %. Al parecer el contenido de materia orgánica no tiene influencia significativa en el CIC.

Fuente: elaborado a partir de datos proporcionados por el laboratorio de Geotecnia, UCR.

Tabla 13 Clasificación de los suelos del área de estudio según los sistemas actuales.

Muestra	USCS	AASHTO	Descripción del material
NMMS-1	MH	A-7-5(27)	Limo elástico con arena (MH), de alta plasticidad
NMMS-2	MH	A-7-5(39)	Limo elástico (MV) de muy alta plasticidad
NMMS-3	MH	A-7-5(35)	Limo elástico (MV) de muy alta plasticidad
NMMS-4	MH	A-7-5(42)	Limo elástico (MV) de muy alta plasticidad
NMMS-6	MH	A-7-5(50)	Limo elástico (MV) de muy alta plasticidad
NMMS-7	CL	A-7-6(14)	Arcilla delgada con arena (CI), de plasticidad intermedia
NMMS-8	MH	A-7-5(17)	Limo elástico arenoso (MV), de muy alta plasticidad
NMMS-9	MH	A-7-5(54)	Limo elástico (MV) de muy alta plasticidad
NMMS-10	MH	A-7-5(45)	Limo elástico (MV) de muy alta plasticidad
NMMS-11	MH	A-7-5(19)	Limo elástico con arena (MH), de alta plasticidad
NMMS-12	MH	A-7-5(73)	Limo elástico (ME), plasticidad extremadamente alta
NMMS-13	MH	A-7-5(46)	Limo elástico (MV) de muy alta plasticidad

CL=Inorgánico; Límite Líquido <50; Índice de Plasticidad >7. MH=Inorgánico; Límite Líquido ≥ 50

Fuente: Clasificación según la carta de plasticidad de Casagrande. Laboratorio de Geotecnia, ECG-UCR.

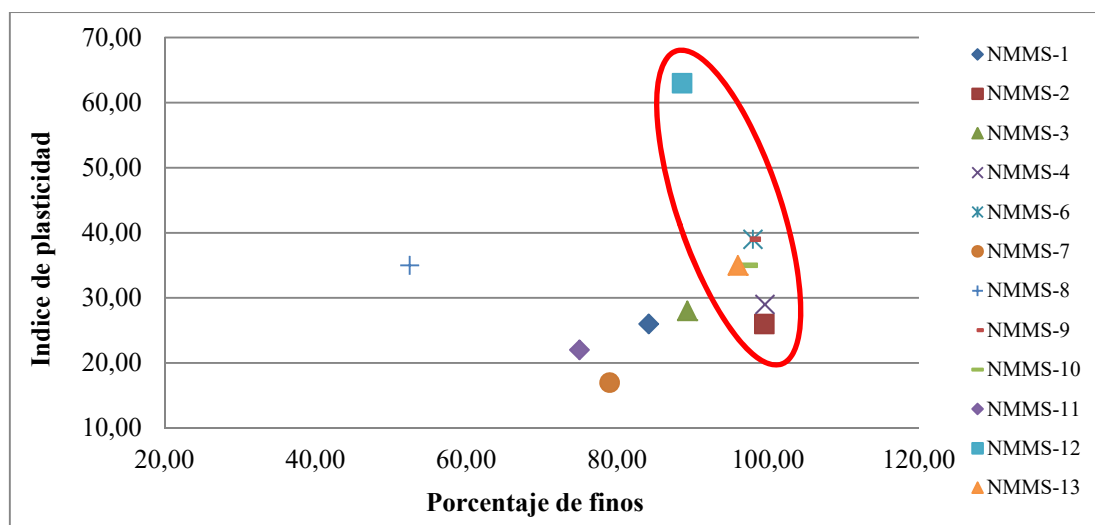
La *actividad* se usa como índice para identificar el potencial de expansión de los suelos (Das, B. 2001); en ella intervienen el contenido de finos y la plasticidad de los suelos, la cual resulta del agua adsorbida que rodea a las partículas de arcillas. De ésta manera podemos esperar que el tipo de minerales arcillosos y sus cantidades proporcionales en un suelo afecten los límites líquido y plástico, así como su capacidad de adsorción. Los resultados de la Figura 19 nos muestran que los suelos con características expansivas tienen un alto índice de plasticidad junto con un alto porcentaje de finos (puntos encerrados en el óvalo), los cuales no están asociados con alguna unidad geológica en particular.

5.1.2 El agua en el suelo y su capacidad de infiltración

La humedad del suelo influye en muchas de sus propiedades físicas, afectando de esta forma la actividad de microorganismos y su estado químico principalmente, pero además varía mucho en periodos de tiempo relativamente cortos debido a que es influenciada por una gran cantidad de factores entre los que podemos mencionar: la precipitación, temperatura, radiación solar, absorción de agua por las plantas y las características propias del suelo (Henríquez & Cabalceta, 1999). La forma más sencilla de cuantificarla es por medio de la humedad gravimétrica, sin embargo no es suficiente conocer la cantidad de agua disponible para realizar análisis sobre su disponibilidad, por lo que se hace necesario conocer su potencial como una medida de la energía del sistema, el cual se considera como libre en la zona no saturada, es decir que el agua se mueve de puntos con mayor a

menor gradiente. Henríquez & Cabalceta (1999) explican cómo se puede relacionar la carga hidráulica en el suelo en términos de succión, la cual puede ser imaginada como la fuerza con que el suelo retiene el agua y corresponde a una presión negativa, medida en bares.

Figura 19 Actividad de los suelos determinada en función del índice de plasticidad y el porcentaje de finos.



Fuente: elaborado a partir de datos proporcionados por el laboratorio de Geotecnia, UCR.

En el ámbito de 0 a 0.33 bares se encuentra el agua gravitacional y corresponde a toda el agua que drena luego de un riego o lluvia fuerte debido a que no es retenida por ninguna fuerza. De 0.33 a 15 bares se habla de agua disponible o asimilable y es parte del agua capilar. El punto 0.33 es llamado Capacidad de Campo (CC) y el 15 es llamado Punto de Marchitez Permanente (PMP). Este último es considerado donde las plantas no pueden reponerse fisiológicamente de un déficit hídrico, aunque el agua sea restituida al suelo.

Los resultados de todos estos parámetros pueden ser consultados en el Anexo 5D Sin embargo, para determinar la cantidad de agua que puede fluir a través de un material, es necesario realizar ensayos *in situ*, comúnmente llamados pruebas de infiltración.

La capacidad de infiltración en el área de estudio se categorizó de acuerdo a las velocidades registradas en las pruebas de campo. Se definieron cuatro categorías (Anexo 5E) y se ubicaron de acuerdo al mapa geológico para estimar la K de cada material de acuerdo a la unidad litológica de la cual proviene (Anexo 5F). De acuerdo a lo anterior, se logró estimar que el aluvión es la unidad litológica que tiene mayor capacidad de infiltración respecto al resto de litologías presentes (Tabla 14). Aunque toda la zona presenta bajas velocidades, existen algunos puntos muy localizados donde

la infiltración alcanza valores importantes, pero estos sitios son muy localizados pudiendo deberse a condiciones locales de granulometría y espesor de los materiales o bien coincidir con trazas estructurales.

Tabla 14 Síntesis de las velocidades de infiltración (VI) por categoría y unidad litológica. La Unidad Calcárea La Palmera no se contempló para el análisis debido a que ninguna prueba de infiltración fue realizada en el área donde se localiza ésta unidad.

Unidad litológica	Número de pruebas por categoría					Valores promedio					
	Total	Muy Baja	Baja	Media	Alta	VI		Humedad (%)	CC (%)	PMP (%)	Agua útil (%)
						Muy baja	Baja				
Bajos del Toro-Viejo	9	4	4	0	1	30,89	164,16	37,78	70,44	62,11	8,33
Andesitas Florida	6	3	3	0	0	37,21	158,40	38,70	60,17	58,67	1,50
Lahares	16	8	4	2	2	40,07	205,20	41,07	72,63	69,63	3,00
Tefras Chiles	4	2	2	0	0	42,34	168,48	45,00	96,00	85,00	11,00
Depósitos aluviales	15	5	7	2	1	43,20	185,14	36,30	61,73	57,00	4,73

Fuente: elaborado a partir de información del AyA e información de campo.

5.2 Zona saturada

Se obtuvo el registro de pozos en la zona de estudio mediante información del SENARA, los pozos localizados dentro del área de estudio son 23, de los cuales únicamente 16 tienen información litológica y solamente 6 cuentan con prueba de bombeo al inicio de su operación (Tabla 15). No se realizó levantamiento de pozos no inscritos en la base de datos del SENARA. También se incluye la localización de los manantiales reportados por el AyA.

Tabla 15 Pozos y manantiales utilizados para el estudio de la zona saturada.

POZOS		MANANTIALES	
Nombre	Uso	Nombre	Uso
AZ-14	Doméstico	Naciente Bejarano	Abastecimiento público
AZ-21	Doméstico	Naciente Estrada	Abastecimiento público
AZ-29	Industrial	Naciente Muriseco	Abastecimiento público
AZ-42	Industrial	Fuente 1 La Marina	Ninguno
AZ-43	Abastecimiento público	Fuente 1 Las Delicias	Ninguno
AZ-47	Agroindustrial	Fuente 7 Los Chiles	Ninguno
AZ-49	Industrial	Naciente 1 Concepción de la Palmera	Abastecimiento público
AZ-53	Agroindustrial	Naciente 1 Montecristo	Abastecimiento público
AZ-55	Otros usos	Naciente 1 Kopper/Caño Negro	Abastecimiento público
AZ-58	Agroindustrial	Naciente 1 ASA-5	Abastecimiento público

AZ-60	Doméstico	Naciente Madre Selva	Abastecimiento público
P. Excavado	Doméstico	Naciente Calle Damas	Abastecimiento público
		Naciente El Viejo	Abastecimiento público
		Naciente El Bambú	Abastecimiento público
		Naciente El Ojoche	Abastecimiento público
		Naciente Linda Vista	Abastecimiento público

Fuente: base de datos del SENARA y AyA.

5.2.1 Unidades hidrogeológicas

De acuerdo a la información sobre la litología de los pozos y niveles estáticos registrados en la base de datos del SENARA, se realizó un perfil hidrogeológico a través del área de estudio, con una longitud aproximada de 18 kilómetros. La complejidad geológica del lugar, requiere una perspectiva amplia, ya que existen relaciones que no pueden visualizarse a pequeña escala, pero a la vez existen rasgos locales que no pueden verse si se trabaja a una escala muy grande. Es por esto que el perfil completo es presentado en varios segmentos (Anexo 6C a 6F).

La determinación cuantitativa de los parámetros y elaboración de estos perfiles tuvo algunas limitantes, a continuación se explican los inconvenientes para la correcta interpretación de la información de los pozos:

- La rejilla en la mayoría de los pozos está ubicada en dos o más unidades litológicas, por lo que al realizar pruebas de bombeo, no es posible realizar determinaciones para una sola unidad geológica en toda su extensión.
- La descripción de la litología en algunos pozos no es muy detallada.
- La presencia de pozos en la zona de estudios es limitada.
- La zona de estudio presenta una alta complejidad estructural, ya que como puede observarse en el mapa geológico del Anexo 3B, es atravesada por varias fallas.

De acuerdo a la información previa proporcionada por el SENARA de pozos en la zona de estudio, registros litológicos y pruebas de bombeo; y a los datos de campo referente a niveles de agua y la geología de la zona, se identificaron tres unidades hidrogeológicas: lavas, lahares y depósitos aluviales.

Se plantea la existencia de una cuarta unidad procedente de los manantiales termales, sin embargo debido a la falta de evidencias concretas sobre el reservorio que alberga estas aguas, solamente puede formularse como una propuesta con las evidencias que más adelante se presentan.

5.2.1.1 Lavas.

Esta unidad forma parte del basamento de la zona (Alvarado & Gans, 2012), por lo que su espesor total es desconocido. Las descripciones del registro de pozos mencionan la existencia de dos unidades lávicas cuya diferenciación es compleja.

La unidad más reciente (Flujos Florida) aflora en la zona sur del área de estudio y las lavas en general produce manantiales caudalosos, sin embargo los pozos que perforan esta unidad no siempre resultan productivos. Un ejemplo de ello es el pozo AZ-11 (segmento A-B en el Anexo 6C), el cual se perforó sobre esta unidad y fue declarado como “seco” porque no se reportó agua a lo largo de los 40 metros que tiene de profundidad. Otro pozo que no tiene buen rendimiento es el AZ-60, cuya rejilla está entre los 30 – 54 metros de profundidad, pero de acuerdo al bajo valor de transmisividad obtenido en la prueba de bombeo ($1,31 \text{ m}^2/\text{día}$) solamente es apto para aportar 0,5 litros por segundo (Tabla 16). Un tercer pozo perforado en lavas y con pobre rendimiento es el AZ-21 (segmento B-C del Anexo 6D) para el cual se recomendó 1.0 litro por segundo.

La segunda unidad de lavas se presenta muy fracturada y en ocasiones vacuolar, lo cual hace que se describa como una escoria (pozo AZ-29), aflora en el cerro Las Lomas (segmento C-D y D-E del Anexo 6E y 6F) y más hacia el norte, debajo de los depósitos aluviales presenta un nivel estático entre 108,0-110,6 msnm. Los pozos perforados en ésta unidad tienen mayor rendimiento, produciendo caudales entre 2,5 (pozo AZ-55) y 12,6 litros por segundo.

El lineamiento orientado norte-sur que cruza desde Selva hasta San Francisco, al parecer establece una región importante de permeabilidad ya que las líneas de flujo indican que el agua se dirige a esta zona y también es uno de los sitios con mayor tasa de infiltración según las pruebas de campo. Además, las lavas pueden ser permeables pero si no existe una capa confinante en profundidad, se podría considerar como un acuífugo.

5.2.1.2 Lahares.

No hay ningún pozo con la rejilla instalada solamente en la unidad de Lahares, por lo que no fue posible estimar el rendimiento de estos materiales, pero se estima que son las lavas las que tienen mayor potencial hídrico. El espesor de los lahares es variable, entre 8-17 metros. Es una unidad reciente que se presenta solo superficialmente, cubriendo un área aproximada de $49,65 \text{ km}^2$. La naturaleza caótica de las partículas dentro de ésta unidad, no permite la continuidad de sus propiedades en toda su extensión, por lo que la capacidad de infiltración se muestra heterogénea.

El AyA realizó aforos diferenciales en el río Aguas Zarcas, con la finalidad de determinar las condiciones de influencia-efluencia de ésta corriente superficial respecto a la unidad de lahares y aluviones. De acuerdo con los resultados mostrados en el Anexo 6A, en la zona donde afloran los lahares predominan los tramos influentes, lo que puede deberse en parte a la presencia de una importante falla –la falla Volcán Viejo-Aguas Zarcas– que consiste en una estructura con orientación norte-sur que ha desplazado el bloque izquierdo hacia abajo en un movimiento de tipo tijera. Por la falta de continuidad en las isolíneas al oeste del río Aguas Zarcas, se considera que ésta falla se comporta como una barrera hidrogeológica desde el límite sur del área de estudio hasta aproximadamente la cota 400, contribuyendo a que el río Aguas Zarcas sea influente en la mayor parte de su recorrido; sin embargo con la información disponible no es posible asegurar si la mencionada barrera es positiva o negativa. A partir de la cota 400, los niveles se encuentran más o menos en equilibrio siendo similares a un lado y otro del río Aguas Zarcas.

5.2.1.3 Depósitos aluviales.

Los depósitos aluviales casi siempre constituyen un buen acuífero debido a que están formados por acumulación de partículas del tamaño de gravas, arenas, limos e incluso arcillas. En el área de estudio ésta unidad tiene un espesor promedio de 25 metros y una extensión aproximada de 62,86 km², aportando caudales desde 2,0 hasta 12,2 litros por segundo.

Su variabilidad granulométrica influye también en la capacidad de infiltración de los materiales que componen el acuífero, la cual varía ampliamente en ésta unidad.

5.2.1.4 Fuentes geotermales.

Los flujos geotermales ascendentes se describen como una fuente asociada a una unidad hidrogeológica, aunque no se conoce con certeza cuál es el tipo de material que aloja éstas aguas. Físicamente provienen de un conjunto de lineamientos estructurales por donde se presume que circula agua desde cierta profundidad, ya que existen en la zona varios manantiales de agua termal localizadas sobre lineamientos estructurales.

Falla Florencia Palmira: es un accidente geológico importante localizado en el borde norte del cerro Las Lomas, en donde hay abundantes manifestaciones termales aprovechadas por la población como un recurso turístico. Estos niveles no se mezclaron con los niveles regionales por tratarse de aguas con un origen distinto (ver segmento D-E del Anexo 6F).

Lineamientos estructurales del río San Rafael: éste es un conjunto de lineamientos que se presentan en varias direcciones, el río San Rafael discurre por ésta zona de debilidad estructural desde el límite sur del área de investigación, hasta el poblado San Rafael, en el borde noroeste.

5.2.2 Modelo de flujo

En general, el flujo del agua subterránea es de sur a norte (Anexo 6B), con una ligera variación en su dirección hacia el noroeste. El gradiente hidráulico se cuantificó según la disponibilidad de información, así en la Unidad de Lahares, es de $7,0 \times 10^{-2}$ y en los Depósitos Aluviales $1,0 \times 10^{-2}$. Se utilizaron los niveles estáticos reportados en la base de datos del SENARA debido a que no fue posible medir todos los niveles estáticos durante la realización de la investigación. Por lo anterior, debe tenerse en cuenta que el nivel reportado en cada pozo corresponde a su fecha de perforación.

Tabla 16 Resumen de algunas características de los pozos utilizados para la construcción del mapa de equipotenciales.

Nombre	Uso	Transmisividad (m ² /día)	Caudal explotado (L/s)	Material geológico que atraviesa la rejilla
AZ-14	Doméstico	1,70	0,64	Lahar-lavas
AZ-21	Doméstico	27,32	1,00	Lavas
AZ-29	Industrial		10,00	Escoria volcánica (¿lavas?)
AZ-42	Industrial		3,60	Lahar-lavas
AZ-43	Abastecimiento público	4,58	12,2	Aluvión
AZ-47	Agroindustrial		3,00	Aluvión-toba-arcilla
AZ-49	Industrial		3,00	Aluvión
AZ-53	Agroindustrial	4,82	1,30	Tobas-lavas
AZ-55	Otros usos	21,56	3,00	Limos-lavas
AZ-58	Agroindustrial		9,20	Lavas
AZ-60	Doméstico	1,31	1,50	Lavas-brechas
P. Exc	Doméstico		2,00	Aluvión

Tomado de: registro de pozos del SENARA.

Capítulo 6 GEOQUIMICA DEL AGUA

El análisis de los componentes químicos en los suelos, rocas y el agua, es trascendental para la presente investigación ya que la interpretación cuidadosa de datos geoquímicos ayudará a entender los procesos que han dado lugar a la presencia de arsénico en las fuentes analizadas en la zona de estudio.

6.1 Caracterización geoquímica de las aguas

Se realizó un análisis a partir del estudio de los parámetros físico-químicos que el agua tiene *in situ* y algunos elementos químicos determinados en laboratorio (Sección 3.2.4), entre los cuales se incluyen los iones mayores, constituyentes que han permitido clasificar las aguas de acuerdo a su concentración.

Se recolectaron un total de 122 muestras, de las cuales 43 resultados fueron proporcionadas por el AyA, 9 fueron recopiladas de referencias bibliográficas y 70 fueron obtenidas en el campo para la presente investigación en tres campañas de muestreo (durante los meses de mayo, agosto y octubre) y analizadas en el CICA (Tabla 17). Se incluyeron en este análisis aguas provenientes de tres ríos: Aguas Zarcas, Kopper y San Rafael; manantiales, pozos, fuentes termales y agua de lluvia (Anexo 2)

Tabla 17 Información sobre la procedencia de las muestras.

Muestreo	Fecha	Cantidad de muestras	Código	Observaciones
0	1991	8	51A-D / 52A-D	Muestras previas de un estudio del ICE, 1991
0	2009	1	2009	Tomada por el propietario en 2009
1	8-11 y 21-22 mayo 2013	20	LCA-0089-2012	Campañas de muestreo para la presente investigación en coordinación con el CICA-UCR
2	21-24 agosto 2013	25	LCA-0179-2012	
3	16-18 octubre 2013	25	LCA-0205-2012	
4	20-28 agosto 2013	43	AyA	
				Proporcionadas por el AyA

Fuente: elaborado a partir de información recopilada en la presente investigación.

6.1.1 Parámetros fisicoquímicos

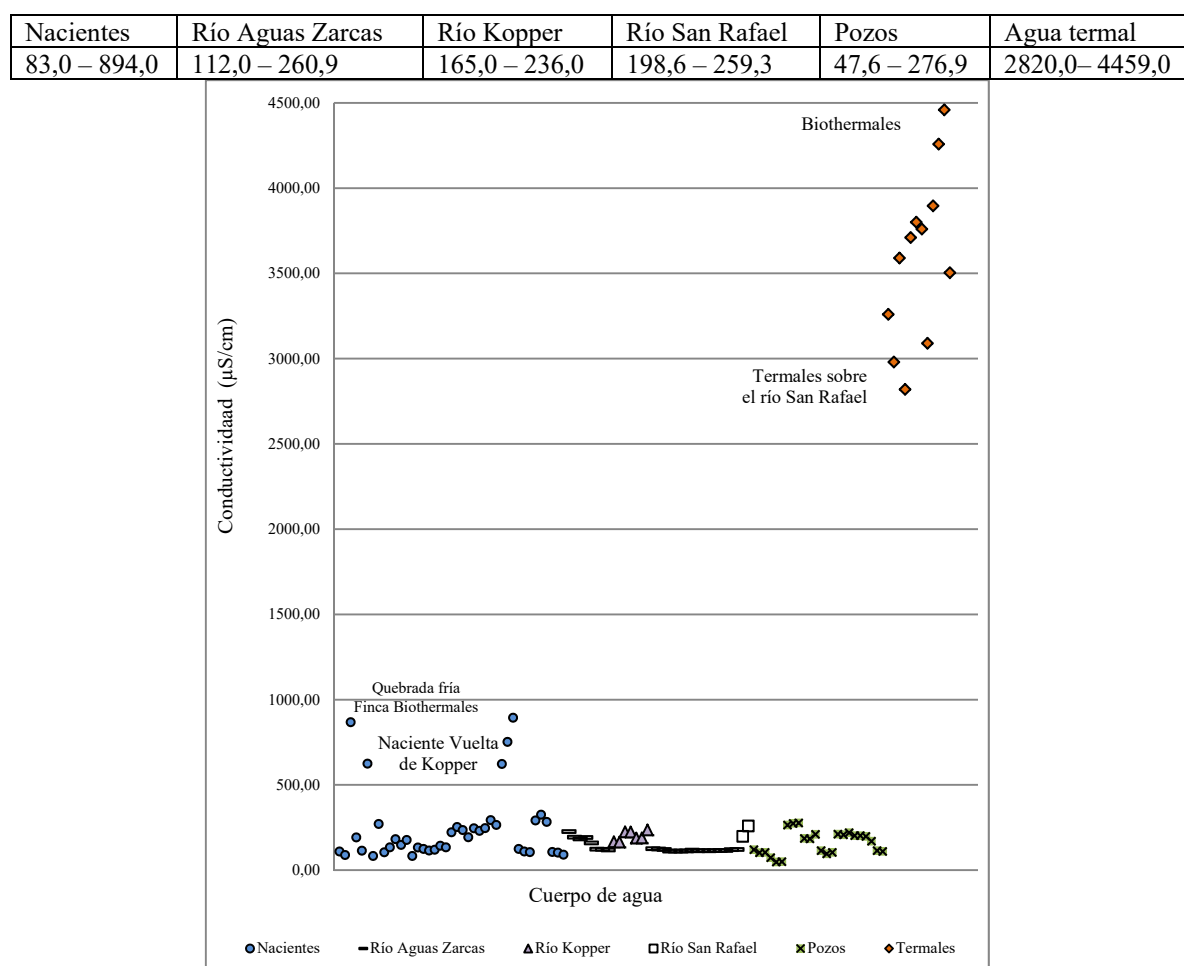
Estos parámetros fueron medidos *in situ* en la mayoría de los sitios durante las tres campañas de muestreo, se incluyen en éste grupo: temperatura, conductividad eléctrica, oxígeno disuelto, pH y Eh. El Anexo 7A presenta una tabla con los resultados de éstas mediciones; ésta información ha permitido caracterizar las aguas muestreadas, establecer las condiciones generales de cada facie hidrogeoquímica, condiciones de origen y/o transporte de las aguas.

6.1.1.1 Conductividad eléctrica

El río Aguas Zarcas presenta valores de conductividad casi constantes a lo largo de todo su recorrido (112,0 – 260,9 $\mu\text{S}/\text{cm}$), sin embargo disminuye ligeramente de sur a norte.

En el río Kopper, éste parámetro aumenta respecto al río Aguas Zarcas, con valores muy parecidos a los reportados para el río San Rafael (165,0–236,0 $\mu\text{S}/\text{cm}$ y 198,6–259,3 $\mu\text{S}/\text{cm}$ respectivamente) (Figura 20). Los pozos mantienen una condición más o menos estable (47,6–276,9 $\mu\text{S}/\text{cm}$), mientras que las nacientes tienen un rango más amplio (83,0–894,0 $\mu\text{S}/\text{cm}$), con valores muy bajos en las muestras ubicadas en la parte alta de la zona de estudio (hacia el sur) y los valores más altos se encuentran en la naciente Vuelta de Kopper y Quebrada Fría de la Finca Biothermales.

Figura 20 Rango de conductividad, por tipo de fuente (en $\mu\text{S}/\text{cm}$)

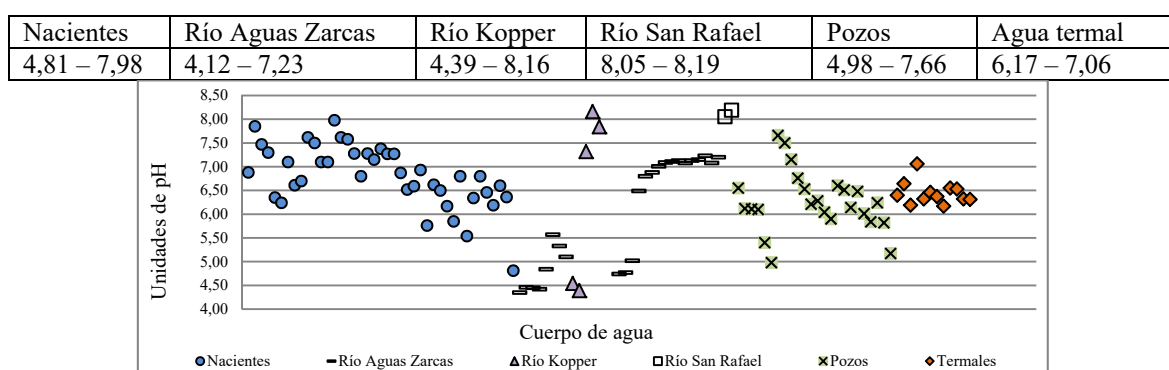


Fuente: fase de campo.

6.1.1.2 pH

En cuanto a las aguas superficiales, se distingue una ligera diferencia de pH en los tres ríos monitoreados, el río Kopper cambia desde que se desvía del río Aguas Zarcas hacia el Oeste y se parece más al río San Rafael conforme se aleja de éste (Figura 21). Al igual que la conductividad, el pH de las aguas del río Aguas Zarcas se va estabilizando durante el recorrido. Dichos valores pasan de ser bajos (4,12 ácido) hasta un valor casi neutral (7,23) en el borde norte del área de estudio. Las nacientes y los pozos presentan valores muy similares y las aguas termales tienen un rango restringido, tal y como se muestra en la Figura 21.

Figura 21 Rango de pH, por tipo de fuente.

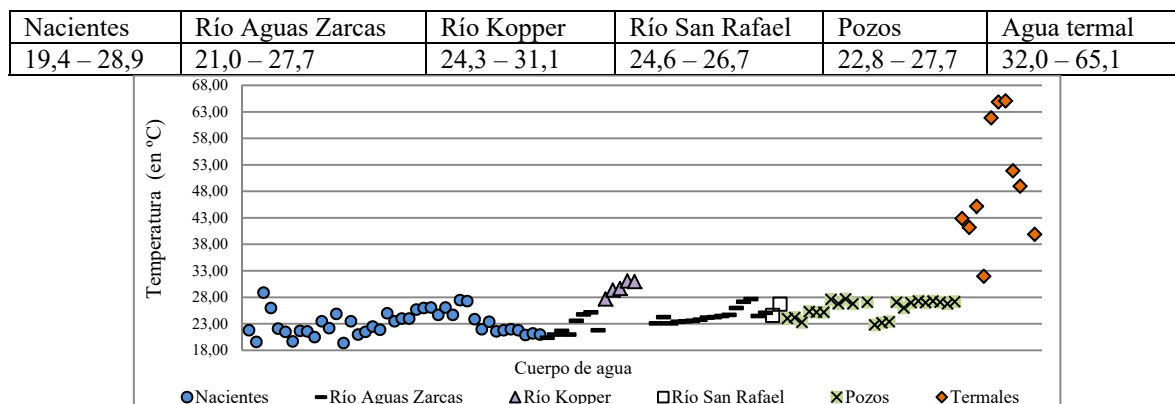


Fuente: fase de campo.

6.1.1.3 Temperatura

La temperatura presenta un rango estable en casi todos los cuerpos de agua muestreados, aproximadamente entre los 19,4 y 27,7 °C. Sin embargo, los valores tienden a aumentar si el agua entra en contacto con las fuentes termales (Figura 22). Las temperaturas más bajas se registran en nacientes de la parte sur del área de estudio

Figura 22 Rango de temperatura, por tipo de fuente (en °C)

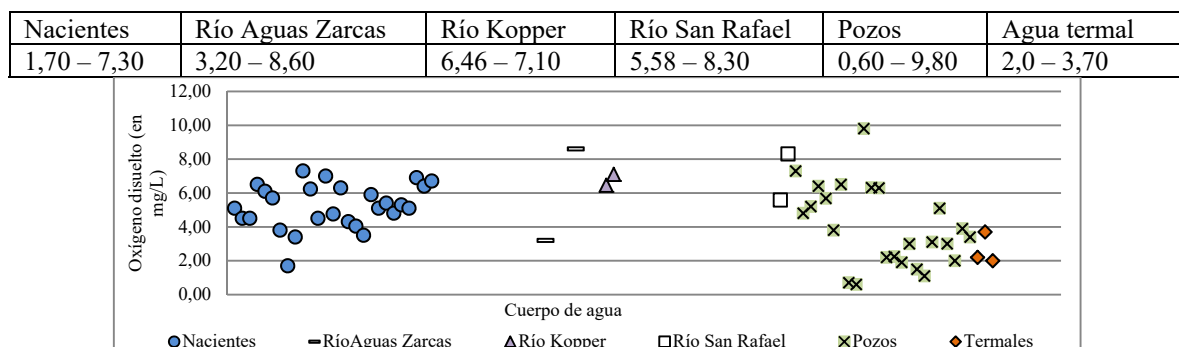


Fuente: fase de campo.

6.1.1.4 Oxígeno disuelto

Los valores de oxígeno disuelto en las aguas superficiales varía en el rango de 3,2 – 8,6 mg/L, en los pozos entre 0,6 – 9,8 mg/L, en las nacientes entre 1,7 – 7,3mg/L. Se puede identificar que los valores más bajos de oxígeno disuelto están en los pozos cuya rejilla se encuentra ubicada en la unidad de lavas, a más de 25 metros de profundidad, incluso más bajos que en las aguas termales (2,0 – 3,7 mg/L); y los más altos se registran en los ríos Aguas Zarcas y San Rafael y en un pozo cuya agua proviene de la unidad de Depósitos Aluviales (Figura 23).

Figura 23 Rango de oxígeno disuelto, por tipo de fuente (en mg/L)



Fuente: fase de campo.

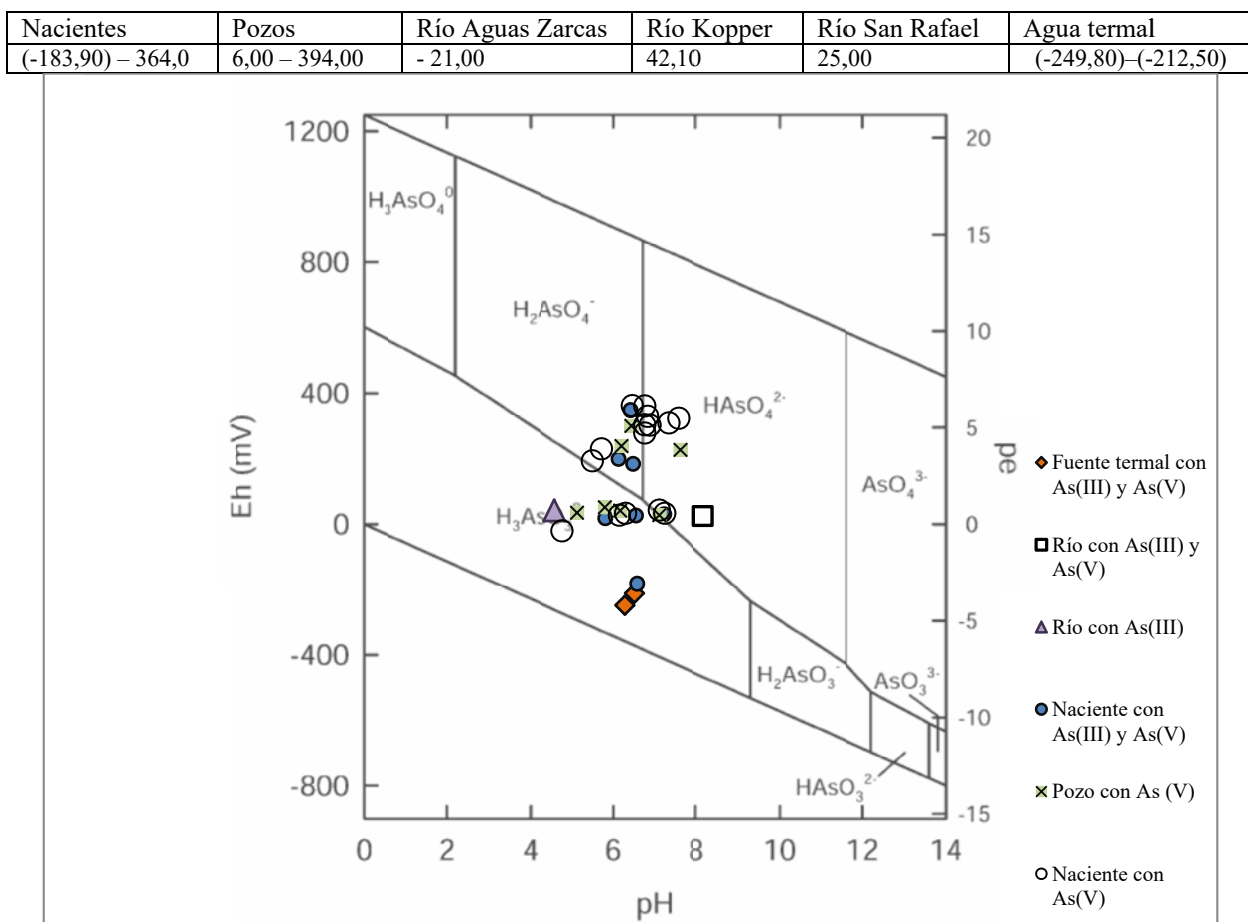
6.1.1.5 Potencial Redox termodinámico (Eh)

Las mediciones de campo proporcionaron los siguientes rangos: nacientes entre (-183,90) – 364,00 mV; pozos entre 6,00 – 394,00mV; aguas termales entre (-249,80)–(-212,50) mV. Para otros puntos de medición solamente se tienen datos puntuales, tal es el caso del río Aguas Zarcas (- 21,00 mV), río Kopper (42,10 mV) y río San Rafael (25,00 mV).

El diagrama utilizado como fondo en la Figura 24 fue hecho en condiciones de equilibrio termodinámico únicamente con As en solución, por lo tanto constituye un diagrama teórico y su uso práctico es limitado para predecir el comportamiento del As en solución, lo cual quiere decir que en ocasiones puede conducir a interpretaciones erróneas (Criaud & Fouillac, 1989), principalmente en un medio como el área de estudio, en donde las condiciones redox dependen principalmente de:

- Entrada de As al sistema
- Presencia de otros iones en solución
- Tasa de flujo (aguas profundas termales y aguas de reciente infiltración)
- Exposición a condiciones ambientales durante la ascensión
- Actividad biológica

Figura 24 Rango de Eh, por tipo de fuente (mV). La gráfica representa la relación de los parámetros Eh-pH con la presencia de As (III) y As (V) en los puntos de muestreo donde se determinaron concentraciones de As (III) y As (V).



Adaptado de: Smedley & Kinniburgh (2001), fase de campo.

Por lo tanto las especies en solución tardan en equilibrarse y puede ocurrir oxidación de As (III) inicial en la ruta de enfriamiento durante el ascenso del agua termal hacia la superficie, o bien reducción del As (V) inicial.

6.1.2 Iones mayores

A partir de los resultados reportados por el laboratorio, se procedió a calcular el balance iónico de cargas, con la finalidad de controlar la calidad de la información proporcionada, según la expresión:

$$\% \text{ error} = \frac{\Sigma \text{cationes} - \Sigma \text{aniones}}{\Sigma \text{cationes} + \Sigma \text{aniones}} * 100 \quad (\text{en meq/L}) \quad (\text{Freeze \& Cherry, 1979})$$

Los cálculos se hicieron manualmente en Excel 2010, así como la clasificación de las aguas de acuerdo a los iones dominantes y el porcentaje de error en el balance iónico. De las 122 muestras,

solamente 11 no cuentan con la información necesaria para el cálculo del balance iónico. El porcentaje de error se calculó asignando un valor admisible de acuerdo a la referencia dada por Custodio & Llamas (2001):

Conductividad ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	50	200	500	2000	>2000
Error admisible (%)	30	10	8	4	4

Tomado de: Custodio & Llamas (2001)

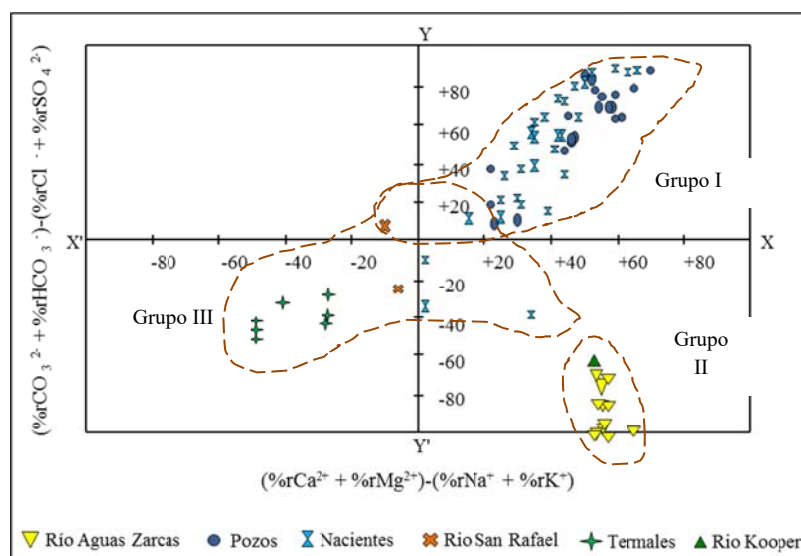
Basado en lo anterior, fue necesario descartar 36 muestras debido a que el valor de la conductividad no armoniza con el error admisible. Por lo tanto, quedaron únicamente 75 muestras para el análisis. Todos los resultados pueden consultarse con detenimiento en el Anexo 7B.

6.2 Facies hidrogeoquímicas

Debido a la diversidad de puntos de muestreo, la extensión del área y la complejidad geológica que se presenta en la zona, se considera que conforme transcurren las aguas en el sentido del flujo (del sur hacia el norte) se da la posibilidad de formar diferentes mezclas.

Aunque existe una amplia gama de métodos útiles para la representación gráfica de las facies hidrogeoquímicas, en el presente trabajo se utilizó en primer lugar el diagrama de Chadha (1999) para definir agrupaciones de manera general (Figura 25) (Chadha, 1999); así se identificaron tres grupos y en cada uno se distinguieron varias facies. Los grupos son: Grupo I, aguas bicarbonatadas; Grupo II, aguas sulfatadas y Grupo III, aguas cloruradas.

Figura 25 Gráfico de Chadha presentando las agrupaciones propuestas.



Fuente: adaptado de Chadha (1999), con información de la fase de campo en la presente investigación.

Todas las gráficas se hicieron con una aplicación en Excel (Inaquas, Moreno, L. & de la Losa, 2008) que permite el almacenamiento ordenado de los datos analíticos y la elaboración de gráficos de uso frecuente. También se hicieron diagramas de Schoeller, sobre todo para poder ver las diferencias y similitudes entre las aguas muestreadas (Anexo 7C)

Para su presentación, los diagramas de Stiff fueron agrupados de acuerdo dos criterios:

- La facie hidrogeoquímica que representan, esto permite ver todos los sitios cuya agua pertenece a una misma facie (Anexo 7D)
- El punto de muestreo, ya que se realizaron tres recolecciones de muestras a lo largo del año; esto permitirá ver si existe variabilidad temporal en cada sitio (Anexo 7E).

Los colores usados en cada grupo de diagramas de Stiff, corresponde a los definidos por la UNESCO (1963) para la normalización de las facies hidrogeoquímicas (Custodio & Llamas, 2001).

En relación a cada punto de muestreo, la mayoría de sitios no presentan variabilidad en el tiempo, sin embargo existen algunos ligeros cambios respecto al ion dominante (Anexo 7E). La composición de los ríos se modifica en tanto van recibiendo aportes de áreas con influencia de aguas termales.

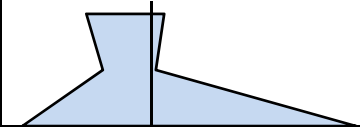
De acuerdo con los conceptos antepuestos, se presentan a continuación los grupos encontrados en las aguas de la zona de estudio y sus principales características. En la mayoría de los casos se cumple que el ion dominante tenga más de un 50% de la concentración total de los cationes o aniones, según corresponda; pero nunca es menos del 40%. En los casos donde es menor de 40% se optó por poner dos iones dominantes compartiendo el nombre de facie.

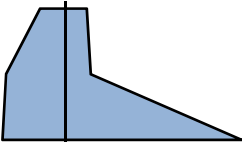
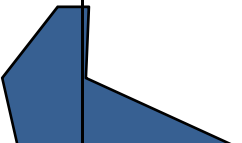
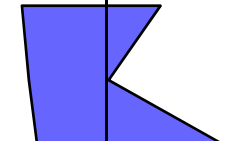
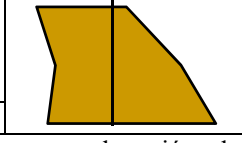
6.2.1 Grupo I: Aguas Bicarbonatadas

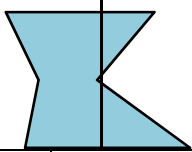
En este grupo se han distinguido 6 facies, las cuales difieren entre sí de acuerdo a la presencia de un segundo anión y/o la combinación de cationes.

El primer par dominante son bicarbonato y calcio. El bicarbonato probablemente proviene de la disolución del CO₂ atmosférico en la zona edáfica y el calcio de la disolución de los componentes en el suelo, los cuales son ricos en calcio (disolución de feldespatos calco-sódicos). La Tabla 18 resume las principales características de cada facie.

Tabla 18 Principales características de las facies del Grupo I, aguas bicarbonatadas.

Facie	BICARBONATADA-CÁLCICA	
Clasificación por dureza	Blanda	
Origen probable del ion dominante	Disolución del CO ₂ atmosférico en la zona edáfica, disolución de feldespatos.	

Ion dominante	Bicarbonato			Calcio	
Rango de concentración	49,38 – 70,87 mg/L			10,90 – 13,10 mg/L	
Parámetros medidos <i>in situ</i>	pH	Temperatura (°C)	Conductividad (µS/cm)	Oxígeno disuelto (mg/L)	
Rango	6,11 – 6,60	21,2 – 24,2	102,3 – 120,0	4,8 – 7,3	
Facie	BICARBONATADA-CÁLCICA-MAGNÉSICA				
Clasificación por dureza	Blanda				
Origen probable del ion dominante	Disolución de CO ₂ atmosférico en la zona edáfica, disolución de feldespatos, alteración de silicatos ferromagnesianos.				
Ion dominante	Bicarbonato (mg/L)		Calcio (mg/L)		Magnesio (mg/L)
Rango de concentración	13,09 – 110,18 mg/L		3,9 – 18,0 mg/L		1,6 – 9,7 mg/L
Parámetros medidos <i>in situ</i>	pH	Temperatura (°C)	Conductividad (µS/cm)	Oxígeno disuelto (mg/L)	
Rango	4,81 – 7,62	20,5 – 27,3	47,6 – 230,3	2,0 – 9,8	
Facie	BICARBONATADA-MAGNÉSICA-CÁLCICA				
Clasificación por dureza	Blanda a algo dura				
Origen probable del ion dominante	Disolución de CO ₂ atmosférico, disolución de feldespatos, alteración de minerales magnésicos y ferromagnesianos.				
Ion dominante	Bicarbonato(mg/L)		Magnesio(mg/L)		Calcio(mg/L)
Rango de concentración	62,47 – 196,54		5,0 – 17,99		7,8 – 23,9
Parámetros medidos <i>in situ</i>	pH	Temperatura (°C)	Conductividad (µS/cm)	Oxígeno disuelto (mg/L)	
Rango	5,9- 7,38	21,8 – 27,1	95,0 – 325,0	1,10 – 6,32	
Facie	BICARBONATADA-MAGNÉSICA-SÓDICA BICARBONATADA-CÁLCICA-SÓDICA				
Clasificación por dureza	Blanda a algo dura				
Origen probable del ion dominante	Disolución de CO ₂ atmosférico, disolución de feldespatos, alteración de minerales magnésicos y ferromagnesianos.				
Ion dominante	Bicarbonato (mg/L)	Magnesio (mg/L)	Calcio (mg/L)	Sodio (mg/L)	
Rango de concentración	48,19 – 109,46	3,20 – 10,65	7,8 – 23,9	7,2 – 18,18	
Parámetros medidos <i>in situ</i>	pH	Temperatura (°C)	Conductividad (µS/cm)	Oxígeno disuelto (mg/L)	
Rango	5,54 – 7,15	22,0 – 27,7	110,0 -276,9	0,60 – 6,3	
Observaciones	Los valores menores están en las cálcicas-sódicas y los mayores en las magnésicas-sódicas en todos los parámetros y iones, excepto en el OD, el valor más bajo esta en el pozo AZ-29 y el más alto en la naciente de ASA-5				
Facie	BICARBONATADA-SULFATADA-SÓDICA-MAGNÉSICA BICARBONATADA-SULFATADA-CÁLCICA-SÓDICA				
Clasificación por dureza	Blanda a algo dura				
Origen probable del ion dominante	Disolución de CO ₂ atmosférico, disolución de feldespatos, alteración de minerales magnésicos y ferromagnesianos.				
Ion dominante	Bicarbonato (mg/L)	Sulfato (mg/L)	Sodio (mg/L)	Magnesio (mg/L)	Calcio (mg/L)
Rango de concentración	101,14–110,78	47,29–52,84	19,0–19,8	9,3–9,4	15,3–17,4
Parámetros medidos <i>in situ</i>	pH	Temperatura (°C)	Conductividad (µS/cm)	Oxígeno disuelto (mg/L)	
Rango	7,5 – 7,66	26,8 – 27,6	264 – 273,9	0,7 – 6,5	
Observaciones	Solo hay dos muestras en este grupo, las dos son de Ticofrut. La variación en OD puede deberse a errores a la hora de tomar la medida.				

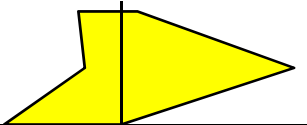
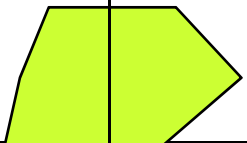
Facie	BICARBONATADA-CLORURADA-SÓDICA-CÁLCICA					
Clasificación por dureza	Blanda					
Origen probable del ion dominante	Disolución de CO ₂ atmosférico, disolución de feldespatos. Influencia de aguas termales.					
Ion dominante	Bicarbonato (mg/L)	Cloruro (mg/L)	Sodio (mg/L)	Magnesio (mg/L)	Calcio (mg/L)	
Rango de concentración	42,0–107,08	13,7–41,75	8,0–26,38	2,6–9,6	11,1–16,0	
Parámetros medidos <i>in situ</i>	pH	Temperatura (°C)	Conductividad (µS/cm)	Oxígeno disuelto (mg/L)		
Rango	5,76 – 8,19	22,1 – 26,7	114,0 – 293,0	4,76 – 8,3		
Observaciones	Mezclas: bicarbonatada-clorurada-cálcica-sódica, bicarbonatada-clorurada-cálcica-magnésica, bicarbonatada-clorurada-magnésica-sódica, bicarbonatada-clorurada-sódica					

6.2.2 Grupo II: Aguas Sulfatadas

En este grupo se han distinguido 2 facies, las aguas sulfatadas-cálcicas están restringidas al río Aguas Zarcas y su composición se mantiene a lo largo de todo el recorrido, desde la parte sur de la zona de estudio hacia el norte de la misma (Tabla 19).

De acuerdo a lo descrito por Custodio & Llamas (2001), los iones dominantes en éstas aguas se deben a la naturaleza geológica de los materiales que componen las rocas de la región de Aguas Zarcas, los cuales son en su mayoría volcánicos. El ion sulfato proviene posiblemente de la oxidación de sulfuros derivados de las rocas volcánicas ubicadas en la zona sur del área -en donde nace el río Aguas Zarcas-en la esquina suroeste de la caldera Chocosuela (el área del Volcán Viejo), la cual es un campo geotermal extinto con alteración hidrotermal y depósitos de sulfuros(Alvarado& Carr, 1993)

Tabla 19 Principales características de las facies del Grupo II, aguas sulfatadas.

Facie	SULFATADA-CÁLCICA					
Clasificación por dureza	Blanda					
Origen probable del ion dominante	Oxidación de sulfuros, actividades urbanas e industriales.					
Ion dominante	Sulfato (mg/L)		Calcio (mg/L)			
Rango de concentración	62,38 – 122,0		12,7 – 32,39			
Parámetros medidos <i>in situ</i>	pH	Temperatura (°C)	Conductividad (µS/cm)	Oxígeno disuelto (mg/L)		
Rango	4,12 – 7,23	21,5 – 27,7	112,0 – 260,9	7,1 – 8,6		
Facie	SULFATADA-CLORURADA-CÁLCICA-MAGNÉSICA					
Clasificación por dureza	Algo dura					
Origen probable del ion dominante	Oxidación de sulfuros, actividades urbanas e industriales. Influencia de aguas termales.					
Ion dominante	Sulfato (mg/L)	Cloruro(mg/L)	Calcio (mg/L)	Magnesio (mg/L)		
Rango de concentración	66,45	24,66	19,0	9,8		
Parámetros medidos <i>in situ</i>	pH	Temperatura	Conductividad	Oxígeno disuelto		

<i>situ</i>		(°C)	(μS/cm)	(mg/L)
Rango	7,84	31,0	188,0	---
Observaciones	Una sola muestra, las otras dos de este tipo tienen E.N. superior al 10%			

6.2.3 Grupo III: Aguas Cloruradas

Las aguas con mayores concentraciones del ion cloruro se presentan sobre un alineamiento estructural donde se encuentran ubicados varios manantiales termales. La Tabla 20 presenta las principales características de las facies identificadas dentro de éste grupo.

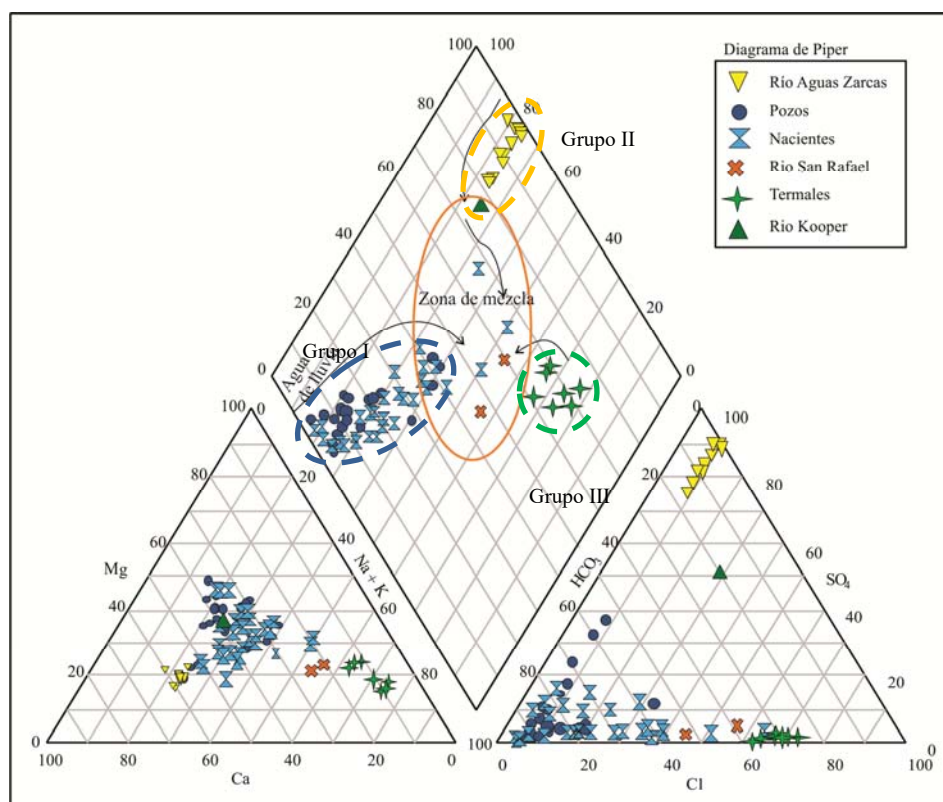
Tabla 20 Principales características de las facies del Grupo III, aguas cloruradas.

Facies	CLORURADA-SÓDICA					
Clasificación por dureza	Dura					
Origen probable del ion dominante	Manantiales termales					
Ion dominante	Cloruro (mg/L)		Sodio (mg/L)			
Rango de concentración	710,0 – 900,0		508,0 – 623,0			
Parámetros medidos <i>in situ</i>	pH	Temperatura (°C)	Conductividad (μS/cm)	Oxígeno disuelto (mg/L)		
Rango	6,17 – 6,46	45,2 – 64,9	3090,0 – 3800,0	---		
Facies	CLORURADA-BICARBONATADA-SÓDICA					
Clasificación por dureza	(Blanda) Muy dura					
Origen probable del ion dominante	Mezcla de otras fuentes con aguas termales					
Ion dominante	Cloruro (mg/L)		Bicarbonato (mg/L)		Sodio (mg/L)	
Rango de concentración	(44,55) 624,0 – 769,0		(53,54) 608,0 – 822,8		(19,9) 411,0 – 458,1	
Parámetros medidos <i>in situ</i>	pH	Temperatura (°C)	Conductividad (μS/cm)	Oxígeno disuelto (mg/L)		
Rango	(8,05) 6,32 – 6,55	(24,6) 39,9 – 49,0	(198,5) 3260,0 – 4459,0	(5,58) 2,0 – 2,20		
Observaciones	Los resultados dentro del paréntesis corresponden al río San Rafael					
Facies	CLORURADA-BICARBONATADA-SÓDICA-MAGNÉSICA CLORURADA-CÁLCICA-SÓDICA					
Clasificación por dureza	Algo dura - Dura					
Origen probable del ion dominante	Mezcla de otras fuentes con aguas termales					
Ion dominante	Cloruro (mg/L)	Bicarbonato (mg/L)	Sodio (mg/L)	Magnesio (mg/L)	Calcio (mg/L)	
Rango de concentración	125,0–240,0	142,94–203,46	61,3–78,29	20,7–32,3	27,0–85,5	
Parámetros medidos <i>in situ</i>	pH	Temperatura (°C)	Conductividad (μS/cm)	Oxígeno disuelto (mg/L)		
Rango	5,85 – 6,5	23,9 – 27,5	623,0 – 894,0	3,5 – 4,3		

La Figura 26 corresponde al diagrama de Piper de las 74 muestras empleadas en el análisis anterior. Como se puede observar en dicha figura, existen diferencias marcadas en el tipo de aguas presentes

en la zona de estudio y también se puede notar una relación entre las aguas de algunas nacientes, que tienden a dirigirse hacia el campo de las aguas termales.

Figura 26 Diagrama de Piper. Las flechas indican la dirección de la evolución de la composición química del agua, en relación con el sentido del flujo –tanto superficial como subterráneo– en la zona de estudio.



Fuente: éste estudio, gráfico generado a partir de los resultados de laboratorio CICA-UCR, AyA.

6.3 Relaciones iónicas: interacciones agua-suelo, agua-roca y mezclas

En éste estudio se calcularon y analizaron ocho relaciones iónicas para identificar algunas posibles interacciones del agua con el medio geológico. (Anexo 7F).

6.3.1 rMg/rCa

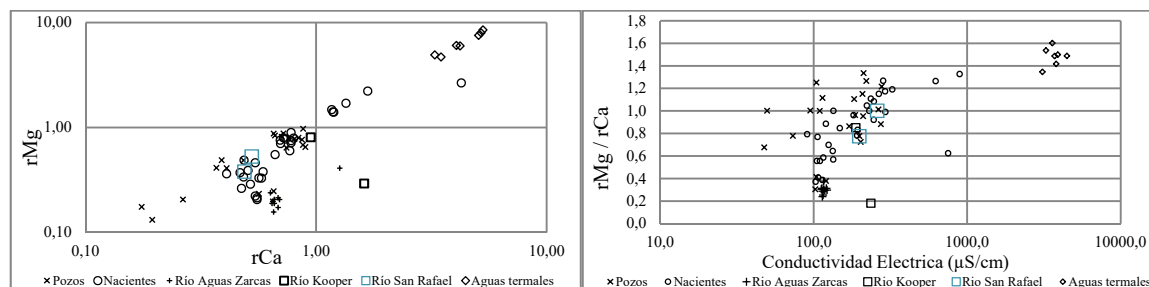
Esta relación varía frecuentemente entre 0,3 y 1,5 en aguas continentales, los valores superiores a 1 suelen estar relacionados con terrenos ricos en silicatos magnésicos como los gabros y basaltos. Un valor mayor podría ser influencia de agua de mar (≈ 5) (Custodio & Llamas, 2001).

En el área de investigación, el ion calcio es un constituyente esencial en los silicatos, especialmente en el grupo de las plagioclasas, al igual que el magnesio presente en las rocas como silicato

ferromagnesiano. Las aguas bicarbonatadas de la zona de estudio tienen una razón rMg/rCa con un rango de 0,30–1,08; las sulfatadas de 0,18–0,85 y las cloruradas de 0,62–1,60; esto quiere decir que un agua recién infiltrada, tendrá un valor muy bajo y que la misma adquiere Mg^+ a medida que va teniendo contacto con las rocas que atraviesa.

Ya que ésta relación depende de los procesos de precipitación-disolución del sistema carbonato-bicarbonato y del intercambio catiónico con la fase sólida (Na, Mg, etc.), dicha relación tiende a disminuir aún más en el río Aguas Zarcas, posiblemente debido a la presencia de sulfatos que añaden acidez al medio, o a zonas en donde existe intercambio catiónico con la fase sólida como en el pozo AZ-14, cuya rejilla está en la Unidad de Lahares. La relación crece cuando se mezcla con agua de las fuentes termales, es decir que se ve afectada cuando entra en contacto con aguas con alto contenido de sales como en el caso de las aguas termales de la zona de estudio, las cuales contienen mayor cantidad de Mg en relación al Ca. Para graficar esto último se presenta la Figura 27, en la cual se representa la relación con la conductividad eléctrica.

Figura 27 Relación rMg/rCa en cada punto de muestreo y su correlación con la conductividad eléctrica.



Fuente: resultados de laboratorio (CICA-UCR, AyA) y toma de datos en campo.

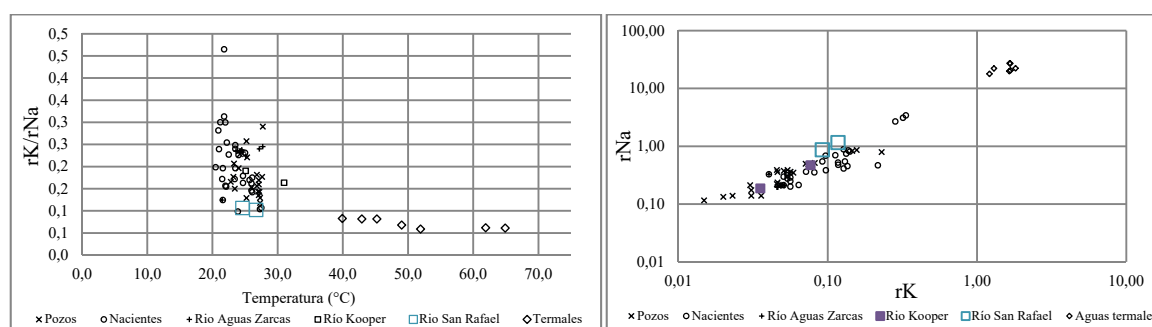
6.3.2 rK/rNa

En aguas dulces puede variar entre 0,001 y 1, siendo más frecuente entre 0,004 y 0,3 (Schoeller, 1956 en Custodio & Llamas, 2001) mientras que para el agua marina varía de 0,02 a 0,025 (Custodio & Llamas, 2001). En el área de estudio, los valores más bajos están en las aguas cloruradas, los valores intermedios en las aguas sulfatadas y los más altos en las aguas bicarbonatadas. Esto es congruente con el tipo de roca que atraviesa el agua, en aguas cloruradas existe predominancia de iones de Cl en solución por lo que esta relación tiende a disminuir, prediciendo la elevada concentración de Na^+ .

La Figura 28 muestra la tendencia y también la relación que puede tener con la temperatura en donde se puede observar la preferencia a una baja relación con las temperaturas altas. La gráfica de

la derecha permite observar la existencia de dos miembros extremos: algunos pozos y las aguas termales; sin embargo no puede aseverarse que los demás puntos manifiesten una mezcla entre ambos miembros debido a la posibilidad de que ocurra fijación de K en algunos sitios, principalmente en las zonas de nacientes y pozos en donde el valor de ésta relación también disminuye; en otros por el contrario, el agua parece estar más en contacto con formaciones rocosas. Por lo tanto, ésta relación podría ser válida para aguas subterráneas únicamente (incluyendo las termales), debido al tiempo de residencia en el acuífero.

Figura 28 Relación rK/rNa en las aguas muestreadas y su correspondencia con la temperatura.



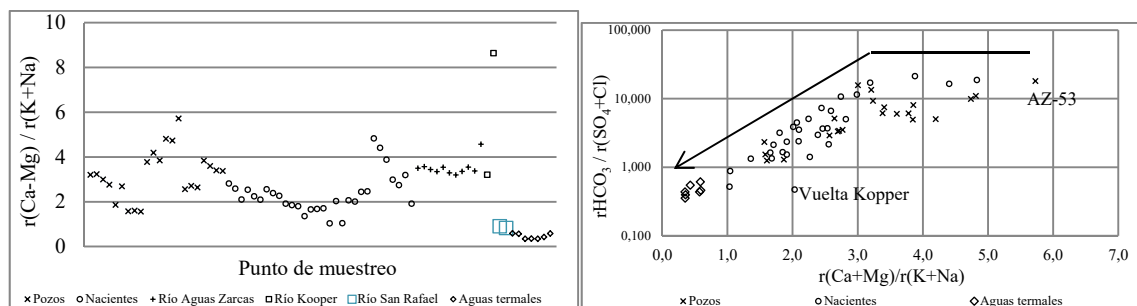
Fuente: resultados de laboratorio (CICA-UCR, AyA) y toma de datos en campo.

6.3.3 $r(Ca+Mg)/r(K+Na)$ y $rHCO_3/r(SO_4+Cl)$

Estas relaciones sirven para realizar comparaciones con los materiales del acuífero o bien para seguir procesos de cambio de bases mostrando la evolución del intercambio iónico entre el agua del acuífero y los sedimentos arcillosos (Custodio & Llamas, 2001).

Combinando cationes y aniones en solución, estas dos relaciones pueden usarse como medio para comparar aguas infiltradas recientemente con aguas que tienen más tiempo de recorrido. Mientras mayor sea el valor en las dos relaciones, más “joven” será el agua; lo contrario sucederá si el valor se va acercando a 0, indicando la predominancia de SO_4+Cl y de $Na+K$. De acuerdo a lo anterior, en la zona de estudio se observa una tendencia de aguas jóvenes en el sur del área hacia aguas más antiguas ubicadas cerca de donde afloran aguas termales, sugiriendo que es al sur donde están las aguas recién infiltradas (Figura 29). Esta relación podría ser válida únicamente para las aguas subterráneas en el área de investigación debido a que las aguas de los ríos y manantiales están influenciadas por procesos de mezcla.

Figura 29 Relación $r(Ca+Mg)/r(K+Na)$ en cada punto de muestreo y su correlación con $rHCO_3/r(SO_4+Cl)$. La flecha indica la dirección en la cual las aguas son relativamente más antiguas, o bien tienen mayor longitud de recorrido.



Fuente: resultados de laboratorio (CICA-UCR, AyA) y toma de datos en campo.

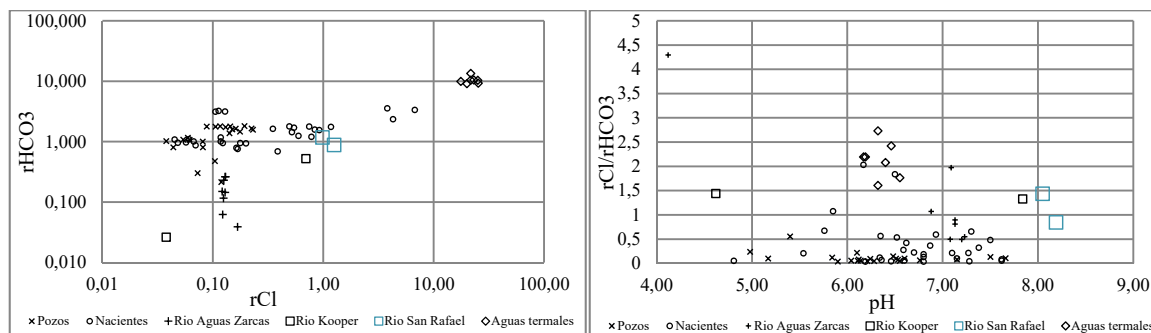
6.3.4 $rCl/rHCO_3$

Es una relación de interés para seguir el proceso de concentración de sales en el sentido del flujo subterráneo; aunque la concentración de sales hace crecer ligeramente el denominador, un aumento en la relación indica un avance en el proceso de concentración; es especialmente útil en la caracterización de intrusión salina ya que en aguas continentales tiene normalmente un valor de entre 0,1 y 5 y en agua de mar entre 20 y 50 (Custodio & Llamas, 2001).

En el área de investigación el valor de esta relación se mantiene casi constante en la mayoría de los pozos y nacientes, salvo casos localizados en donde el valor de la relación aumenta por el incremento en el contenido de cloruros debido a la influencia de aguas termales (Figura 30). Las aguas superficiales experimentan altas y bajas como es el caso del río Aguas Zarcas, en donde el valor de la relación $rCl/rHCO_3$ podría estar relacionado con la entrada de aportes externos (escorrentía superficial en el sur y aguas termales en la parte media) pues el cloruro permanece casi constante pero el HCO_3 fluctúa; mientras que algunas nacientes siguen presentando semejanza con las aguas termales, de la misma forma que en las anteriores relaciones.

La influencia del pH no está muy clara en todos los puntos, el cambio es más evidente en el río Kopper en donde la probable combinación de sus aguas con las termales, aumenta el valor de pH aunque la relación entre HCO_3 y Cl se mantiene. El pH parece ser más estable en los pozos que en las nacientes.

Figura 30 Dependencia entre $rCl-rHCO_3$ y correspondencia entre la relación $rCl/rHCO_3$ y el pH.



Fuente: resultados de laboratorio (CICA-UCR, AyA) y toma de datos en campo.

6.3.5 rSO_4/rCl

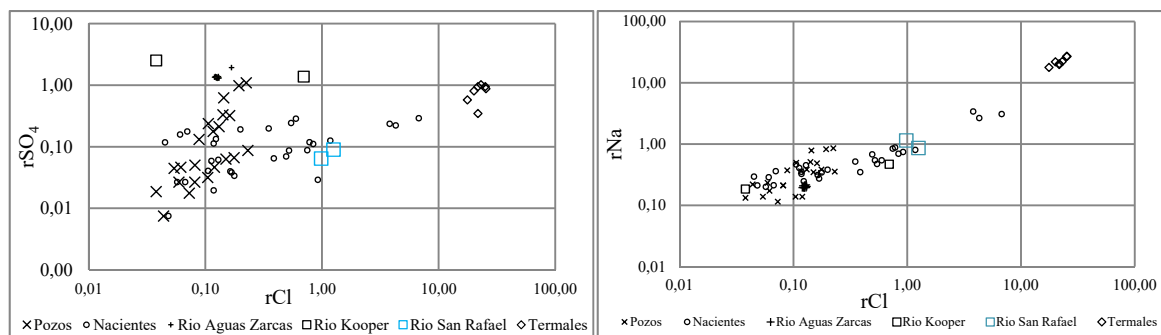
En aguas algo salinas el contenido del ion SO_4^- tiende a hacerse constante por lo que adquiere un interés similar al de la relación $rCl/rHCO_3$. Sin embargo pierde utilidad cuando se produce reducción de sulfatos (Custodio & Llamas, 2001), aunque en este caso puede servir para caracterizarla. En aguas poco o moderadamente salinas la relación rSO_4/rCl puede ser similar a la de la roca acuífera y su valor se mantiene aproximadamente constante al irse concentrando el agua (*Ibid.*). Cuando satura el SO_4^- , la relación deja de ser útil en este sentido, aunque esto ocurre cuando la salinidad es ya muy elevada.

La Figura 31 representa la relación rSO_4/rCl para las muestras obtenidas en el área de investigación. Se nota que en el agua de los pozos hay un rango restringido de Cl, entre 0,04 y 0,23 meq/L al igual que el SO_4 con un rango entre 0,01 y 1,10 meq/L, mientras que en algunas de las nacientes la tendencia es a asemejarse a las aguas termales –sobre todo las que se ubican sobre lineamientos estructurales– mostrando con ello la influencia que tienen éstas últimas sobre las aguas subterráneas en los puntos de afloramiento.

6.3.6 rNa/rCl

Es una relación utilizada frecuentemente para detectar la influencia del agua marina en acuíferos (Custodio & Llamas, 2001), aunque en el presente trabajo vamos a utilizarla para comprobar la influencia de las aguas termales sobre otras fuentes presentes en la zona de estudio. En la Figura 31 se observa que las aguas termales ocupan la posición superior derecha en donde tenemos los valores máximos de Na y Cl y la distribución de las nacientes de la zona sigue una tendencia hacia este campo debido a su alto contenido en estos iones.

Figura 31 Relación entre los iones SO_4 y Na con el ion Cl.



Fuente: resultados de laboratorio (CICA-UCR, AyA) y toma de datos en campo.

6.3.7 ICB

El valor de esta relación es casi siempre negativo en aguas relacionadas con terrenos formados por rocas plutónicas o volcánicas, aunque para el agua de mar toma un valor de 1,2 a 1,3 y en salmueras que tengan >500 mg/l es siempre positivo, mientras que para aguas poco salinas puede ser tanto positivo como negativo (Custodio & Llamas, 2001).

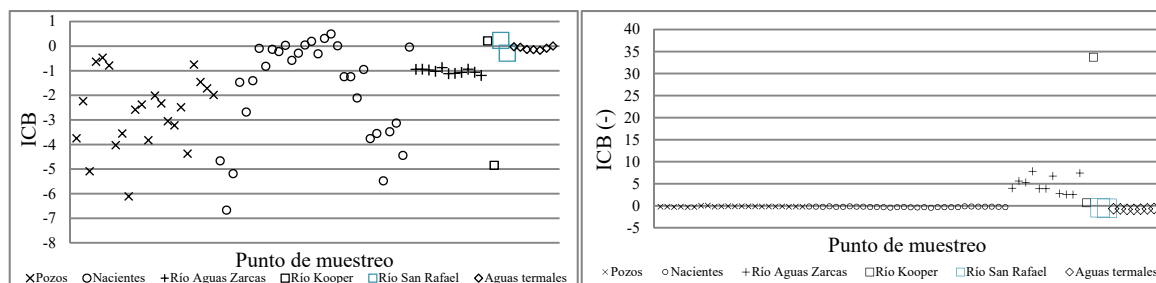
Cuando se produce una reducción de sulfatos, el primer *icb* no se ve afectado pero sí el *icb* (-), lo mismo sucede cuando se precipitan carbonatos o sulfatos de calcio. En aguas en los que los iones Cl y Na son dominantes, puede existir un notable ablandamiento sin que el valor de *icb* se vea afectado por estar el Ca y Mg en una cantidad muy inferior al Na; en estos casos es mejor usar como índice el *icb*(-) (*Ibíd*). Las relaciones son las siguientes:

$$icb = \frac{rCl - r(Na+K)}{rCl}$$

$$icb(-) = \frac{rCl - r(Na+K)}{r(SO_4 + HCO_3 + NO_3)}$$

En el caso del área de investigación, nos encontramos con aguas que tienen el primer valor de *icb* negativo, lo cual confirma su origen volcánico. En las aguas cloruradas, el Cl está presente en un rango entre 125-900 mg/L, por lo tanto ésta relación nos muestra que cuando encontramos valores de *icb* cercanos a 0, el valor de cloruros y sodio es alto y el potasio podría no ser relevante. Un aumento en el valor de *icb* podría estar indicando un cambio de bases de endurecimiento del agua, es decir que desde su infiltración, el agua ha ido adquiriendo calcio y magnesio, y por consiguiente la salinidad ha ido en aumento (Figura 32).

El *icb*(-) solo presenta variaciones significativas en el río Aguas Zarcas y río Kopper. En el primero probablemente se deba a la disminución de la cantidad de sulfato. En el segundo probablemente el valor de *icb*(-) crece debido al aumento de la salinidad, ya que los resultados corresponden al mismo punto, solo que en diferente tiempo.

Figura 32 Gráfico de valores de *icb*, *icb(-)* para cada punto de muestreo.

Fuente: resultados de laboratorio (CICA-UCR, AyA) y toma de datos en campo.

6.4 Constituyentes minoritarios

Su concentración fue determinada por medio de ICP-MS, de manera que se lograra su detección en cantidades muy pequeñas (Sección 3.2.2); las concentraciones de Fe(III), Li, Rb y B son características de aguas termales, sin embargo existen pocas referencias previas, solamente se hace mención en el estudio del ICE (1991) aunque dicho estudio no señala el límite de detección.

La determinación de iones minoritarios es importante ya que ésta investigación tiene como objetivo principal comprobar la presencia de arsénico en el agua, el cual casi siempre se encuentra presente a nivel de trazas. La Tabla 21 presenta el mínimo y máximo de concentraciones para elementos minoritarios medidas en la zona de estudio, los resultados completos pueden ser consultados en el Anexo 7G.

Tabla 21 Concentraciones máximas y mínimas de componentes minoritarios, hallados en las aguas del área de estudio según las fuentes investigadas.

Elemento	LC (mg/L)	Máximo	Mínimo	Elemento	LC (mg/L)	Máximo	Mínimo
Al	0,000800	1,620000	0,000830	Rb*	---	0,17	0,11
NH ₄	0,060000	0,340000	0,110000	Mn	0,000300	0,305800	0,000396
Sb	0,000610	n.d.	n.d.	Hg	0,000130	n.d	n.d
As total	0,000330	1,196000	0,000370	Ni	0,000094	0,002000	0,000096
As (III) (filtrado)	0,000330	0,927000	0,000370	NO ₂	7,600000	12,20000	9,700000
Br	0,320000	2,480000	0,600000	Ag	0,000120	n.d	n.d
Cd	0,000170	n.d.	n.d.	Pb	0,000270	0,003000	0,000305
Co	0,000094	0,003451	0,000117	Se	0,000420	0,001090	0,000450
Cu	0,000270	0,058310	0,000281	Si		66,10	8,33
Cr	0,000300	0,000639	0,000358	U	0,000220	0,000360	0,000250
Sn	0,000560	n.d.	n.d.	V	0,000410	0,020070	0,000470
PO ₄	0,640000	21,33000	21,33000	Zn		0,000990	0,429000
Fe total	0,000920	1,155000	0,000940	F	0,05500	3,150000	0,110000
Fe (III)*	---	1,2	0,90	B*	---	6,16	4,,95
Li*	---	0,48	0,29	SiO ₂	0,004206**	225,00	21,56

n.d. = no determinado LD = Límite de cuantificación Fuente: CICA-UCR, CIMAR-UCR
 * Datos obtenidos de ICE (1991) **Límite de detección

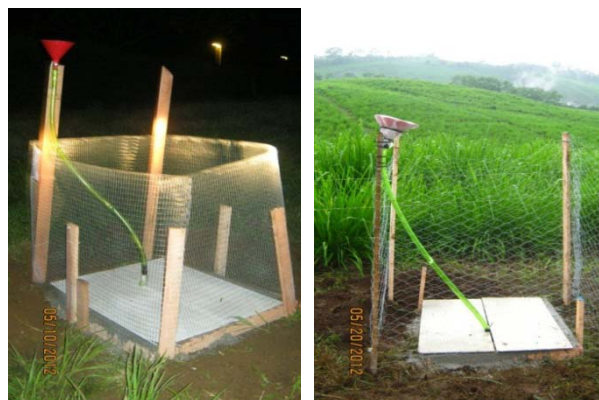
6.5 Isótopos ambientales

Con el objetivo de determinar el origen y la ruta de circulación del agua en el subsuelo, se obtuvieron 68 valores de $\delta^2\text{H}$ y $\delta^{18}\text{O}$ en 24 puntos de muestreo: 22 en fuentes superficiales y subterráneas del muestreo ordinario de aguas y otros dos sitios para la precipitación. El Anexo 7H presenta una tabla con los valores y la ubicación de los puntos de muestreo.

6.5.1 Agua de lluvia

Se analizaron isótopos estables del agua ($\delta^2\text{H}$ y $\delta^{18}\text{O}$) en agua de lluvia. Para obtener las muestras se instalaron dos colectores de lluvia en el subsuelo, en la parte central de la zona de investigación, siguiendo las indicaciones del Organismo Internacional de Energía Atómica para el establecimiento de estaciones de monitoreo de agua de lluvia (Figura 33), en los cuales se tomó una muestra en junio y septiembre de 2012, haciendo un total de 4 muestras.

Figura 33 Estaciones recolectoras de agua de lluvia para análisis isotópico en: (Izq.) Instalaciones INA, La Marina. (Der.) Hacienda Carvajal, Concepción La Palmera.



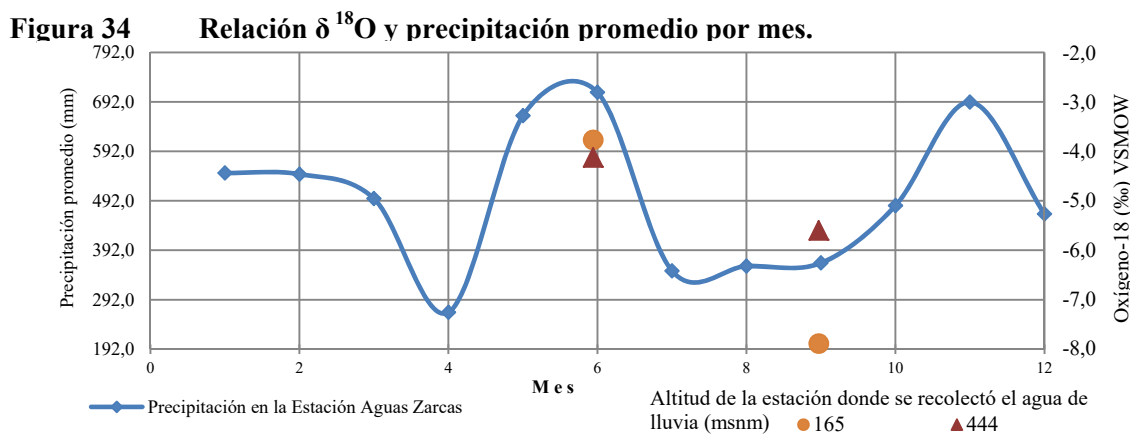
Fuentes: trabajo de campo.

La composición isotópica del $\delta^{18}\text{O}$ en la precipitación de la zona se encuentra dentro del rango -3,76‰ a -7,90‰ VSMOW, mientras que la del $\delta^2\text{H}$ varía entre -22,62‰ y -60,03‰ VSMOW para el $\delta^2\text{H}$ (Anexo 7G). Los valores obtenidos en la presente investigación para $\delta^{18}\text{O}$ se encuentran dentro del rango de valores reportados para la precipitación en Costa Rica (Lachniet & Patterson, 2002).

Las mayores precipitaciones ocurren durante los meses de mayo, junio y noviembre, según los registros de la Estación Meteorológica Aguas Zarcas, de la precipitación del 2006 al 2011. La Figura 34 presenta la relación ^{18}O /precipitación, en donde se observa un ligero aumento en el valor

de la composición isotópica del agua de lluvia para los eventos de mayor precipitación. Esta gráfica muestra dos relaciones importantes:

- Existe una relación entre la cantidad de lluvia y el contenido isotópico: empobrecimiento en $\delta^{18}\text{O}$ en tanto disminuye la cantidad de la precipitación.
- La precipitación esta enriquecida/empobrecida en $\delta^{18}\text{O}$ no importando la altitud. Al respecto Lachniet & Patterson (2002) sugieren que el $\delta^{18}\text{O}$ de la precipitación muestra correlaciones pobres en cuanto a latitud, longitud, elevación y distancia del mar Caribe y que los valores más bajos están en el lado del sotavento de las cordilleras. Sin embargo, los valores obtenidos parecen estar asociados principalmente a una influencia estacional y a variaciones en las temperaturas a lo largo del año, debido a que las diferencias de altitud entre los dos puntos donde se localizaron las estaciones son mínimas.



Fuentes: Registro del IMN y resultados de laboratorio CICA-UCR.

Debido a que los datos de isótopos en la precipitación son pocos, no es posible deducir una línea meteórica local ya que solamente representan dos meses de muestreo para dos estaciones, por lo tanto se recomienda ampliar el muestreo de lluvia. Debido a esto, para graficar los valores de isótopos se utilizó la línea meteórica propuesta para Costa Rica por Lachniet & Patterson (2002). En la Figura 35 están representados todos los datos y su comparación con la línea meteórica global (Craig, 1961 en Clark & Fritz, 1997) y local (Lachniet & Patterson, 2002). En general se observa que los puntos correspondientes a las aguas termales tienen valores más empobrecidos de $\delta^2\text{H}$, contrario a lo observado en las muestras de agua superficial.

En términos de recarga, los valores de $\delta^2\text{H}$ y $\delta^{18}\text{O}$ evidencian que el agua que circula en los manantiales y pozos de la zona de estudio no corresponde a recarga local, sino que proviene de agua recargada fuera de la zona de estudio, probablemente al sur de la zona en la parte alta del complejo

volcánico Platanar-Porvenir. Esto podría comprobarse realizando análisis isotópicos en agua de lluvia recolectada en la mencionada zona.

6.5.2 Agua superficial

Con la finalidad de determinar si existen semejanzas en el contenido isotópico, se establecieron cinco agrupaciones obedeciendo a diferentes razonamientos. La Tabla 22 resume los rangos por grupo según los mencionados criterios. Se observa una concentración de puntos correspondientes a las aguas superficiales sobre la línea meteórica, mientras que las aguas termales son las únicas que sobresalen a la vista y ninguno de los otros grupos parece aportar relaciones claras, lo cual podría constituir una evidencia de que existe mezcla de aguas. Por lo tanto, para describir las características isotópicas de cada tipo de agua fue necesario establecer zonas de influencia hidrogeológica.

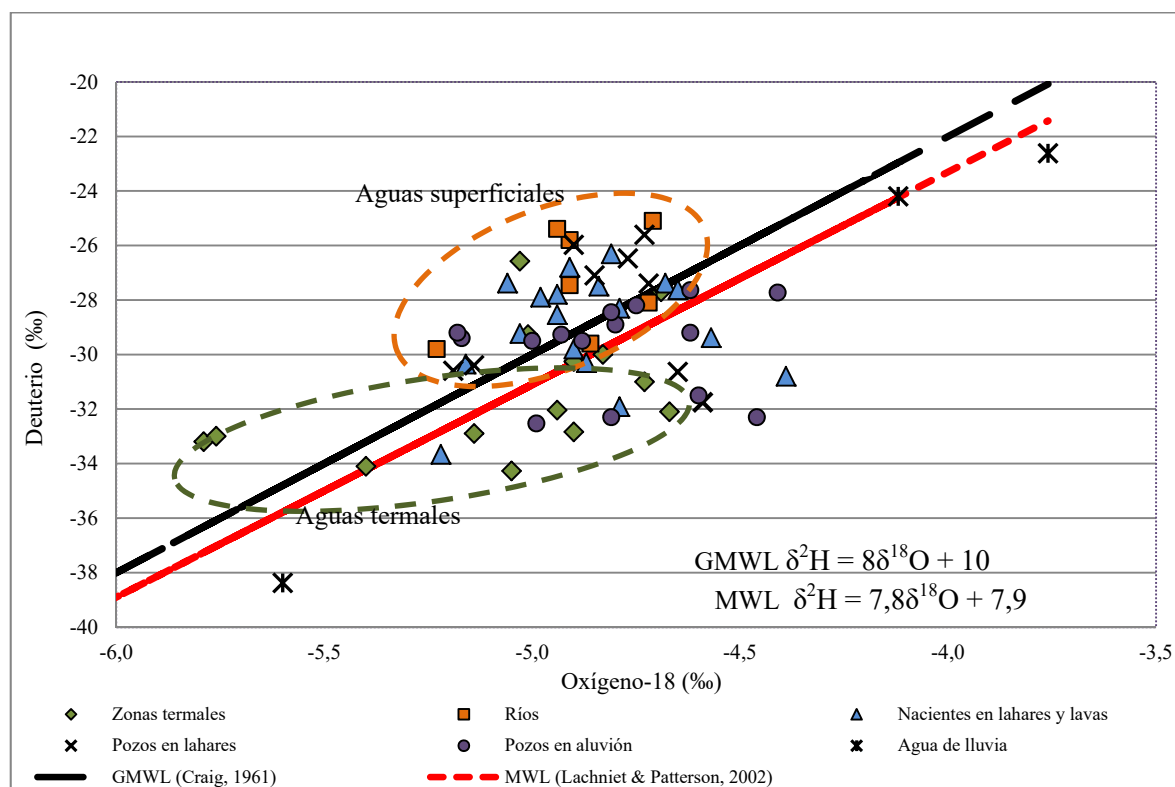
Se definieron seis grupos: aguas superficiales (ríos), zonas con influencia termal, nacientes en lahares y lavas, pozos en aluviones, pozos en lahares y agua de lluvia. Esta separación con criterio hidrogeológico permitió observar la posición que ocupa cada fuente y que es probable la existencia de una influencia externa que favorece la mezcla de las aguas en la zona de estudio.

Tabla 22 Clasificación por grupos de aguas y rangos respectivos de $\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^2\text{H}$.

Clasificación		$\delta^2\text{H}$ VSMOW		$\delta^{18}\text{O}$ VSMOW	
Criterio	Grupo	Min.	Máx.	Min.	Máx.
	Todos los puntos	-60,03	-22,62	-7,90	-3,76
Por tipo de fuente	Aguas subterráneas	-33,66	-25,61	-5,22	-4,39
	Aguas superficiales	-29,80	-25,10	-5,23	-4,71
	Aguas termales	-34,27	-30,00	-5,76	-4,83
	Agua de lluvia	-60,03	-22,62	-7,90	-3,76
Por facie hidrogeoquímica	Aguas bicarbonatadas	-33,66	-25,61	-5,22	-4,41
	Aguas sulfatadas	-29,60	-25,10	-4,94	-4,71
	Aguas cloruradas	-34,27	-27,46	-5,79	-4,39
Por profundidad	Aguas someras	-33,66	-25,10	-5,23	-4,39
	Aguas profundas (>30 mbns)	-34,27	-25,98	-5,79	-4,41
Por temperatura	Aguas frías (19-25 °C)	-33,66	-25,10	-5,23	-4,57
	Aguas tibias (25-30 °C)	-32,53	-25,39	-5,18	-4,39
	Aguas calientes (>30 °C)	-34,27	-28,10	-5,79	-4,72
Zonificación hidrogeológica	Ríos	-29,80	-25,10	-5,23	-4,71
	Zonas con influencia termal	-34,27	-26,58	-5,79	-4,67
	Nacientes en lahares y lavas	-33,66	-26,31	-5,22	-4,39
	Pozos en lahares	-31,75	-25,61	-5,19	-4,59
	Pozos en aluvión	-32,53	-27,64	-5,18	-4,41
	Agua de lluvia	-60,03	-22,62	-7,90	-3,76

Fuente: resultados de laboratorio CICA-UCR

Figura 35 Distribución de $\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^2\text{H}$ en muestras de aguas superficiales, subterráneas, termales y agua de lluvia. Los diferentes colores representan su clasificación de acuerdo a la zonificación hidrogeológica propuesta en el Cuadro 22.



Fuente: resultados de laboratorio CICA-UCR

La Figura 35 muestra que los ríos tienen una posición bien definida dentro de la gráfica, situándose por encima de la línea meteórica local, posiblemente debido al *desplazamiento de deuterio*; el cual establece que el enriquecimiento de las aguas en deuterio puede ser producido por la generación de H_2S a partir del SO_4^- disponible (Clark & Fritz, 1997), esto es posible para el área de estudio dado que la mayoría de aguas en los ríos están clasificadas como sulfatadas. El río Aguas Zarcas es el que introduce el sulfato a la región bajo estudio y si se dispone de un sustrato orgánico que reduzca el sulfato se generará H_2S (gas) debido a que el pH está entre 4 y 7; el H_2S generado intercambia hidrogeno con el agua, ocurriendo así el fraccionamiento isotópico.

Las aguas de manantiales y pozos se distribuyen a ambos lados de ésta misma línea, dependiendo de las condiciones locales del punto de muestreo. Las aguas con influencia termal tienden a situarse hacia debajo de la línea mencionada, la ubicación de algunas muestras de agua subterránea en la

zona de valores de aguas termales refleja la influencia de éstas aguas en el agua subterránea produciendo mezclas en distintas proporciones.

6.5.3 *Agua subterránea*

La Figura 36 muestra una zona de influencia entre aguas subterráneas (pozos en lahares, pozos en aluvión, nacientes en lahares y lavas), y aguas superficiales (ríos); ésta influencia se pudo determinar mediante el cálculo y representación de la desviación estándar del contenido isotópico para el $\delta^{18}\text{O}$. Dibujando una línea recta en el promedio de $\delta^{18}\text{O}$ para cada tipo de agua y se sobrepone el rango que marca la desviación estándar, si el promedio de un tipo de agua cae dentro de la desviación estándar de otro tipo de agua, es probable que éstas dos aguas compartan un origen común, de lo contrario su origen es distinto (Clark & Fritz, 1997). De acuerdo a éste método y al comportamiento de los parámetros dentro de la gráfica, se estableció lo siguiente:

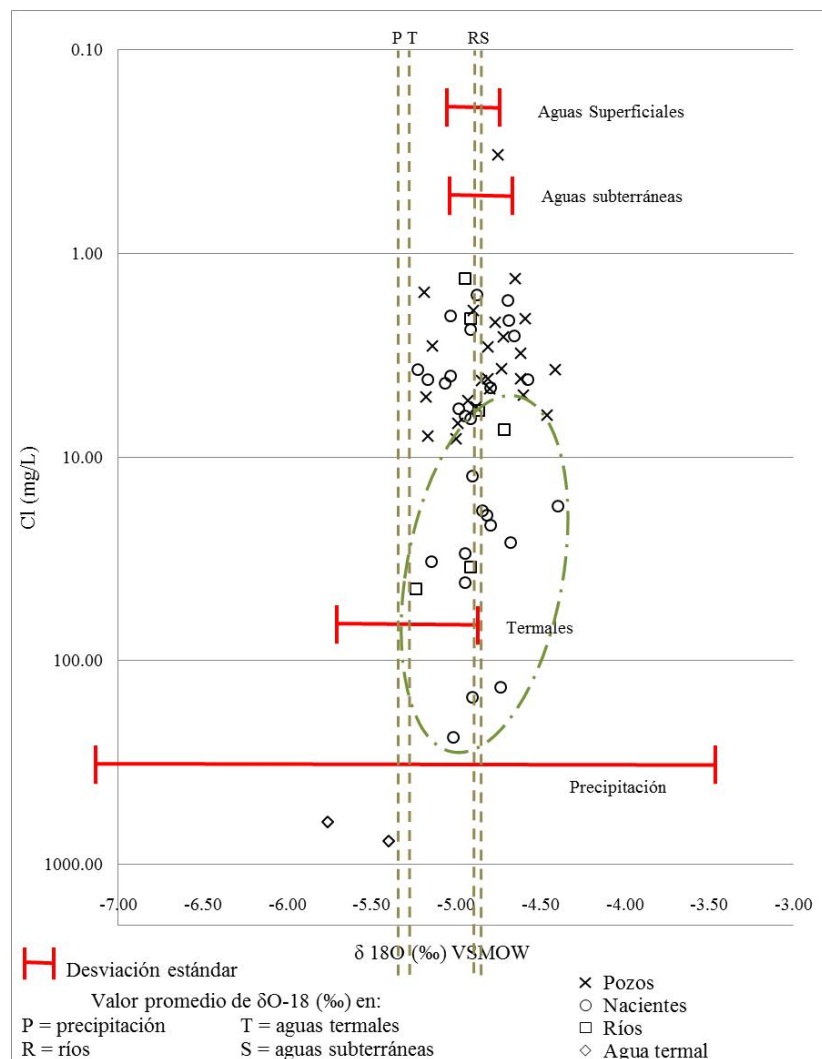
La precipitación presenta una variabilidad muy amplia, a pesar de ello las aguas superficiales y subterráneas no parecen estar influenciadas de manera sustancial, por lo tanto es muy probable que la recarga local no sea significativa (aunque habría que cuantificarlo para determinar la magnitud) y que la composición isotópica de las aguas subterráneas sea producto de la infiltración de las aguas de lluvia en zonas altas al sur del área de estudio, con desviaciones ^2H y ^{18}O menores que las halladas en las lluvias locales.

Aunque existe una zona de mezcla entre aguas superficiales, subterráneas y termales, es muy probable que no tengan un origen en común. Las aguas subterráneas parecen tener una influencia parcial de otras fuentes (recarga local y regional), en la Figura 36 se observa que los promedios y desviaciones estándar para aguas superficiales y subterráneas es muy similar, lo cual indica que éstas aguas están asociadas.

6.5.4 *Agua geotermal*

La composición isotópica de las aguas en muchos casos está controlada por procesos meteorológicos, pero también existen algunos ambientes en los que hay reacciones entre el agua y la matriz del acuífero o gases subsuperficiales que pueden modificar la firma meteórica del agua; los efectos de la interacción agua-roca dominan a altas temperaturas y se dan a escalas de tiempo geológico, aunque también se pueden observar sistemas de flujo de baja temperatura en aguas subterráneas someras (Clark & Fritz, 1997).

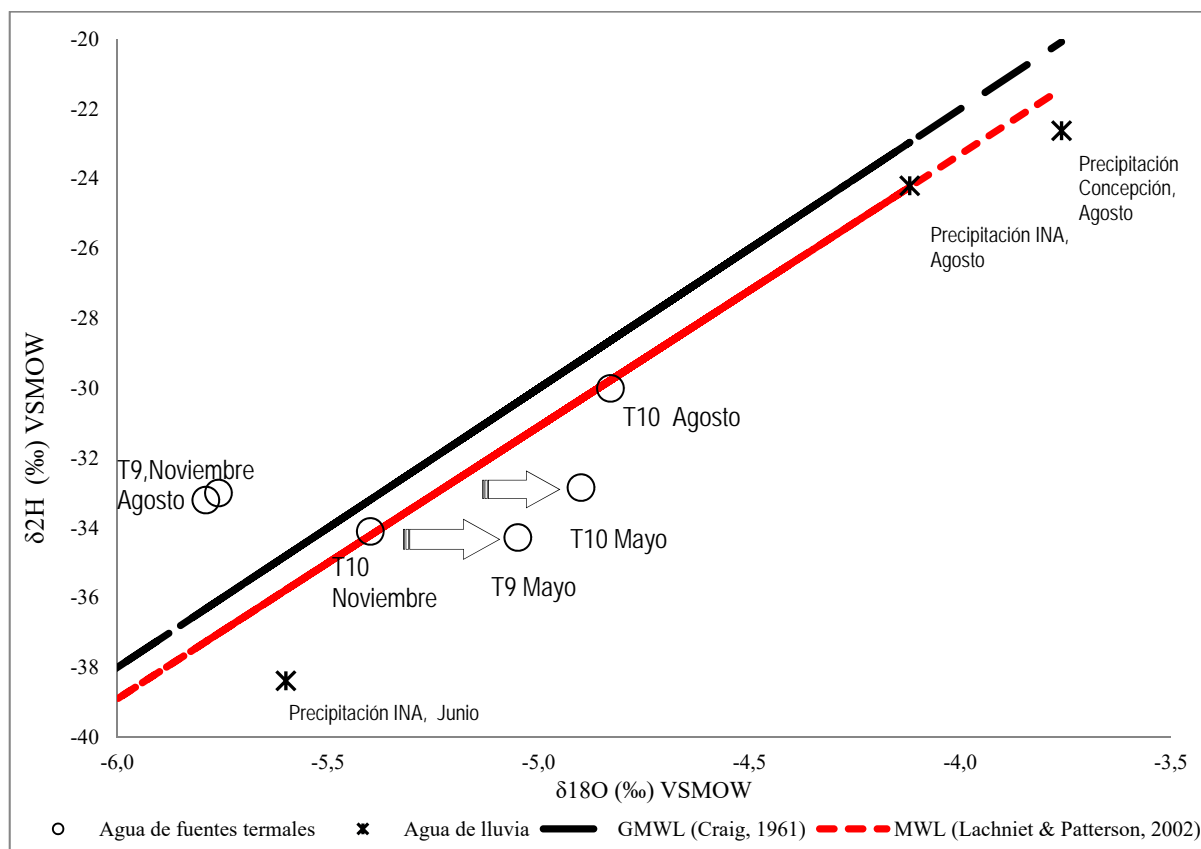
Figura 36 Gráfica Cl vs. $\delta^{18}\text{O}$ en donde además se muestra la relación de mezcla entre los diferentes tipos de aguas. Los valores máximos del ion Cl se dan en las aguas termales. El círculo punteado representa la zona de mezcla.



Fuente: análisis estadístico simple de los resultados de laboratorio.

Como las fuentes termales fueron muestreadas durante distintas épocas del año, el contenido isotópico propone que es probable que la fuente que origina las manifestaciones termales en superficie provenga del mismo reservorio. Las variaciones en $\delta^2\text{H}$ y $\delta^{18}\text{O}$ podrían reflejar las variaciones estacionales influenciadas por la cantidad de lluvia y temperatura del ambiente. Por ejemplo, en mayo los valores están desplazados hacia la derecha de la línea meteórica local (Oxygen Shift) (Figura 37) lo cual indica probablemente un intercambio de isótopos de oxígeno entre el agua y la roca a temperaturas por encima de los 220 °C (Faure, 1977; Nuti, 1991; en Pasvanoglu & Chandrasekharam, 2011).

Figura 37 Desplazamiento de $\delta^{18}\text{O}$ en muestras de aguas termales del área de investigación.



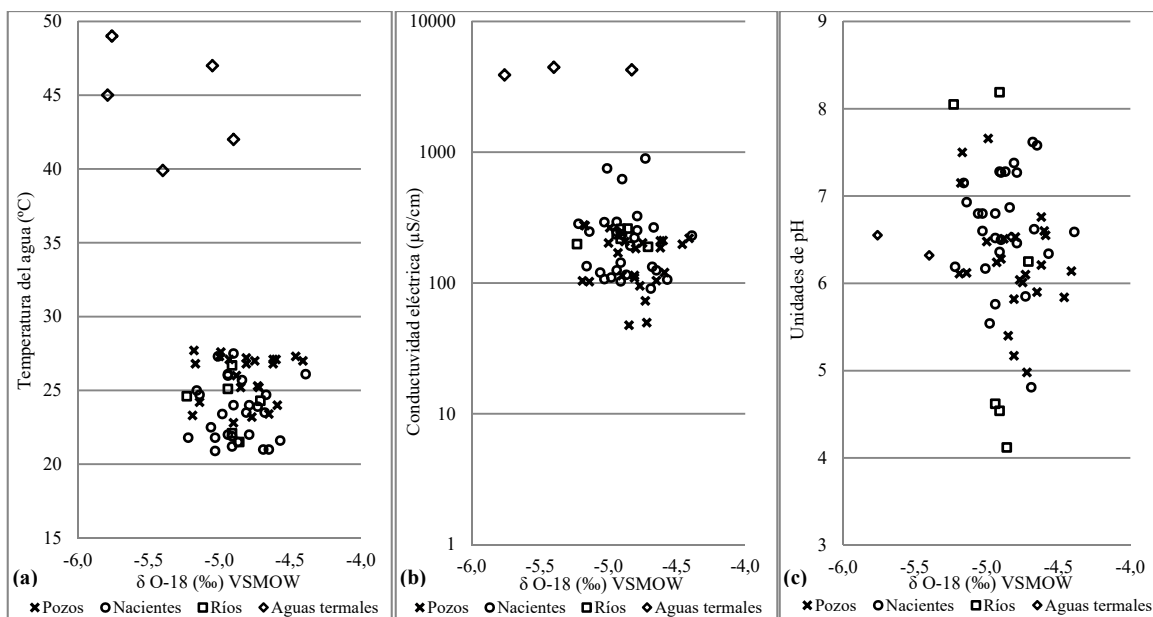
Fuente: resultados de laboratorio CICA-UCR

Es así como utilizamos el valor de $\delta^{18}\text{O}$ (con un rango mínimo de variación) para relacionarlo con el Cl, un ion conservativo presente en todas las aguas de la zona en distinta proporción. En la Figura 36 podemos ver el diagrama resultante, el cual nos muestra una zona de mezcla entre las aguas termales y las aguas subterráneas. Este diagrama refleja la relación de las aguas en cuanto a su origen, pero también hay otros parámetros que ponen de manifiesto las interacciones que pueden modificar su carácter geoquímico a lo largo del flujo.

Un ejemplo de esto son los parámetros mostrados en la Figura 38 en donde la temperatura, conductividad y pH hacen la diferencia entre cada tipo de aguas, otorgándole características que las hacen distintas. Las aguas termales se diferencian de las otras porque conservan un rango de temperatura, conductividad, temperatura y contenido de $\delta^{18}\text{O}$ marcadamente distinto, aun así existen zonas en donde se pueden hacer ciertas observaciones que permiten establecer un grado de mezcla, por ejemplo: los ríos –con un flujo hacia el norte– aumentan su temperatura en tanto se alejan de la

zona alta y pero tienen valores de $\delta^{18}\text{O}$ parecidos a los de las aguas termales (aunque no tan bajos), nacientes y pozos, lo cual conlleva a suponer que se mezclan en algún momento; las nacientes son más frías mientras mayor sea la altitud a la que afloran y aumentan su temperatura hacia el norte y cerca de las estructuras por donde ascienden aguas termales, el rango de valores de $\delta^{18}\text{O}$ es similar al de las aguas subterráneas; y por último los pozos tienen un rango de temperatura más elevado que las nacientes, aunque tienen un punto máximo tanto para temperatura como para $\delta^{18}\text{O}$. En general podemos decir que las aguas subterráneas y superficiales tienen tendencia hacia la zona de las aguas termales, lo cual confirma que existe mezcla.

Figura 38 Diagrama de correlación entre $\delta^{18}\text{O}$ y los parámetros físico-químicos medidos en campo.



Fuente: resultados de laboratorio CICA-UCR

Capítulo 7 FUENTE DEL ARSÉNICO Y SU INFLUENCIA EN LA CALIDAD DEL AGUA PARA CONSUMO HUMANO

En Costa Rica han sido identificados varios sistemas geotermales alojados en rocas andesíticas (p.e. Rincón de la Vieja) con manantiales caracterizados por bajas concentraciones de arsénico, con excepción de un área que descarga con aguas cloruradas-sódicas, similares al reservorio geotermal con concentraciones de arsénico más altas (en el orden de 10,6 y 10,9 mg/L) (Hammarlund & Piñones, 2009; López *et al.*, 2012)

Existen en la naturaleza procesos geoquímicos de interacción agua-fase sólida, que controlan la movilización del arsénico en el agua, como las reacciones de sorción/desorción y las reacciones de precipitación/disolución de la fase sólida (Bundschuh, 2009). La forma química en la cual los elementos están presentes es muy importante y además, muchas de estas reacciones tienen lugar en la zona no saturada, a través de fenómenos de transporte y transferencia desde y hacia otros medios; es por eso que la geoquímica debe ampliarse a las diferentes matrices ambientales: agua, suelo y rocas (*Ibíd.*)

7.1. Fuente del arsénico

Las evidencias hasta ahora existentes apuntan a que la presencia de arsénico tiene un origen hidrotermal, asociado a la presencia de estructuras profundas por donde se da el ascenso de fluidos hacia la superficie. Sin embargo, es recomendable realizar estudios específicos que usen métodos geofísicos para determinar la profundidad, geometría y extensión de los lineamientos estructurales que transportan las aguas termales hacia la superficie.

Durante el análisis hidrogeoquímico, se pudo comprobar la presencia de As total en aguas superficiales y subterráneas, en un rango de 0,00037 – 1,389 mg/L y de As (III) entre 0,00037 – 1,218 mg/L. Además, se comprobó la presencia de As en suelos en el rango de 2.70 – 21.0 mg/kg y en muestras de roca 52 – 66 mg/kg.

En la Tabla 23 los valores en aguas se han clasificado por grupos obedeciendo únicamente a límites de concentración establecidos de manera que se facilite el manejo de la información, lo cual no tiene ninguna relación con los valores establecidos para consumo humano, tema que será tratado más adelante.

Tabla 23 Rangos de valores para As total y algunas relaciones iónicas relevantes.

Calificativo	Muy bajo	Bajo	Medio	Alto	Muy alto
Valor de referencia (mg/L)	0,0001 – 0,001	0,001 – 0,01	0,01 – 0,1	0,1 – 1,0	> 1,0
Rango en las muestras analizadas (mg/L)	0,000370 – 0,000974	0,001018 – 0,009000	0,011000 – 0,052070	0,124000 – 0,921400	1,078000 – 1,389000
Facie hidrogeoquímica en las que se encuentra presente el As en el rango establecido	HCO ₃ -SO ₄ -Na-Mg HCO ₃ -Mg-Ca HCO ₃ -Ca-Mg SO ₄ -Ca	HCO ₃ -SO ₄ -Ca-Na HCO ₃ -Mg-Ca HCO ₃ -Ca-Mg HCO ₃ -Cl-Ca-Na HCO ₃ -Ca-Na SO ₄ -Cl-Ca-Mg	HCO ₃ -Ca HCO ₃ -Mg-Ca HCO ₃ -Ca-Mg HCO ₃ -Cl-Ca-Mg HCO ₃ -Cl-Na-Ca HCO ₃ -Cl-Mg-Na Cl-HCO ₃ -Na SO ₄ -Cl-Ca	Cl-Na Cl-HCO ₃ -Na-Mg Cl-Ca-Na Cl-Na-Mg	Cl-HCO ₃ -Na
Rango de Cl/HCO ₃	0,043 – 0,085	0,020 – 0,326	0,129 – 0,832	1,066 – 2,408	0,934 – 1,026
Rango de HCO ₃ /(SO ₄ +Cl)	2,045 – 7,769	0,351 – 28,818	0,368 – 5,897	0,396 – 0,876	0,932 – 1,047
Rango de (Ca+Mg)/(K+Na)	1,000 – 3,141	1,03 – 2,84	0,61 – 1,65	0,40 – 1,41	0,273 – 0,369
Rango de Cl/SO ₄	0,452 – 1,947	0,150 – 4,419	1,547 – 10,336	14,323 – 21,704	22,527 – 45,965
Rango de Na/Cl	0,800 – 2,769	0,437 – 3,069	0,397 – 1,057	0,286 – 0,402	0,595 – 0,658

Fuente: resultados de laboratorio, análisis geoquímico y de variables en éste trabajo. El calificativo y valor de referencia aplican únicamente para los rangos de As.

El anterior cuadro también presenta las relaciones iónicas que se caracterizan por demostrar cierto grado de correspondencia con el contenido de arsénico, los rangos se han definido para representar la mezcla entre aguas principalmente debido a que las aguas con presencia de As tienen en común un alto contenido del ion Cl, aunque no en todas es un constituyente mayoritario.

La Figura 39 presenta las relaciones iónicas y parámetros que mejor se correlacionan con el As en las aguas del área de investigación, los cuales demuestran que los constituyentes mayoritarios y algunos parámetros de campo de las aguas con presencia de As se agrupan presentando una tendencia hacia las aguas termales.

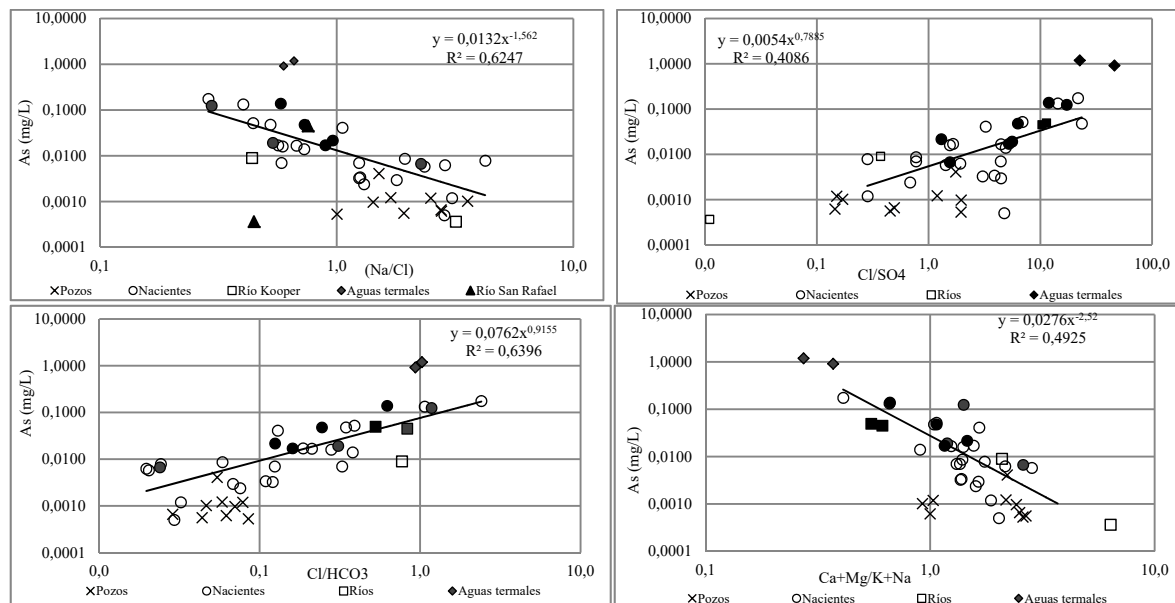
La dispersión de los puntos en las gráficas de la figura 39, proporciona una idea de la heterogeneidad del medio geológico y la variabilidad de las condiciones de campo pues las líneas de tendencia asumen una interpretación más cualitativa que cuantitativa. No obstante, las relaciones Na/Cl, Cl/SO₄, Cl/HCO₃ y (Ca+Mg)/(K+Na) presentan un comportamiento similar, es decir que predicen que si aumenta el contenido de cloruro respecto al sodio, sulfato y bicarbonato, el contenido de arsénico tiende a aumentar también; y si aumenta la proporción de potasio y sodio respecto a calcio y magnesio, el contenido de arsénico también aumenta. Es decir que la tendencia general indica que se puede utilizar la relación As/Cl como una herramienta para trazar la mezcla con aguas termales en su camino hacia la superficie debido a su tendencia lineal, tal como ha sido confirmado en otros campos geotérmicos (López *et al.*, 2012; Baba & Sozibilir, 2012; Haeri, *et al.*, 2011; Ilgen *et al.*, 2011; Siebe *et al.*, 2007; Aiuppa *et al.*, 2006). Lo cual también es reforzado por la

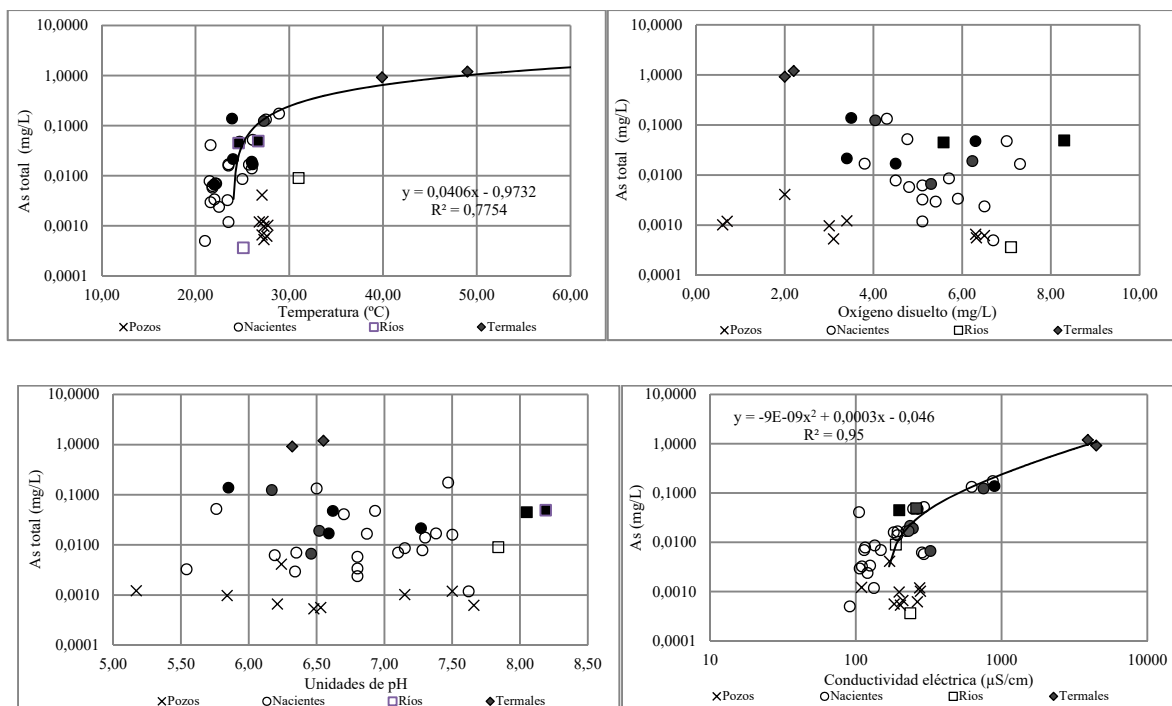
relación de arsénico con la temperatura y conductividad eléctrica, que también directamente proporcional.

En cuanto al oxígeno disuelto, esta es una variable de campo muy sensible a las condiciones meteorológicas imperantes durante su medición, por lo que no es posible que todas los puntos de muestreo tengan una relación directa, sin embargo se logra observar en las gráficas de la Figura 39 que las nacientes se agrupan y tienen tendencia hacia las aguas termales y por el contrario, los pozos están sometidos a otras condiciones pero también se agrupan.

Por último, el pH no parece tener una relación explícita con el As, pero debido a que los puntos también presentan las muestras en donde se cuantificó As (III) se puede ver que éste se encuentra en aguas subterráneas con un pH entre 5,5 y 7,5.

Figura 39 Relaciones de dependencia del As y algunos componentes y parámetros de las aguas en el área de investigación, con los que guarda relación directa. Los puntos rellenos corresponden a los sitios en donde se cuantificó As (V) y As (III).





Fuente: resultados de laboratorio, análisis geoquímico y de variables en ésta investigación.

7.2. Contenido de As en las diferentes matrices ambientales analizadas

En la zona de estudio prevalece una mezcla de aguas con un origen distinto, la secuencia de Chebotarev (1955 en Freeze & Cherry, 1979) está sujeta a una permeabilidad estructuralmente inducida que facilita el ascenso de fluidos y determina la mezcla de aguas, las cuales en general tienden a ser cloruradas sódicas. Por otra parte, la evolución química del agua de infiltración ocurre según la disponibilidad y solubilidad de feldespatos y otros minerales silicatados, fuertemente influenciada por la naturaleza químicamente agresiva del agua causada por el CO_2 disuelto, los cationes liberados al agua normalmente son Ca^+ , Mg^+ , Na^+ , K^+ (Freeze & Cherry, 1979). Todo parece indicar que las aguas termales que afloran a lo largo de estructuras geológicas ejercen influencia tanto en aguas superficiales como subterráneas.

El objetivo de la presente investigación fue determinar el origen del arsénico en tres matrices ambientales: aguas, suelos y rocas, las cuales se describen a continuación. Debido a que el agua fue la matriz ambiental en la que se obtuvo mayor cantidad de muestras, fue posible caracterizarla con mayor detalle. Se excluyen de esta descripción, aquellas muestras que, debido al porcentaje de error en el balance iónico, tuvieron que ser descartadas.

7.2.1 *As en la precipitación atmosférica*

El As llega a la atmósfera a partir de entradas por erosión del viento, emisiones volcánicas, volatilización a baja temperatura desde los suelos, aerosoles marinos y contaminación, y puede retornar a la superficie de la tierra por deposición seca (Smedley & Kinniburgh, 2001) (Anexo 8A); sin embargo, los análisis de As en el agua de lluvia no reportaron valores mayores al límite de cuantificación (0,33µg/L), lo cual no quiere decir que no existe arsénico en el aire, sino que la técnica utilizada no lo detecta. Pero habiéndose encontrado relación del As con las aguas termales puede dilucidarse que la fuente de As no proviene del agua de lluvia.

7.2.2 *As en aguas superficiales*

La concentración de As en aguas superficiales es generalmente baja, pero depende de la composición de la superficie donde el agua recarga, la contribución del flujo base y la litología (Smedley & Kinniburgh, 2001). Según la literatura, las concentraciones promedio en ríos influenciados geotermalmente tienen un rango amplio 0,20 – 370 µg/L (Benson & Spencer, 1983; McLaren & Kim, 1995; Robinson *et al.*, 1995; Nimick *et al.*, 1998; en Smedley & Kinniburgh, 2001).

a) Rio Aguas Zarcas.

El río Aguas Zarcas nace aproximadamente en las coordenadas 497810 E y 247995 N (Proyección Lambert Norte) de la Hoja Quesada, dentro del Parque Nacional Juan Castro Blanco, en los alrededores de un sitio marcado en dicha hoja cartográfica como mina abandonada a inmediaciones de los cerros Siete, Pelón y Volcán Viejo, que contiene depósitos de azufre y rocas alteradas hidrotermalmente (Alvarado & Carr, 1993). Este río recibe agua de los siguientes tributarios: quebradas Oro, Agria, Rojas, Explayada y otras sin nombre hasta encontrarse con la estructura Chocosuela, que lo conduce por un profundo cañón hasta la región de Aguas Zarcas.

En éste río se midió un pH de 4,12 en el primer punto de muestreo al sur del área bajo estudio y aparentemente no hay evidencia de vida acuática a nivel macroscópico, es muy posible que a nivel microscópico si exista pero debe investigarse. Se presume que la acidez de ésta fuente superficial es generada por el proceso que produce los sulfatos.

De acuerdo a los resultados de los análisis de laboratorio, este río trae consigo una alta carga de sulfatos (93,00 mg/L), aluminio (18,65 µg/L), manganeso (232,7 µg/L) y hierro (181,2 µg/L). El tipo de agua es sulfatada cálcica en todo su recorrido, el pH aumenta hacia el norte (4,12 – 7,23), así como su temperatura (21,5 – 27,7 °C); la conductividad eléctrica disminuye hacia el norte durante su recorrido por la unidad de lahares, pero se estabiliza al llegar a los aluviones.

A pesar de estar relacionado con terrenos volcánicos y de correr sobre un lineamiento estructural – la falla Volcán Viejo-Aguas Zarcas– los análisis químicos en las aguas de éste río no reportan concentraciones de As.

La Figura 40 muestra la clasificación de todas las muestras de agua recolectadas en la zona, donde se distinguen con claridad los grupos hidrogeoquímicos predominantes según la concentración de iones mayores. Debido a que el río Aguas Zarcas tiene características diferentes, se propone un origen distinto para estas aguas, probablemente la oxidación de sulfuros en el área donde el río nace, pues la cantidad de sulfatos se va haciendo menor de sur a norte, además el potencial redox obtenido da un valor negativo (-21,0), sin embargo el oxígeno disuelto es uno de los más altos (8,60 mg/L). El mecanismo de reducción no pudo ser evaluado a detalle debido a que no se midieron en el agua otras especies de azufre que permitieran identificar la ruta para la reducción del sulfato. Otra posibilidad es que al recibir aportes de otros tributarios a lo largo de su recorrido, las concentraciones de las especies disueltas disminuyan por un proceso de dilución.

Las concentraciones de hierro y aluminio también son muy altas en comparación con las demás fuentes analizadas, por lo que es recomendable la caracterización de todos los parámetros redox de las aguas en los alrededores de las coordenadas citadas anteriormente y también el material que pueda originar la composición de estas aguas pues los sulfatos son producto común de la oxidación de sulfuros como la piritita, cuya reacción para producir sulfatos genera también acidez.

b) Río Kopper y río San Rafael

El río Kopper se desprende del río Aguas Zarcas en la coordenada 0498260 (ESTE) y 0265286 (NORTE), al principio las aguas conservan su carácter sulfatado pero conforme se va alejando del Aguas Zarcas hacia el oeste del área central, sus aguas se vuelven cada vez más del tipo clorurado ($\text{SO}_4\text{-Ca}/\text{SO}_4\text{-Cl-Ca-Mg}$) y también muestra aumento de temperatura (24,60–31,0 °C), conductividad (188,0 – 259,3 $\mu\text{S}/\text{cm}$) y el pH (4,62–8,19). El río Kopper adquiere una concentración máxima en el punto de muestreo, de 9,0 $\mu\text{g}/\text{L}$ de As total, después de haber atravesado la zona de influenciada por las aguas termales, y el río San Rafael adquiere 49,32 $\mu\text{g}/\text{L}$ de As total.

La causa propuesta para este cambio es el aporte que proviene de la ladera norte del borde donde se encuentra la Falla Florencia-Palmira. En esta zona afloran abundantes manantiales termales que se describen en un apartado posterior, los cuales al mezclarse con las aguas del río Kopper con una composición similar a la del río Aguas Zarcas, las transforman con los cambios siguientes:

- Aumento de pH, conductividad y temperatura
- Aumento del contenido de cloruros
- Aumento del contenido de sodio y potasio
- Aunque la tendencia es a la disminución, el río Kooper todavía presenta una cantidad importante de sulfatos.
- Disminuyen los valores de hierro (67,80 – 239,0 µg/L), aluminio (13,0 – 1620 µg/L) y manganeso (1,85 – 298,0 µg/L).

El río San Rafael tiene agua del tipo clorurada-bicarbonatada sódica / bicarbonatada-clorurada sódica y contiene un valor máximo de 49,32µg/L de As total en el punto de muestreo. El cloruro se convierte progresivamente en una especie importante en el agua de estos ríos (1,34 – 44,55 mg/L), los sulfatos disminuyen (3,08 – 44,55 mg/L), el hierro, aluminio y manganeso alcanzan su valor mínimo. Su principal diferencia con el río San Rafael y el río Aguas Zarcas se manifiesta en el pH, el cual es ligeramente básico (8,05–8,19), la temperatura y conductividad eléctrica se mantienen dentro de los valores promedio para la región (24,60 – 31,00°C y 188,0 – 259,3µS/cm, respectivamente).

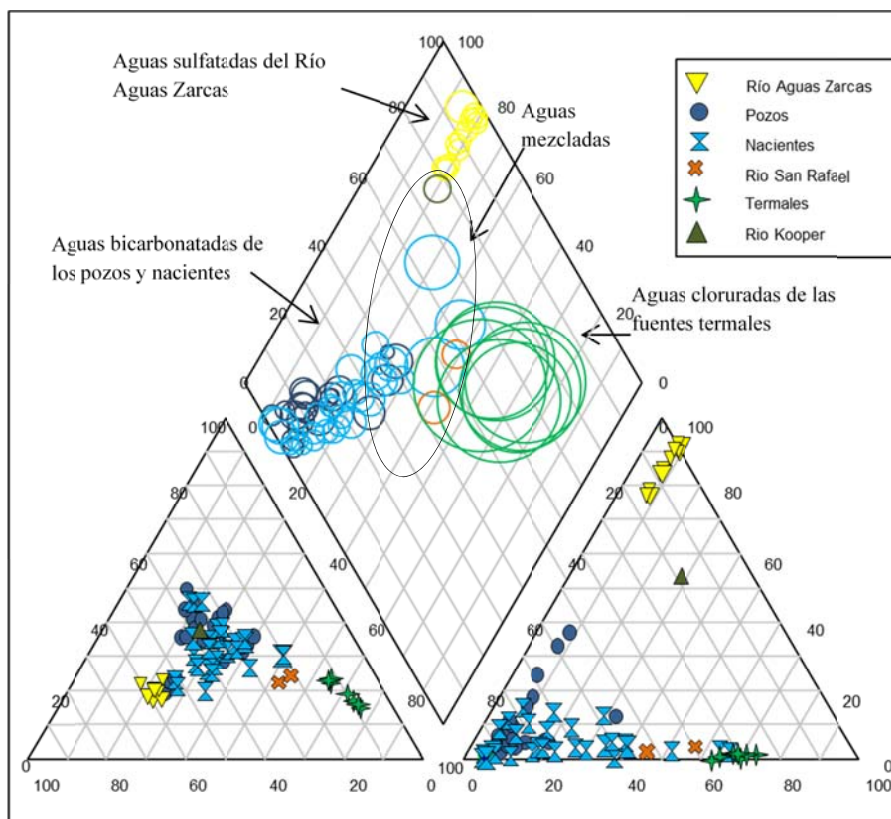
En el diagrama de la Figura 40 puede verse claramente como estas aguas se alejan de su composición original para dar paso a un agua mezclada. Lo mismo sucede con el Río San Rafael que presenta una conexión entre aguas termales y aguas bicarbonatadas, el cual recibe sus aportes de diferentes ríos y quebradas: El Zapotal, San Rafaelillo y Ceibo –entre otros afluentes– que aunque provienen de la parte sur, se encuentran alejados del río Aguas Zarcas.

7.2.3 *As en aguas subterráneas someras*

En general en el agua subterránea, las concentraciones de As a nivel mundial tiene rangos amplios, dependiendo de la existencia de una fuente que influya en su contenido, como es el caso de agua geotermal, <10.0 – 50,000 µg/L (Baur & Onishi, 1969; White *et al.*, 1988; Williams *et al.*, 1996; en Smedley & Kinniburg, 2001); o drenaje ácido de mina, <1 hasta más de 850000 µg/L (Plumlee *et al.* 1999; Nordstrom & Alpers, 1999; Gelova, 1977; en Smedley & Kinniburgh, 2001) por citar algunos ejemplos (Anexo 8A).

Las aguas subterráneas someras comprenden aquellas aguas contenidas en las unidades de Aluviones y Lahares que extraen algunos pozos, a profundidades comprendidas entre 3 – 27 metros; y las contenidas en las unidades lávicas en donde aflora la mayoría de manantiales fríos. Los manantiales calientes serán tratados aparte.

Figura 40 Diagrama de Piper representando la magnitud de la conductividad eléctrica.



Fuente: resultados de laboratorio, análisis hidrogeoquímico y de variables en esta investigación.

Tabla 24 Síntesis de las características de las aguas subterráneas someras.

Punto de muestreo	Unidad acuífera o zona	Tipo de agua	Temp. (°C)	Cond. Eléctrica (μS/cm)	pH	Rango de As (μg/L)
P4	Aluvión	HCO ₃ -Ca-Mg	26,8-27,1	183,3-209,8	6,21-6,76	0,53 – 4,1
P7			27,0-27,3	198,8-202,3	5,84-6,48	
P8			26,8-27,1	109,4-170,0	5,17-6,24	
P6	Aluvión y lavas	HCO ₃ -Mg-Ca	26,0-27,1	207,4-219,7	6,14-6,6	

Características principales: estos sitios se encuentran a más de 5 kilómetros de la zona de Falla Florencia Palmira, sin embargo contienen As en cantidades detectables, los puntos para estas muestras se ubican en la parte inferior derecha del diagrama trilineal de la Figura 42 (izquierda). La causa propuesta para explicar los valores de As, es el transporte subterráneo mediante la zona de falla Florencia-Palmira; aunque se desconoce la naturaleza de la falla, su extensión en profundidad y ángulo de incidencia el terreno. Las evidencias superficiales indican que existe transporte de fluidos desde lo profundo hacia la superficie, prueba de ello son los numerosos manantiales termales que afloran en la mencionada falla. Esto supone que por debajo de la superficie, la ruptura ocasionada por ésta falla puede estar aportando aguas hacia la zona saturada y no saturada de manera ascendente; debido a la distancia desde la fuente y los materiales en el acuífero que controlan la presencia del As, se podría esperar que la mayor parte del As sea retenido en la matriz del acuífero. Concentraciones inusuales de NO₃⁻ son reportadas para los últimos tres pozos, pero son más altas en el P7 y P8, lo cual podría estar relacionado con alguna fuente local de contaminación dada la existencia de

plantaciones de piña en los alrededores de esos pozos y la posible aplicación de fertilizantes nitrogenados. Algunos picos de hierro, aluminio y manganeso en estos puntos podrían ser un indicativo de los tramos de influencia-efluencia que tiene el río Aguas Zarcas al interactuar con el acuífero superficial.						
Punto de muestreo	Unidad acuífera o zona	Tipo de agua	Temp. (°C)	Cond. Eléctrica (µS/cm)	pH	Rango de As (µg/L)
P1	Lahar y lavas niveles mezclados	HCO ₃ -Ca	23,3-24,0	102,3-120,0	6,11-6,55	n.c
P5		HCO ₃ -Mg-Ca	22,8-23,4	95,0-114,0	5,90-628	
Características principales: El P1 se encuentra muy cerca de una estructura geológica cubierta en esa zona (Falla inferida quebrada Palo-San Rafael, ver mapa y perfiles geológicos en el Anexo 3), también hay manantiales termales aproximadamente 2 km hacia el noreste, aun así no hay As presente en el agua de esta zona. De nuevo vemos que la naturaleza de las estructuras geológicas juega un papel muy importante en la circulación del agua, aunque es probable que también influya el grado de fracturación y la distribución espacial de los planos de fractura de todo el macizo rocoso ya que ello puede favorecer o impedir el transporte, tanto de agua como de contaminantes. Los sulfatos no son relevantes en esta zona, además predominan las aguas bicarbonatadas cálcicas, debido a ello es muy probable que sean aguas de reciente infiltración. Los niveles de nitrato en este pozo, aunque no sobrepasan la norma nacional para este componente, son altos en relación a otros sitios por lo que no se descarta la descarga puntual de aguas residuales en algún sitio cercano al punto de muestreo. El P5 es un pozo que se encuentra al sur del área de investigación en donde empieza la zona rellenada por la unidad de Lahares. Al estar situado lejos de las zonas de falla, no presenta valores de arsénico.						
Punto de muestreo	Unidad acuífera o zona	Tipo de agua	Temp. (°C)	Cond. Eléctrica (µS/cm)	pH	Rango de As (µg/L)
NCA9	Lavas San Rafael	HCO ₃ -Ca HCO ₃ -Ca-Mg	20,9-21,2	90,7-107,0	4,81-6,6	0,5
NCA7	Unidad de lahares	HCO ₃ -Ca-Na HCO ₃ -Ca-Mg	21,60-23,40	105,0-125,0	5,54-6,7	2,9-41,0
Características principales: va aumentando su proporción de cloruros, sulfatos y bicarbonatos y es así como en la parte sur –topográficamente más alta- en donde también predominan las aguas bicarbonatadas con un componente mayor en magnesio que en calcio.						
Punto de muestreo	Unidad acuífera o zona	Tipo de agua	Temp. (°C)	Cond. Eléctrica (µS/cm)	pH	Rango de As (µg/L)
NCA1	Lahar	HCO ₃ -Ca-Mg	20,5-23,5	115,6-134,0	7,28-7,62	1,1-7,8
NCA2	Lahar	HCO ₃ -Ca-Mg	21,9-25,0	120,0-148,0	6,80-7,28	2,3-8,6
NCA3	Lahar	HCO ₃ -Mg-Ca HCO ₃ -Ca-Mg	23,4-24	182,0-253,0	7,27-7,50	16,0-21,5
Características principales: presentan incremento paulatino en el sentido del flujo, tanto de sulfatos, bicarbonatos y cloruro, como de arsénico. Por esta razón se cree que las nacientes pueden estar alineadas sobre una estructura, la continuación de la Falla Florencia-Palmira pero cubierta por el lahar o alguna estructura paralela generada durante la ruptura. Aparece As (III) (0,9 µg/L)						
Punto de muestreo	Unidad acuífera o zona	Tipo de agua	Temp. (°C)	Cond. Eléctrica (µS/cm)	pH	Rango de As (µg/L)
NCA4	Unidad Las Lomas	HCO ₃ -Ca-Mg HCO ₃ -Cl-Ca-Mg HCO ₃ -Cl-Na-Ca	25,7-26,1	192,0-246,0	6,52-7,30	14,0-19,1
NCA5		HCO ₃ -Cl-Mg-Na HCO ₃ -Cl-Na-Ca HCO ₃ -Mg-Na	24,7-26,1	247,0-293,0	5,76-6,93	47,6-52,0
NCA6		Cl-HCO ₃ -Na-Mg Cl-Ca-Na Cl-Na-Mg	21,5-27,5	623,0-894,0	5,85-6,50	124,0-138,3
NCA8	Unidad San Rafael	HCO ₃ -Mg-Ca	21,7-22,0	271,0-325,0	6,19-6,80	5,8-6,6
NCA10		HCO ₃ -Cl-Ca-Na	22,10	113,0	6,35	7,0
Características principales: la alineación de las primeras tres nacientes en sentido NW-SE concuerda con la posición de la falla Florencia Palmira. La descarga de aguas termales está también evidenciada por la						

presencia de travertino que contiene As. En estas aguas todos los cationes y aniones aumentan su proporción, pero su semejanza con las aguas termales se hace evidente cuando empieza a encontrarse cloruro y sodio dentro de los aniones y cationes dominantes. Las concentraciones más altas de As se dan en aguas cuyo contenido de cloruro es mucho mayor (Figura 40), igual que en las aguas termales. Los puntos NCA4, NCA6 y NCA8 presentan As (III) en un rango de 0,37 – 3,37 $\mu\text{g/L}$.

7.2.4 *As en aguas subterráneas profundas*

Las aguas subterráneas profundas corresponden a las aguas contenidas en unidades lávicas que no descargan en superficie en la parte central de la zona de estudio, sino que se accede a ellas mediante pozos. El P2 y P3 son los pozos más profundos de la zona de estudio. Estos pozos captan un nivel profundo puesto que las rejillas se encuentran entre los 40,0 – 80,0 metros (P2) y 54,6 – 63,6 metros (P3).

El pozo P2 penetra la Unidad San Rafael, el tipo de agua es bicarbonatada cálcica-magnésica, tiene un rango de temperatura entre 25,2 – 25,3°C, pH entre 4,98 – 6,10, conductividad eléctrica entre 47,6 – 73,0 $\mu\text{S/cm}$ y aunque está muy próximo a un lineamiento estructural con fuentes termales de posición conocida, no presenta concentraciones de arsénico. Otros componentes con presencia notable en las aguas son los nitratos y fosfatos y aunque el origen del nitrato no siempre es claro, está asociado casi siempre a contaminación por actividades urbanas, industriales, ganaderas, y abonados intensivos; el fosfato tiene un origen similar y cabe mencionar que es el único sitio en donde se presentó este último constituyente.

El pozo P3 penetra la Unidad Las Lomas, y el agua en éste sitio presenta un rango de temperatura entre 26,8 – 27,7°C, conductividad eléctrica entre 264,0-276,9 $\mu\text{S/cm}$, pH entre 7,15-7,66 y leves variaciones en el tipo de agua entre cada muestreo (bicarbonatada-sulfatada sódica-magnésica/bicarbonatada-sulfatada-cálcica-sódica/ bicarbonatada magnésica-sódica). La concentración de As total es baja (0,6-1,1 $\mu\text{g/L}$) y está probablemente influenciada por las aguas termales dado el índice de cloruros. Otra forma de “trazar” la influencia de las aguas termales en la zona de investigación podría ser el ion F^- el cual muestra cierta correlación con las aguas termales ya que cuando se plotea As total vs. F^- , los puntos con alto contenido de éste último componente tienen una ligera tendencia hacia las aguas termales, ubicadas en el extremo superior derecho de la gráfica (ver Anexo 8B).

7.2.5 *As en aguas termales*

El arsénico asociado a fuentes geotermales ha sido reportado en muchas partes del mundo, en donde se ha observado por ejemplo que las aguas son típicamente del tipo Na-Cl y que el As está presente en todas las localidades, pero al menos una de ellas contiene As (III); o que las concentraciones

reportadas tienden a disminuir aguas abajo lejos de las áreas de aportes geotermales (Yokoyama *et al.* 1993; Robinson *et al.* 1995; en Smedley & Kinniburgh, 2002).

La actividad geotermal del área de investigación está relacionada con los lineamientos estructurales presentes, los cuales a su vez se relacionan con el vulcanismo existente en la zona. Los manantiales termales afloran principalmente en dos lugares, aunque su influencia está un poco más extendida ya que se sabe de la existencia de otros sitios que no fueron muestreados para el presente estudio debido a limitaciones de orden financiero. Los dos sitios muestreados –T9 y T10– presentan aguas del tipo bicarbonatada-clorurada sódica, siendo T9 el sitio más caliente, con una temperatura promedio de 49 °C, pH de 6,55 y conductividad eléctrica de 3896.0 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Debe recalarse que es el sitio con mayor concentración de As total (1196 $\mu\text{g}/\text{L}$) el 77% de este As es As (III) (927 $\mu\text{g}/\text{L}$), se localiza en una zona donde convergen varios lineamientos estructurales cerca del río San Rafael, en donde hay varios espacios de dominio privado en donde se aprovechan las aguas termales para uso turístico.

El otro punto, el T10, también es un lugar turístico ubicado en La Palmera, donde hay varios puntos en donde afloran aguas termales asociadas a la zona de falla Florencia-Palmira. Estas aguas tienen una temperatura de 39,9 °C, conductividad eléctrica de 4459,0 $\mu\text{S}/\text{cm}$, pH de 6,32 y un contenido de As total de 918 $\mu\text{g}/\text{L}$ del cual aproximadamente el 16% es As (III). En general, el bajo contenido de O_2 , valor de Eh y contenido de amonio nos da la idea de que predomina un ambiente reductor lo cual justifica la presencia de As (III).

De acuerdo a Ellis & Mahon (1964 en Haeri *et al.* 2011) el As en los fluidos geotermales es derivado del lixiviado de la roca adyacente, al igual que el cloruro. Ambos elementos permanecen en el fluido durante su ebullición o separación por lo que la relación As/Cl puede usarse para trazar el efecto de la dilución, concentración y mezcla, tal como ha sido encontrado por diversos autores (Ballantyne & Moore, 1988; Webster & Nordstrom, 2003 en Aiuppa *et al.* 2005; Aiuppa *et al.* 2005; Siebe *et al.* 2007; Haeri *et al.* 2011; Pasvanogly & Chandrasekharam, 2011; Ilgen, *et al.* 2011; López, *et al.*, 2011; Baba & Sozbilir, 2012).

Los sitios con As (III) guardan la misma relación con las aguas termales de las muestras en general, es decir que tienen la misma dependencia de la temperatura, conductividad y contenido de cloruros, aunque su concentración varía considerablemente porque la especiación del As depende de muchos otros factores además de los ya mencionados, lo cual puede verse en los diagramas binarios de la Figura 39 en donde los puntos rellenos son las muestras que contienen As (III) y donde también se

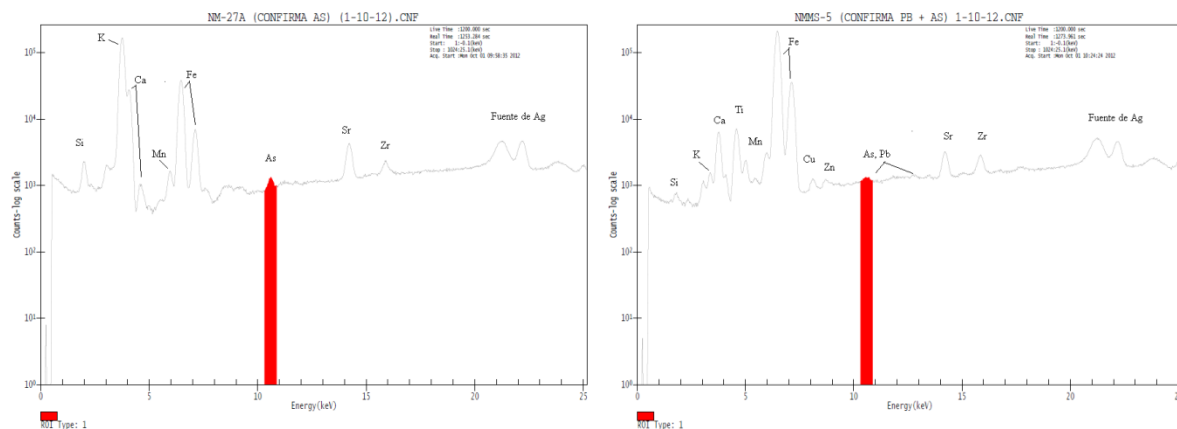
puede ver la dependencia de las muestras que reportan As (III) con el oxígeno disuelto, siendo mayor la concentración de As cuando la cantidad de O₂ disminuye.

9.2.7 As en rocas

La concentración típica en algunos suelos, rocas y minerales puede consultarse en la tabla del Anexo 8D; en la cual puede observarse que por lo general, la mayoría de rocas, suelos y sedimentos no contienen grandes cantidades de As, a menos que estén afectados por fuentes puntuales o provengan de sulfuros. Las concentraciones en rocas ígneas son generalmente bajas (Smedley & Kinniburgh, 2002).

En la zona de estudio, los análisis de DRX no proporcionaron asociaciones minerales relacionadas con sulfuros, las cuales como ya se indicó, son las que típicamente contienen mayor concentración de As. Según los resultados obtenidos, los minerales que podrían aportar As son: hematita, maghemita, feldspatos, vidrios volcánicos (cristobalita, tridimita) calcita (Tabla 9, sección 4.3). En cuanto a los análisis de FRX, de las 20 muestras analizadas únicamente tres reportaron As (Figura 41), es probable que esto se deba al alto límite de detección de la técnica (10 mg/kg) y los valores promedio de As que contienen los minerales formadores de rocas.

Figura 41 Espectro de fotopicos de las muestras NM27-A (roca) y NMMS-5 (sedimento).



Tomado de: Salazar, A. CICANUM-UCR, 2012

Las muestras NM27A y NM27-B reportaron 66 y 52 mg/kg de As respectivamente, éstas corresponden al travertino de la Unidad calcárea La Palmera. La otra es la NMMS-5 que contienen 24 mg/kg de As y correspondiente a sedimentos del lecho del río Kooper. Esta última muestra se considera un producto de erosión del terreno adyacente, por lo que no se incluye dentro del análisis de suelos.

En sección delgada, las muestras NM27-A y NM27-B presentan minerales opacos que por su tamaño no permiten una correcta identificación. Sin embargo es probable que el arsénico haya co-precipitado con calcita o aragonito durante la formación del travertino La Palmera y se encuentre dentro de su estructura cristalina (Román-Ross *et al.*, 2006) como lo demuestran los resultados de FRX.

En el presente trabajo no se realizaron investigaciones detalladas, sin embargo se recomienda que en el futuro se realicen estudios con otras técnicas que permitan identificar minerales opacos, así como detectar y cuantificar As en sólidos en concentraciones muy pequeñas. Una opción sería utilizar la técnica de microscopía de mena, la cual sería útil en este caso para identificar los minerales opacos que se tienen en secciones delgadas ya que por petrografía no es posible su identificación. También se podrían realizar análisis de isótopos de S, ya que si los minerales opacos son sulfuros, la firma isotópica ratificaría el origen del azufre. La microscopía de barrido electrónico con Espectroscopio de Energía Dispersa (también conocido por sus siglas en español como MEB-EDS) debe ser para etapas posteriores, es decir después que la microscopía de mena identifique las asociaciones minerales que se encuentran presentes en el medio (Pérez, R. 2012 comunicación electrónica).

7.2.6 As en suelos

Debido a la heterogeneidad intrínseca química y física de los suelos, resulta difícil describir y predecir con precisión la cinética de adsorción del As en la matriz del suelo; además, las reacciones de oxidación-reducción, tiempo de residencia, disponibilidad de materia orgánica y organismos biológicos, juegan un importante rol en la determinación de la solubilidad, movilidad, biodisponibilidad y toxicidad de los suelos (Zhang & Selim, 2008).

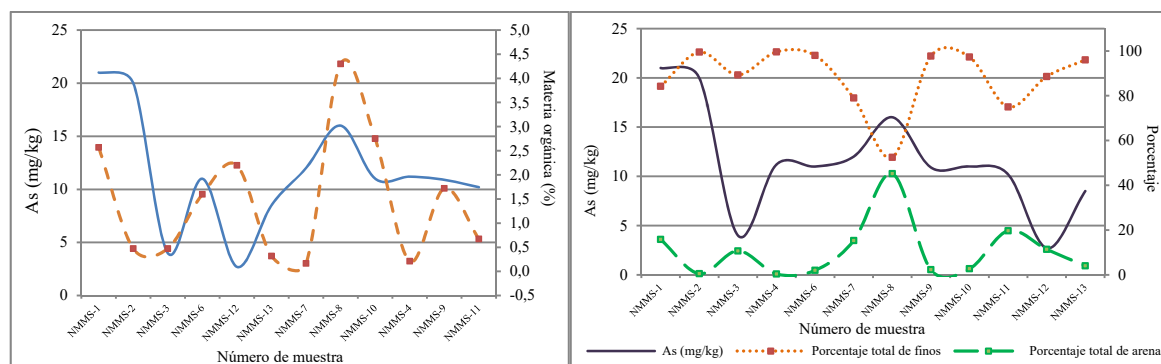
En general la fuente principal de As en suelos proviene del contenido en el material parental; el valor promedio considerando los diversos tipos de rocas alrededor del mundo es de 2 mg/kg con una considerable varianza (*Ibid.*). En el área de estudio el rango de valores de As determinado en suelos es de 2,7 – 21,0 mg/kg, los valores más altos se registran en localidades adyacentes a las principales zonas de lineamientos estructurales. Las determinaciones fueron únicamente para As total, el límite de detección de la técnica (ver capítulo 4) es de 0,002 mg/kg. El mapa del Anexo 8F presenta la distribución de estas muestras.

Considerando que el suelo de la zona de investigación es rico en hierro y aluminio, es probable que el As se adhiera a las superficies de minerales ricos en uno de estos dos elementos. Aunque también es necesario considerar que su adsorción dependerá principalmente del pH y de otros compuestos

presentes en el suelo que compiten con el As por los sitios de adsorción—como el PO_4^- ; y otros que desplazan el As adsorbido —como la materia orgánica— (Zhang & Selim, 2008). Así como las anteriores, existen muchas otras variables que afectan la adsorción-desorción del As en el suelo por lo tanto, para establecer relaciones concretas en cuanto a la presencia de As en los suelos del área de investigación, se considera necesario realizar muestreos a una escala apropiada y a diferentes profundidades.

Con los datos obtenidos en la presente investigación de las 12 muestras analizadas para arsénico y los parámetros analizados (Anexo 8G), solamente se pueden hacer algunas comparaciones de manera generalizada; la variabilidad litológica, su complejidad estructural y la influencia de las aguas termales no permite hacer aseveraciones puntuales y pone de manifiesto que un suelo puede compartir origen con otro, pero los factores físicos y ambientales los transforman de manera diferente. Es así como en la Figura 42 se presentan dos diagramas que proponen una relación entre la cantidad de arsénico presente en cada muestra de suelo, el contenido de materia orgánica y granulometría de los materiales. En ambas gráficas, las primeras dos muestras parecen diferir del resto, lo cual podría estar relacionado con la cercanía de las fuentes termales.

Figura 42 Relación del contenido de As en el suelo con el porcentaje de materia orgánica (izquierda) y granulometría de los materiales (derecha).



Fuente: elaborado en base a resultados de laboratorio, análisis geoquímico y de variables en este trabajo.

Según los valores establecidos en la legislación nacional (Tabla 4, sección 2.9) los valores reportados en los suelos de la zona de estudio se encuentran dentro de los límites permitidos.

Durante el tiempo que se desarrolló la presente investigación, no se encontró alguna fuente antropogénica que utilice o desheche compuestos arsenicales. Del análisis de la composición de los suelos se puede deducir que el arsénico presente en ellos corresponde a los valores de fondo según el tipo de material parental. Sin embargo esta hipótesis deberá ser comprobada con análisis

posteriores en una red con mayor cantidad de muestras por unidad de área (1 muestra por kilómetro cuadrado), con mayor énfasis en áreas en donde existan fuentes potenciales como las presentadas en el Anexo 8H, un mapa de uso actual del suelo que expone la ubicación aproximada de las actividades humanas que podrían constituir fuentes potenciales de contaminación de los suelos y el agua de la zona de estudio.

7.3. Modelo conceptual

Anomalías de arsénico asociadas a aguas termales con controles geológicos locales han sido documentados en áreas con vulcanismo y fallamiento activo (Horton et al. 2001; Aiuppa *et al.* 2003; Siebe *et al.* 2007; Haeri *et al.* 2011; Pasvanoglu & Chandrasekharam, 2011; Ilgen *et al.* 2011; López *et al.* 2012; Baba & Sozbilir, 2012).

En la zona de estudio se hallaron varios sitios que presentan valores de As, principalmente asociados a zonas con presencia de aguas termales y lineamientos estructurales. Sin embargo se le ha dado énfasis a la zona de La Palmera porque en ésta parte se encontraron la mayoría de evidencias que sugieren la influencia de aguas termales con abundante As en solución, sobre las nacientes.

El propósito de construir un modelo conceptual es simplificar el problema de campo y organizar los datos para que el sistema pueda ser analizado de manera más rápida. Esta simplificación es necesaria ya que no es posible una reconstrucción completa de la realidad.

El modelo conceptual general elaborado para la zona de investigación está representado en la Figura 43. Este modelo muestra una vista tridimensional de la mayor parte del área de estudio, en la cual puede visualizarse que el gradiente hidráulico que aflora en la parte central proviene de la zona de recarga al sur y que en la zona de estudio hay tres unidades hidrogeológicas. La primera unidad está constituida por las unidades compuestas por lavas (Unidad de Andesitas y andesitas basálticas La Florida y Unidad de Andesitas Bajos del Toro-Viejo), en donde se encuentran fracturadas, las cuales se correlacionan con la Unidad Bajos del Toro Viejo y Subunidad Aguas Zarcas de Alvarado & Carr (1993). La segunda es la Unidad de Lahares, caracterizada por ser un depósito masivo heterogéneo compuesto por una matriz arcillosa y fragmentos de lavas; y la tercera es la Unidad de Depósitos Aluviales, ambas correlacionadas con los depósitos sedimentarios inconsolidados del Holoceno descritos también por Alvarado & Carr (1993).

El flujo es de sur a norte, el agua trascurre a través de las unidades lávicas y el lahar. Debido a que no se cuentan con suficientes datos de pozos y a que la presencia de fallas complica la circulación

del agua, solo es posible referirnos al flujo regional; éste se torna discontinuo a consecuencia del surgimiento de aguas termales en varios puntos. Esta agua termal no puede cuantificarse con exactitud, por lo tanto modifica el patrón de flujo y la calidad del agua al añadir un caudal que tiene características geoquímicas diferentes.

El segundo modelo (Figura 44) es un corte bidimensional que representa las condiciones actuales en el área de La Palmera, en donde existen evidencias de mezcla de aguas de reciente infiltración con aguas termales. Las evidencias halladas en la zona son las siguientes:

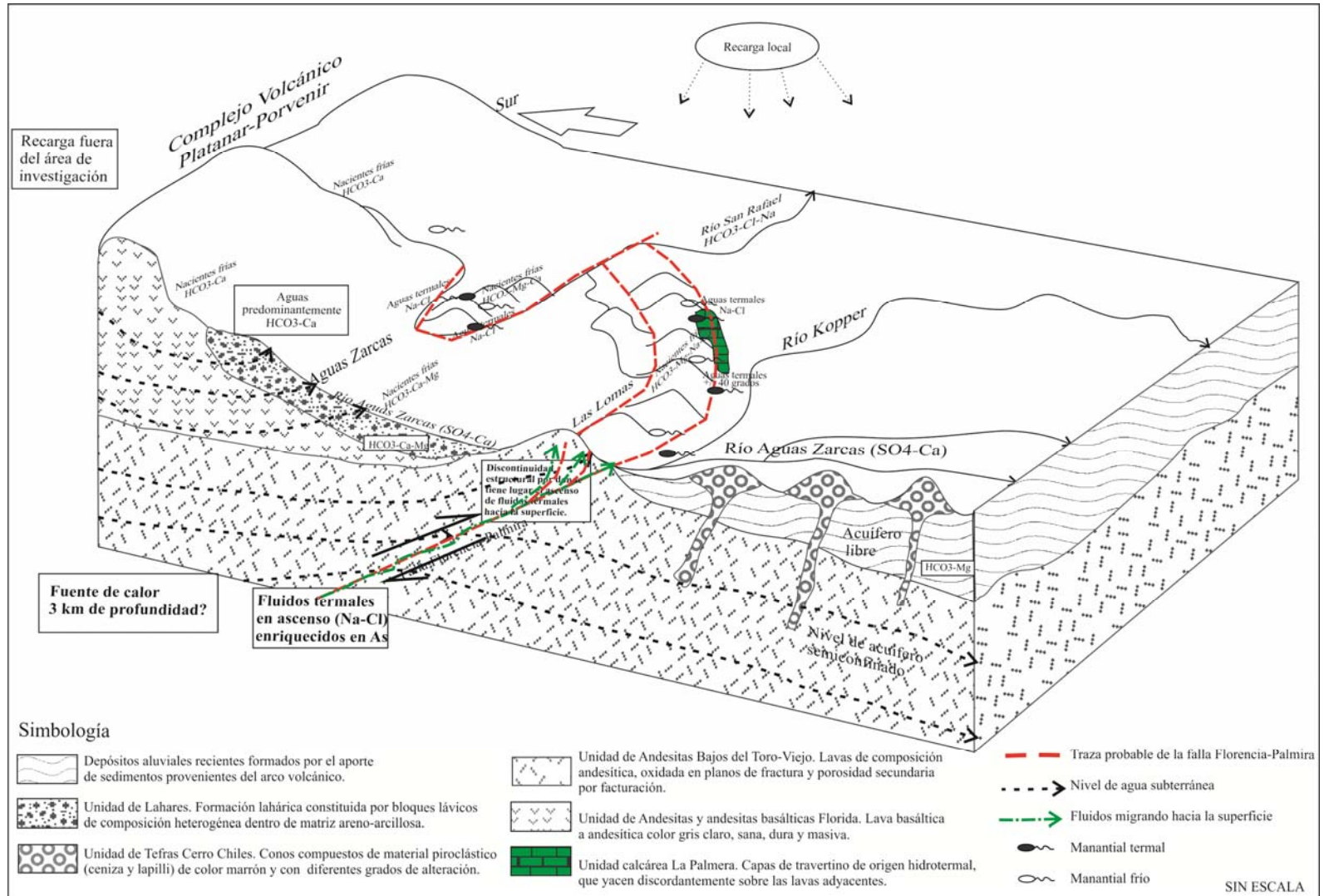
- Aguas termales del tipo $\text{HCO}_3\text{-Cl-Na}$.
- Permeabilidad estructuralmente inducida a través de una falla inversa (Denyer, 2003)
- La composición de las aguas de las nacientes “frías” se asemeja mucho a la composición de las aguas termales conforme se acercan a la zona de falla.
- Zona de enriquecimiento de As disuelto en aguas, el cual en función de la temperatura, conductividad eléctrica, contenido de Cl y Na, principalmente (Figura 45).
- Productos de actividad hidrotermal (travertino) enriquecido con As dentro de su estructura sólida.

7.4. Calidad del agua para consumo humano

Otra parte significativa del análisis de arsénico en el agua, es la influencia que tienen sobre la calidad de vida de las personas que habitan en la región bajo estudio, pues el alto contenido de este y otros contaminantes puede tener repercusiones graves sobre la salud cuando el agua es utilizada para consumo humano, los cuales deben analizarse mediante estudios epidemiológicos puntuales en la zona por las autoridades de salud competentes.

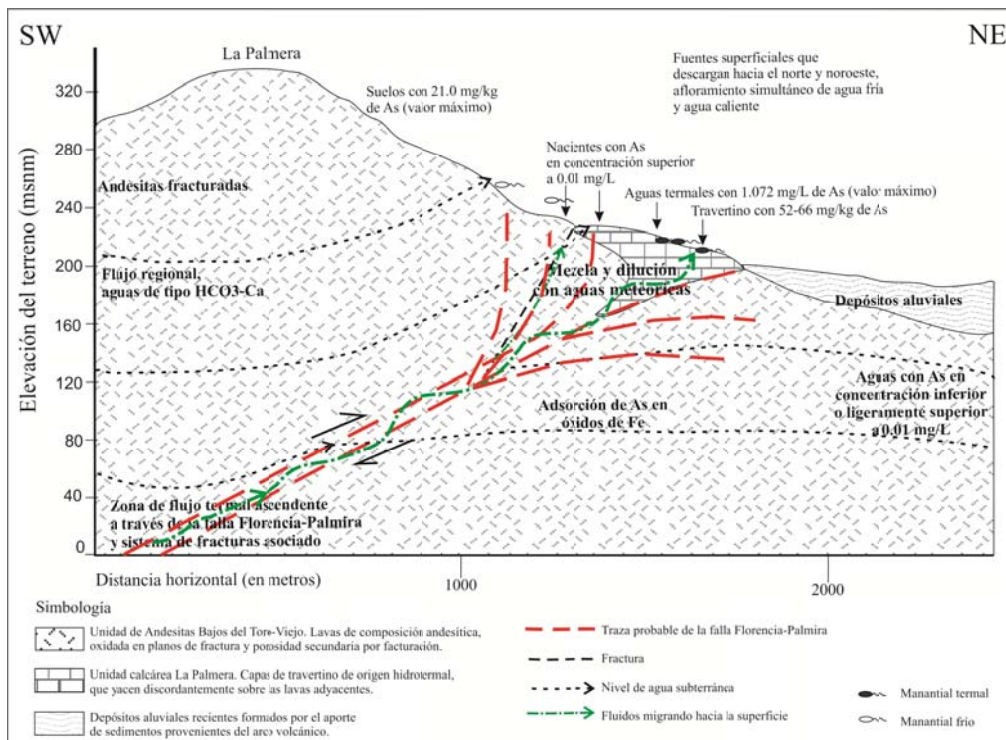
La Tabla 25 sintetiza la relación entre la concentración en agua –tanto de iones mayoritarios como de otros elementos– según la normativa para calidad de agua potable en Costa Rica. Para establecer los rangos de valores en las muestras analizadas, se tomaron en cuenta todas las muestras, incluso aquellas que fueron rechazadas según el balance iónico; debido a que los valores de los parámetros de calidad para consumo humano fueron utilizados como referencia.

Figura 43 Modelo conceptual regional del área de investigación.



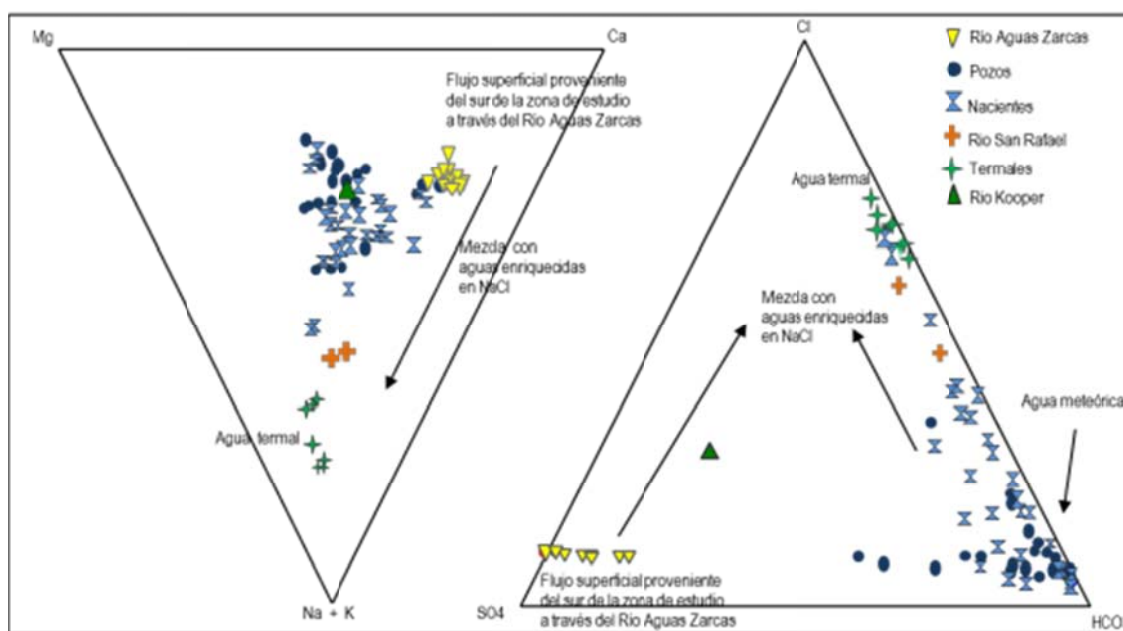
Fuente: elaborado en base a la geología de la zona y datos de campo.

Figura 44 Modelo conceptual local de la zona donde aflora travertino y presencia de aguas termales.



Fuente: elaborado en base a la geología de la zona y datos de campo.

Figura 45 Diagrama trilinear de componentes mayoritarios en las aguas en la zona de estudio.



Fuente: resultados de laboratorio, análisis hidrogeológico y de variables en esta investigación.

Tabla 25 Parámetros de calidad de agua contenidos en el Reglamento para la calidad del agua potable. Decreto No. 32327-S, y los valores máximos recomendados.

Parámetro / Elemento	Unidades	V. Rec.	V. Máx.	Rango en las muestras analizadas	Referencia de sitios que incumplen la norma
Coliforme fecal	NMP/100 ml	Ausente	Ausente	---	P1, P3, P5, P8, NCA2, NCA5, RAZ25, RK6, RSR1
<i>E. coli</i>	NMP/100 ml	Ausente	Ausente	---	P5, P8, NCA2, NCA5, RAZ25, RK6, RSR1
Temperatura	°C	18 a 30	---	19,40-65,10	RK5, T1-T11
Conductividad	µS/cm	400	---	47,60- 4459,00	NCA6, T1-T11
pH		6,5	8,5	4,12-8,19	P8, NCA7-10, RAZ25, RK6, T1-3-5-8-10
Dureza total	mg/L	400	500	17.54- 630,50	T10
Cloruros	mg/L	25	250	1,34- 1050,00	T1-T11
Fluoruro	mg/L		0,7-1,5	0,10- 1,90	T4
Nitratos	mg/L		50	0,29-16,99	---
Sulfatos	mg/L	25	250	0,36-122,00	---
Aluminio	µg/L	200	---	0,83- 1620,00	RAZ12-RAZ19, RAZ21-22, RK5-RK6
Calcio	mg/L	100	---	3,51- 106,00	NCA2, T1, T3, T10
Magnesio	mg/L	30	50	0,90- 103,00	NCA2, T1-T11
Sodio	mg/L	25	200	2,65- 623,00	T1-T11
Potasio	mg/L	---	10	0,58- 70,80	NCA6, NCA11, T1-T11
Hierro	µg/L	---	300	0,94- 1155,0	RAZ1-RAZ4, RAZ8-RZA10, RAZ21, T9
Manganeso	µg/L	100	500	0,40-305,80	---
Zinc	µg/L		3000	0,90-429,0	---
Cobre	µg/L	1000	2000	0,12-3,40	---
Plomo	µg/L	---	10	0,03-3,00	---
Nitrito	mg/L	---	0,1	9.70-12.2	P1, NCA5, NCA9, RSR1, T10
Amonio	µg/L	50	500	110,00-340,00	---
Arsénico	µg/L	---	10	0,37- 1196,00	NCA3-NCA7, RSR1, T9, T10
Cadmio	µg/L	---	3	n.d.	---
Cromo	µg/L	---	50	0,358-0,639	---
Mercurio	µg/L	---	1	n.d.	---
Níquel	µg/L	---	20	0,096-2,00	---
Antimonio	µg/L	---	5	n.d.	---
Selenio	µg/L	---	10	0,45-1,09	---
Sólidos totales disueltos		---	1000	31,3- 2023,6	T9, T10

V.Rec y V. Máx. = Valor recomendado y valor máximo. n.d. = no determinado

La negrilla en los rangos de valores significa que ese parámetro excede la norma de calidad de agua potable.

Fuente: resultados de laboratorio CICA-UCR, AyA. Reglamento para la calidad del agua potable.

7.5. Alternativas para el tratamiento de aguas con As

Existen muchos métodos para remediar la contaminación por arsénico en agua de consumo humano. Las ventajas o desventajas individuales de cada tecnología en particular dependen de una gran variedad de factores, entre ellos el tamaño del dispositivo de tratamiento, la composición química del agua que será tratada, la concentración de arsénico y distribución de las especies en el agua sin tratamiento, la concentración de arsénico requerida para purificar el agua, limitaciones económicas, aceptación social por la población, mantenimiento, rutina de pruebas de funcionamiento, etc. (Bundschuh, 2009).

Villalobos & Hidalgo (2011) abordaron el tema desde la perspectiva de la contaminación de las aguas de consumo humano en Costa Rica, aportando un análisis muy completo sobre las ventajas y desventajas de cada tecnología de remoción de As. El trabajo de Litter *et al.* (2010) también enumera las ventajas y desventajas, sobre todo desde el punto de vista de tecnologías aplicables en países de América Latina.

Las principales tecnologías disponibles son las siguientes:

- Oxidación-reducción
- Precipitación
- Coagulación/filtración
- Ablandamiento con cal
- Adsorción
- Osmosis inversa y nanofiltración
- Electrodialisis
- Resinas de intercambio iónico

Tecnologías emergentes: biorremediación, barreras permeables activas, dispersión en el aire, oxidación química, extracción multifase, atenuación natural supervisada, combinación de los métodos coagulación-floculación y adsorción, utilización de hierro cerovalente y materiales geológicos como adsorbentes naturales

Todas las técnicas recaen sobre unos pocos procesos químicos, los cuales pueden ser aplicados solos, simultáneamente o en secuencia: oxidación/reducción, coagulación/filtración, precipitación, adsorción e intercambio iónico, separación sólido/líquido, exclusión física, tecnologías con membranas, métodos biológicos; muchas de estas tecnologías son más eficientes cuando el elemento se encuentra en estado pentavalente (*Ibíd.*).

La situación en áreas rurales difiere del área urbana, especialmente en ciudades de países en vías de desarrollo. Cuando las ciudades son pequeñas o las comunidades y asentamientos dispersos dependen de agua no tratada que contiene arsénico en niveles tóxicos, requieren de equipo simple y de bajo costo, que puedan manejar ellos mismos. Del “*Modelo de intervención para el abatimiento de arsénico en aguas de consumo*” (INTI, 2009) es importante resaltar que la intervención propuesta depende de si el agua contaminada con As es conducida a través de redes de distribución o si son poblaciones aisladas que se abastecen con pozos particulares.

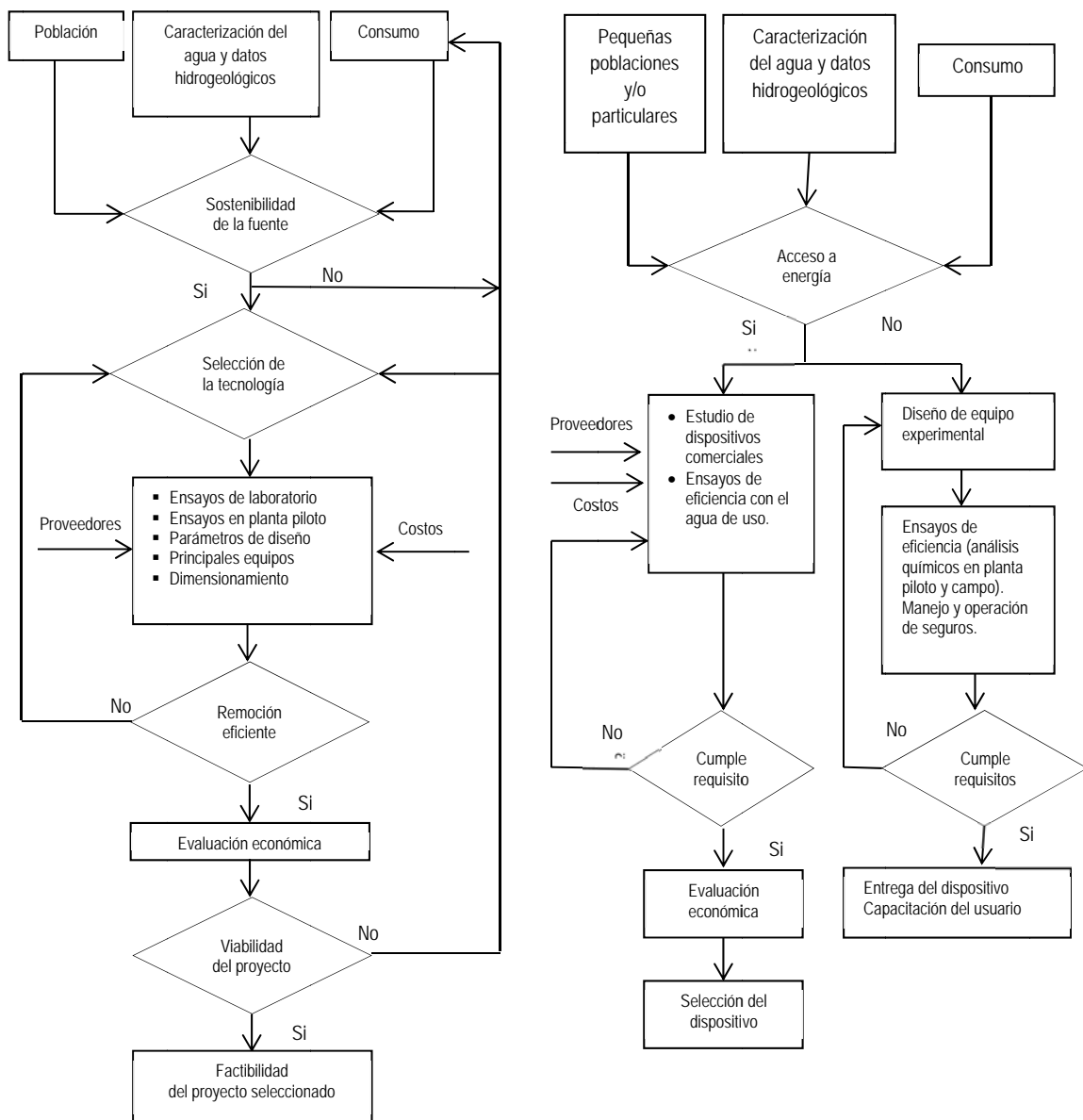
La Figura 46 presenta estos dos enfoques mediante diagramas de flujo. Ambos modelos de intervención resaltan los aspectos principales que intervienen en el proceso de toma de decisiones por parte de la entidad encargada de la selección/implementación de una metodología de remoción de arsénico y tienen como principal insumo el tipo de población que se abastece con agua contaminada, los aspectos hidrogeológicos de la zona, las características físico-químicas del agua, la cantidad de agua que consume la población afectada.

Además de conocer las ventajas y desventajas de cada tecnología –las cuales proporcionan un panorama del proyecto desde el punto de vista de sostenibilidad social y financiera– para la elección de una alternativa de remoción de As en aguas para consumo humano, hace falta conocer y analizar con detenimiento algunos aspectos técnicos con la finalidad de asegurar el éxito de su implementación (*Ibíd*):

- Contar con tecnologías adecuadas y accesibles para realizar mediciones cuantitativas de bajas concentraciones de As.
- Conocer las características físicoquímicas y microbiológicas de las aguas
- Concentración inicial de As, máxima y mínima.
- Velocidad requerida para el tratamiento
- Cantidad de usuarios
- Materiales disponibles en la región
- Especiación
- Composición química del agua
- Dureza
- Presencia de sílice, sulfatos, fosfatos, hierro y otras especies químicas
- Volumen de agua que será tratado
- Grado de sofisticación que puede aplicarse

- Proceso empleado para el tratamiento de residuos generados, así como el tipo, volumen, manejo y disposición de los mismos.
- Costo de adquisición, operación y mantenimiento
- Necesidades de personal calificado para la operación y mantenimiento

Figura 46 Diagramas de flujo de la metodología aplicable a la selección de tecnologías para la remoción de As en aguas: (izquierda) tratadas por red (derecha) usuarios privados.



Tomado de: INTI, 2009

Muchas de las tecnologías mencionadas son más eficientes cuando el As se encuentra en estado pentavalente. De acuerdo a la bibliografía consultada sobre todas las tecnologías disponibles en la actualidad, las opciones que parecen más apropiadas de acuerdo a las condiciones económicas del país y la región en que se basa la presente investigación, son las que a continuación se describen brevemente. Las ventajas y desventajas de cada una se encuentran en la Tabla 26.

7.5.1 Precipitación

Existen ciertos compuestos arsenicales inorgánicos que son insolubles, tales como sulfuros de As (III); por adición de sales de calcio, magnesio, manganeso (II) o hierro a soluciones de As (V), se obtienen sólidos que contienen As los cuales pueden ser removidos después por sedimentación o filtración

7.5.2 Coagulación/filtración

La forma pentavalente es adsorbida sobre flóculos coagulados y se elimina por filtración. El As (III) tiene que ser oxidado, preferiblemente con cloro. Los coagulantes más utilizados son sulfato de aluminio, cloruro de hierro y sulfato ferroso.

7.5.3 Adsorción

La adsorción de As (III) y As (V) se da preferencialmente en óxidos de aluminio, óxidos/hidróxidos de hierro, dióxido de titanio, alúmina activada granular, hidróxido de hierro granular, resinas de intercambio iónico, etc.

7.5.4 Oxidación solar y remoción de As (SORAS)

Es una tecnología fotoquímica que ha sido utilizada con un éxito parcial en poblaciones pobres y aisladas en Bangladesh e India. Consiste en poner agua contaminada en una botella PET transparente junto con unas gotas de jugo de limón, que se irradian con la luz del sol por varias horas, y es adsorbido a las superficies del hierro presente en la solución. Si en caso no hay suficiente hierro, éste debe ser añadido y se forman complejos de citrato de Fe(III). El agua ya limpia se obtiene por filtración.

La aereación directa simple también puede usarse pero es muy lenta, se pueden usar varios químicos para acelerar el proceso (cloro gaseoso, hipoclorito, ozono, permanganato de potasio, peróxido de hidrogeno, óxidos de manganeso y reactivo de Fenton (H_2O_2/Fe^{2+}). Este método es el más simple, los gastos de instalación son mínimos, es fácil de aplicar a grandes volúmenes de agua., y el As (III) puede ser oxidado por una amplia variedad de químicos y/o la luz del Sol. Sin embargo

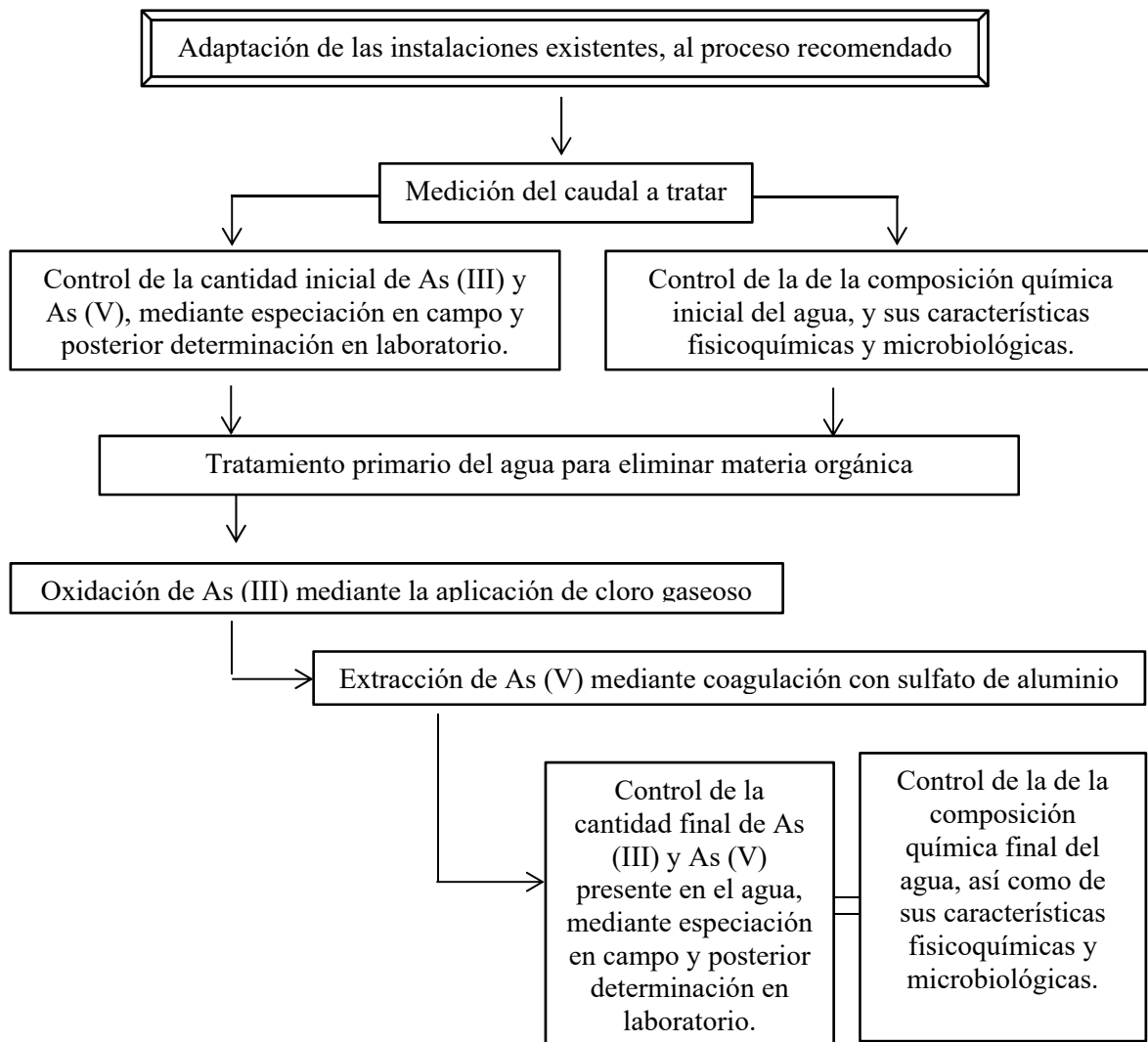
tiene la desventaja de que algunos productos de la oxidación son tóxicos y carcinogénicos por lo que un método posterior de remoción podría ser necesario.

Tabla 26 Ventajas y desventajas de algunas tecnologías de remoción de As.

Técnica	Ventajas	Desventajas
Precipitación	Los sólidos obtenidos se pueden remover por sedimentación y filtración.	Inestabilidad de los sólidos, disposición problemática de residuos solubilidad de los materiales es altamente dependiente de su naturaleza, pH y otras variables, y generalmente las soluciones acuosas en equilibrio con los arseniatos tienen concentraciones de As muy altas.
Coagulación-filtración	Simple. Fácil de aplicar a grandes volúmenes de agua. Efectiva cuando As (V) es el único. Bajos costos operativos y de capital. Puede alcanzar niveles altos de remoción (80-90%)	Baja eficiencia de remoción. Necesita que el pH sea ajustado. Puede causar preocupación la disposición del residuo coagulado.
Adsorción	Tecnología simple, no requiere adición de químicos, es útil a nivel de comunidad y hogares. Efectiva en aguas con altos TDS.	Baja eficiencia para As (III). A pesar de su sencillez por lo general no reducen la concentración de As a niveles aceptables. La superficie de la alúmina se satura rápidamente a altas concentraciones y es necesaria su regeneración mediante baño de sosa caustica seguido de un tratamiento en ácido.
SORAS	Amigable con el ambiente y accesible para poblaciones aisladas y de escasos recursos. Basada en el uso de la luz solar y materiales de bajo costo. Oxidación simultanea de As y remoción de contaminantes orgánicos naturales, metales tóxicos y contaminación microbiológica.	Necesita adición externa de hierro al agua antes o después del tratamiento,

Tomado de: Litter et al. 2010

De acuerdo a las características de las aguas de la zona de investigación y de las condiciones en que se realiza la captación y distribución del agua para consumo humano en las comunidades afectadas por altas concentraciones de arsénico, se sugiere que el tratamiento a aplicar para el abatimiento de As se realice a través del siguiente proceso:



Fuente: propuesta en ésta investigación

La propuesta anterior es únicamente para el abatimiento de arsénico, se sugiere que sea revisado por un Químico para evitar que se formen otros compuestos químicos perjudiciales a la salud durante este proceso y también se sugiere que sea modificado para abatir los niveles de cloruros, sodio, potasio y magnesio; ya que la presencia de bicarbonato, cloruro y sílice en solución podría inhibir los procesos de adsorción por minerales de hierro (López, *et al.*, 2012)

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

1. Conclusiones

Existen tres unidades hidrogeológicas, dos de ellas someras compuestas por depósitos aluviales y lahares, con una profundidad máxima de 27 metros; y otra más profunda desarrollada en lavas, de profundidad variable (entre 20 – 80 metros) por las cuales se mueve un flujo subterráneo con una dirección general de sur a norte con ligeras desviaciones hacia el este y oeste, provocadas por la presencia de estructuras geológicas (Falla Volcán Viejo-Aguas Zarcas y Falla Florencia-Palmira).

Los minerales más abundantes en las rocas del área de investigación son las plagioclasas cálcicas y calcosódicas, augita y cristobalita (vidrio volcánico en la matriz), los cuales son los constituyentes principales de la mayoría de rocas volcánicas de la zona (coladas de lavas de las unidades de andesitas y andesitas basálticas y de los fragmentos de los lahares). También existen minerales producto de la alteración de los minerales primarios: hematita, maghemita, caolinita, cristobalita, gibsita, halosita, y tridimita y plagioclasas calcosódicas.

Se identificaron tres grupos hidrogeoquímicos, cada uno de los cuales se asocia con un origen distinto. El Grupo I corresponde con aguas bicarbonatadas cálcicas y magnésicas, proveniente de pozos y manantiales de los acuíferos de la zona, el Grupo II son aguas sulfatadas del río Aguas Zarcas y el Grupo III, son aguas cloruradas principalmente termales, las cuales son las que se correlacionan con los mayores contenidos de arsénico en aguas.

De acuerdo a los resultados de los análisis de laboratorio de aguas, se pudo determinar la presencia de As total en aguas superficiales y subterráneas, en un rango de 0,00037 – 1,196 mg/L para As (V) y entre 0,00037 – 0,927 mg/L para As (III). También se determinó la presencia de As en suelos en el rango de 2,70 – 21,0 mg/kg (12 muestras) y entre 52 – 66 mg/kg en muestras de roca del travertino La Palmera.

Existen 17 parámetros analizados en las aguas del área de investigación, que exceden los valores recomendados y/o admisibles según el Reglamento para la calidad del agua potable, decreto No. 32327-S: coliformes fecales, *E. coli*, conductividad, pH, dureza total, fluoruro, aluminio, calcio, magnesio, sodio, potasio, hierro, plomo, nitrito, arsénico, selenio y TDS.

Las evidencias de la mezcla de fluidos profundos ricos en As con aguas de reciente infiltración son: existencia documentada de una anomalía geotérmica con capacidad de generación de electricidad; permeabilidad estructuralmente inducida a través de una falla inversa y fuentes termales asociadas y numerosas nacientes alineadas; productos de actividad hidrotermal (travertino) enriquecido con As

dentro de su estructura sólida que aflora en la zona central de la falla Florencia-Palmira; aguas termales del tipo Cl-Na enriquecidas con As disuelto; zona de enriquecimiento de As, en donde es posible encontrar nacientes frías cuya composición se asemeja a las aguas termales conforme se acercan a la zona de falla y cuyo enriquecimiento de As posee una dependencia positiva con la temperatura, conductividad eléctrica, contenido de Cl y Na.

Mediante el estudio de las características hidrogeológicas e hidrogeoquímicas existentes en la zona, se comprobó la hipótesis planteada en la investigación en relación al origen natural del arsénico, asociándolo con la actividad volcanotectónica de la zona. El mecanismo propuesto es el ascenso de fluidos termales hacia la superficie por medio de las estructuras existentes en la zona que favorecen su mezcla con aguas meteóricas las cuales a su vez descargan en algunos sitios como manantiales.

2. Recomendaciones

a) Sobre las necesidades de investigación:

- Una de las limitantes para dibujar las equipotenciales en la zona de investigación, es que no se cuenta con suficientes datos en toda el área y los pocos pozos existentes tienen la rejilla en una posición que abarca varias unidades litológicas, lo cual dificulta establecer a que unidad corresponde determinado nivel de agua. Es por ello que se recomienda que los pozos nuevos ubiquen la rejilla únicamente en una unidad.
- También es importante que se logren instalar piezómetros para el monitoreo del agua subterránea en la zona de estudio, a lo largo del flujo. De ser posible, el diseño de estos piezómetros debería contemplar la posibilidad de tomar muestras puntuales, de manera que se aíslen los acuíferos presentes en la zona.
- La evaluación geológica desde el punto de vista estructural es un elemento significativo ya que la presencia de fallas influye en la mezcla de aguas, por lo tanto es importante conocer la naturaleza de las estructuras geológicas mediante la exploración geofísica de la zona y análisis estructural.
- Los análisis de As en las rocas recolectadas no detectaron dicho elemento, con excepción de las muestras provenientes de la Unidad Calcárea La Palmera, debido posiblemente a que las técnicas utilizadas no son capaces de realizar determinaciones en concentraciones menores a 10 ppm. Se recomienda recolectar muestras de otras unidades litológicas para realizar análisis de microscopía de mena y Espectroscopía de barrido electrónico para determinar si existen minerales que contienen arsénico y cuantificarlo de ser posible.

- Desarrollar investigaciones similares en otras zonas del país, en donde existan fuentes de abastecimiento cercanas a sitios con potencial geotérmico o con fallamiento activo, debido a que son zonas con mayor probabilidad de conducir fluidos con As.
- Tomar en cuenta la realización de ensayos de especiación de As en las muestras que se obtengan en el futuro, para conocer los valores de cada especie de As en el agua.
- Realizar otros estudios en suelos que incluyan análisis de arsénico y redes de muestreo con mayor cantidad de puntos.
- Efectuar más análisis isotópicos en muestras de lluvia dentro y fuera de la zona de estudio.
- Informar a las entidades gubernamentales, tales como el Ministerio de Salud, AyA, SENARA, operadores locales de agua y comunidades vecinas, los resultados de la presente investigación.

b) Sobre las tecnologías de tratamiento:

- Analizar un sistema viable de tratamiento para aguas contaminadas con As es algo complicado, sobre todo cuando no se conoce la capacidad económica y disposición del gobierno y comunidades para resolver el problema. Sin embargo, como ya se cuenta con información de base en el lugar de la presente investigación y las comunidades cuentan con personal encargado del mantenimiento de la red de distribución en las ASADAS, se recomienda realizar pruebas con tres tecnologías diferentes en tres sitios distintos, esto permitirá saber cuál es la tecnología que mejor se adapta a las condiciones de la zona:
 - i. Precipitación
 - ii. Coagulación/filtración
 - iii. Adsorción
- El paso de la oxidación no debe omitirse, ya que aunque el punto de muestreo no haya reportado As (III) en los muestreos efectuados para el presente trabajo, se considera un medio altamente variable. La oxidación puede realizarse mediante la aplicación de cloro como primer paso, posteriormente habría que aplicar alguno de los métodos indicados para remover el As (V) que se mantiene después de la cloración.
- En los sitios en donde el As está presente en bajas concentraciones, cercanas al límite de 10 $\mu\text{g/L}$, pueden utilizarse otra tecnología que requiera menos inversión y que esté disponible para uso en los hogares, como por ejemplo el método SORAS (Solar Oxidation and Removal of Arsenic method).

- En la zona de investigación existen materiales geológicos ricos en aluminio y hierro con capacidad natural teórica para adsorber As, tales como la goetita, maghemita, hematita y gibbsita. Se recomienda promover la investigación sobre su capacidad real de adsorción de As y su aplicabilidad local.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Aiuppa, A. et al. 2006: Mineral control of arsenic content in thermal waters from volcano-hosted hydrothermal systems: Insights from islands of Ischia and Phlegrean Fields (Campanian Volcanic Province, Italy). *Chemical Geology* 229, 313-330. Elsevier B.V. doi: 10.1016/j.chemgeo.2005.11.004
- Alvarado, A. et al. 2001: Suelos derivados de cenizas volcánicas (andisoles) de Costa Rica.- Centro de Investigaciones Agronómicas. Universidad de Costa Rica. 111p.
- Alvarado, G. 1984: Aspectos petrológicos-geológicos de los volcanes y unidades lávicas del Cenozoico superior de Costa Rica. Tesis de graduación. Licenciatura en Geología. Universidad de Costa Rica.
- Alvarado, G. & Carr, M. 1993: The Platanar-Aguas Zarcas centers, Costa Rica: spatial-temporal association of Quaternary calc-alkaline and alkaline volcanism.-*Bulletin of Volcanology*. Springer-Verlag (1993) 55:443-453.
- Alvarado, G. et al. 2004: Los grandes deslizamientos (volcánicos y no volcánicos) de tipo *debris avalanche* en Costa Rica.- *Revista Geológica de América Central*, 30:83-99.
- Alvarado, G. & Gans, P. 2012: Síntesis geocronológica del magmatismo, metamorfismo y metalogenia de Costa Rica, América Central.- *Revista Geológica de América Central*, 46: 7-122.
- Anderson, M. 1992: Characterization of geological heterogeneity.- En: Gedeon, S. & Newman, H. (eds.): *Characterization Subsurface Flow and Transport: a Stochastic Approach*. International Hydrology Series. Cambridge University Press, New York. III Series: 23-43.
- Appelo, T. & Postma, D. 1994: *Geochemistry, Groundwater and Pollution*.-Edit. Balkema. Rotterdam.
- ATSDR. 2009: La toxicidad de arsénico. Curso promovido por la Rama de Servicios Educativos en Medicina Ambiental de la División de Toxicología y Medicina Ambiental, Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades. Recuperado de: www.atsdr.cdc.gov/
- Baba, A. & Sözbilir, H. 2012: Source of arsenic based on geological and hydrogeochemical properties of geothermal systems in Western Turkey. *Chemical Geology*, article in press. Elsevier B.V. doi:10.1016/j.chemgeo.2012.06.006
- Barragne-Bigot, P. 2004: Contribución al estudio de cinco zonas contaminadas naturalmente por arsénico en Nicaragua. Fondo de las Naciones Unidas para la Infancia –UNICEF-. Managua. 74 p.
- Barringer, J. & Reilly, P. 2013: *Arsenic in Groundwater: A Summary of Sources and the Biogeochemical and Hydrogeologic Factors Affecting Arsenic Occurrence and Mobility, Current Perspectives in Contaminant Hydrology and Water Resources Sustainability*, Dr. Paul Bradley (Ed.), ISBN: 978-953-51-1046-0, InTech, DOI: 10.5772/55354. Available from: www.intechopen.com/books/current-perspectives-in-contaminant-hydrology-and-water-resources-

[sustainability/arsenic-in-groundwater-a-summary-of-sources-and-the-biogeochemical-and-hydrogeologic-factors-affecti](#)

Bejarano, G. & Nordberg, E. 2003: Mobilisation of Arsenic in the río Dulce Alluvial Cone, Santiago del Estero Province, Argentina. Department of Land and Water Resources Engineering. Kungliga Tekniska Högskolan (KTH) Stockholm, Sweden.

Bergoeing, JP & Brenes, L. 2007: Las calderas concéntricas del Volcán Platanar, Costa Rica.- Revista Geográfica (141): 165-178.

Bolaños, R. 1980: Análisis fotométrico de arsénico (III) por extracción con yoduro de tetrabutilamonio en solución clorofórmica. Tesis Licenciatura en Química. Universidad de Costa Rica.- 37 pp.

Bundschuh, J., Armienta, Birkle, Bhattacharya, P., Matschullat, Mukherjee (eds). 2009: Natural arsenic in groundwaters of Latin America. Arsenic in the environment, Volume 1. CRC Press/Balkema.

Bundschuh, J. Pérez, A. y Litter, M. (eds). 2008: Distribución del Arsénico en las regiones Ibérica e Iberoamericana. IBEROARSEN. Editado por CYTED. Impreso en Argentina. 241 p. Recuperado de: www.cnea.gov.ar/

Bundschuh, J. Bhattacharya, P and Chandrasekharam, D. (eds). 2005: Natural Arsenic in Groundwater: Occurrence, Remediation and Management. Taylor Francis Group, London. 339 p.

Castillo, R. 1978: Geoquímica Ambiental de la Hoja Aguas Zarcas, Costa Rica. Boletín geológico y de recursos minerales. Resumen. Ed. CODESA, San José, Costa Rica. 379-417p.

Chinchilla, E. (16 de febrero de 2012). Detectan arsénico en acueducto rural de Aguas Zarcas. Periódico La Nación. Recuperado de: www.nacion.com

Clark, I. & Fritz, P. 1997: Environmental Isotopes in Hydrogeology.- 328 págs. CRC Press LLC. Lewis Publishers, New York.

Corrales, C., Zúñiga, M. 2012: Evaluación geológica y otros estudios complementarios en la zona de Aguas Zarcas, Provincia de Alajuela- Ramos, V. (Revisión y supervisión). Unidad de Gestión Ambiental, Instituto Costarricense de Acueductos y Alcantarillados. San Jose, Costa Rica.

Criaud, A. & Fouillac, C. 1989: The distribution of arsenic (III) and arsenic (V) in geothermal waters: Examples from the Massif Central of France, the Island of Dominica in the Leeward Islands of the Caribbean, the Valles Caldera of New Mexico, U.S.A., and southwest Bulgaria. Chemical Geology, 76 (1989) 259-269 p. Elsevier Science Publishers B.V. Amsterdam.

Custodio, E. & Llamas, M., 2001: Hidrología Subterránea [2ª. Ed].- 2100 págs. Tomo I Ediciones Omega, S.A. Barcelona, España.

Denyer, P. & Alvarado, G., 2007: Mapa geológico de Costa Rica. Escala 1:400 000. Edit. Librería Francesa. ICE-Escuela Centroamericana de Geología, Universidad de Costa Rica.

- Fernández, A. 2011: Impacto ambiental de la especiación del arsénico, aplicado como plaguicida, en zonas cafetaleras de Costa Rica, mediante su determinación con Espectrofotometría por Generación de Hidruros. Trabajo Final de Graduación, Tesis Maestría Académica en Química. Universidad de Costa Rica.- 96 pp.
- Fetter, C., 2001: Applied Hydrogeology [4^a. Ed].- 598 págs. University of Wisconsin. Prentice Hall. Inc. New Jersey.-
- Freeze, A. & Cherry, J., 1979: Groundwater.- 604 págs. Prentice Hall, Inc. New Jersey.-
- Haeri, A., *et al.* 2011: Distribution of arsenic in geothermal waters from Sabalan geothermal field, N-W Iran. Thirty-Sixth Workshop on Geothermal Reservoir Engineering. Stanford University, California. January 31 – February 2, 2011.
- Hammarlund, L. & Piñones, J; 2009: Arsenic in geothermal waters of Costa Rica: A Minor Field Study. Tesis de Maestría, Royal Institute of Technology (KTH) Estocolmo, Suecia.-
- Haug, L. 1975: Determinación por activación con neutrones de la contaminación de arsénico por el uso de fungicidas en suelos de plantaciones de café. Tesis de Licenciatura en Ciencias con especialización en Física, Universidad de Costa Rica.- 48 pp.
- Henríquez, C. & Cabalceta, G. 1999: Guía práctica para el estudio introductorio de los suelos con un enfoque agrícola. Escuela de Fitotecnia, Facultad de Agronomía. Universidad de Costa Rica. 111p
- Hernández, M. & Fernández, L. 2002: Presencia de arsénico de origen natural en las aguas subterráneas del acuífero detrítico del Terciario de Madrid. Boletín Geológico y Minero, 113(2): 119-130. ISSN: 0366-0176
- Hirner, A.V., Hippler, J. 2011. Trace Metal(oid)s (As, Cd, Cu, Hg, Pb, PGE, Sb, and Zn) and their species. Treatise on Water Science. Aquatic Chemistry and Biology. Volume 3. 31-57 pp.
- Horton, T. et al. 2001: Hydrothermal arsenic enrichment in an active mountain belt: Southern Alps, New Zealand. Chemical Geology 177, 323-339. Elsevier Science B.V. PII:S0009-2541(00)00416-2
- Ilgen, A. *et al.* 2011: Arsenic speciation and transport associated with the release of spent geothermal fluids in Mutnovsky fiel (Kamchatka, Russia). Chemical Geology 288, 115-132. Elsevier B.V. doi:10.1016/j.chemgeo.2011.07.010
- INEC, 2008: Estimaciones y proyecciones de población por sexo y edad (cifras actualizadas) 1950 – 2050. San José, Costa Rica. 146 pp. Recuperado de: www.inec.go.cr/
- INTI, 2009: Modelo de intervención para el abatimiento de As en aguas de consumo humano. Informe Centro de Investigación y Desarrollo en Química, Instituto Nacional de Tecnología Industrial. Argentina. 48 p. Recuperado de: www.inti.gob.ar/quimica/pdf/arsenagua.pdf
- Jörg Matschullat (Ed). 2011: Arsenic. CRC Press 2011. 209 p. eBook ISBN: 978-0-203-09322-1

Kabay, N. *et al.* (eds) 2010: The global arsenic problema: challenges for safe water production. P. cm. Arsenic in the environment, ISSN 1876-6218; Volume 2. Taylor & Francis Group, London, UK.

Kane, P. & Hall, W. 2006. Determination of Arsenic, Cadmium, Cobalt, Chromium, Lead, Molybdenum, Nickel and Selenium in Fertilizers by Microwave Digestion and Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry Detection: Collaborative Study. *Journal of AOAC International*. 2006 Nov-Dec; 89(6):1447-66.

Lachniet, M. & Patterson, W. 2002: Stable isotope values of Costa Rican surface waters.- *Journal of Hydrology* 260 (2002) 135-150p.

Lillo, J.; 2007: Peligros geoquímicos; arsénico de origen natural en las aguas. Escuela Superior de Ciencias Experimentales y Tecnología, Universidad Rey Juan Carlos, Tulipán s/n, 28933 Móstoles (Madrid), España.

Litter, M. Armenta, M. Farías, S. (eds). 2009: Metodologías Analíticas para la Determinación y Especiación de Arsénico en aguas y suelos.- 242 págs. IBEROARSEN. Editado por CYTED. Impreso en Argentina.

Litter, M. et al. 2010: Possible treatments for arsenic removal in Latin America waters for human consumption. *Environmental Pollution* 158 (2010) 1105-1118p. doi:10.1016/j.envpol.2010.01.028

López, D. *et al.* 2012: Arsenic in volcanic geothermal fluids on Latin America.-*Science of the Total Environment* 429, 57-75. Elsevier, B.V. doi: 10.1016/j.scitotenv.2011.08.043

Malavassi, E. & Madrigal, R. 1970: Reconocimiento Geológico de la zona norte de Costa Rica. Informes Técnicos y notas geológicas. IX: 38. Dirección de Geología, Minas y Petróleo, Ministerio de Industria y Comercio y Escuela Centroamericana de Geología.

Martens, U. 2004: Aspectos morfométricos de los conos de escoria de Costa Rica. *Revista Geológica de América Central*, 30: 15-29.

Mazor, E. 1997: Chemical and Isotopic Groundwater Hydrology, The Applied Approach. [2a. Ed.]- 413 págs. Marcel Dekker, Inc. New York.

McCleskey, R.B. *et al.* 2004: Preservation of water samples for arsenic(III/V) determinations: an evaluation of the literature and new analytical results. *Applied Geochemistry* 19 (2004) 995-1009. Doi:10.1016/j.apgeochem.2004.01.003

Monge, A. & Castillo, R. 1976: estudio geoeconómico del travertino de La Palmera, San Carlos. Informe Técnico 49 p. Dirección de Geología, Minas y Petróleo.

Mora, D. 2011: Informe: acciones correctivas para disminuir las concentraciones de arsénico en el acueducto de la comunidad de Cañas. Instituto Costarricense de Acueductos y Alcantarillados. Laboratorio Nacional de Aguas.- 13 pp. Recuperado de: www.aya.go.cr

Moreno, L. & De la Losa, A. 2008: Aplicación en formato Excell para la interpretación de análisis químicos de aguas subterráneas –INAQUAS-. Hoja de cálculo Versión 1.00. Ilustre Colegio Oficial de Geólogos de España. Disponible en: www.icog.es/portal/noticias/noticias.asp?bid=1133

Organización Mundial de la Salud. 2001: Arsenic and arsenic compounds. Environmental Health Criteria (224). International Programme on Chemical Safety. World Health Organization Task Group on Environmental Health Criteria for Arsenic and Arsenic Compounds.- 521 págs. Printed in Finland.

Organización Mundial de la Salud. 2004: Some drinking water disinfectants and contaminants, including arsenic. International Agency for Research on Cancer –IARC- monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans Vol. 84. Recuperado de: www.iarc.fr/

Organización Mundial de la Salud. 2006: Guías para la calidad del agua potable. Primer apéndice a la tercera edición. Volumen I: Recomendaciones. Tercera Edición. Recuperado de: www.who.int

Pasvanoğlu, S. & Chandrasekharam, D. 2011: Hydrogeochemical and isotopic study of thermal and mineralized waters from the Nevşehir (Kozakli) area, Central Turkey. Journal of Volcanology and Geothermal Research 202, 241-250. Elsevier. Doi:10.1016/j.jvolgeores.2011.03.003

Pereira, J. 1960: Residuos de arsénico en hojas y granos de plantas de café atomizadas con arseniato de plomo. Tesis Ingeniero Agrónomo, Universidad de Costa Rica.- 26 pp.

Pérez, E. 1998: Evaluación paleo-ambiental de una localidad con flora fósil del Pleistoceno, La Palmera de San Carlos, Alajuela. Informe Final de Práctica Dirigida para optar al título de Bachiller. Carrera de Manejo de Recursos Naturales. Vicerrectoría Académica. Escuela de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad Estatal a Distancia.

Pérez, R. Departamento de Geología, Universidad de Pinar del Río, Pinar del Río. Cuba

Poehls, D. & Smith, G. 2009: Encyclopedic dictionary of hydrogeology [1a. Ed.]- 517 págs. Academic Press, Elsevier Publications. USA.

Presidencia de la República, Ministerio de Salud. 2005: Reglamento para la calidad del agua potable. Decreto No. 32327-S. Publicado en La Gaceta No- 84 del 3 de mayo de 2005.

Presidencia de la República, Ministerio de Salud. 2012: Emergencia sanitaria debido a deficiencias en el suministro de agua apta para consumo humano. Decreto Ejecutivo No. 37072-S. Publicado en La Gaceta No. 81 del 26 de abril de 2012.

Rodríguez, S. 1997: Determinación de arsénico inorgánico total en agua potable por Espectroscopia de Absorción Atómica con Generación de Hidruros. Proyecto de graduación presentado como requisito para optar por el grado de Licenciatura en Química. Universidad de Costa Rica.- 45 pp.

Román-Ross, G. *et al.*, 2006: Arsenite sorption and co-precipitation with calcite. Chemical Geology 233(2006)328-336. Elsevier B.V. doi:10.1016/j.chemgeo.2006.04.007

Quesada, R. 2007: Los bosques de Costa Rica. Centro de Investigación Integración Bosque-Industria, Escuela de Ingeniería Forestal, Instituto Tecnológico de Costa Rica. IX Congreso Nacional de Ciencias, Cartago, Costa Rica. Recuperado de: www.asvocr.org

Salgado, A. 1995: Desarrollo de un método voltamperométrico para determinar arsénico en muestras de agua potable. Proyecto de graduación presentado como requisito para optar al grado de Licenciatura en Química. Universidad de Costa Rica.- 90 pp.

Salazar, C. (3 de marzo de 2011). Cañas, Bagaces y El Jobo en Guanacaste con arsénico en el agua. Ticovisión, Recuperado de: www.ticovision.com

Salazar, A. 2012. Estudio por espectroscopía de fluorescencia de rayos X en muestras de roca y suelo de la región de Aguas Zarcas, San Carlos. Centro de Investigación en Ciencias Atómicas, Nucleares y Moleculares, Universidad de Costa Rica. Informe en versión electrónica electrónico. 22 p.

Sanders, L. 1998: A manual of Field Hydrogeology.- 381 págs. Prentice Hall Inc.

Selker, J. 1999: Vadose zone processes. Lewis Publishers. United States of America.- 339 pp.

Siebe, C. *et al.* 2007: Geology and hydrogeochemistry of the Jungapeo CO₂-rich thermal springs, State of Michoacán, México.- Journal of Volcanology and Geothermal Research 163, 1-33. Elsevier B.V. doi:10.1016/j.volgeores.2007.03.008

Smedley, P.L. & Kinniburgh, D.G. 2002: A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters.- Applied Geochemistry 17, 517-568. Elsevier Science LTD. PII:S0883-2927(02)00018-5

TEC, 2008: Atlas Digital de Costa Rica. Instituto Tecnológico de Costa Rica, Vicerrectoría de Investigación y Extensión, Escuela de Ingeniería Forestal.-

Te Chow, V., 1994: Hidrología Aplicada.- 584 págs. Traducida de la primera edición en inglés Applied Hydrogeology. McGraw-Hill Interamericana, S. A. Colombia.

Villalobos, H. & Hidalgo, J. 2011: Arsénico en el agua potable. Informe interno. Instituto Costarricense de Acueductos y Alcantarillados. Subgerencia de Ambiente, Investigación y Desarrollo.- 19 pp. Recuperado de: www.aya.go.cr/

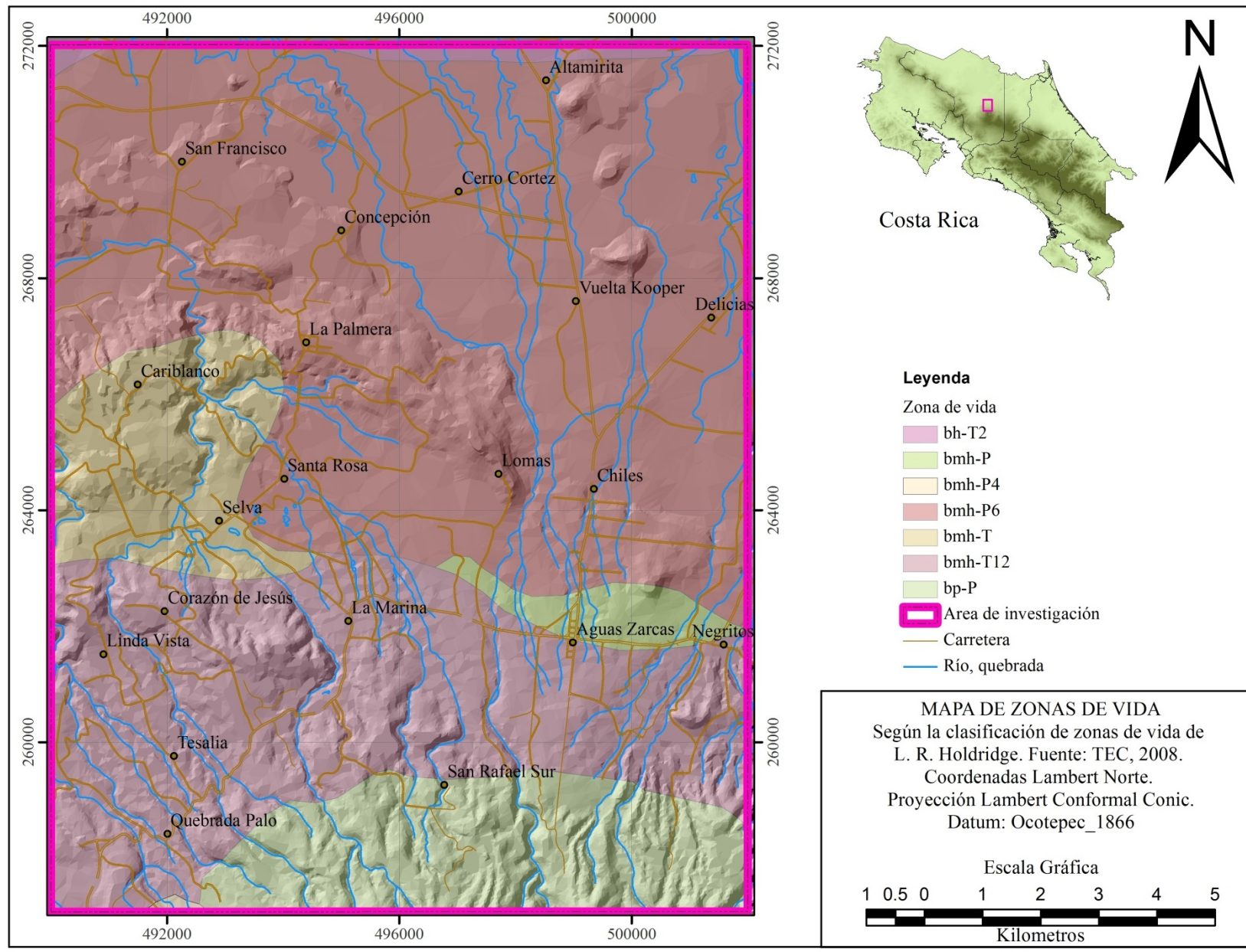
Welch, A. & Stollenwerk, K. [eds.] 2003: Arsenic in Groundwater. Kluwer Academic Publishers.

Zhang, H. & Selim, H. 2008: Reaction and transport of arsenic in soils: equilibrium and kinetic modeling.- en Advances in Agronomy, Volume 98. Elsevier Inc. Doi: 10.1016/S0065-2113(08)00202-2.

Zúñiga, M. & Corrales, C. 2013: Anexo al estudio: Evaluación geológica y otros estudios complementarios en la zona de Aguas Zarcas, provincia de Alajuela (Cartografiado geológico en la zona de La Palmera, San Carlos, Alajuela). Área Funcional de Hidrogeología, UEN de Gestión Ambiental del Recurso Hídrico, Instituto de Acueductos y Alcantarillados.

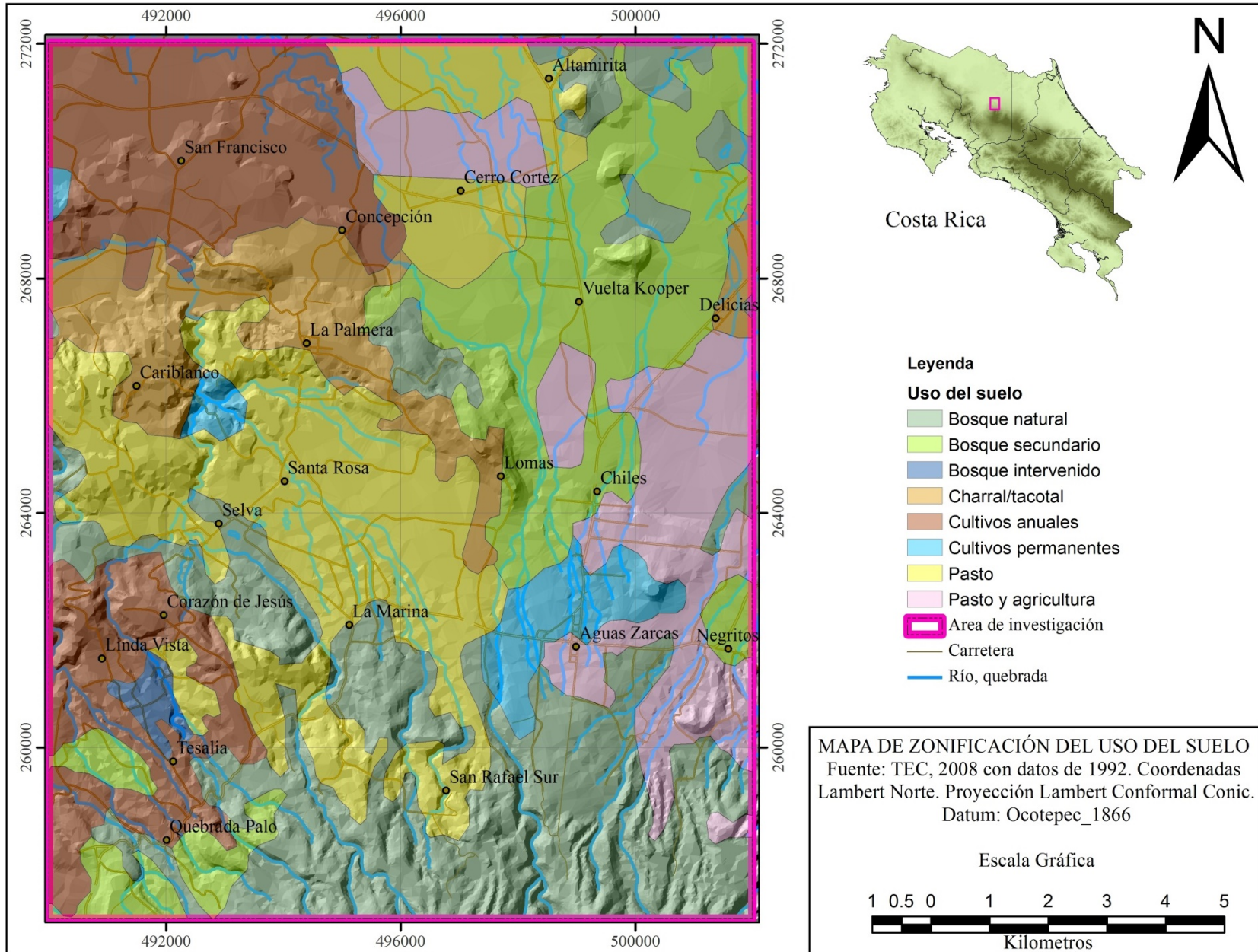
ANEXOS

ANEXO 1. Características físicas de la zona de estudio



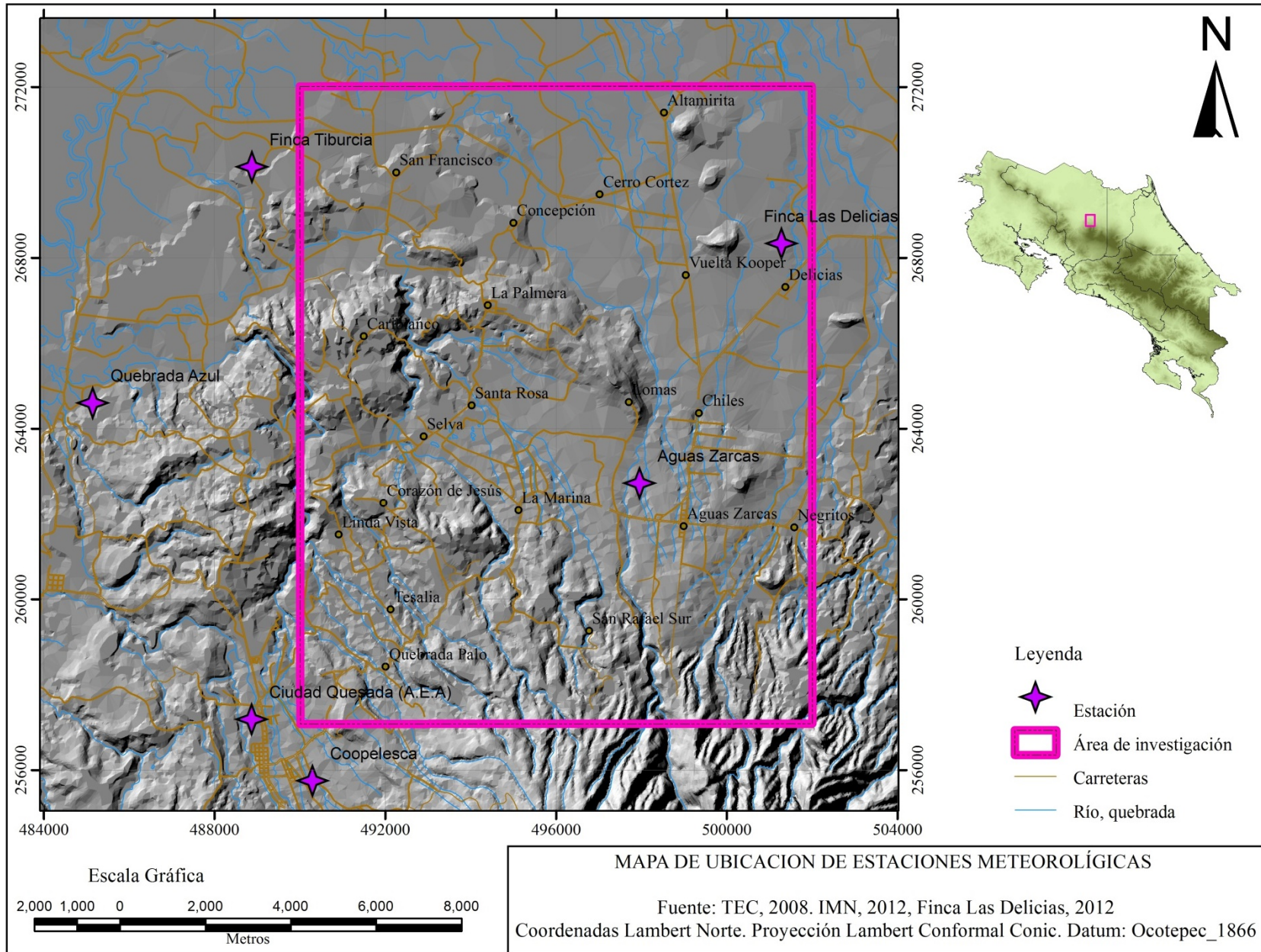
1A. Mapa de zonas de vida

Fuente: TEC, 2008



1B. Mapa de zonificación del uso del suelo

Fuente: TEC, 2008

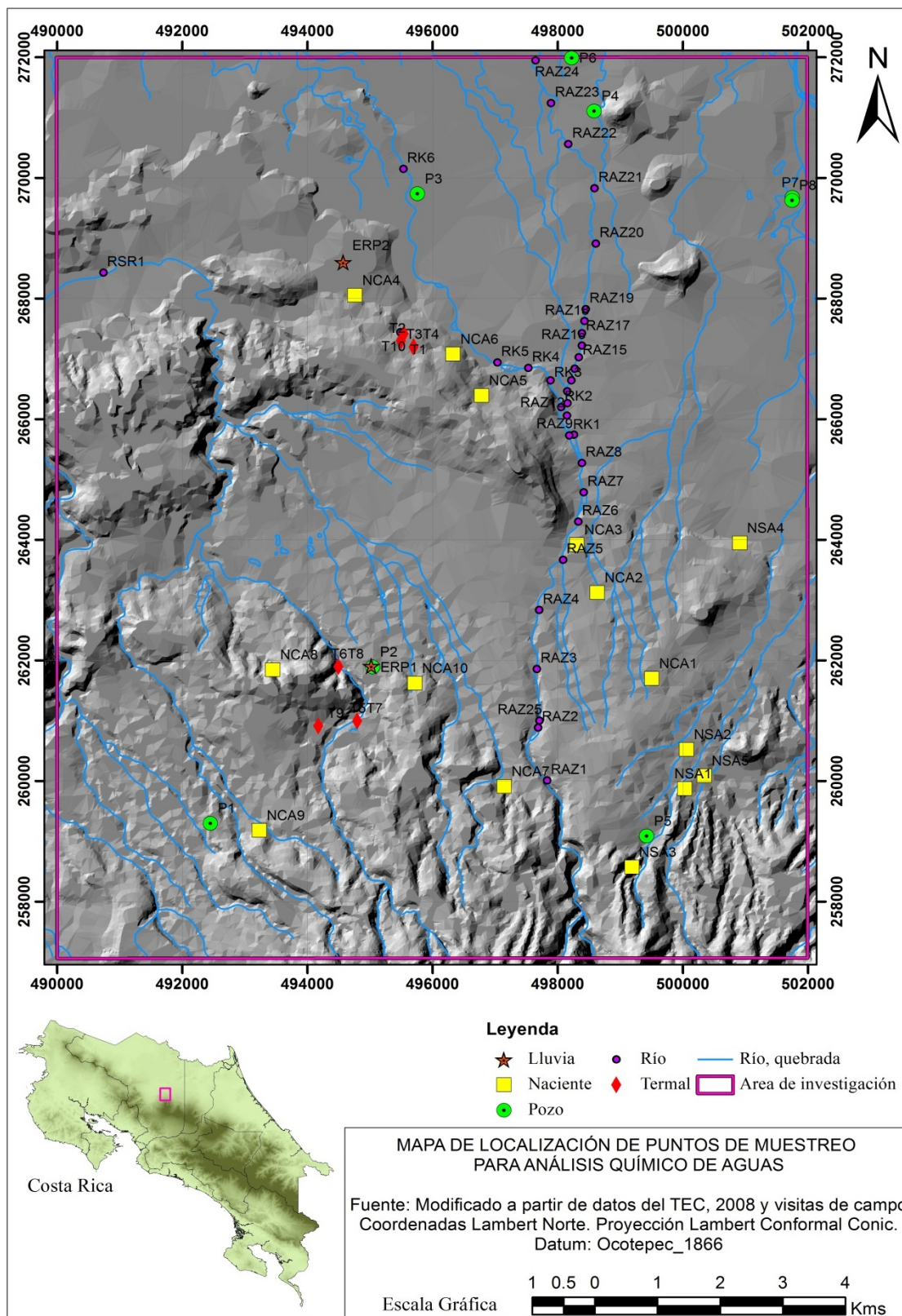


1C. Mapa de ubicación de estaciones meteorológicas

Fuente: TEC, 2008

Anexo 2. Ubicación de puntos de muestreo

Anexo 2A Mapa de ubicación de puntos de muestreo para aguas.



Fuente: visitas de campo para el presente proyecto e información del Instituto de Acueductos y Alcantarillados de Costa Rica.

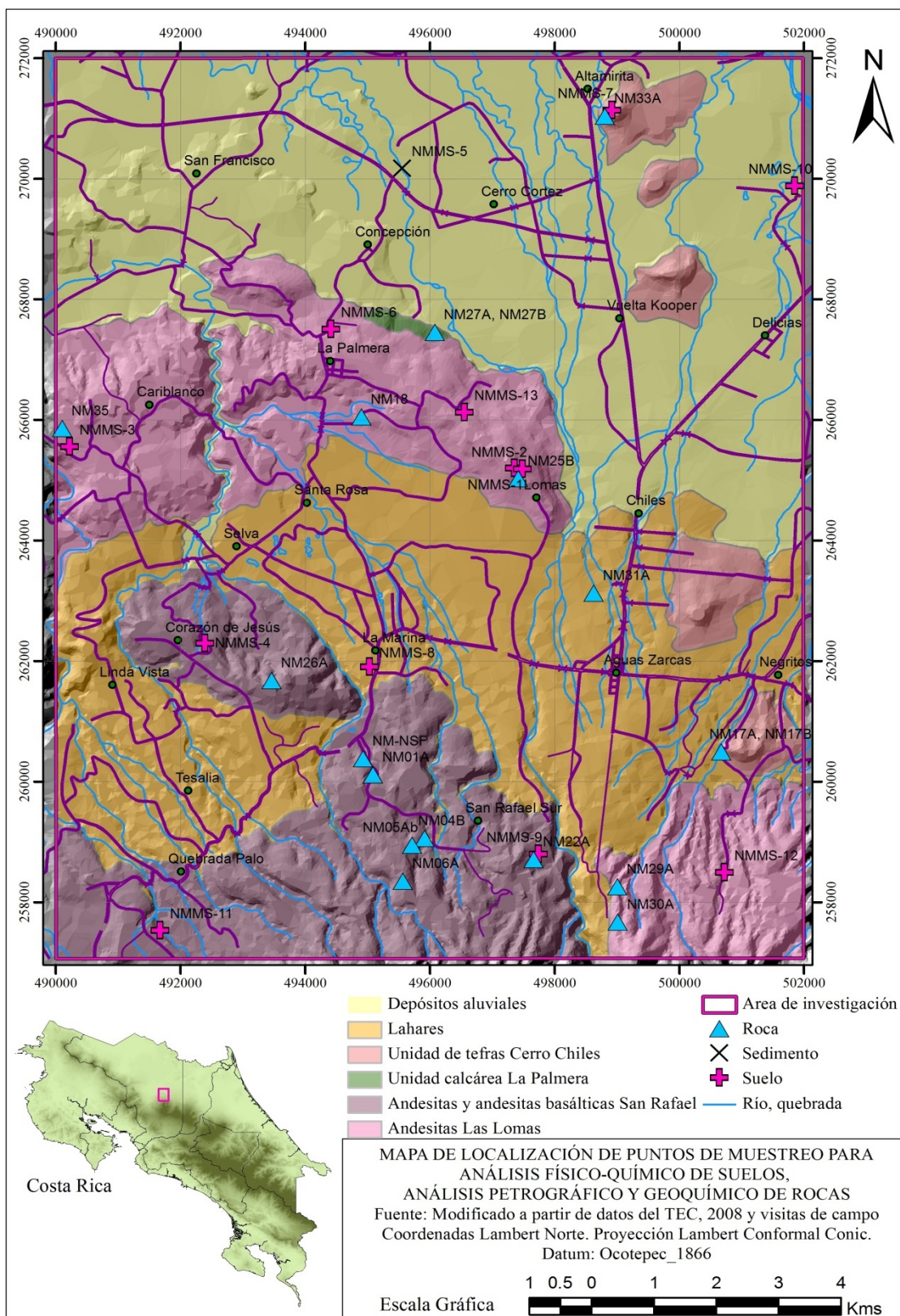
Anexo 2B. Estaciones definidas para las tres campañas de muestreo de aguas, realizadas para la presente investigación. Los puntos proporcionados por otras fuentes, también se codificaron como estaciones de muestreo.

Tipo de agua	ESTACION	REFERENCIA	Este	Norte
Subterránea	P1	AZ-14 Centro Rural Metodista	492450	259300
Subterránea	P2	AZ-21 INA	495041	261892
Subterránea	P3	AZ-29 Ticofrut	495758	269737
Subterránea	P4	AZ-43 Altamirita ASA-5	498580	271110
Subterránea	P5	AZ-53 Avícola Pozos	499420	259089
Subterránea	P6	AZ-55 Prosanca	498223	271987
Subterránea	P7	AZ-49 Finca Piñales Las Delicias	501750	269675
Subterránea	P8	Finca Piñales Las Delicias - Excavado	501745	269627
Subterránea	NSA1	Naciente Bejarano	500029	259876
Subterránea	NSA2	Naciente Estrada	500058	260527
Subterránea	NSA3	Naciente Montecristo	499184	258575
Subterránea	NSA4	Naciente Las Delicias	500908	263949
Subterránea	NSA5	Naciente Muriseco	500342	260091
Subterránea	NCA1	Naciente El Viejo - Acueducto Los Chiles	499713	261317
Subterránea	NCA2	Naciente El Ojoche - Acueducto Los Chiles	498679	263180
Subterránea	NCA3	Naciente El Bambú - Acueducto Los Chiles	498301	263923
Subterránea	NCA4	Concepción de la Palmera	494952	267666
Subterránea	NCA5	Naciente ASA-5	496783	266391
Subterránea	NCA6	Naciente Vuelta de Kooper	496319	267090
Subterránea	NCA7	Naciente Calle Damas - Acueducto La Palmera	497129	259870
Subterránea	NCA8	Naciente Madre Selva - Acueducto La Palmera	493496	261761
Subterránea	NCA9	Naciente Los Leones - Linda Vista	493232	259183
Superficial	NCA10	Fuente 1 - La Marina	495716	261625
Superficial	NCA11	Quebrada Fria - Finca Biothermales	495485	267442
Superficial	RAZ1	Rio Aguas Zarcas Punto 1	497831	260011
Superficial	RAZ2	Rio Aguas Zarcas Punto 3	497689	260886
Superficial	RAZ3	Rio Aguas Zarcas Punto 5	497666	261859
Superficial	RAZ4	Rio Aguas Zarcas Punto 7	497704	262836
Superficial	RAZ5	Rio Aguas Zarcas Punto 9	498085	263669
Superficial	RAZ6	Rio Aguas Zarcas Punto 11	498331	264301
Superficial	RAZ7	Rio Aguas Zarcas Punto 13	498418	264787
Superficial	RAZ8	Rio Aguas Zarcas Punto 15	498389	265274
Superficial	RAZ9	Rio Aguas Zarcas Punto 27	498259	265743
Superficial	RAZ10	Rio Aguas Zarcas Punto 29	498148	266061
Superficial	RAZ11	Rio Aguas Zarcas Punto 31	498156	266266
Superficial	RAZ12	Rio Aguas Zarcas Punto 33	498154	266464
Superficial	RAZ13	Rio Aguas Zarcas Punto 35	498217	266642
Superficial	RAZ14	Rio Aguas Zarcas Punto 37	498270	266836
Superficial	RAZ15	Rio Aguas Zarcas Punto 39	498338	267025
Superficial	RAZ16	Rio Aguas Zarcas Punto 41	498387	267220

Tipo de agua	ESTACION	REFERENCIA	Este	Norte
Superficial	RAZ17	Rio Aguas Zarcas Punto 43	498389	267425
Superficial	RAZ18	Rio Aguas Zarcas Punto 45	498430	267625
Superficial	RAZ19	Rio Aguas Zarcas Punto 47	498449	267826
Superficial	RAZ20	Rio Aguas Zarcas Punto 50	498610	268910
Superficial	RAZ21	Rio Aguas Zarcas Punto 52	498590	269829
Superficial	RAZ22	Rio Aguas Zarcas Punto 54	498171	270561
Superficial	RAZ23	Rio Aguas Zarcas Punto 56	497895	271241
Superficial	RAZ24	Rio Aguas Zarcas Punto 58	497646	271948
Superficial	RAZ25	Rio Aguas Zarcas	497708	261001
Superficial	RK1	Rio Kopper Punto 17	498187	265730
Superficial	RK2	Rio Kopper Punto 19	498053	266201
Superficial	RK3	Rio Kopper Punto 21	497884	266645
Superficial	RK4	Rio Kopper Punto 23	497531	266850
Superficial	RK5	Rio Kopper Punto 25	497036	266939
Superficial	RK6	Rio Kopper - Finca Pilo	495536	270149
Superficial	RSR1	Río San Rafael	490744	268428
Superficial	RC1	Río Ceibo	495500	267300
Termal	T1	Termales sobre el Río San Rafael	495500	267300
Termal	T2	Termales sobre el Río San Rafael	495700	267200
Termal	T3	Termales sobre el Río San Rafael	495700	267200
Termal	T4	Termales sobre el Río San Rafael	494800	261000
Termal	T5	Termales La Palmera	494500	261900
Termal	T6	Termales La Palmera	494800	261000
Termal	T7	Termales La Palmera	494500	261900
Termal	T8	Termales La Palmera	494178	260917
Termal	T9	Termales del Bosque	494178	260917
Termal	T10	Biothermales	495546	267416
Termal	T11	Biothermales	495552	267330
Agua de lluvia	AL1	ERP1	494573	268606
Agua de lluvia	AL2	ERP2	495023	261912

Fuente: visitas de campo para el presente proyecto e información del Instituto de Acueductos y Alcantarillados de Costa Rica.

Anexo 2C Mapa de ubicación de puntos de muestreo para aguas.



Fuente: visitas de campo para el presente proyecto.

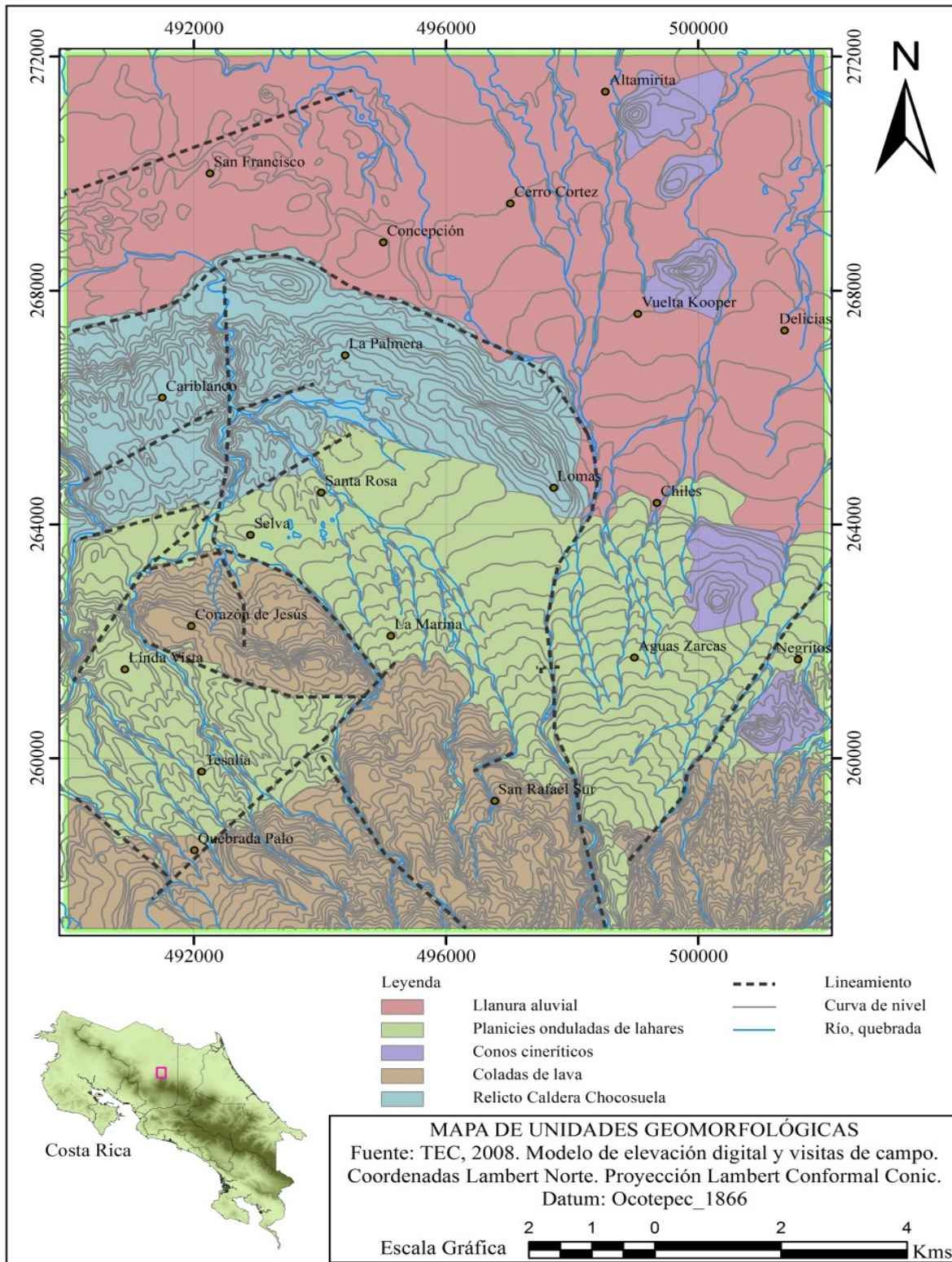
Anexo 2D. Puntos de muestreo definidos para la campaña de campo para muestreo de suelos y rocas, realizada para la presente investigación.

Tipo de muestra	ID muestra	Referencia de ubicación	Este	Norte
Suelo	NMMS-1	Las Lomas, parte alta, pendiente pronunciada	497357	265196
Suelo	NMMS-2	Las Lomas, parte baja	497484	265180
Suelo	NMMS-3	Arriba del Río Platanar, hacia el Este	490223	265553
Suelo	NMMS-4	Corazón de Jesús	492396	262291
Sedimento	NMMS-5	Río Kooper, Finca Pilo	495557	270173
Suelo	NMMS-6	Concepción de la Palmera	494415	267502
Suelo	NMMS-7	Tajo Altamirita	498922	271133
Suelo	NMMS-8	INA	495031	261902
Suelo	NMMS-9	San Rafael Sur	497743	258795
Suelo	NMMS-10	Finca Piñales Las Delicias	501851	269880
Suelo	NMMS-11	Quebrada Nubes	491672	257531
Suelo	NMMS-12	Hacia Parque Juan Castro Blanco	500728	258488
Suelo	NMMS-13	Naciente ASA-5	496555	266125
Roca	NM01A	De San Rafaelillo hacia San Rafael Sur	495088	260109
Roca	NM04B	San Rafael Sur	495916	259057
Roca	NM05Ab	San Rafael Sur	495715	258944
Roca	NM06A	San Rafael Sur	495567	258347
Roca	NM17A, NM17B	Loma Morera	500675	260492
Roca	NM18	Bajando hacia Quebrada Palmerita, La Marinita	494859	266079
Roca	NM25B	Cima de Cerro Lomas	497420	265022
Roca	NM26A	Arriba Naciente 3 Madre Selva, Acueducto La Palmera	493465	261672
Roca	NM27A, NM27B	Afloramiento de travertino, La Palmera	496081	267452
Roca	NM29A	Parque Nac. Juan Castro Blanco	499007	258252
Roca	NM30A	Parque Nac. Juan Castro Blanco	499011	257668
Roca	NM31A	Naciente El Ojoche	498628	263124
Roca	NM35	Arriba del Río Platanar, hacia el Este	490065	265862
Roca	NM33A	Cima tajo Altamirita	498807	271037
Roca	NM-NSF	Naciente San Francisco	494929	260380
Roca	NM22A	San Rafael Sur	497627	258736

Fuente: visitas de campo para el presente proyecto.

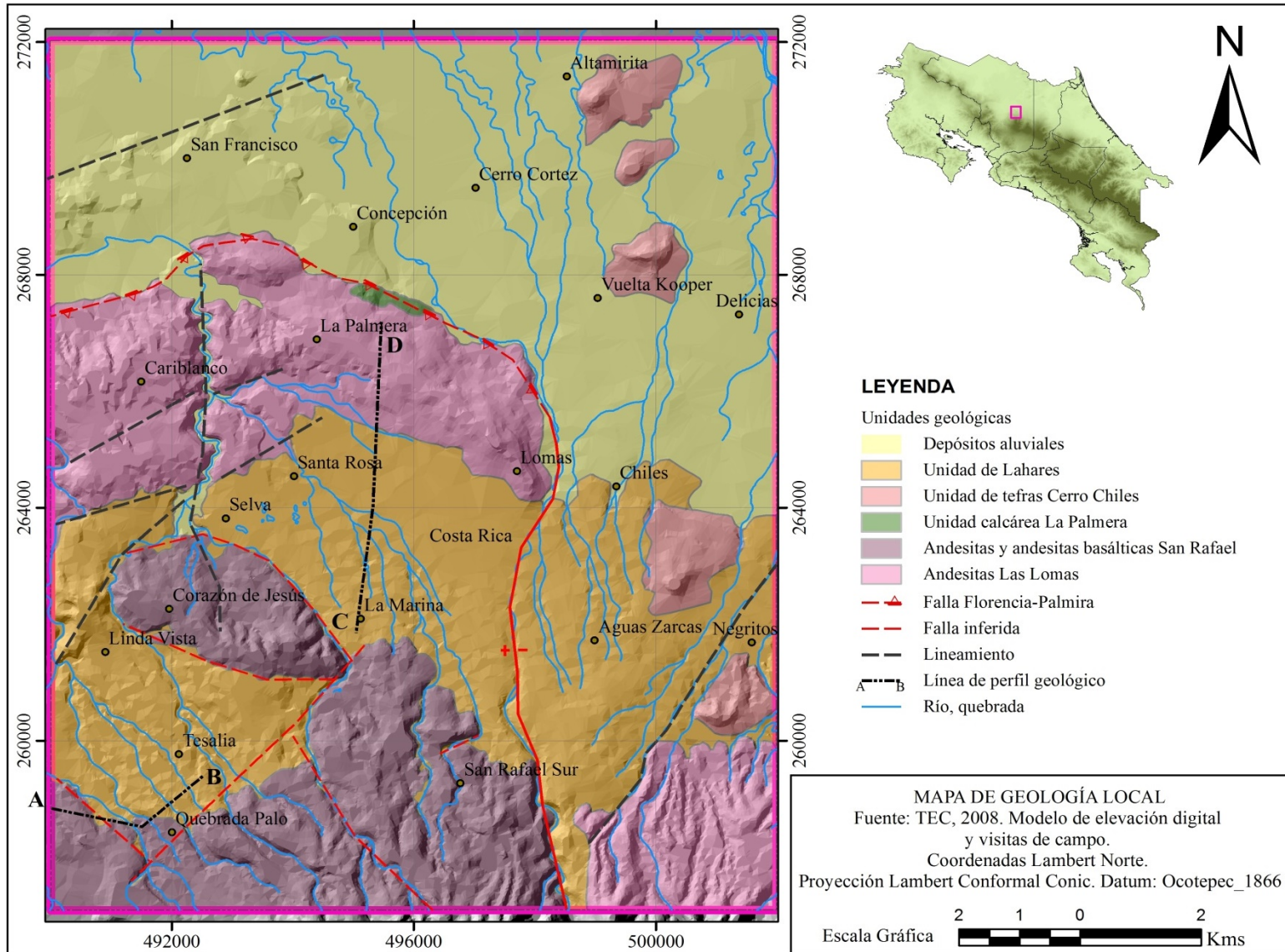
ANEXO 3. Geología y geomorfología del área de investigación

Anexo 3A Mapa geomorfológico de la zona de investigación.



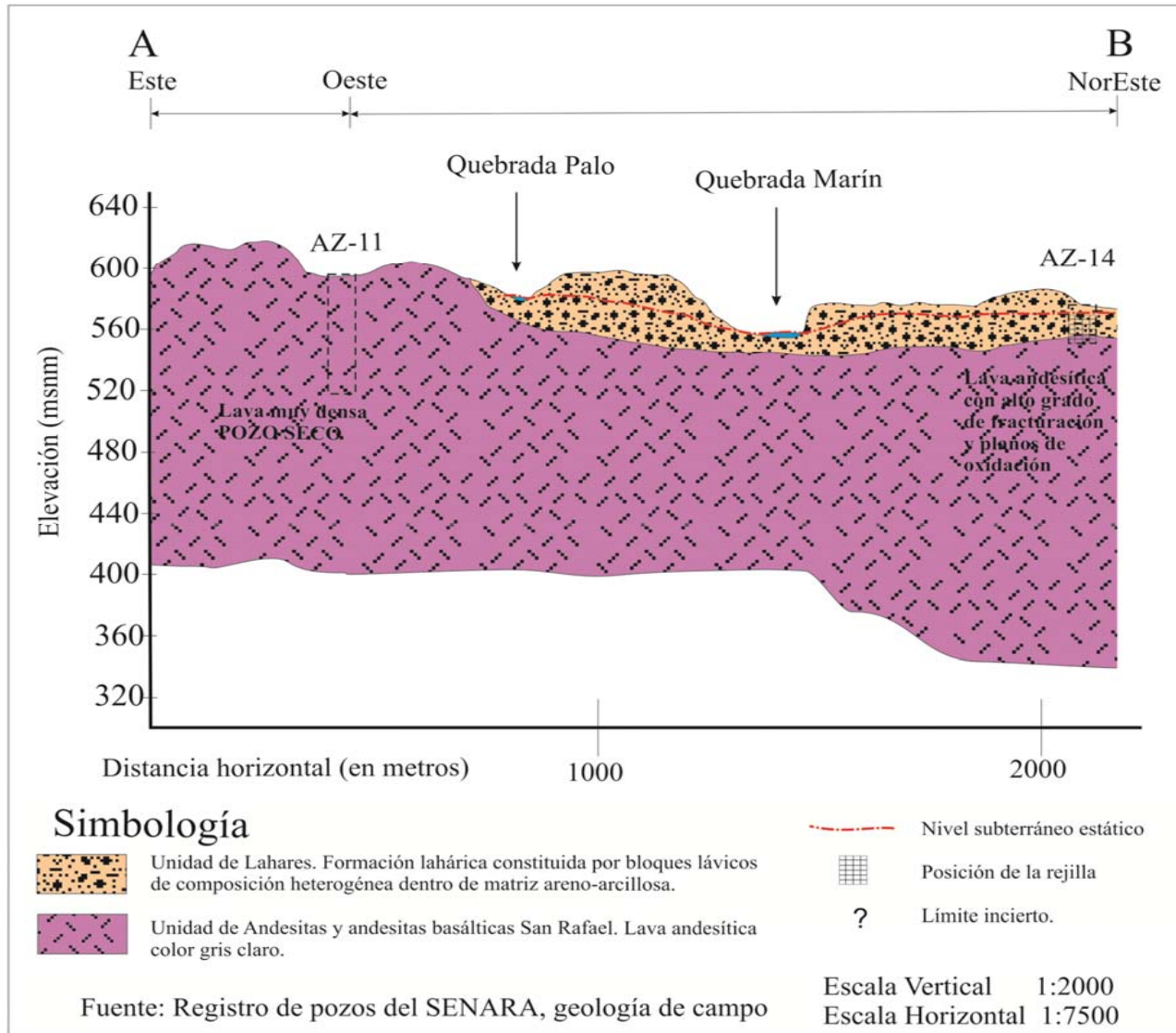
Fuente: visitas de campo. Base digital TEC, 2008

Anexo 3B. Mapa de geología local



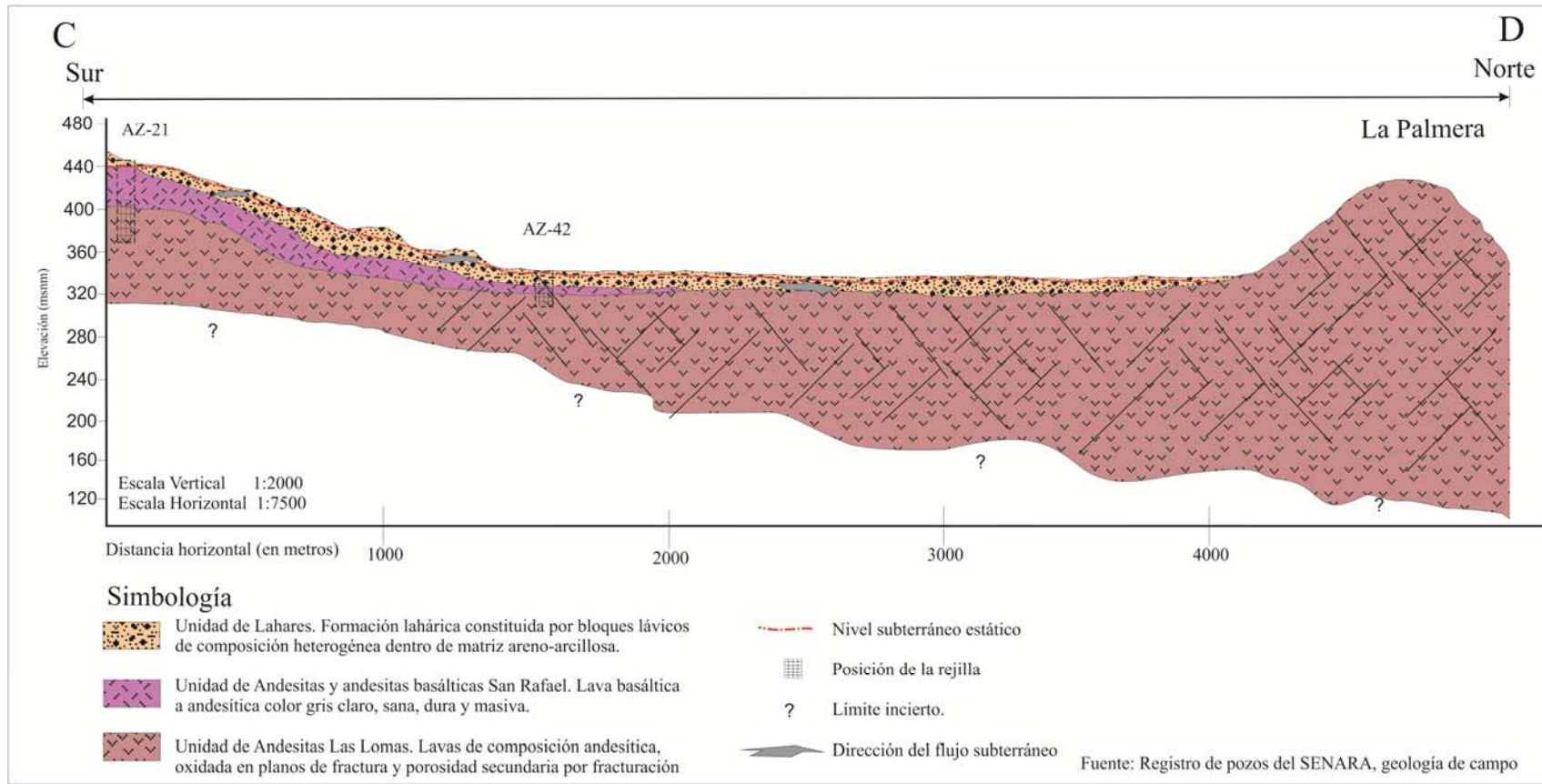
Fuente: visitas de campo. Base digital TEC, 2008

Anexo 3C. Perfil geológico A – B



Fuente: registro de pozos del SENARA, información geológica de campo.

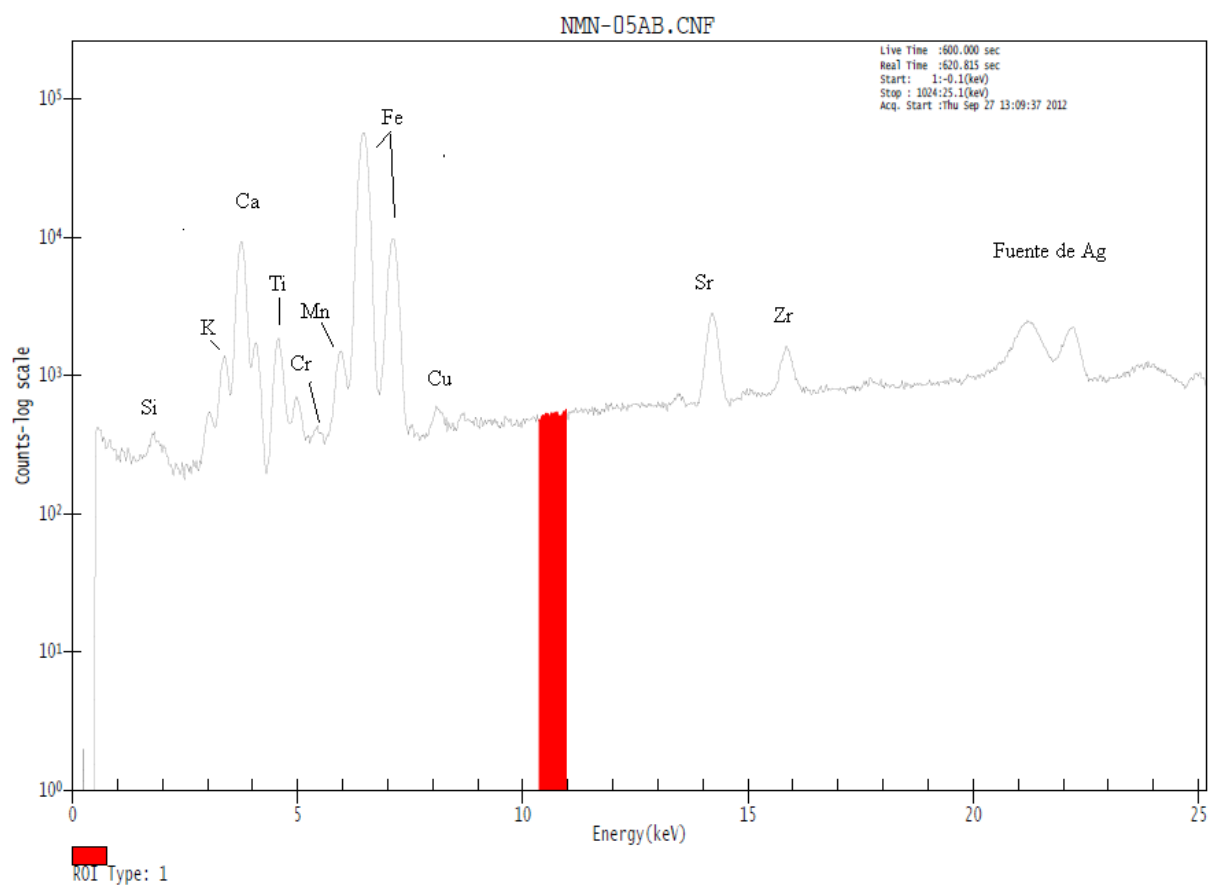
Anexo 3D. Perfil geológico C – D

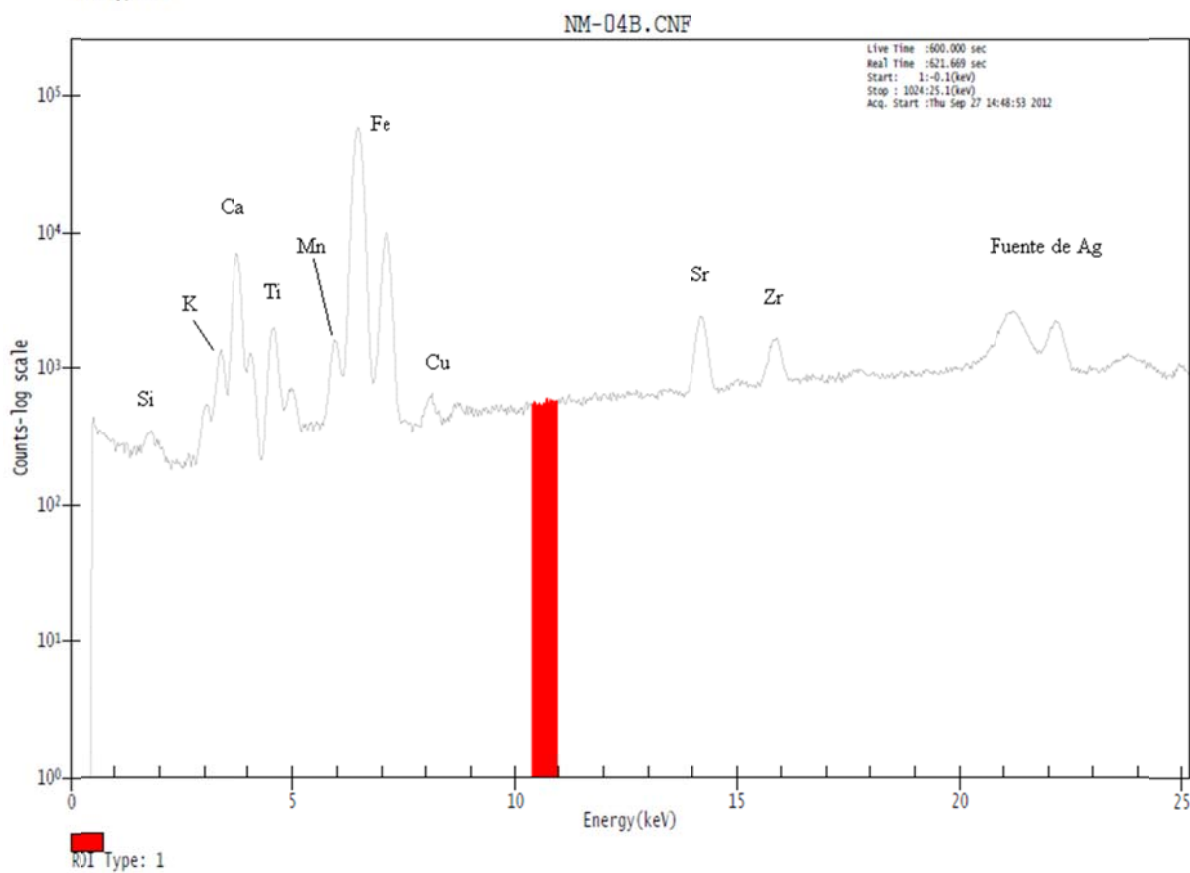
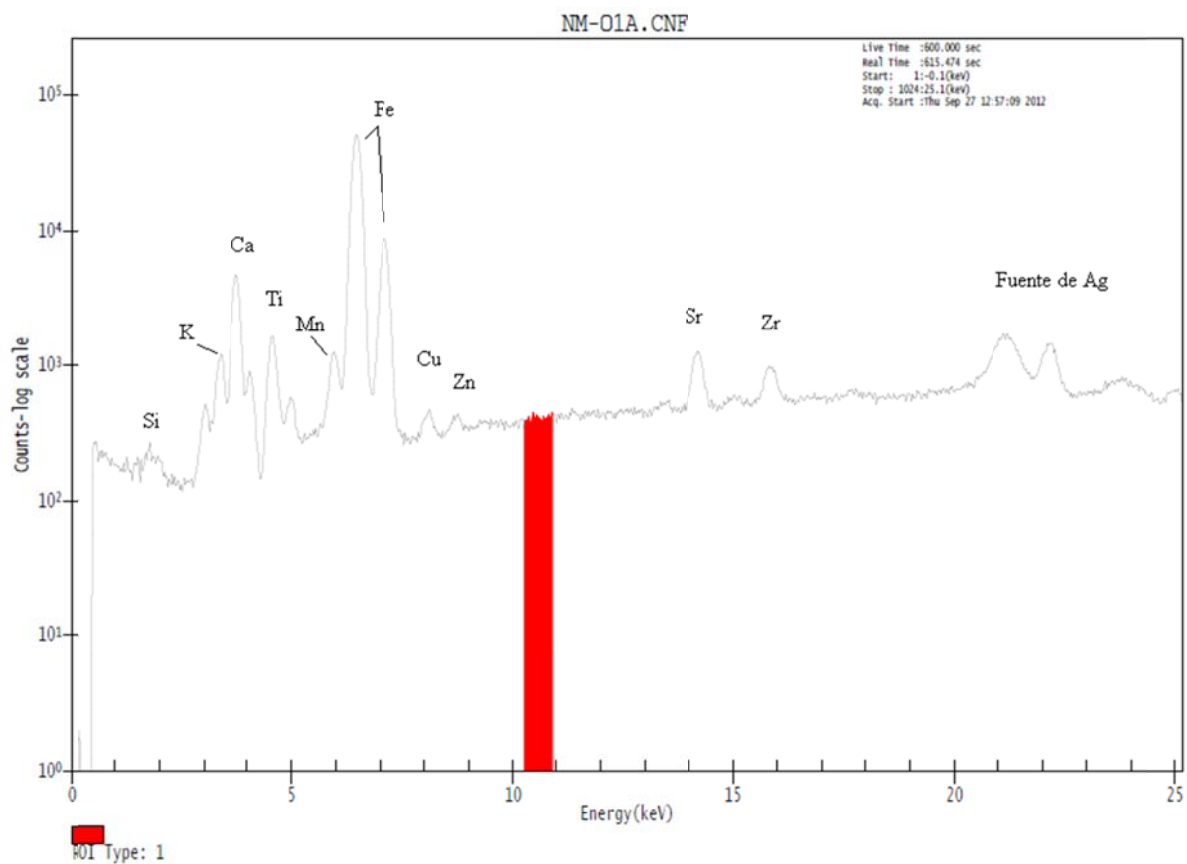


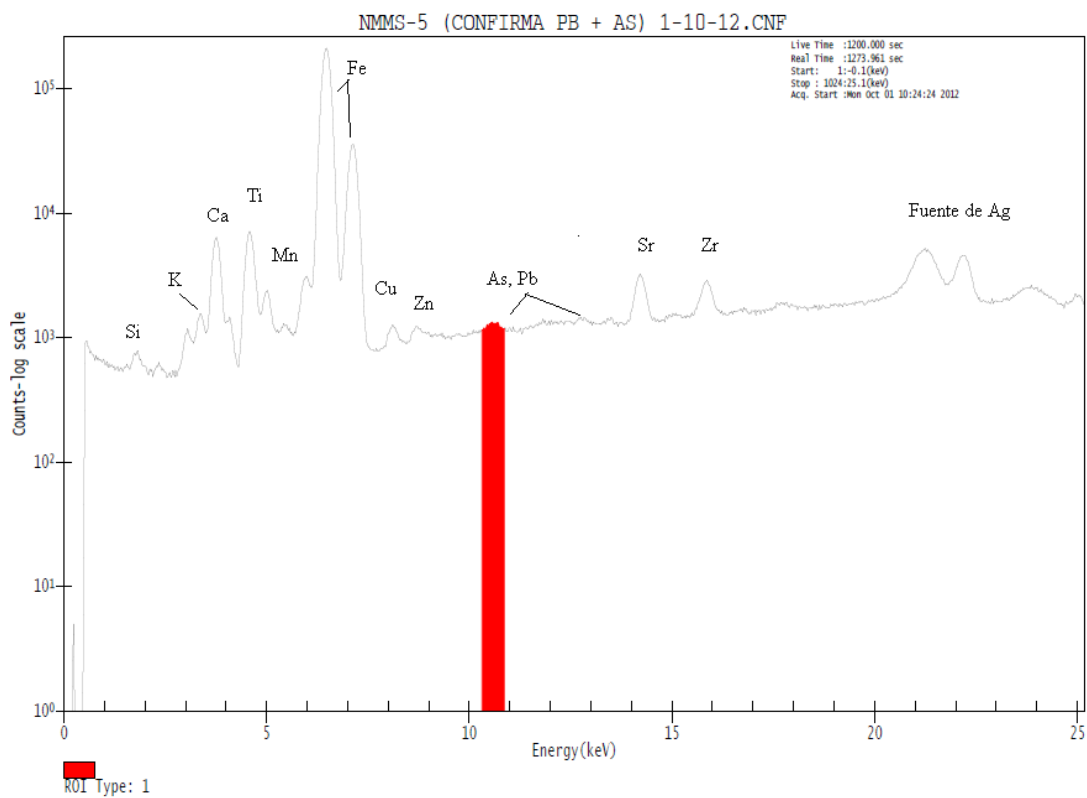
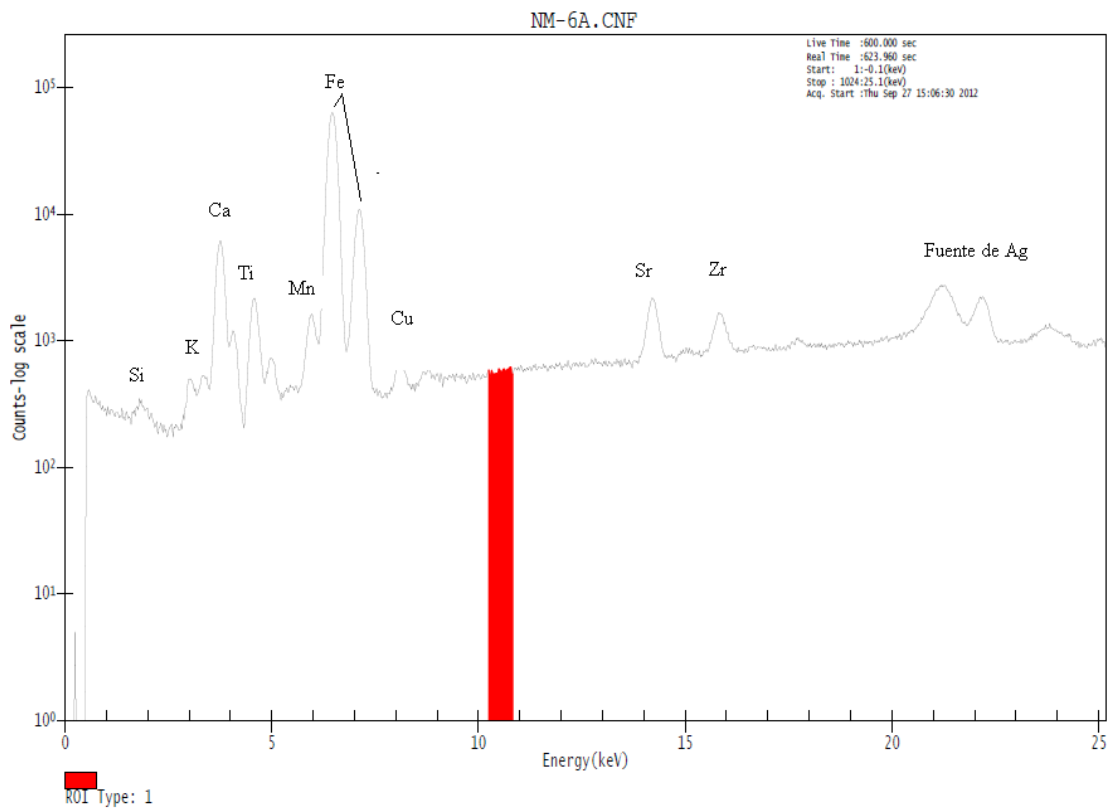
Fuente: registro de pozos del SENARA, información geológica de campo.

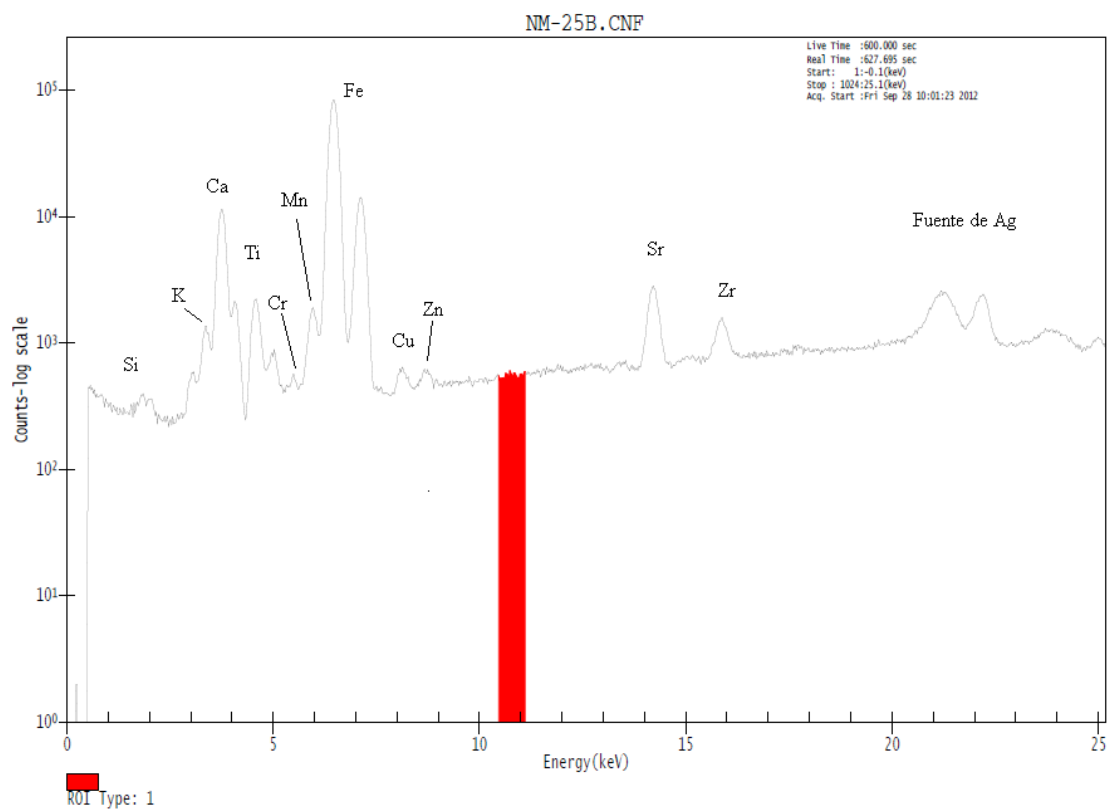
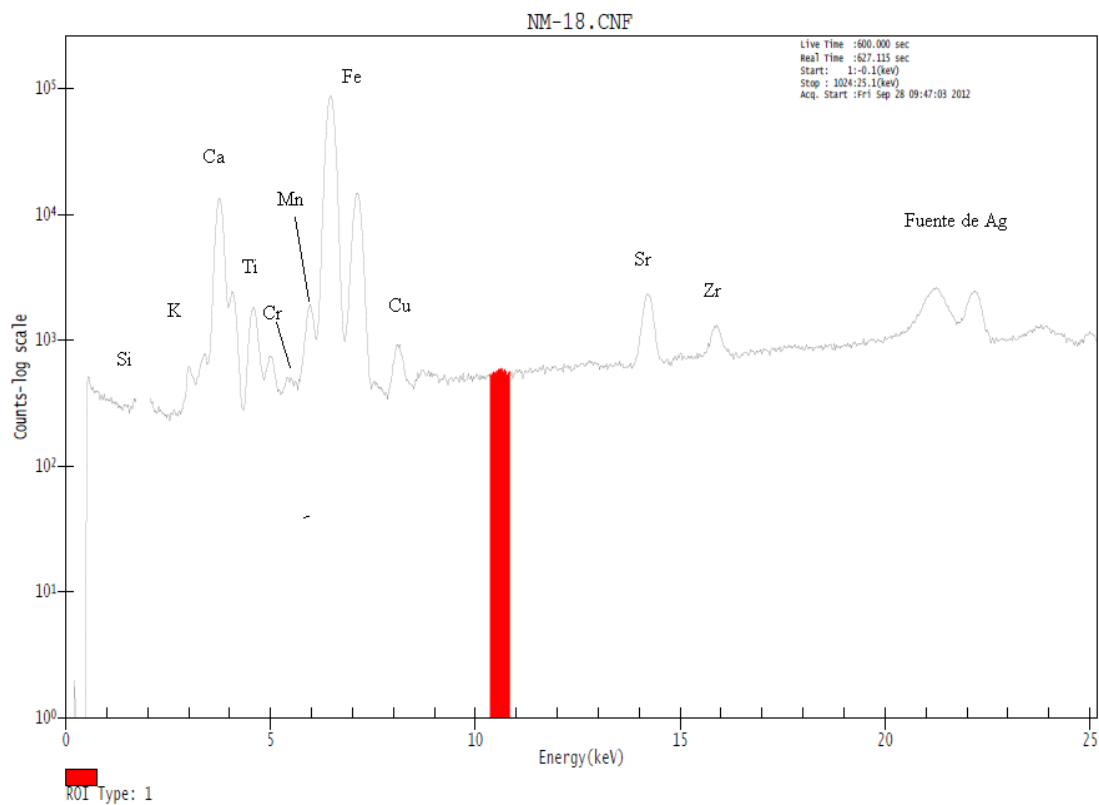
ANEXO 4. Resultados DRX y FRX

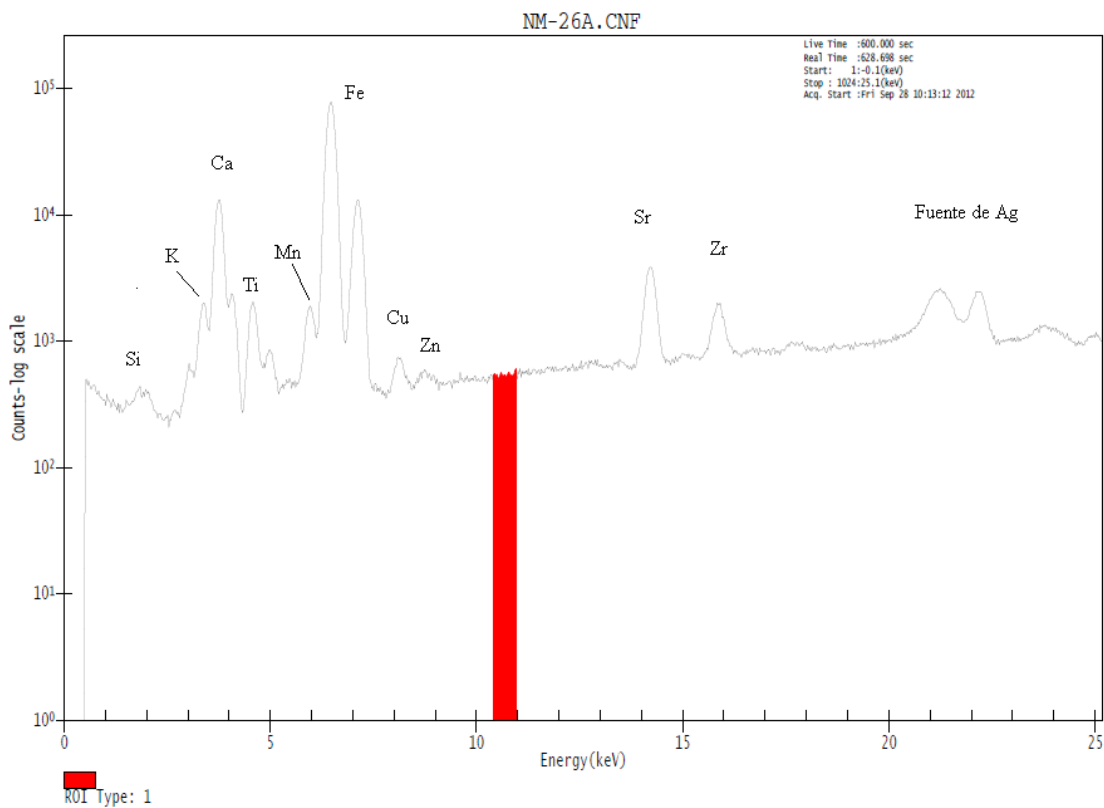
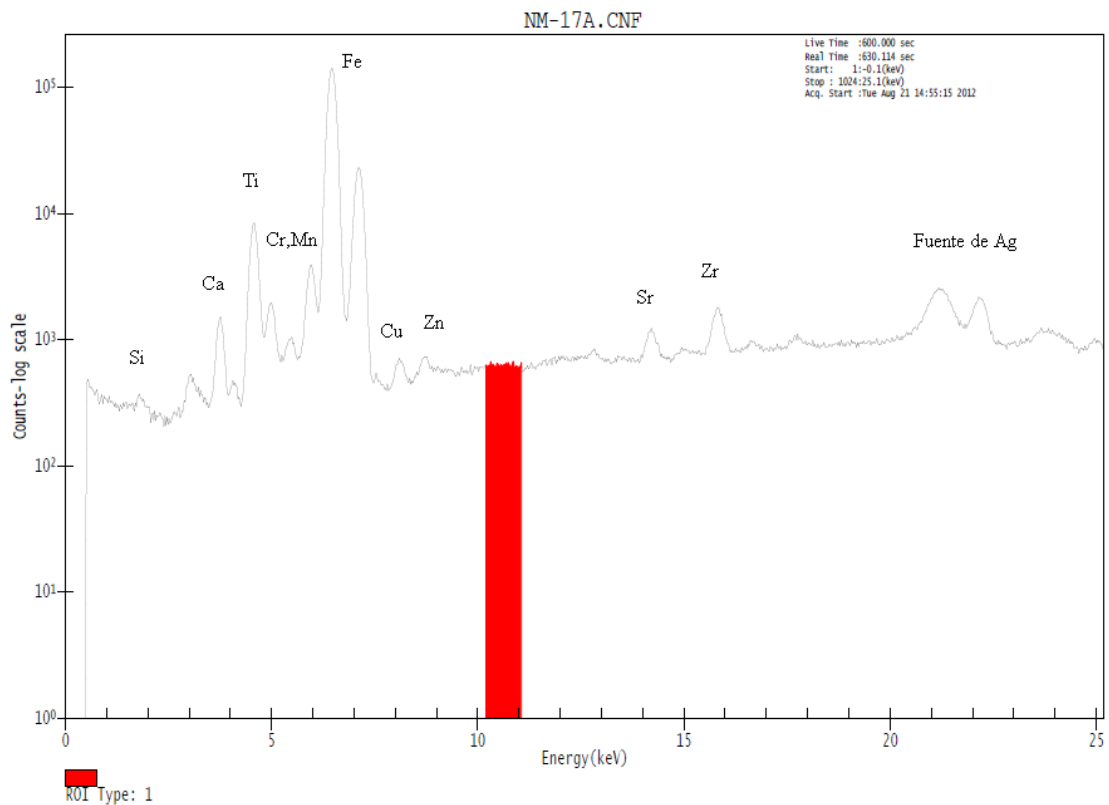
Anexo 4A. Espectros de fotopicos de rayos X para las muestras analizadas con la técnica de FLUORESCENCIA DE RAYOS-X. El área sombreada indica el espacio en donde debería aparecer el arsénico, pues la búsqueda estuvo centrada en éste elemento, aunque solo apareció en las muestras NMMS-5 y NM-27A.



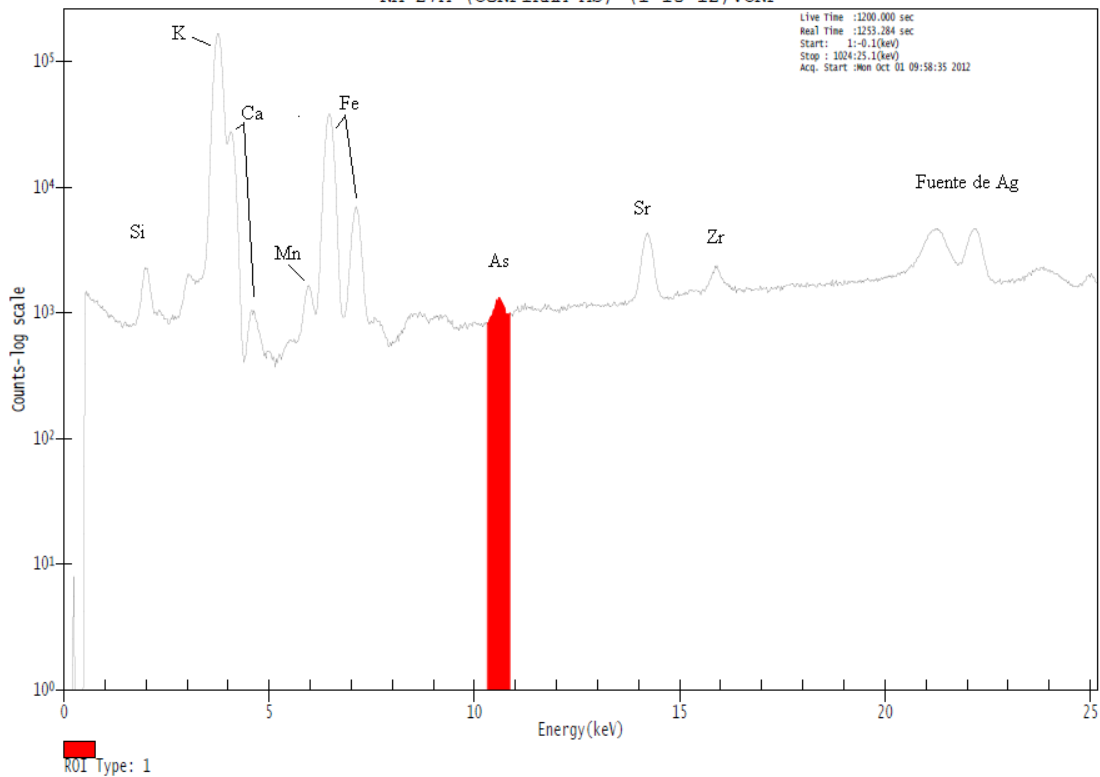




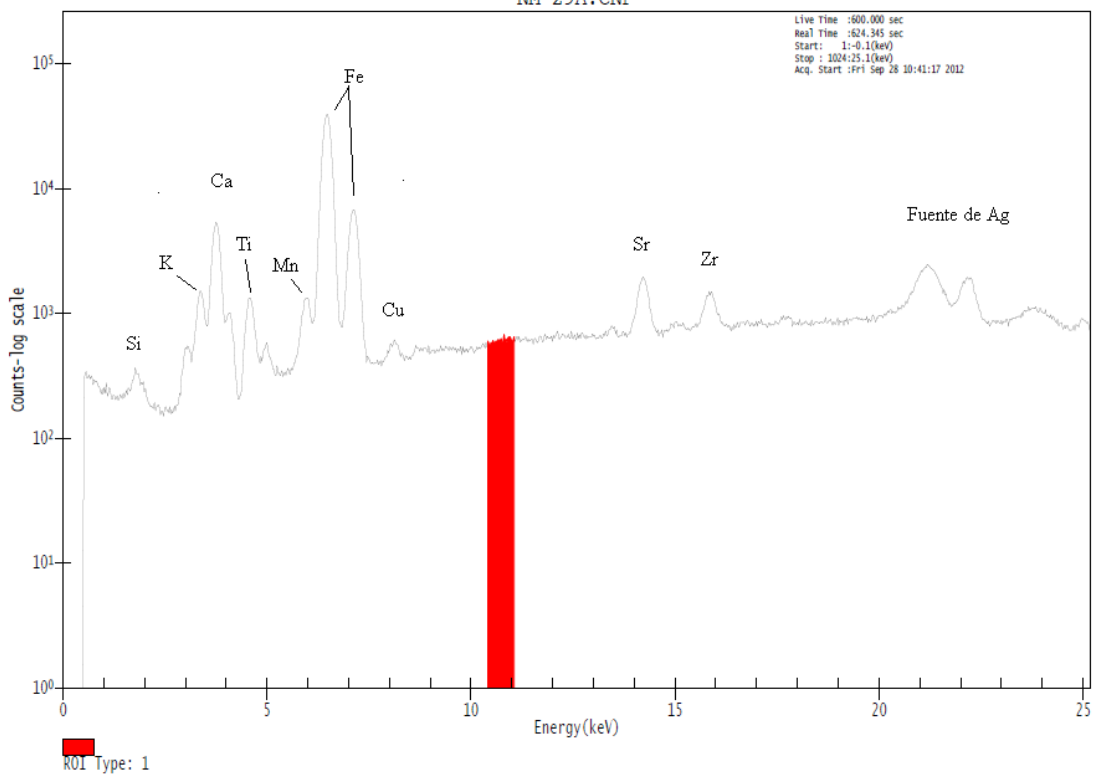


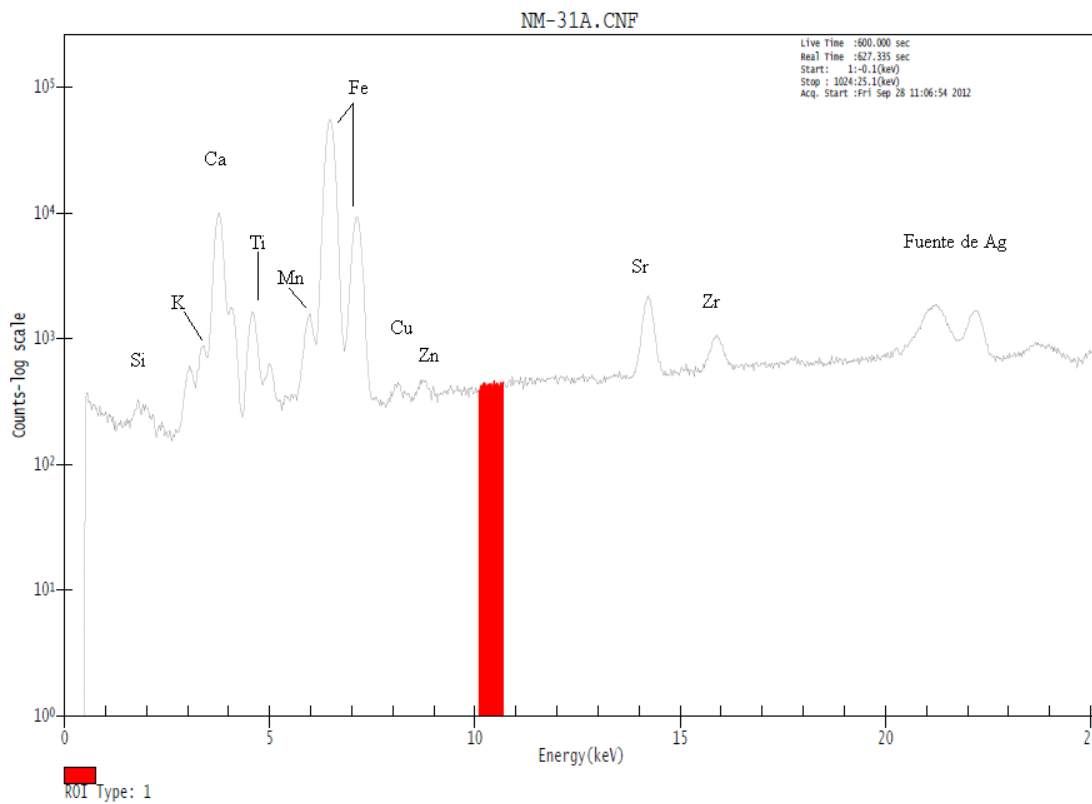
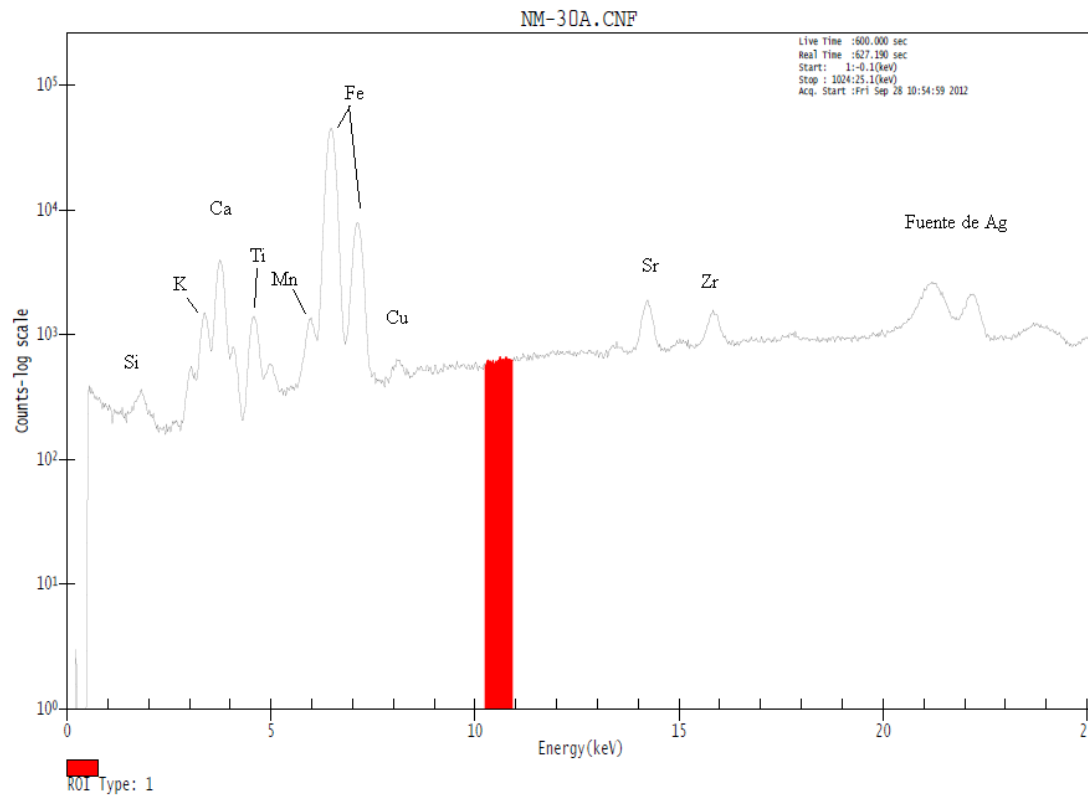


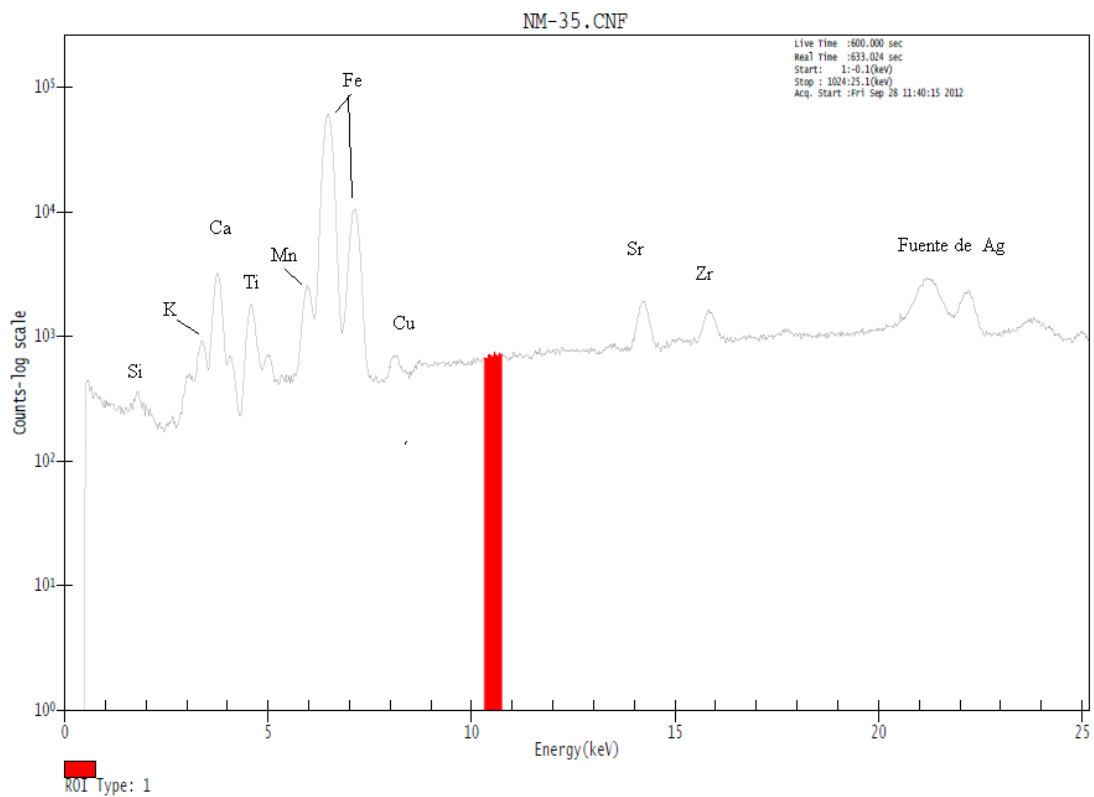
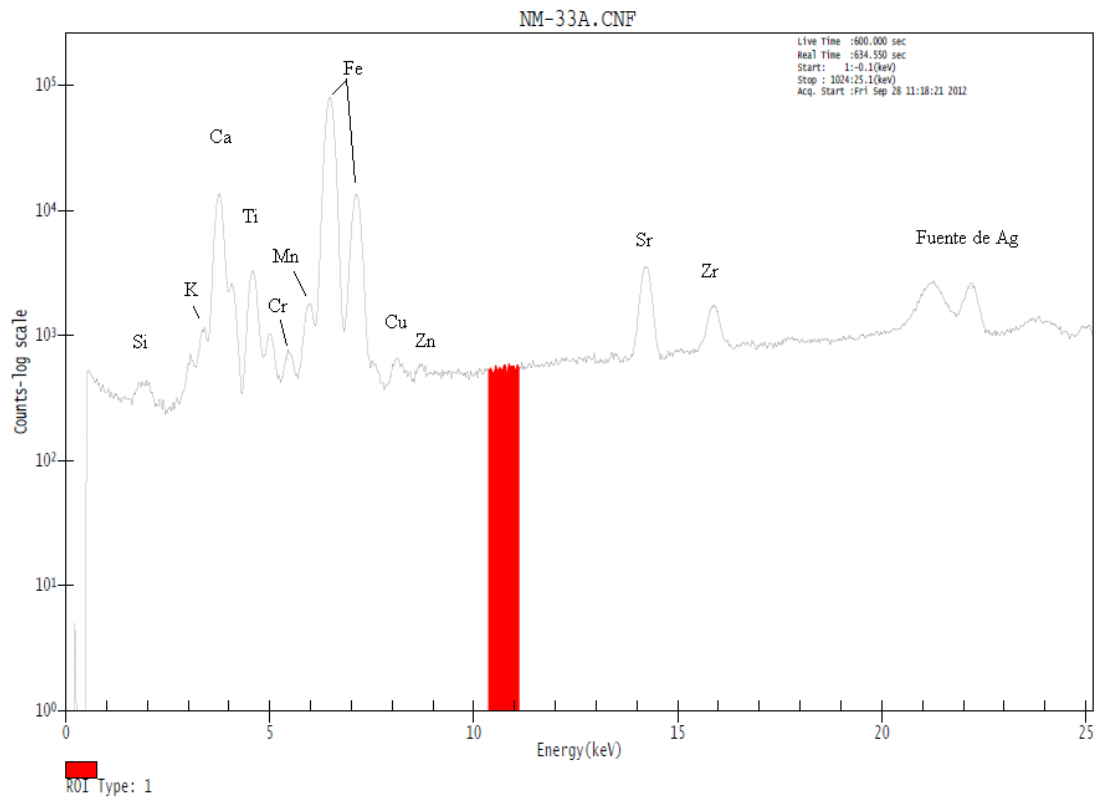
NM-27A (CONFIRMA AS) (1-10-12).CNF

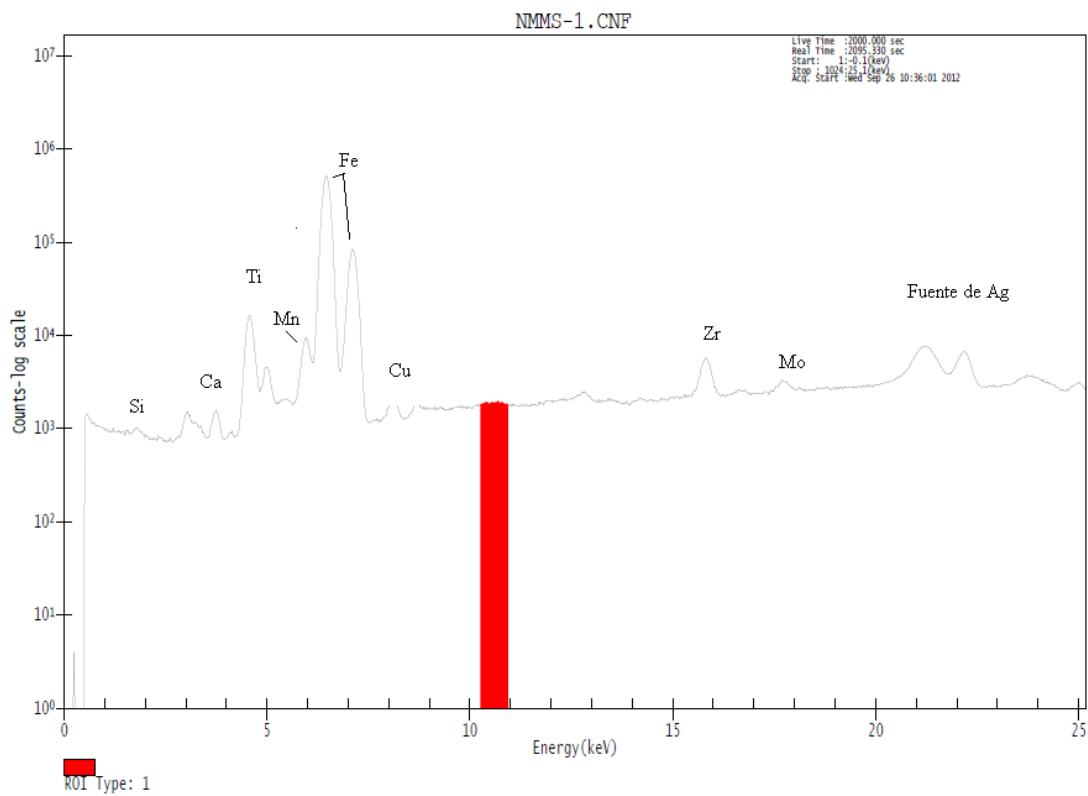
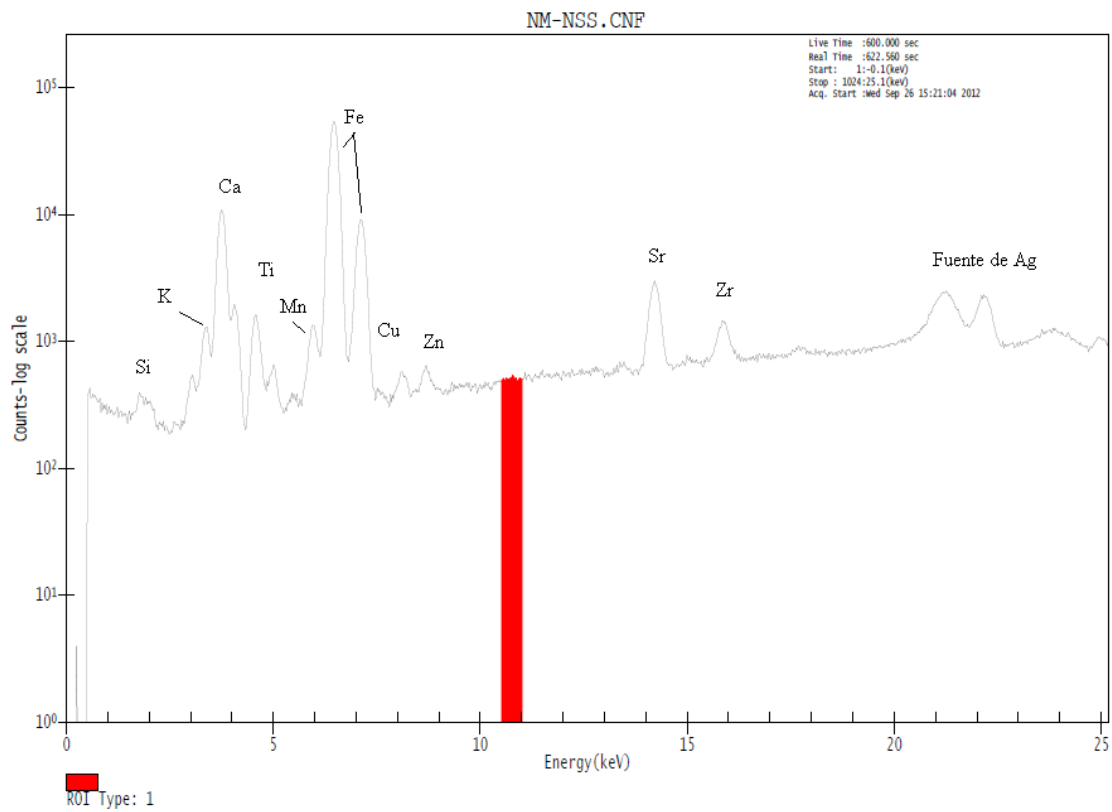


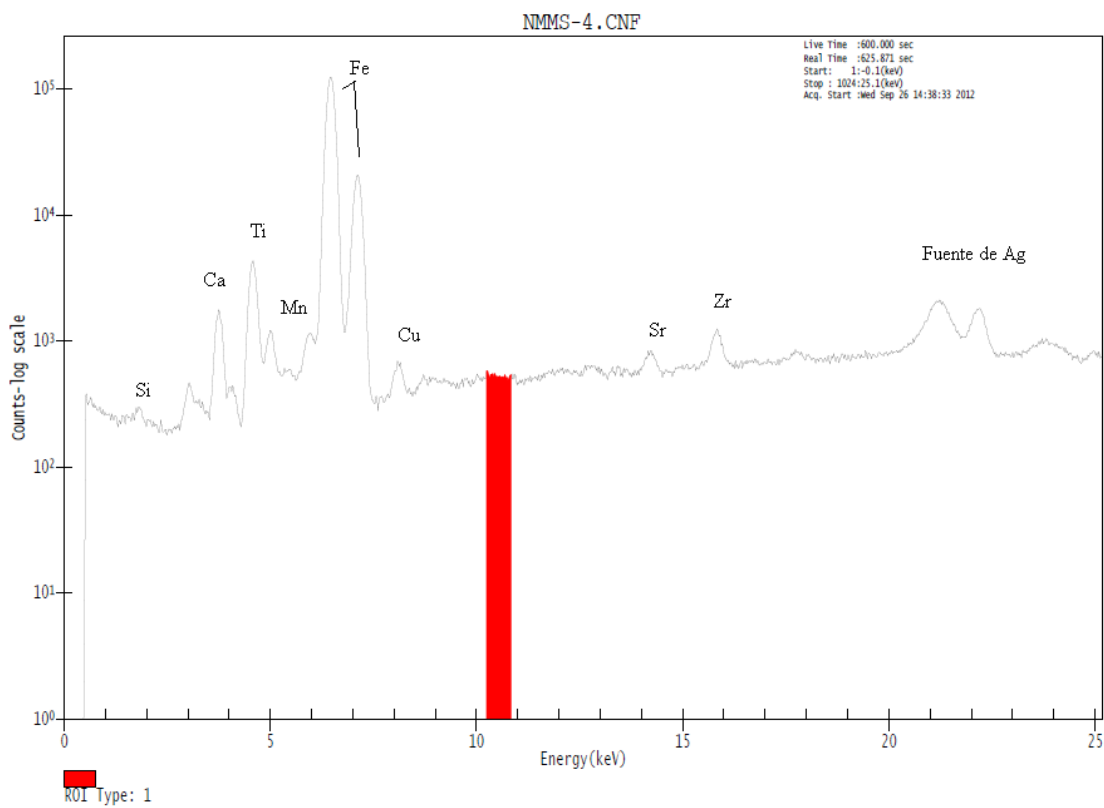
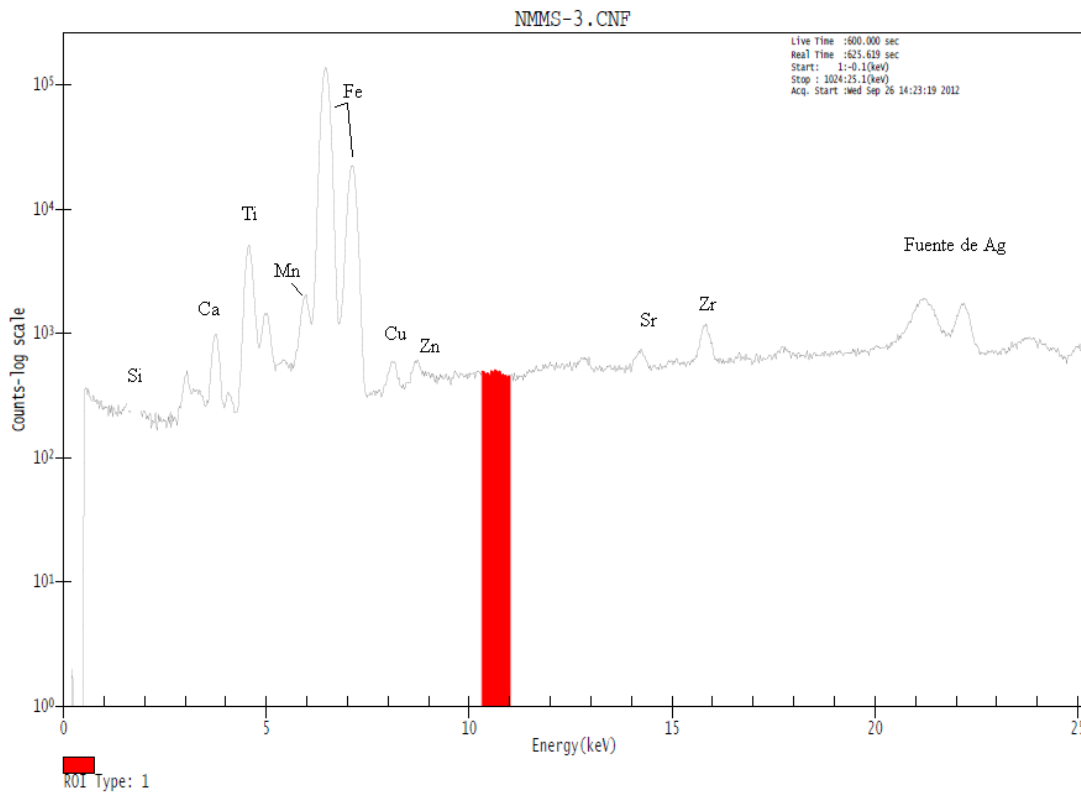
NM-29A.CNF





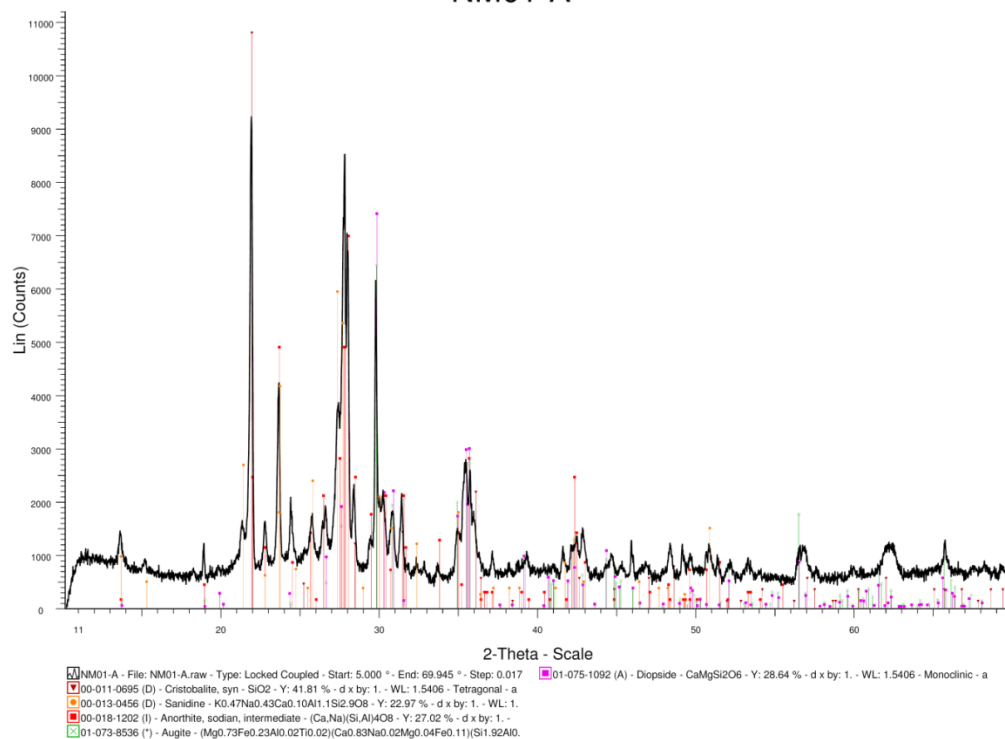




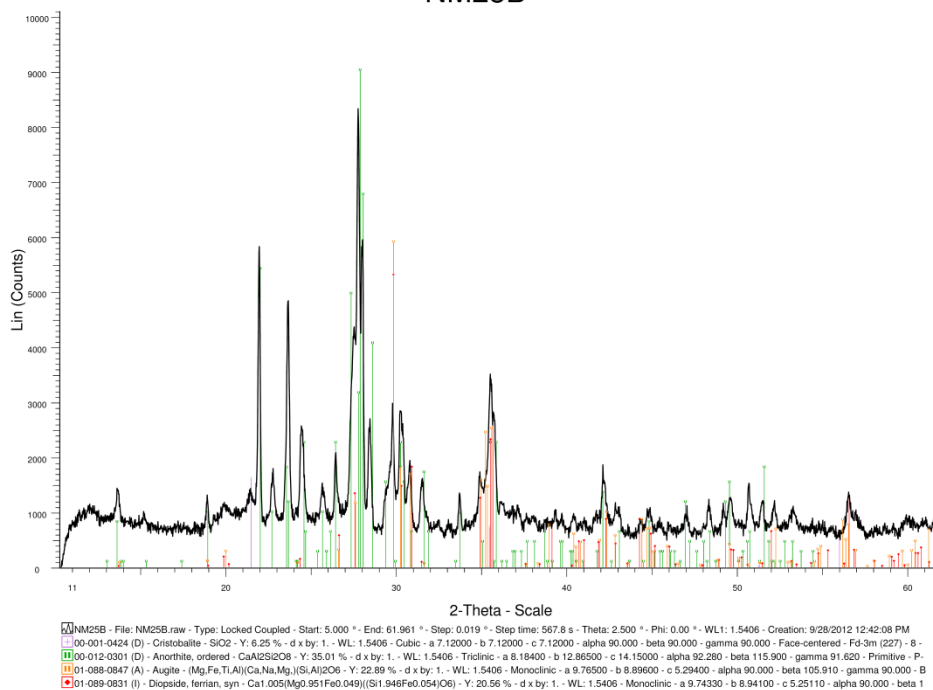


Anexo 4B Espectros de las muestras analizadas mediante la técnica de DIFRACCIÓN DE RAYOS X

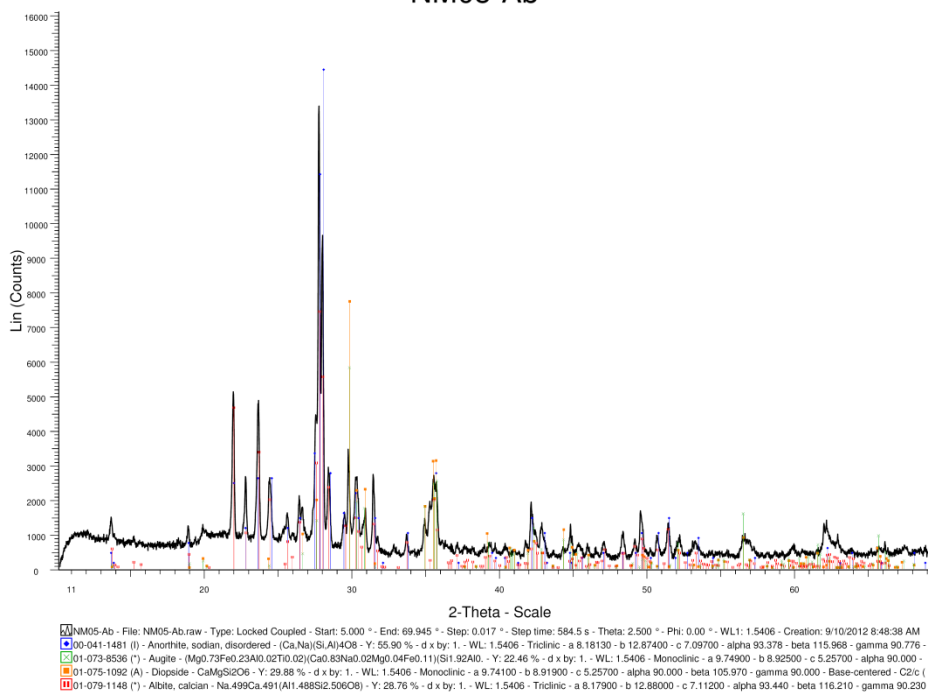
NM01-A



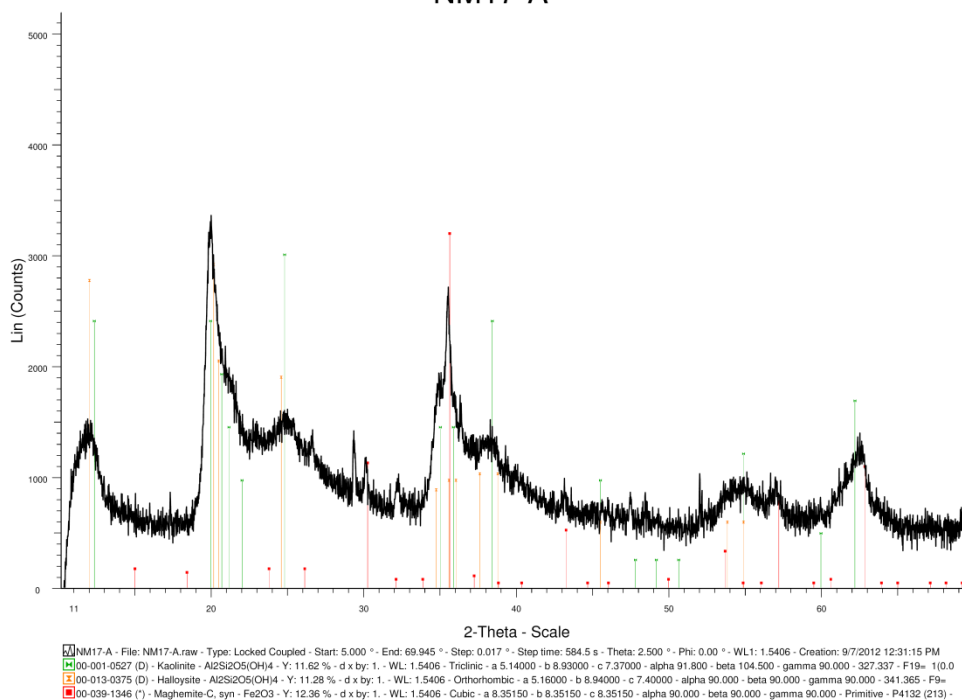
NM25B



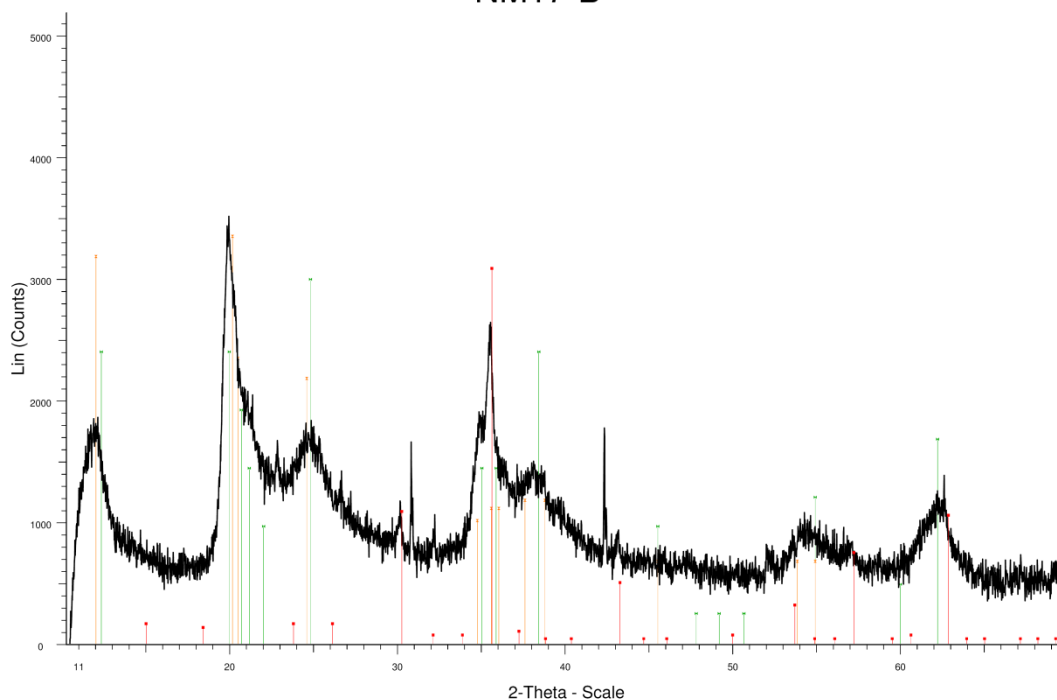
NM05-Ab



NM17-A

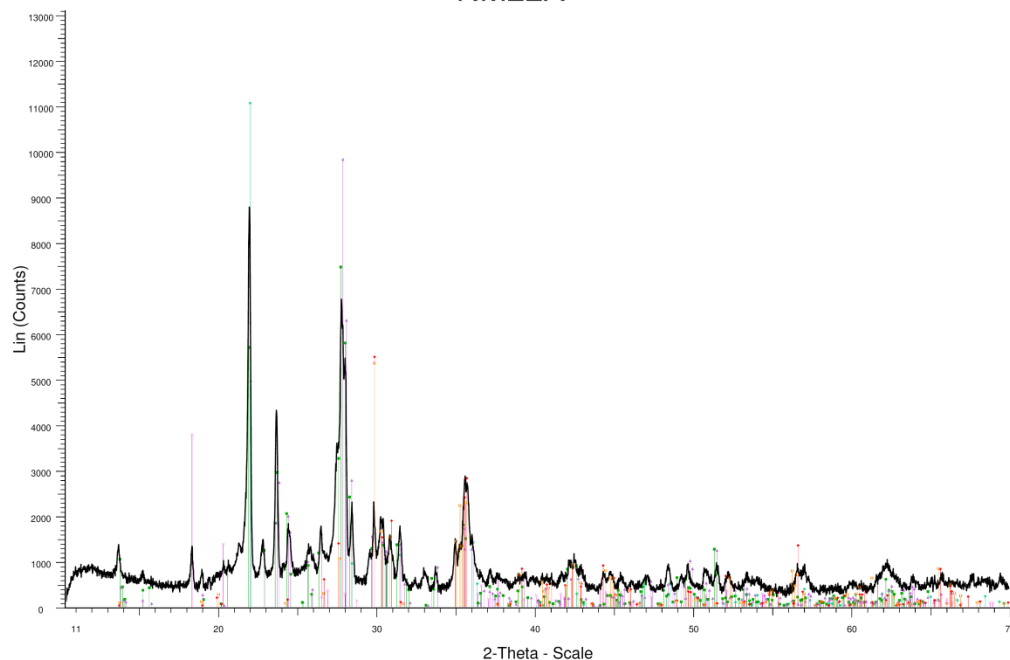


NM17-B



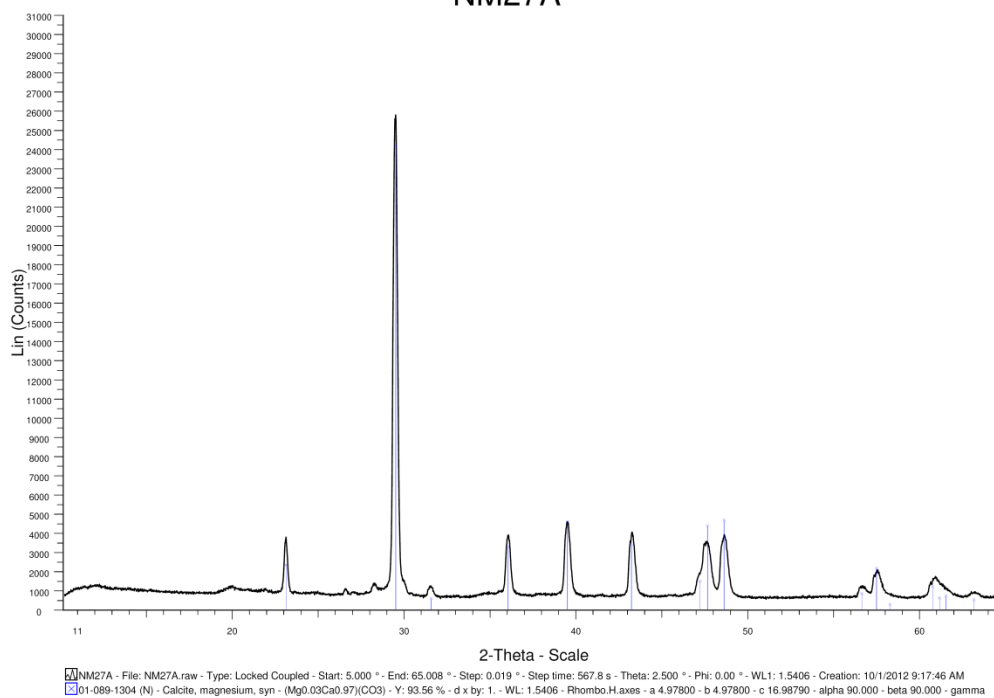
NM17-B - File: NM17-B.raw - Type: Locked Coupled - Start: 5.000 ° - End: 69.945 ° - Step: 0.017 ° - Step time: 584.5 s - Theta: 2.500 ° - Phi: 0.00 ° - WL1: 1.5406 - Creation: 9/12/2012 11:40:11 AM
 00-001-0527 (D) - Kaolinite - Al₂Si₂O₅(OH)₄ - Y: 11.59 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Triclinic - a 5.14000 - b 8.93000 - c 7.37000 - alpha 91.800 - beta 104.500 - gamma 90.000 - 327.337 - F19= 1(0.0
 00-013-0375 (D) - Halloysite - Al₂Si₂O₅(OH)₄ - Y: 12.96 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Orthorhombic - a 5.16000 - b 8.94000 - c 7.40000 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000 - 341.365 - F9=
 00-039-1346 (*) - Maghemite-C, syn - Fe₂O₃ - Y: 11.93 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Cubic - a 8.35150 - b 8.35150 - c 8.35150 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000 - Primitive - P4132 (213) -

NM22A

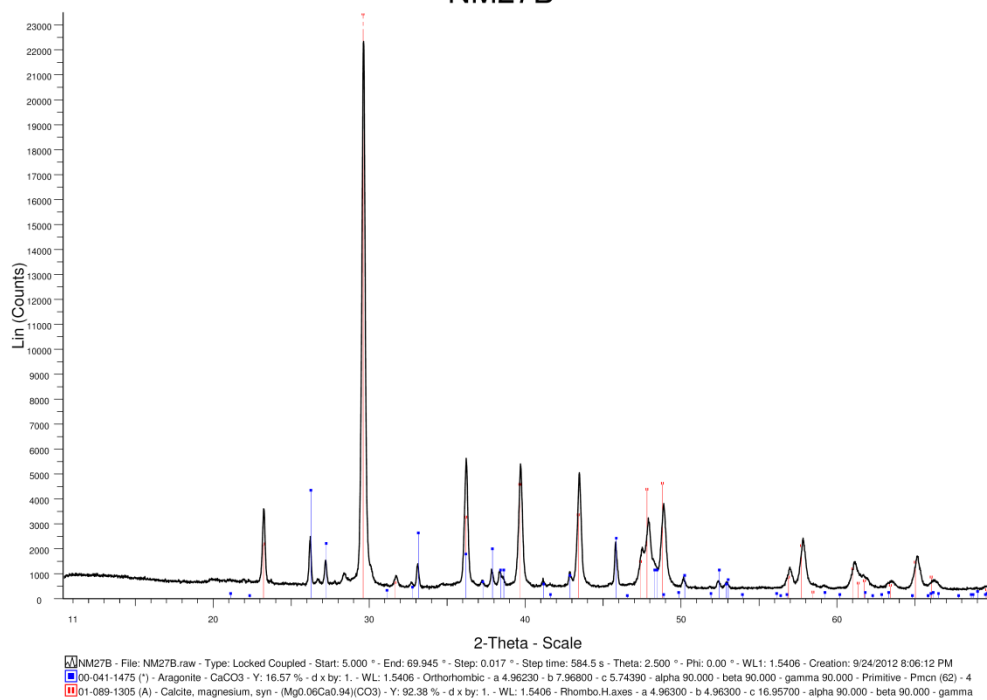


NM22A - File: NM22A.raw - Type: Locked Coupled - Start: 5.000 ° - End: 69.945 ° - Step: 0.017 ° - Step time: 584.5 s - Theta: 2.500 ° - Phi: 0.00 ° - WL1: 1.5406 - Creation: 9/12/2012 11:40:11 AM
 01-088-0847 (A) - Augite - (Mg,Fe,Tl,Al)(Ca,Na,Mg)₂(Si,Al)₂O₆ - Y: 20.69 % - d x by: 1. - WL: 1.5
 00-029-0041 (D) - Gibbsite - Al(OH)₃ - Y: 14.59 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Monoclinic - a 8.68
 01-071-0785 (A) - Cristobalite - SiO₂ - Y: 42.86 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Tetragonal - a 4.97
 01-075-1634 (N) - Anorthoclase - (Na_{0.85}K_{0.14})(AlSi₃O₈) - Y: 28.88 % - d x by: 1. - WL: 1.5406
 01-078-0435 (N) - Anorthite, sodian, svn - Na_{0.45}Ca_{0.55}Al_{1.5}Si_{2.5}O₈ - Y: 38.06 % - d x by: 1. -

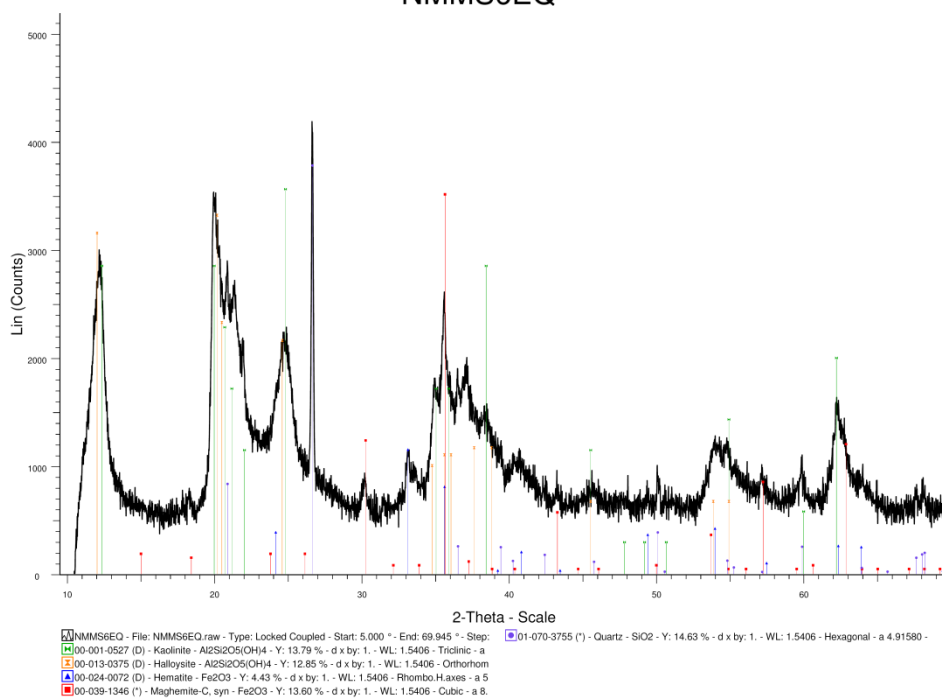
NM27A



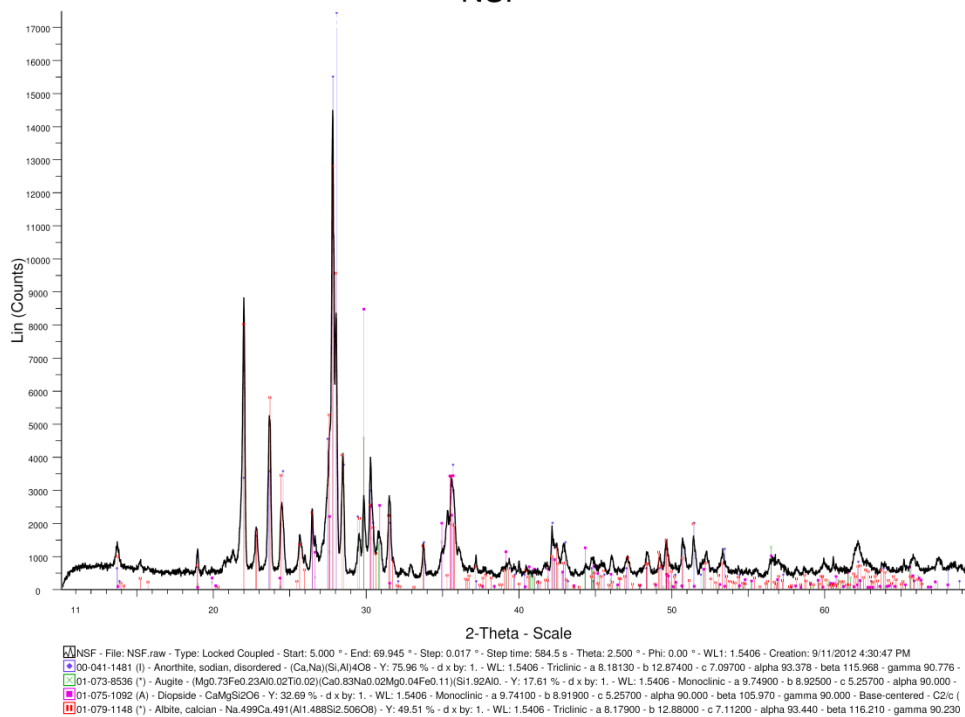
NM27B



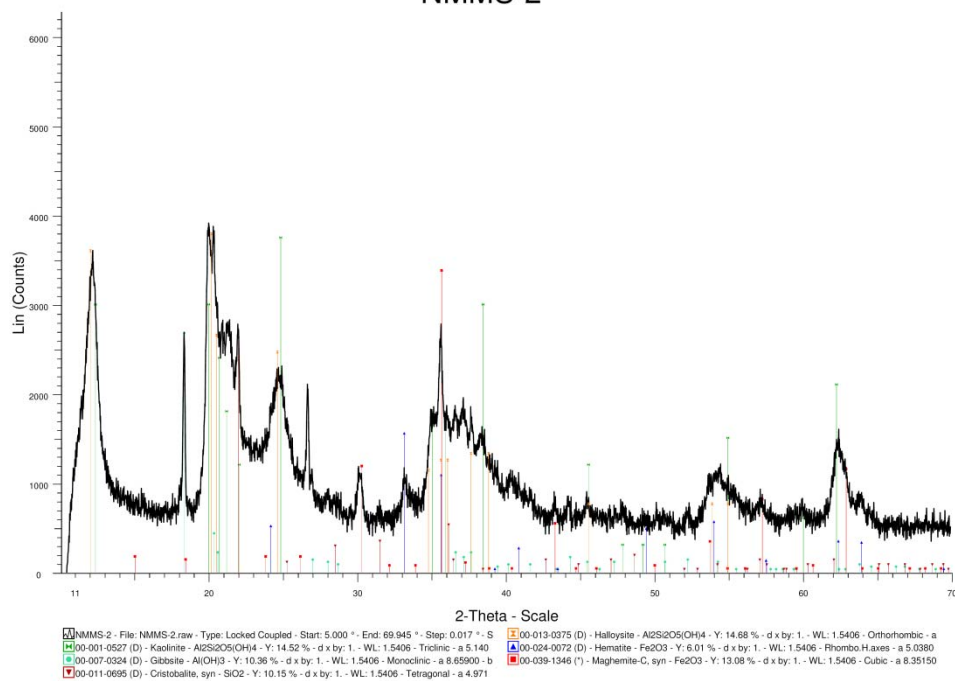
NMMS6EQ



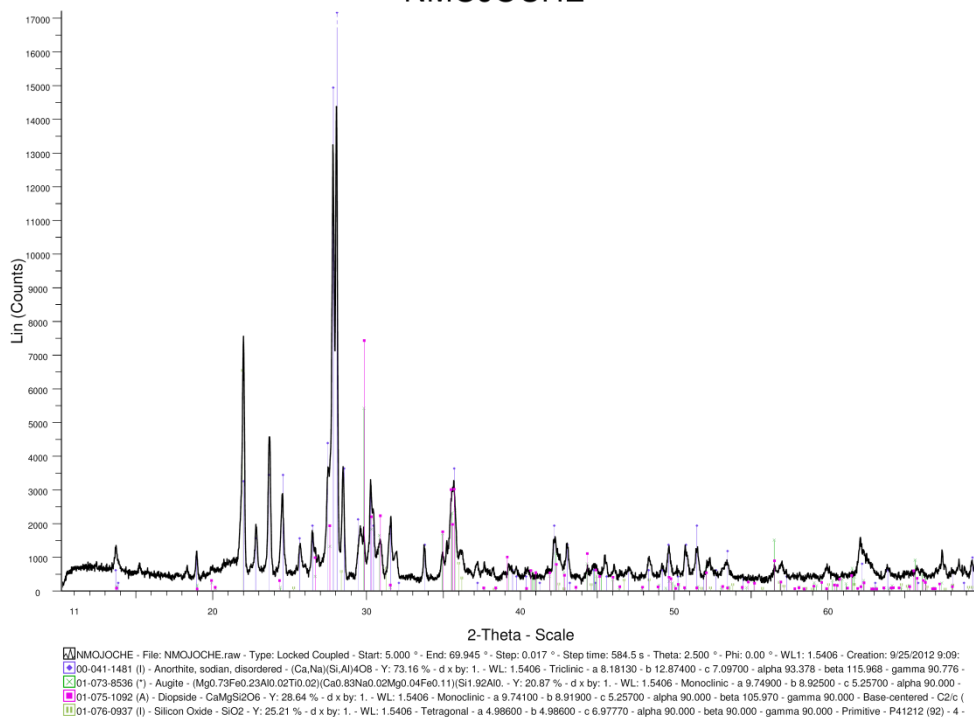
NSF



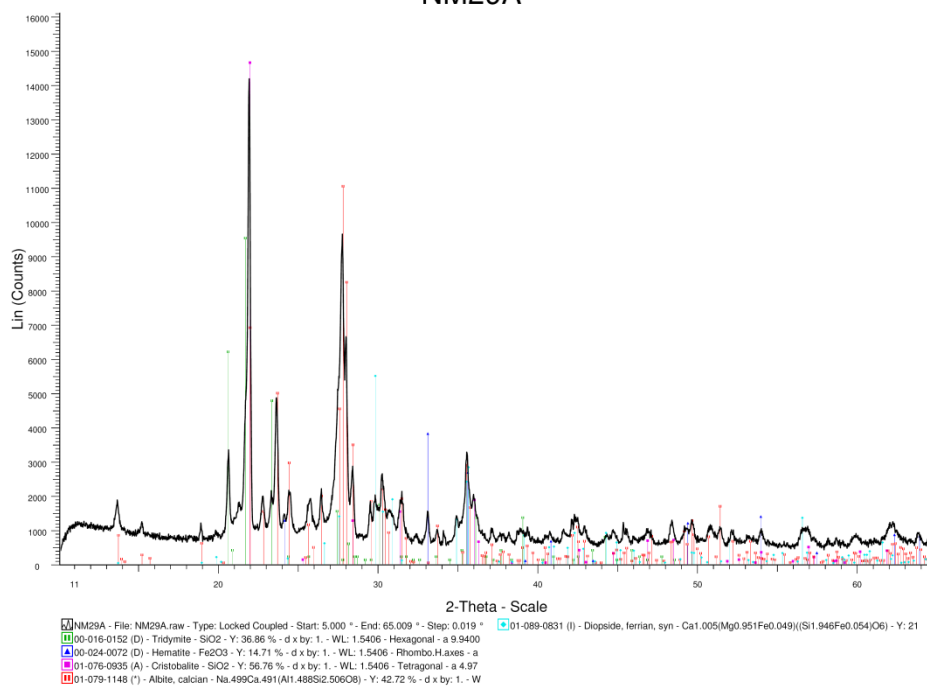
NMMS-2



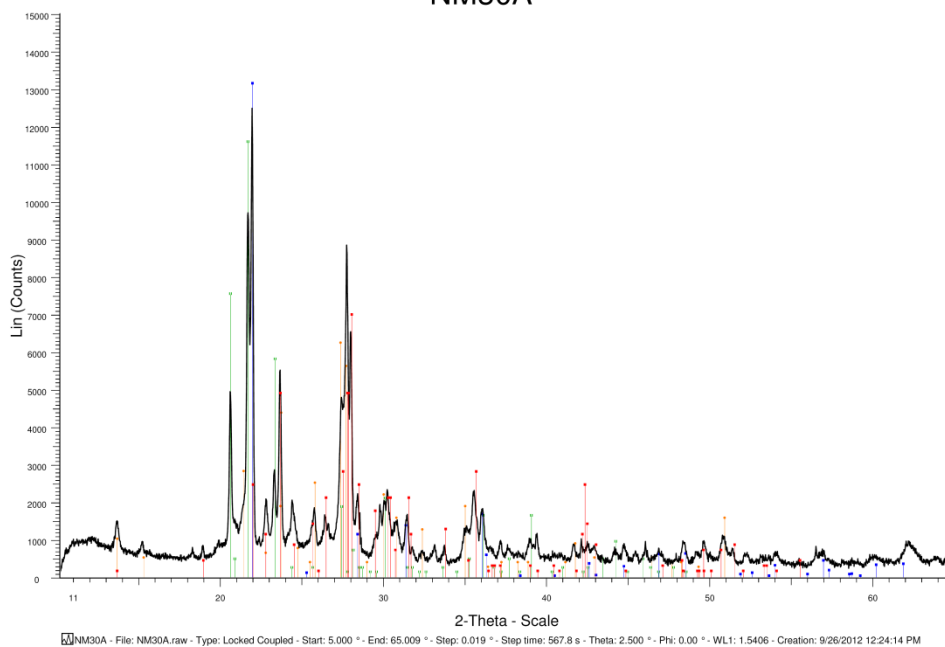
NMOJOCHE



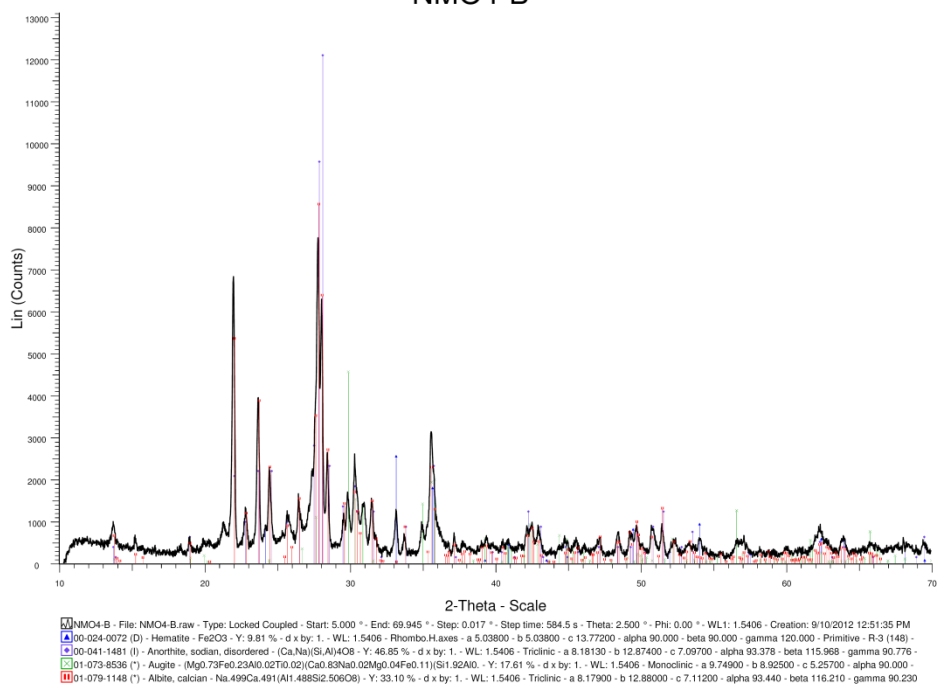
NM29A



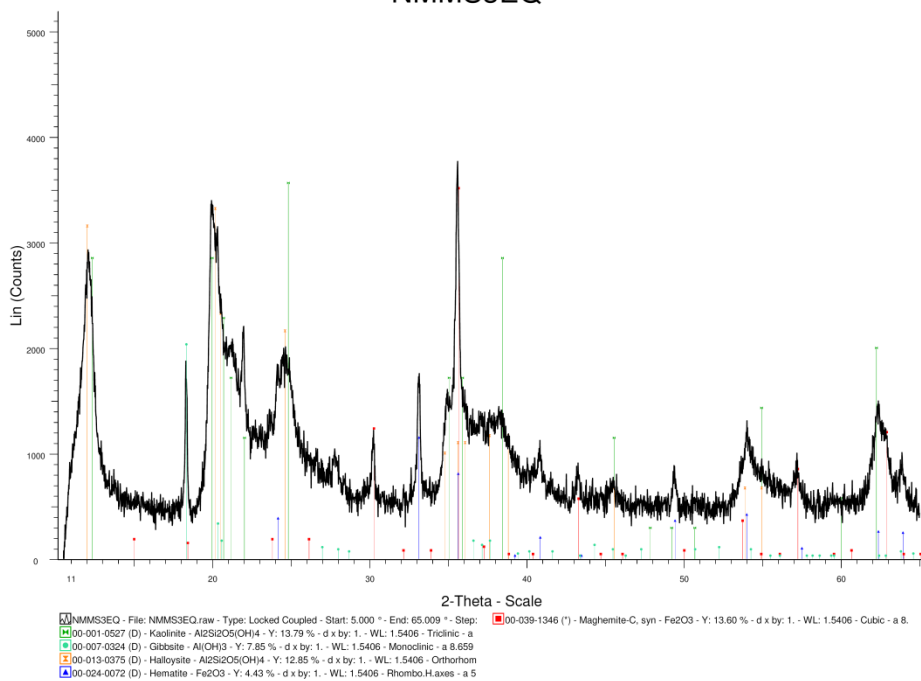
NM30A



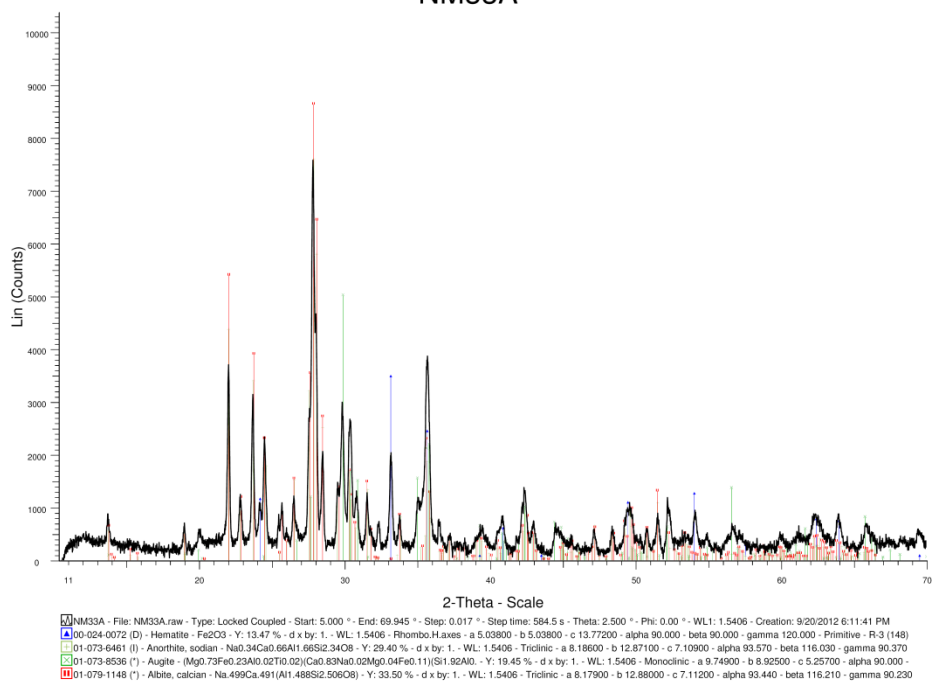
NMO4-B



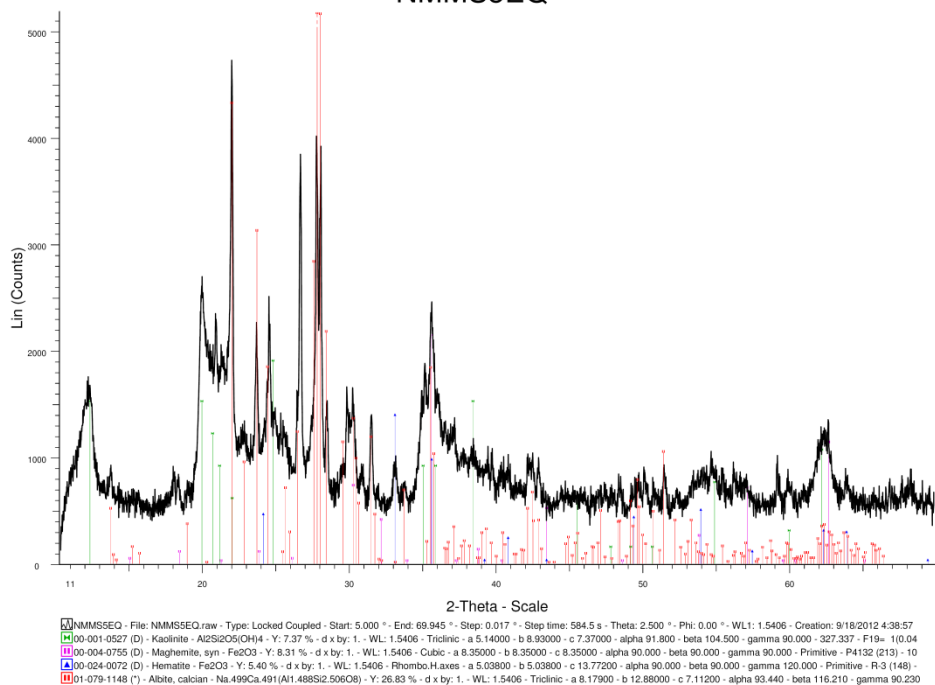
NMMS3EQ



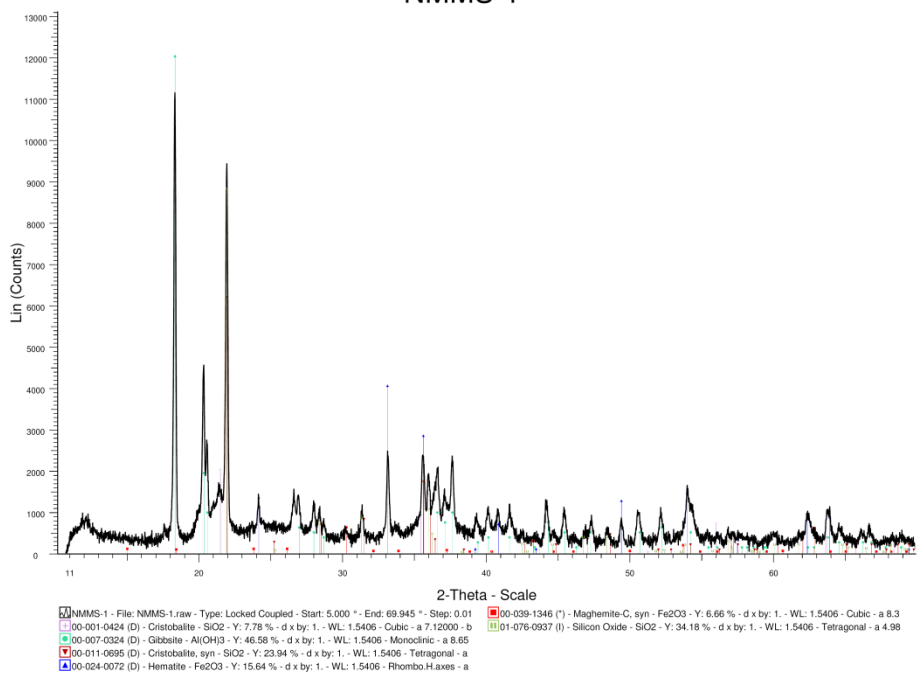
NM33A



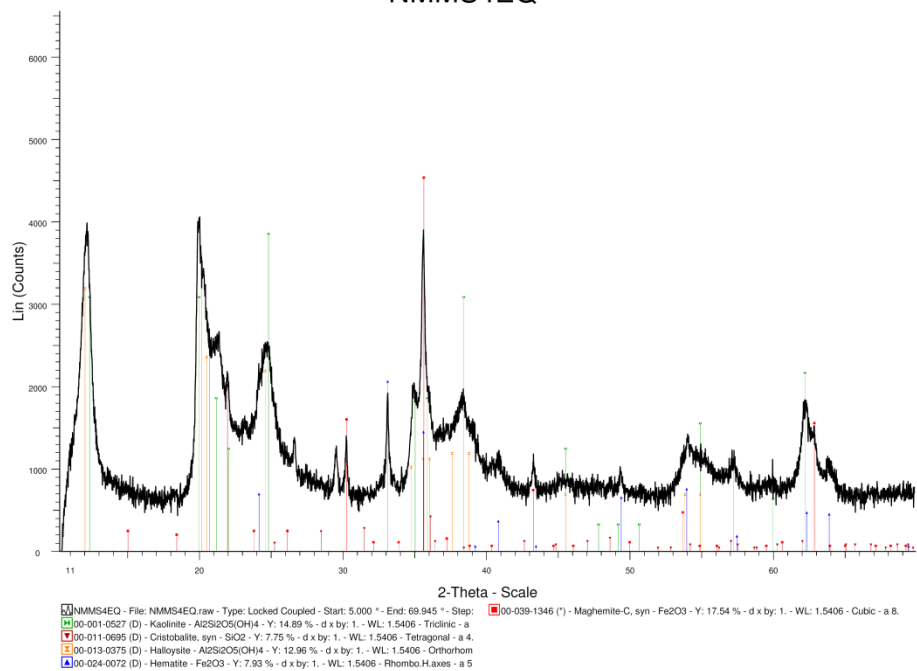
NMMS5EQ



NMMS-1



NMMS4EQ



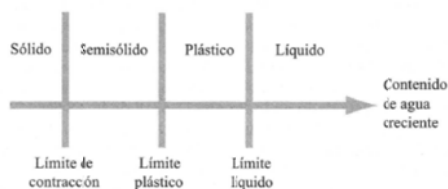
ANEXO 5. Características físicas de los suelos en la zona no saturada

Anexo 5A Cuadro de clasificación de los materiales de la zona no saturada, de acuerdo al tamaño de las partículas.

MUESTRA	Porcentaje que pasa en las diferentes mallas de acuerdo a su abertura (en mm)								
	12.7	9.53	4.75	2.00	0.85	0.425	0.25	0.15	0.075
	Grava		Arena gruesa	Arena media			Arena fina		Finos: limos y arcillas
NMMS-1	0	0	100	99.3	98.5	96.6	92.7	86.8	84.2
NMMS-2	0	0	0	0	0	0	100	99.7	99.5
NMMS-3	0	0	0	0	100	98.3	95.9	92.2	89.3
NMMS-4	0	0	0	0	0	0	100	99.8	99.6
NMMS-6	0	0	0	0	0	100	99.1	98.4	98.0
NMMS-7	100	96.9	94.30	89.8	88.2	85.9	82.9	80.3	79.0
NMMS-8	0	100	97.7	93.1	88.2	74.9	65.6	57.4	52.5
NMMS-9	0	0	0	0	0	100	99.5	98.4	97.7
NMMS-10	0	0	0	0	0	100	99.3	98.3	97.3
NMMS-11	100	96.4	94.7	93.2	91.5	89.9	84.4	78.1	75.0
NMMS-12	0	0	100	98.4	97.2	96.0	94.3	91.5	88.66
NMMS-13	0	0	0	0	100	99.0	97.6	96.9	96.0

Fuente: Laboratorio de Geotecnia, UCR.

Anexo 5 B Síntesis de la granulometría de los suelos de la región estudiada y los límites de Atterberg calculados.



Muestra	Porcentaje de			Límites de Atterberg		
	Gravas	Arenas	Finos	LL	LP	IP
NMMS-1	0.00	15.80	84.20	66.0	40.0	26.0
NMMS-2	0.00	0.50	99.50	79.0	53.0	26.0
NMMS-3	0.00	10.70	89.30	79.0	51.0	28.0
NMMS-4	0.00	0.40	99.60	80.0	51.0	29.0
NMMS-6	0.00	2.00	98.00	81.0	42.0	39.0
NMMS-7	5.70	15.30	79.00	43.0	26.0	17.0
NMMS-8	2.30	45.20	52.50	87.0	52.0	35.0
NMMS-9	0.00	2.30	97.70	96.0	57.0	39.0
NMMS-10	0.00	2.70	97.30	78.0	43.0	35.0
NMMS-11	5.30	19.70	75.00	61.0	39.0	22.0
NMMS-12	0.00	11.40	88.60	124.0	61.0	63.0
NMMS-13	0.00	4.00	96.00	83.0	48.0	35.0

Fuente: Laboratorio de Geotecnia, UCR.

Anexo 5C Síntesis de parámetros calculados, útiles para encontrar las principales relaciones volumétricas y gravimétricas que definen el estado inicial de los suelos.

Muestra	Gravedad específica	Peso húmedo (gr)	Volumen (cm ³)	Relación de vacíos	Porosidad (%)	Grado de saturación (%)	Densidad aparente (g/cm ³)
NMMS-1	2.66	32.40	20.99	1.75	63.60	90.40	0.81
NMMS-2	2.66	49.50	33.38	1.88	65.30	85.80	0.93
NMMS-3	2.59	40.41	23.69	1.25	55.50	99.70	1.06
NMMS-4	2.70	37.42	22.36	1.38	57.90	92.80	1.11
NMMS-6	2.61	38.86	23.78	1.43	58.80	95.00	1.03
NMMS-7	2.69	41.24	26.20	1.71	63.10	92.20	0.93
NMMS-8	2.37	34.44	24.00	1.82	64.60	92.20	0.84
NMMS-9	2.41	45.18	28.90	1.42	58.70	96.80	0.86
NMMS-10	2.51	40.51	25.41	1.32	56.90	90.20	0.92
NMMS-11	2.61	41.47	27.12	1.80	64.30	93.00	1.04
NMMS-12	2.63	34.62	24.78	2.80	73.70	95.70	0.64
NMMS-13	2.50	40.53	23.57	1.08	51.90	99.70	0.99

Fuente: elaborado a partir de datos proporcionados por el Laboratorio de Geotecnia, ECG-UCR.

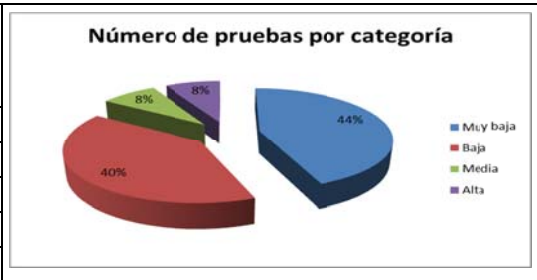
Anexo 5D Síntesis de parámetros calculados, útiles para encontrar las principales relaciones volumétricas y gravimétricas que definen el estado inicial de los suelos.

Muestra	Humedad gravimétrica (%)	Peso unitario húmedo (kN/m ³)	Peso unitario seco (kN/m ³)	Peso unitario saturado (kN/m ³)	Peso unitario sólidos (kN/m ³)	CC	PMP	% Agua útil
NMMS-1	59.36	15.14	9.50	24.57	26.09	60	58	2
NMMS-2	60.83	14.54	9.04	15.45	26.09	63	53	10
NMMS-3	48.00	16.73	11.30	16.75	25.40	51	45	6
NMMS-4	47.36	16.41	11.14	23.06	26.48	47	43	4
NMMS-6	51.98	16.03	10.54	16.31	25.60	56	53	3
NMMS-7	58.73	15.44	9.73	15.92	26.38	50	31	19
NMMS-8	70.86	14.07	8.24	14.57	23.24	70	69	1
NMMS-9	57.09	15.33	9.76	15.52	23.63	61	60	1
NMMS-10	47.50	15.63	10.60	16.18	24.62	48	44	4
NMMS-11	64.23	15.00	9.13	19.02	25.60	59	37	22
NMMS-12	101.82	13.70	6.79	20.81	25.79	132	120	12
NMMS-13	43.10	16.86	11.78	16.88	24.52	52	41	11

Fuente: elaborado a partir de datos proporcionados por el Laboratorio de Geotecnia, ECG-UCR.

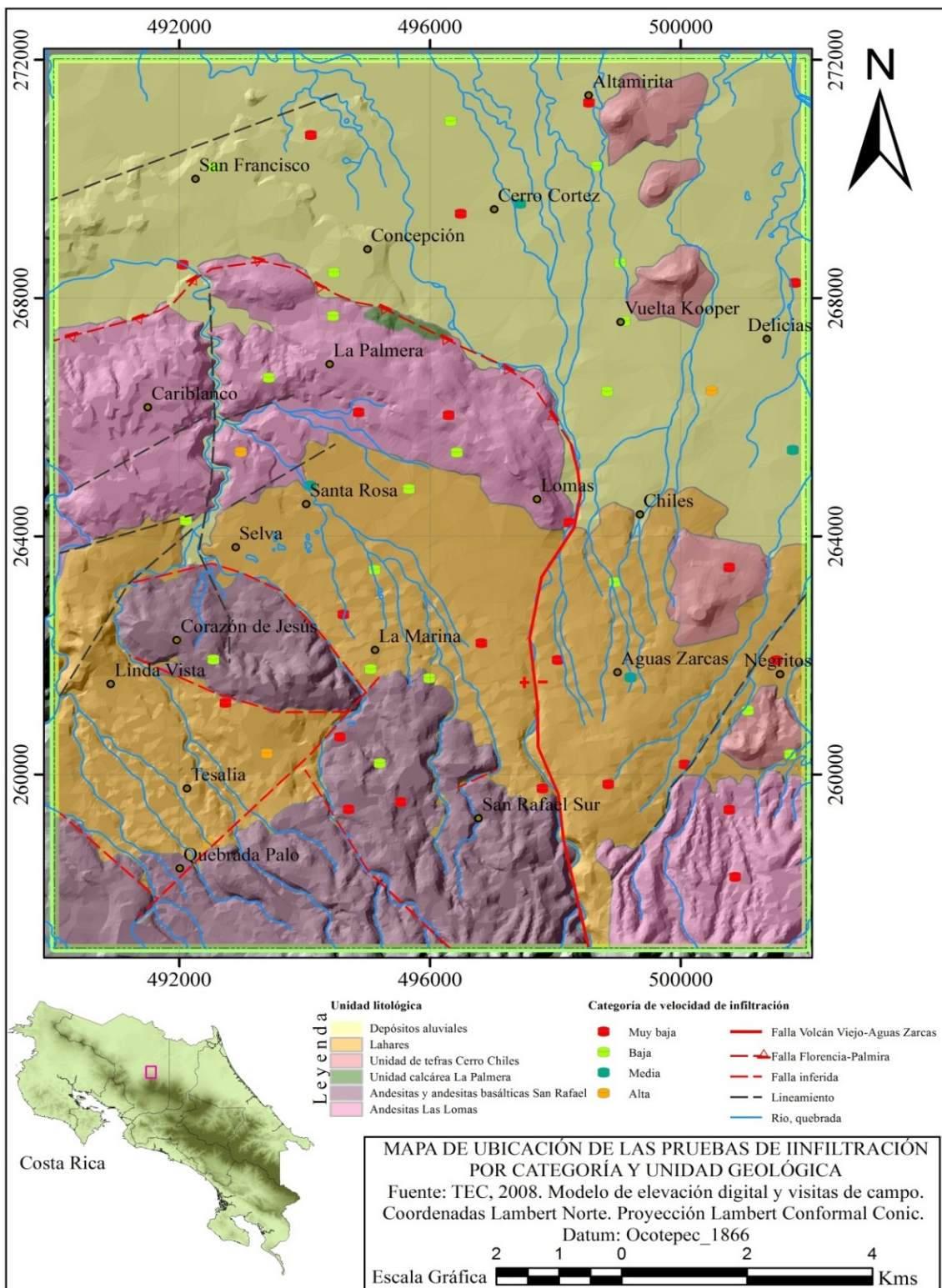
Anexo 5E Clasificación de las pruebas según las velocidades de infiltración.

Rango (cm/día)	Categoría	Número de pruebas por categoría	Porcentaje de pruebas por categoría (%)
0-100	Muy baja	22	44
100-300	Baja	20	40
300-500	Media	4	8
>500	Alta	4	8
Total		50	100



Fuente: elaborado a partir de información del AyA.

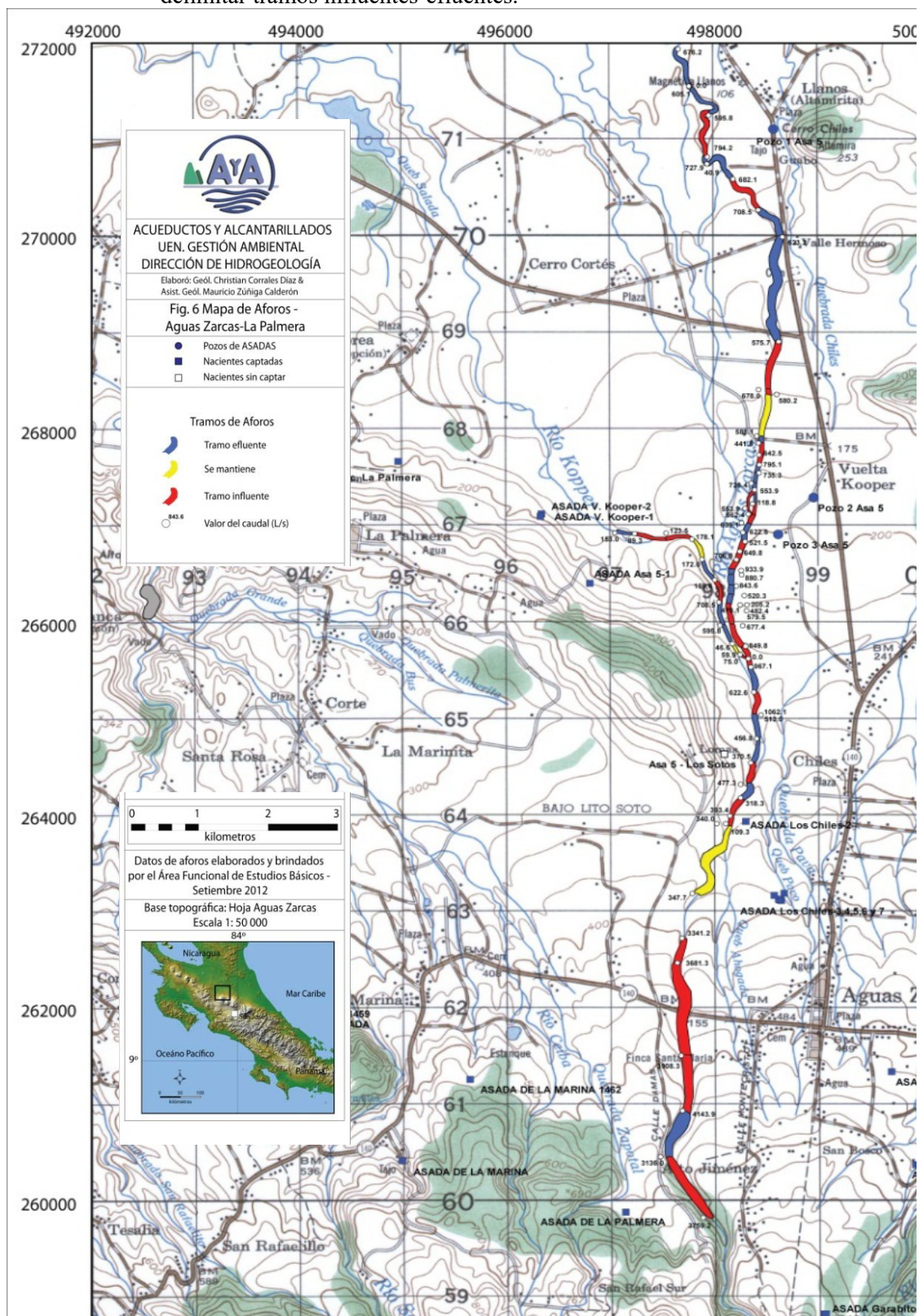
Anexo 5F Mapa que muestra la ubicación de las pruebas de infiltración de acuerdo a su categoría de velocidad de infiltración, dentro del contexto geológico de la zona de estudio.



Fuente: AyA e información de campo.

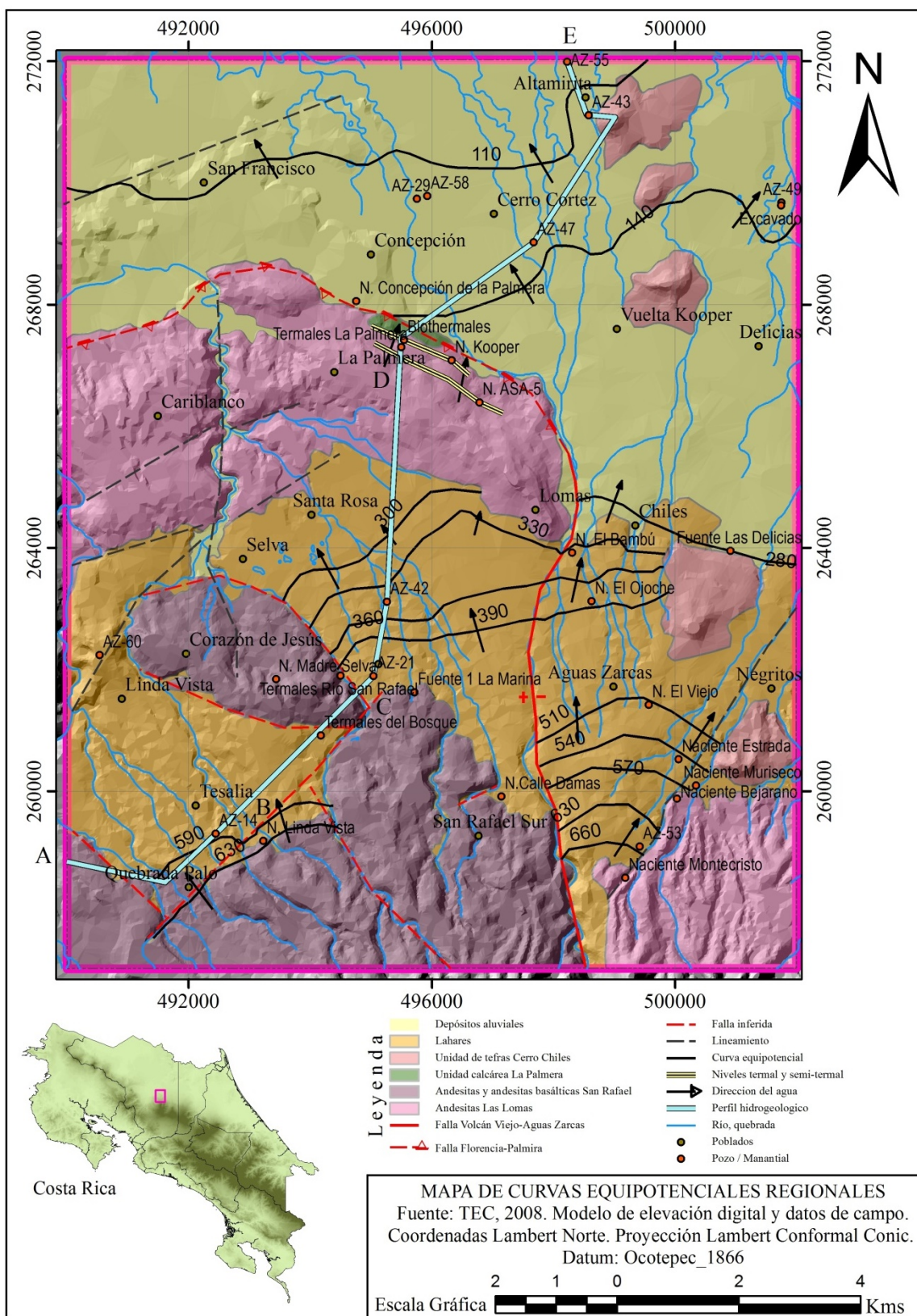
ANEXO 6. Rasgos Hidrogeológicos

Anexo 6A Aforos diferenciales en el río Aguas Zarcas utilizados como mecanismo para delimitar tramos influentes-efluentes.



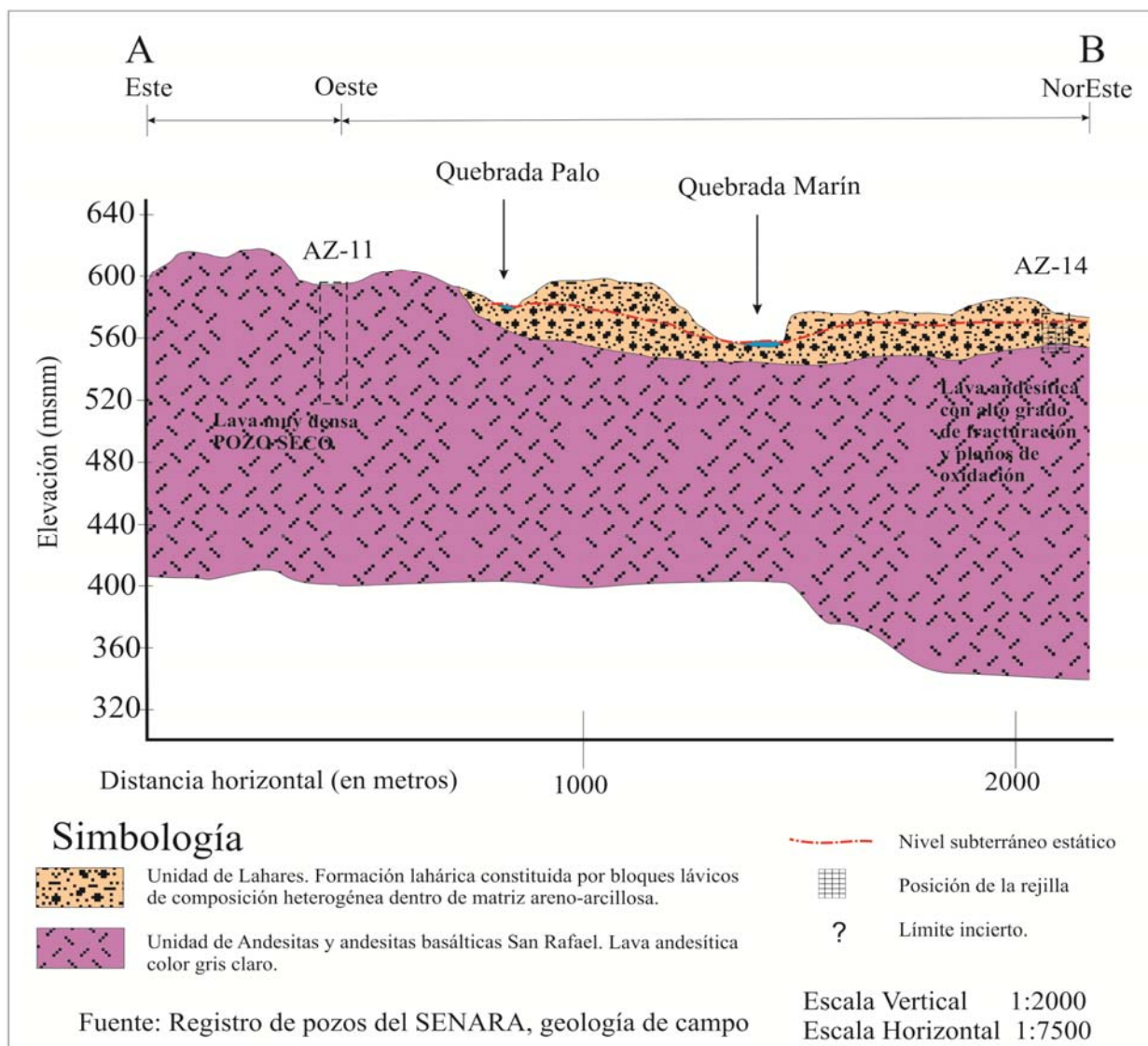
Tomado de: Corrales & Zuñiga, 2012.

Anexo 6B Curvas equipotenciales regionales para algunas zonas del área de estudio.



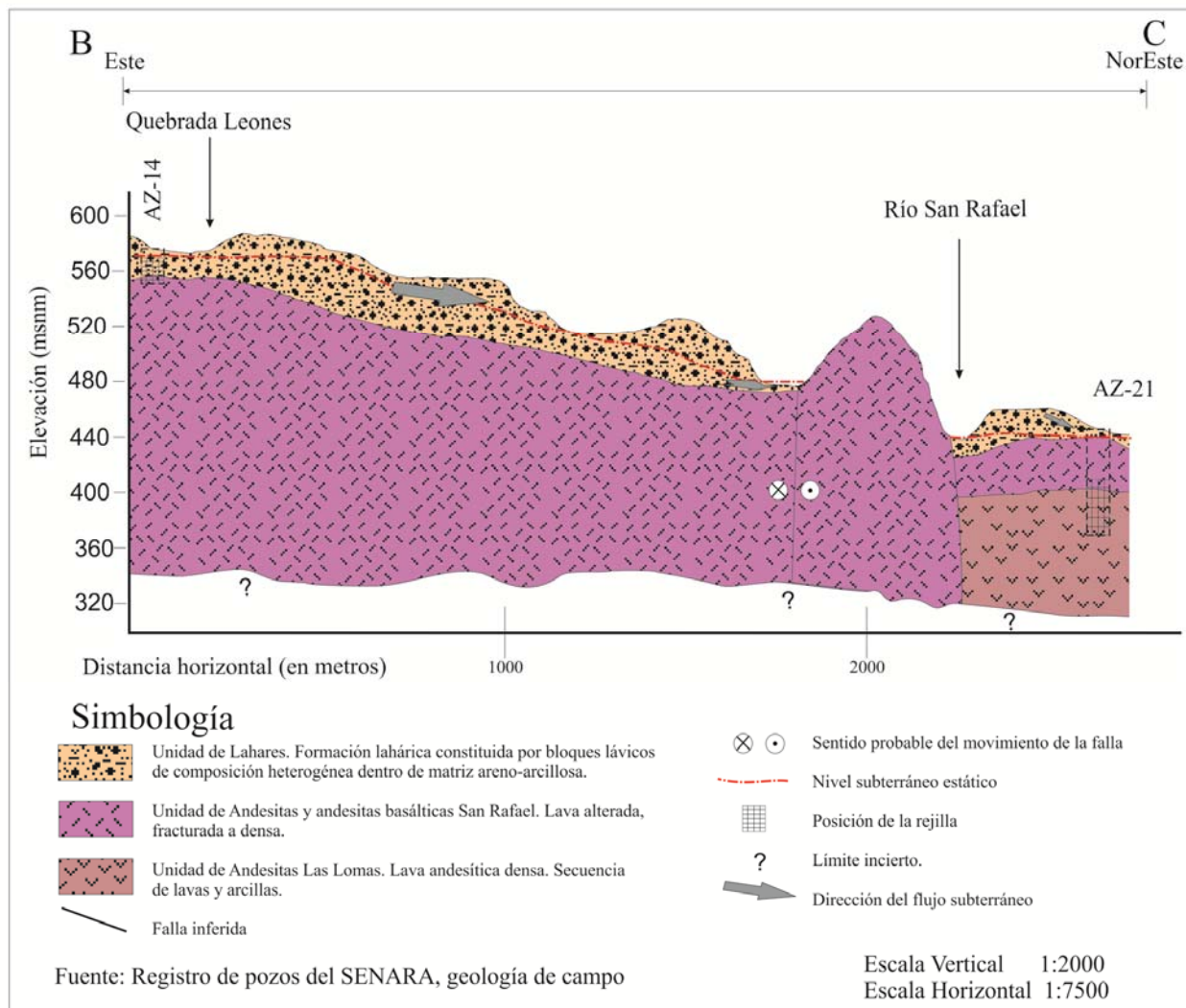
Fuente: registro de pozos del SENARA, información geológica de campo.

Anexo 6C. Perfiles hidrogeológicos, Segmento A-B



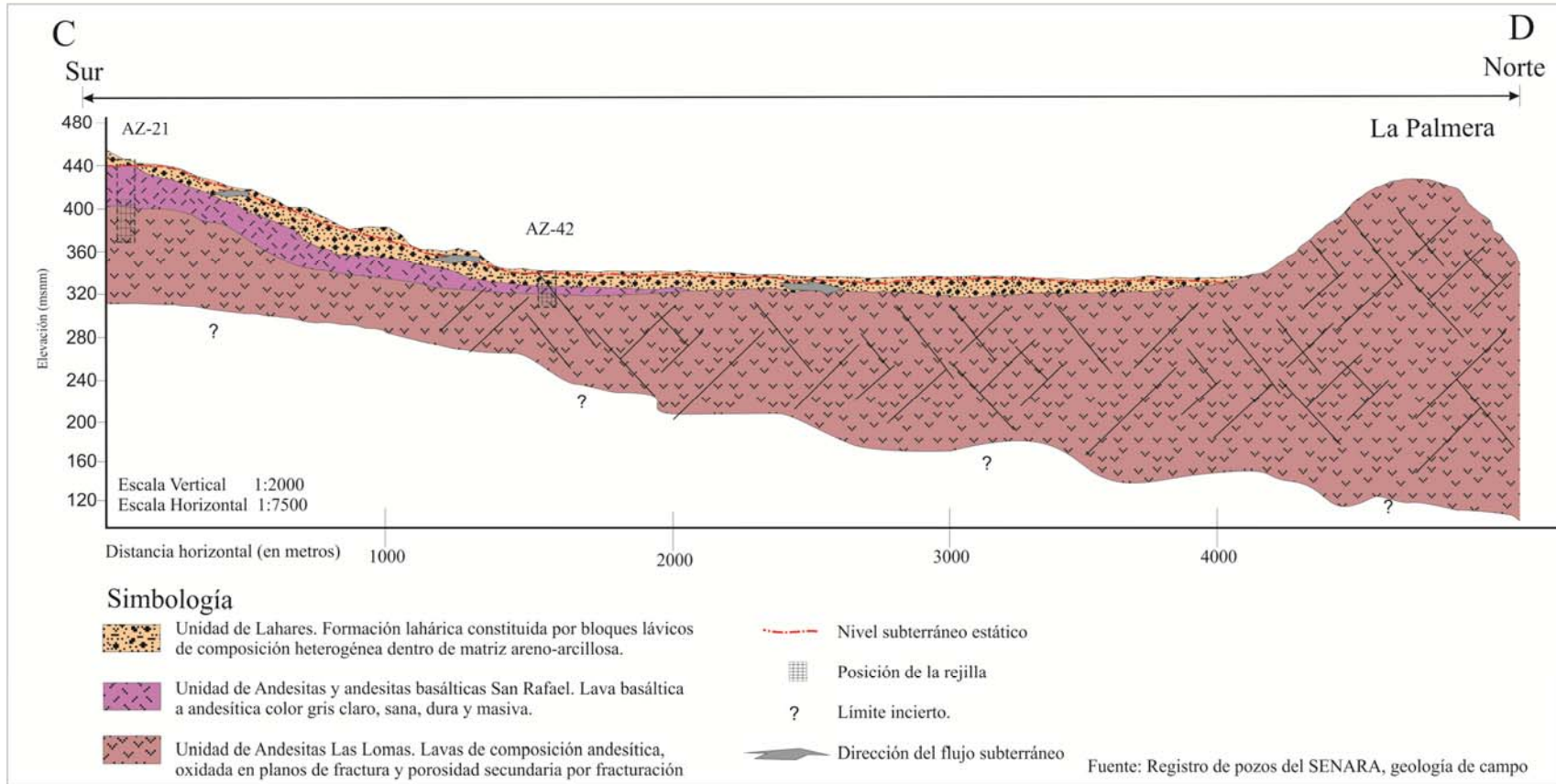
Fuente: registro de pozos del SENARA, información geológica de campo.

Anexo 6D. Perfiles hidrogeológicos, segmento B-C



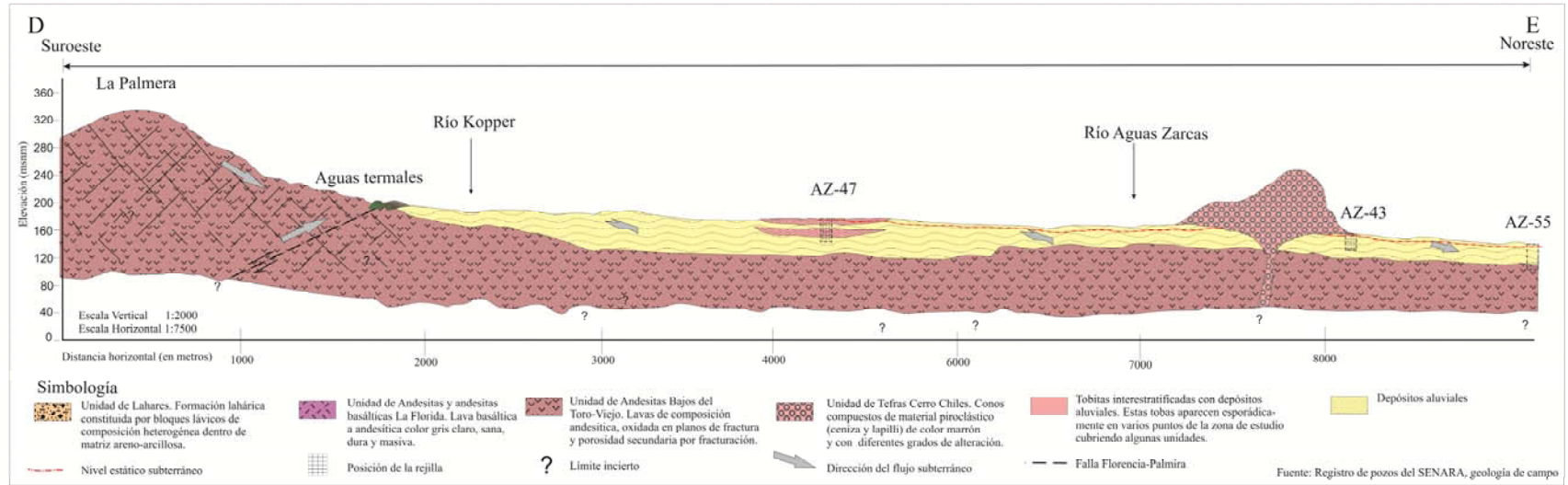
Fuente: registro de pozos del SENARA, información geológica de campo.

Anexo 6E. Perfiles hidrogeológicos, segmento C-D



Fuente: registro de pozos del SENARA, información geológica de campo.

Anexo 6F. Perfiles hidrogeológicos, segmento D-E



Fuente: registro de pozos del SENARA, información geológica de campo.

ANEXO 7. Hidrogeoquímica

Anexo 7A. Parámetros físico-químicos medidos en el campo.

ESTACION	REFERENCIA	MUESTREO	CODIGO MUESTRA	FECHA	pH	CE	Temperatura	Eh	OD	% Saturación	Alcalinidad
P1	AZ-14 Centro Rural Metodista	1	LCA-0089-2012 (17)	22/05/2012	6.55	120.00	24.00	340.00	7.30		70.87
		2	LCA-0170-2012 (15)	23/08/2012	6.12	102.30	24.20		4.80	60.00	61.28
		3	LCA-0205-2012 (15)	17/10/2012	6.11	103.90	23.30	23.00	5.20	66.00	49.38
P2	AZ-21 INA	1	LCA-0089-2012 (8)	10/05/2012	6.10	73.00	25.30	394.00	6.40		29.18
		2	LCA-0170-2012 (22)	24/08/2012	5.40	47.60	25.20		5.68	69.00	13.09
		3	LCA-0205-2012 (22)	18/10/2012	4.98	49.70	25.20	6.00	3.80	67.00	18.44
P3	AZ-29 Ticofrut	1	LCA-0089-2012 (4)	09/05/2012	7.66	264.00	27.60	228.00	6.50		110.78
		2	LCA-0170-2012 (18)	23/08/2012	7.50	273.90	26.80		0.70	8.70	101.14
		3	LCA-0205-2012 (18)	18/10/2012	7.15	276.90	27.70	27.60	0.60	7.00	109.46
P4	AZ-43 Altamirita ASA-5	1	LCA-0089-2012 (5)	09/05/2012	6.76	186.00	26.80	143.00	9.80		110.18
		2	LCA-0170-2012 (12)	22/08/2012	6.53	183.30			6.32	78.10	105.89
		3	LCA-0205-2012 (12)	17/10/2012	6.21	209.80	27.10	41.40	6.30	81.00	108.87
P5	AZ-53 Avícola Pozos	1	LCA-0089-2012 (9)	10/05/2012	6.28	114.00	22.80	257.00	2.20		66.11
		2	LCA-0170-2012 (20)	23/08/2012	6.04	95.00	23.20		2.24	26.30	65.44
		3	LCA-0205-2012 (20)	18/10/2012	5.90	104.10	23.40	35.00	1.90	24.00	62.47
P6	AZ-55 Prosanca	1	LCA-0089-2012 (16)	22/05/2012	6.60	211.00	27.10	300.00	3.00		83.98
		2	LCA-0170-2012 (17)	23/08/2012	6.51	207.40	26.00		1.50	19.00	100.54
		3	LCA-0205-2012(17)	18/10/2012	6.14	219.70	27.00	46.40	1.10	14.00	108.27
P7	AZ-49 Finca Piñales Las Delicias - Perforado	1	LCA-0089-2012 (2)	09/05/2012	6.48	202.00	27.30	302.00	3.10	39.00	96.19
		2	LCA-0170-2012 (5)	21/08/2012	6.01	202.30	27.00	283.00	5.10	65.00	88.64
		3	LCA-0205-2012 (5)	16/10/2012	5.84	198.00	27.30	51.60	3.00	39.00	89.24
P8	Finca Piñales Las Delicias - Excavado	1	LCA-0089-2012 (3)	09/05/2012	6.24	170.00	27.10	240.00	2.00		97.68
		2	LCA-0170-2012 (4)	21/08/2012	5.82	114.30	26.80	200.00	3.90	49.00	41.95
		3	LCA-0205-2012 (4)	16/10/2012	5.17	109.40	27.20	34.60	3.40	42.00	49.38
NSA1	Naciente Bejarano	4	AyA - 1	23/08/12	6.88	110.00	21.80				
NSA2	Naciente Estrada	4	AyA - 2	22/08/12	7.85	89.00	19.60				
NSA3	Naciente Montecristo	4	AyA - 7	23/08/12	7.10	83.00	19.70				
NSA4	Naciente Las Delicias	4	AyA - 13	23/08/12	7.10	177.00	24.90				
NSA5	Naciente Muriseco	4	AyA - 14	23/08/12	7.98	83.00	19.40				
NCA1	Naciente El Viejo -	1	LCA-0089-2012 (1)	08/05/2012	7.62	133.00	23.50	325.00	5.10	61.00	66.71

ESTACION	REFERENCIA	MUESTREO	CODIGO MUESTRA	FECHA	pH	CE	Temperatura	Eh	OD	% Saturación	Alcalinidad
	Acueducto Los Chiles	2	LCA-0170-2012 (3)	21/08/2012	7.58	125.00	21.00	192.00	4.50		69.60
		3	LCA-0205-2012 (3)	16/10/2012	7.28	115.60	21.50	33.00	4.50	53.00	66.04
		4	AyA - 10	21/08/12	7.62	134.00	20.50				
NCA2	Naciente El Ojoche - Acueducto Los Chiles	1	LCA-0089-2012 (10)	10/05/2012	6.80	120.00	22.50	363.00	6.50		57.77
		2	LCA-0170-2012 (1)	21/08/2012	7.28	143.00	21.90	205.00	6.10	72.00	71.98
		3	LCA-0205-2012 (1)	16/10/2012	7.15	134.40	25.00	42.60	5.70	68.00	71.39
		4	AyA - 12	21/08/12	7.10	148.00	22.20				
NCA3	Naciente El Bambú - Acueducto Los Chiles	1	LCA-0089-2012 (11)	10/05/2012	7.38	222.00	23.50	311.00	3.80		103.63
		2	LCA-0170-2012 (2)	21/08/2012	7.27	253.00	24.00	223.00	1.70	22.00	96.97
		3	LCA-0205-2012 (2)	16/10/2012	7.27	235.70	24.00	30.00	3.40	45.00	99.35
		4	AyA - 11	24/08/12	7.50	182.00	23.50				
NCA4	Concepción de la Palmera	1	LCA-0089-2012 (6)	09/05/2012	6.87	193.00	25.70	331.00	7.30		87.55
		2	LCA-0170-2012 (11)	22/08/2012	6.52	246.00	26.00	185.00	6.23	76.00	96.38
		3	LCA-0205-2012 (11)	17/10/2012	6.59	230.30	26.10	26.00	4.50	57.00	108.87
		4	AyA - 4	20/08/12	7.30	192.00	26.00				
NCA5	Naciente ASA-5	1	LCA-0089-2012 (14)	21/05/2012	6.93	247.00	24.70	304.00	7.00		94.70
		2	LCA-0170-2012 (9)	22/08/2012	5.76	293.00	26.10	231.00	4.76	59.00	107.08
		3	LCA-0205-2012 (9)	17/10/2012	6.62	265.70	24.70	-183.90	6.30	78.00	108.27
NCA6	Naciente Vuelta de Kooper	1	LCA-0089-2012 (15)	21/05/2012	6.50	623.00	27.50	364.00	4.30		143.00
		2	LCA-0170-2012 (10)	22/08/2012	6.17	752.00	27.30	200.00	4.04	51.30	203.46
		3	LCA-0205-2012 (10)	17/10/2012	5.85	894.00	23.90	17.80	3.50	46.00	216.55
		4	AyA - 6	28/08/12	6.24	625.00	21.50				
NCA7	Naciente Calle Damas - Acueducto La Palmera	1	LCA-0089-2012 (12)	21/05/2012	6.80	125.00	22.00	280.00	5.90		57.77
		2	LCA-0170-2012 (8)	22/08/2012	5.54	110.00	23.40	194.00	5.10	62.00	48.19
		3	LCA-0205-2012 (8)	18/10/2012	6.34	106.10	21.60	32.80	5.40	66.00	61.28
		4	AyA - 9	28/08/12	6.70	105.00	21.60				
NCA8	Naciente Madre Selva - Acueducto La Palmera	1	LCA-0089-2012 (13)	21/05/2012	6.80	292.00	21.80	305.00	4.80		196.54
		2	LCA-0170-2012 (7)	22/08/2012	6.46	325.00	22.00	350.00	5.30	64.00	191.56
		3	LCA-0205-2012 (7)	18/10/2012	6.19	283.40	21.80	27.00	5.10	61.00	190.37
		4	AyA - 8	28/08/12	6.61	271.00	21.70				
NCA9	Naciente Los Leones -	1	LCA-0089-2012 (7)	11/05/2012	6.60	107.00	20.90	339.00	6.90		58.96

ESTACION	REFERENCIA	MUESTREO	CODIGO MUESTRA	FECHA	pH	CE	Temperatura	Eh	OD	% Saturación	Alcalinidad
	Linda Vista	2	LCA-0170-2012 (14)	23/08/2012	6.36	103.00	21.20		6.40	77.00	61.28
		3	LCA-0205-2012 (14)		4.81	90.70	21.00	-21.20	6.70	81.00	58.30
NCA10	Fuente 1 - La Marina	4	AyA - 5	28/08/12	6.35	114.00	22.10				
NCA11	Quebrada Fria - Finca Biothermales	4	AyA - 3	20/08/12	7.47	868.00	28.90				
RAZ1	Rio Aguas Zarcas Punto 1	4	AyA - 15	20/08/12	4.35	227.00	20.40				
RAZ2	Rio Aguas Zarcas Punto 3	4	AyA - 16	20/08/12	4.46	194.00	21.00				
RAZ3	Rio Aguas Zarcas Punto 5	4	AyA - 17	20/08/12	4.45	184.00	21.70				
RAZ4	Rio Aguas Zarcas Punto 7	4	AyA - 18	21/08/12	4.42	192.00	21.00				
RAZ5	Rio Aguas Zarcas Punto 9	4	AyA - 19	21/08/12	4.84	160.00	23.60				
RAZ6	Rio Aguas Zarcas Punto 11	4	AyA - 20	21/08/12	5.57	124.00	24.80				
RAZ7	Rio Aguas Zarcas Punto 13	4	AyA - 21	21/08/12	5.33	123.00	25.20				
RAZ8	Rio Aguas Zarcas Punto 15	4	AyA - 22	22/08/12	5.10	119.00	21.80				
RAZ9	Rio Aguas Zarcas Punto 27	4	AyA - 28	22/08/12	4.74	126.00	23.10				
RAZ10	Rio Aguas Zarcas Punto 29	4	AyA - 29	22/08/12	4.77	125.00	24.30				
RAZ11	Rio Aguas Zarcas Punto 31	4	AyA - 30	23/08/12	5.02	122.00	23.10				
RAZ12	Rio Aguas Zarcas Punto 33	4	AyA - 31	23/08/12	6.49	112.00	23.40				
RAZ13	Rio Aguas Zarcas Punto 35	4	AyA - 32	23/08/12	6.80	112.00	23.50				

ESTACION	REFERENCIA	MUESTREO	CODIGO MUESTRA	FECHA	pH	CE	Temperatura	Eh	OD	% Saturación	Alcalinidad
RAZ14	Rio Aguas Zarcas Punto 37	4	AyA - 33	23/08/12	6.88	112.00	23.60				
RAZ15	Rio Aguas Zarcas Punto 39	4	AyA - 34	23/08/12	7.01	113.00	213.80				
RAZ16	Rio Aguas Zarcas Punto 41	4	AyA - 35	23/08/12	7.09	118.00	24.20				
RAZ17	Rio Aguas Zarcas Punto 43	4	AyA - 36	23/08/12	7.11	114.00	24.30				
RAZ18	Rio Aguas Zarcas Punto 45	4	AyA - 37	23/08/12	7.13	115.00	24.50				
RAZ19	Rio Aguas Zarcas Punto 47	4	AyA - 38	23/08/12	7.08	114.00	24.70				
RAZ20	Rio Aguas Zarcas Punto 50	4	AyA - 39	23/08/12	7.13	115.00	26.00				
RAZ21	Rio Aguas Zarcas Punto 52	4	AyA - 40	23/08/12	7.15	116.00	27.20				
RAZ22	Rio Aguas Zarcas Punto 54	4	AyA - 41	23/08/12	7.23	116.00	27.70				
RAZ23	Rio Aguas Zarcas Punto 56	4	AyA - 42	24/08/12	7.08	121.00	24.50				
RAZ24	Rio Aguas Zarcas Punto 58	4	AyA - 43	24/08/12	7.20	122.00	25.10				
RAZ25	Rio Aguas Zarcas	2	LCA-0170-2012 (16)	23/08/2012	4.54	217.70	22.10		3.20	39.00	2.00
		3	LCA-0205-2012 (16)	18/10/2012	4.12	260.90	21.50	-21.00	8.60	104.00	2.38
RK1	Rio Kopper Punto 17	4	AyA - 23	27/08/12	4.54	167.00	27.70				
RK2	Rio Kopper Punto 19	4	AyA - 24	27/08/12	4.39	165.00	29.40				
RK3	Rio Kopper Punto 21	4	AyA - 25	27/08/12	7.32	225.00	29.70				
RK4	Rio Kopper Punto 23	4	AyA - 26	27/08/12	8.16	224.00	31.10				
RK5	Rio Kopper Punto 25	4	AyA - 27	27/08/12	7.84	188.00	31.00				
RK6	Rio Kopper - Finca Pilo	2	LCA-0170-2012 (19)	23/08/2012	6.25	189.30	24.30		6.46	77.00	< 1.6
		3	LCA-0205-2012 (19)	17/10/2012	4.62	236.00	25.10	42.10	7.10	87.00	< 1.6
RSR1	Rio San Rafael	2	LCA-0170-2012 (21)	24/08/2012	8.05	198.50	24.60		5.58	65.00	53.54

Anexo 7B. Balance iónico calculado para todas las muestras

EST.	REFERENCIA	M	CODIGO MUESTRA	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Na ⁺	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	Suma cation	Suma anion	% Error	CE	E.N.acep table	Clasificación por iones dominantes
		Mue stre o		meq/L	meq/L	meq/L	meq/L	meq/L	meq/L	meq/L	meq/L	meq/L	meq/L	%	µS/cm	(S/N)	
P1	AZ-14 Centro Rural Metodista	1	LCA-0089-2012 (17)	0.65	0.25	0.05	0.23	0.03	1.161	0.06	0.0131	1.18	1.26	-3.23	120.00	S	Bicarbonatada-cálcica
		2	LCA-0170-2012 (15)	0.65	0.20	0.05	0.21	0.03	1.004	0.08	0.0245	1.11	1.14	-1.27	102.30	S	Bicarbonatada-cálcica
		3	LCA-0205-2012 (15)	0.56	0.23	0.05	0.22	0.01	0.809	0.04	0.0047	1.06	0.87	10.34	103.90	S	Bicarbonatada-cálcica
P2	AZ-21 INA	1	LCA-0089-2012 (8)	0.26	0.21	0.03	0.14	0.03	0.478	0.10	0.0539	0.64	0.67	-2.14	73.00	S	Bicarbonatada-cálcica- magnésica
		2	LCA-0170-2012 (22)	0.19	0.13	0.04	0.14	0.05	0.215	0.12	0.0726	0.50	0.45	5.07	47.60	S	Bicarbonatada-cálcica- magnésica
		3	LCA-0205-2012 (22)	0.18	0.18	0.01	0.12	0.02	0.302	0.07	0.0434	0.48	0.44	4.85	49.70	S	Bicarbonatada-cálcica- magnésica
P3	AZ-29 Ticofrut	1	LCA-0089-2012 (4)	0.76	0.77	0.15	0.83	0.98	1.816	0.19	0.0213	2.51	3.01	-9.15	264.00	S	Bicarbonatada- sulfatada-sódica- magnésica
		2	LCA-0170-2012 (18)	0.87	0.77	0.16	0.86	1.10	1.658	0.22	0.0169	2.65	3.00	-6.15	273.90	S	Bicarbonatada- sulfatada-cálcica-sódica
		3	LCA-0205-2012 (18)	0.72	0.88	0.23	0.79	0.62	1.794	0.14	0.0139	2.62	2.58	0.79	276.90	S	Bicarbonatada- magnésica-sódica
P4	AZ-43 Altamirita ASA-5	1	LCA-0089-2012 (5)	0.80	0.77	0.06	0.36	0.18	1.806	0.12	0.0131	1.99	2.11	-2.89	186.00	S	Bicarbonatada-cálcica- magnésica
		2	LCA-0170-2012 (12)	0.88	0.97	0.05	0.39	0.21	1.735	0.13	0.0192	2.29	2.10	4.37	183.30	S	Bicarbonatada- magnésica-cálcica
		3	LCA-0205-2012 (12)	0.84	0.80	0.05	0.37	0.13	1.784	0.09	0.0047	2.06	2.01	1.26	209.80	S	Bicarbonatada-cálcica- magnésica
P5	AZ-53 Avícola Pozos	1	LCA-0089-2012 (9)	0.37	0.41	0.02	0.14	0.04	1.083	0.05	0.0198	0.94	1.20	-12.08	114.00	S	Bicarbonatada- magnésica-cálcica
		2	LCA-0170-2012 (20)	0.48	0.49	0.03	0.17	0.05	1.072	0.06	0.0168	1.17	1.20	-0.98	95.00	S	Bicarbonatada- magnésica-cálcica
		3	LCA-0205-2012 (20)	0.39	0.49	0.02	0.13	0.02	1.024	0.04	0.0208	1.03	1.10	-3.37	104.10	S	Bicarbonatada- magnésica-cálcica
P6	AZ-55 Prosanca	1	LCA-0089-2012 (16)	0.65	0.87	0.08	0.51	0.33	1.376	0.14	0.0515	2.12	1.90	5.52	211.00	S	Bicarbonatada- magnésica-cálcica
		2	LCA-0170-2012 (17)	0.71	0.81	0.07	0.49	0.32	1.648	0.16	0.0655	2.08	2.20	-2.61	207.40	S	Bicarbonatada- magnésica-cálcica
		3	LCA-0205-2012(17)	0.66	0.84	0.07	0.50	0.24	1.774	0.11	0.0348	2.07	2.15	-2.02	219.70	S	Bicarbonatada- magnésica-cálcica
P7	AZ-49 Finca Piñales	1	LCA-0089-2012 (2)	0.90	0.65	0.05	0.36	0.09	1.576	0.23	0.2740	1.95	2.17	-5.28	202.00	S	Bicarbonatada-cálcica- magnésica

EST.	REFERENCIA	M	CODIGO MUESTRA	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Na ⁺	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	Suma cation	Suma anion	% Error	CE	E.N.aceptable	Clasificación por iones dominantes
	Las Delicias - Perforado	2	LCA-0170-2012 (5)	8.58	7.32	0.05	0.38	0.03	1.453	0.01	0.0216	16.34	1.51	83.08	202.30	N	Bicarbonatada-cálcica-magnésica
		3	LCA-0205-2012 (5)	0.88	0.68	0.05	0.39	0.07	1.463	0.18	0.2023	1.99	1.91	2.12	198.00	S	Bicarbonatada-cálcica-magnésica
P8	Finca Piñales Las Delicias - Excavado	1	LCA-0089-2012 (3)	0.74	0.64	0.06	0.35	0.06	1.601	0.15	0.0608	1.79	1.87	-2.25	170.00	S	Bicarbonatada-cálcica-magnésica
		2	LCA-0170-2012 (4)	4.44	3.04	0.04	0.21	0.08	0.673	0.12	0.1244	7.74	0.99	77.31	114.30	N	Bicarbonatada-cálcica-magnésica
		3	LCA-0205-2012 (4)	0.41	0.41	0.03	0.21	0.05	0.809	0.08	0.0621	1.06	1.00	2.77	109.40	S	Bicarbonatada-cálcica-magnésica
NSA1	Naciente Bejarano	4	AyA - 1	0.55	0.25	0.04	0.23	0.03	0.442	0.08	0.0197	1.07	0.58	29.92	110.00	N	Bicarbonatada-cálcica
NSA2	Naciente Estrada	4	AyA - 2	0.35	0.17	0.06	0.20	0.06	0.115	0.08	0.0179	0.78	0.28	47.91	89.00	N	Bicarbonatada-clorurada-cálcica-sódica
NSA3	Naciente Montecristo	4	AyA - 7	0.38	0.16	0.04	0.17	0.03	0.116	0.06	0.0155	0.75	0.22	55.00	83.00	N	Bicarbonatada-clorurada-cálcica
NSA4	Naciente Las Delicias	4	AyA - 13	0.96	0.94	0.06	0.27	0.05	0.179	0.12	0.0611	2.22	0.40	69.35	177.00	N	Bicarbonatada-clorurada-cálcica-magnésica
NSA5	Naciente Muriseco	4	AyA - 14	0.41	0.07	0.06	0.18	0.04	0.000	0.07	0.0179	0.73	0.13	70.05	83.00	N	Clorurada-sulfatada-cálcica
NCA1	Naciente El Viejo - Acueducto Los Chiles	1	LCA-0089-2012 (1)	0.59	0.38	0.06	0.29	0.16	1.093	0.06	0.0168	1.31	1.33	-0.66	133.00	S	Bicarbonatada-cálcica-magnésica
		2	LCA-0170-2012 (3)	5.74	3.54	0.06	0.30	0.17	1.141	0.07	0.0182	9.64	1.40	74.61	125.00	N	Bicarbonatada-cálcica-magnésica
		3	LCA-0205-2012 (3)	0.56	0.33	0.05	0.30	0.12	1.082	0.05	0.0118	1.24	1.26	-0.62	115.60	S	Bicarbonatada-cálcica-magnésica
		4	AyA - 10	0.58	0.33	0.07	0.36	0.18	0.869	0.07	0.0277	1.34	1.14	7.96	134.00	S	Bicarbonatada-cálcica-magnésica
NCA2	Naciente El Ojoche - Acueducto Los Chiles	1	LCA-0089-2012 (10)	0.41	0.36	0.06	0.25	0.13	0.947	0.12	0.0131	1.08	1.22	-6.16	120.00	S	Bicarbonatada-cálcica-magnésica
		2	LCA-0170-2012 (1)	5.29	4.61	0.09	0.35	0.16	1.180	0.18	0.0282	10.34	1.55	73.95	143.00	N	Bicarbonatada-cálcica-magnésica
		3	LCA-0205-2012 (1)	0.49	0.49	0.08	0.35	0.11	1.170	0.12	0.0047	1.41	1.41	0.09	134.40	S	Bicarbonatada-cálcica-magnésica
		4	AyA - 12	0.54	0.46	0.10	0.38	0.19	0.934	0.20	0.0202	1.48	1.34	4.94	148.00	S	Bicarbonatada-cálcica-magnésica
NCA3	Naciente El Bambú - Acueducto Los Chiles	1	LCA-0089-2012 (11)	0.74	0.77	0.12	0.47	0.24	1.698	0.54	0.0131	2.10	2.50	-8.59	222.00	S	Bicarbonatada-magnésica-cálcica
		2	LCA-0170-2012 (2)	8.18	0.99	0.13	0.53	0.28	1.589	0.61	0.0289	9.83	2.51	59.35	253.00	N	Bicarbonatada-cálcica
		3	LCA-0205-2012 (2)	0.72	0.80	0.12	0.52	0.20	1.628	0.35	0.0047	2.15	2.18	-0.61	235.70	S	Bicarbonatada-magnésica-cálcica
		4	AyA - 11	0.78	0.75	0.13	0.54	0.29	1.246	0.60	0.0171	2.20	2.15	1.28	182.00	S	Bicarbonatada-cálcica-magnésica

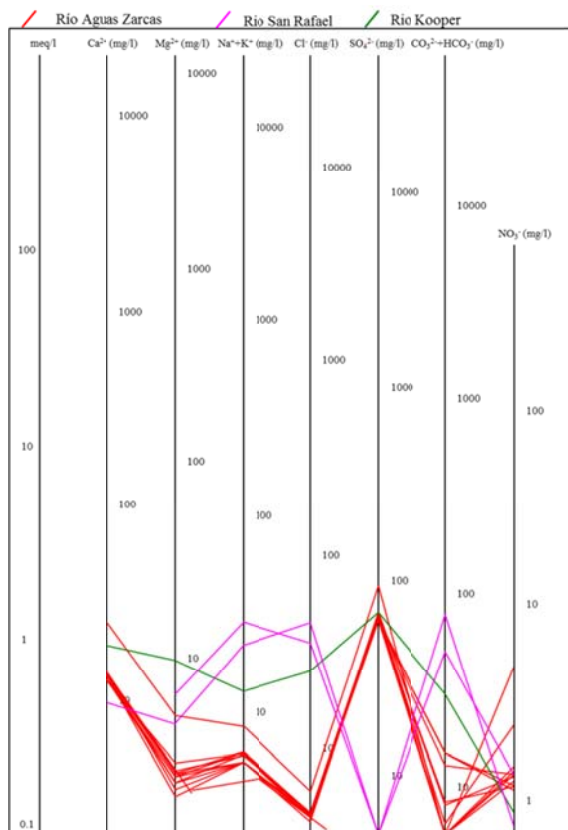
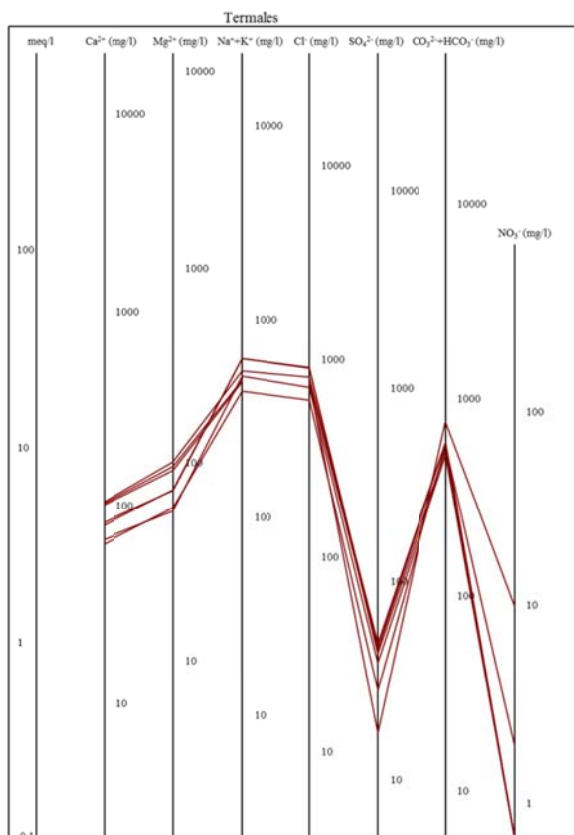
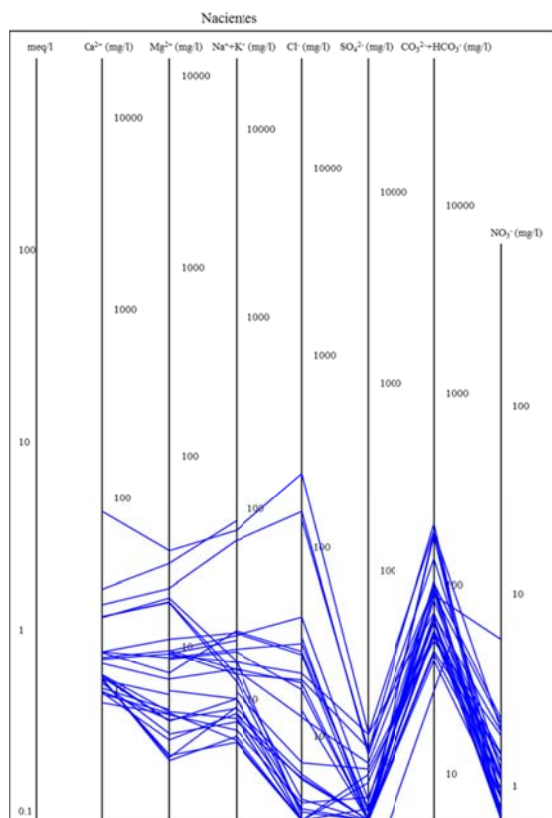
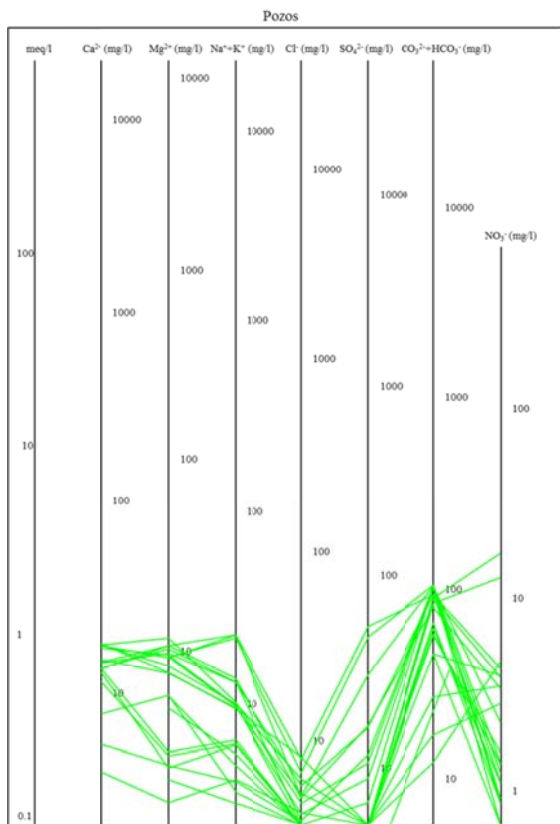
EST.	REFERENCIA	M	CODIGO MUESTRA	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Na ⁺	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	Suma cation	Suma anion	% Error	CE	E.N.aceptable	Clasificación por iones dominantes
NCA4	Concepción de la Palmera	1	LCA-0089-2012 (6)	0.66	0.55	0.09	0.54	0.09	1.435	0.52	0.0190	1.85	2.06	-5.40	193.00	S	Bicarbonatada-cálcica-magnésica
		2	LCA-0170-2012 (11)	0.78	0.72	0.11	0.70	0.11	1.580	0.84	0.0318	2.30	2.56	-5.32	246.00	S	Bicarbonatada-clorurada-cálcica-magnésica
		3	LCA-0205-2012 (11)	0.70	0.70	0.10	0.68	0.07	1.784	0.49	0.0111	2.18	2.36	-3.92	230.30	S	Bicarbonatada-cálcica-magnésica
		4	AyA - 4	0.77	0.60	0.13	0.88	0.12	1.196	0.78	0.0294	2.38	2.13	5.53	192.00	S	Bicarbonatada-clorurada-sódica-cálcica
NCA5	Naciente ASA-5	1	LCA-0089-2012 (14)	0.70	0.76	0.13	0.74	0.03	1.552	0.92	0.0892	2.33	2.59	-5.25	247.00	S	Bicarbonatada-clorurada-magnésica-sódica
		2	LCA-0170-2012 (9)	0.80	0.79	0.14	0.80	0.13	1.755	1.18	0.0339	2.53	3.09	-9.93	293.00	S	Bicarbonatada-clorurada-sódica-cálcica
		3	LCA-0205-2012 (9)	0.78	0.90	0.14	0.84	0.09	1.774	0.75	0.0100	2.66	2.62	0.69	265.70	S	Bicarbonatada-magnésica-sódica
NCA6	Naciente Vuelta de Kooper	1	LCA-0089-2012 (15)	1.35	1.70	0.28	2.67	0.22	2.343	4.30	0.0182	6.00	6.88	-6.83	623.00	S	Clorurada-bicarbonatada-sódica-magnésica
		2	LCA-0170-2012 (10)	4.27	2.66	0.32	3.09	0.29	3.334	6.77	0.0303	10.33	10.42	-0.44	752.00	S	Clorurada-cálcica-sódica
		3	LCA-0205-2012 (10)	1.67	2.22	0.33	3.41	0.24	3.549	3.81	0.0076	7.63	7.60	0.22	894.00	S	Clorurada-bicarbonatada-sódica-magnésica
		4	AyA - 6	1.62	2.01	0.38	3.09	0.29	2.540	6.00	0.0260	7.09	8.86	-11.12	625.00	N	Clorurada-sódica-magnésica
NCA7	Naciente Calle Damas - Acueducto La Palmera	1	LCA-0089-2012 (12)	0.48	0.34	0.05	0.34	0.03	0.947	0.18	0.0148	1.22	1.17	1.92	125.00	S	Bicarbonatada-cálcica-sódica
		2	LCA-0170-2012 (8)	0.47	0.26	0.05	0.31	0.04	0.790	0.16	0.0223	1.10	1.02	4.19	110.00	S	Bicarbonatada-cálcica-sódica
		3	LCA-0205-2012 (8)	0.51	0.39	0.04	0.33	0.02	1.004	0.12	0.0047	1.26	1.15	4.79	106.10	S	Bicarbonatada-cálcica-magnésica
		4	AyA - 9	0.52	0.29	0.05	0.27	0.04	0.754	0.17	0.0161	1.13	0.98	7.50	105.00	S	Bicarbonatada-cálcica-magnésica
NCA8	Naciente Madre Selva - Acueducto La Palmera	1	LCA-0089-2012 (13)	1.19	1.40	0.13	0.41	0.06	3.221	0.11	0.0131	3.13	3.41	-4.24	292.00	S	Bicarbonatada-magnésica-cálcica
		2	LCA-0170-2012 (7)	1.18	1.41	0.14	0.45	0.06	3.139	0.13	0.0131	3.18	3.34	-2.54	325.00	S	Bicarbonatada-magnésica-cálcica
		3	LCA-0205-2012 (7)	1.17	1.48	0.22	0.47	0.04	3.120	0.11	0.0047	3.33	3.27	0.92	283.40	S	Bicarbonatada-magnésica-cálcica
		4	AyA - 8	1.38	1.15	0.12	0.44	0.05	2.245	0.12	0.0142	3.09	2.44	11.88	271.00	N	Bicarbonatada-cálcica-magnésica
NCA9	Naciente Los Leones - Linda	1	LCA-0089-2012 (7)	0.54	0.22	0.06	0.20	0.03	0.966	0.06	0.0166	1.02	1.07	-2.12	107.00	S	Bicarbonatada-cálcica
		2	LCA-0170-2012 (14)	0.55	0.21	0.06	0.21	0.03	1.004	0.07	0.0224	1.04	1.12	-3.88	103.00	S	Bicarbonatada-cálcica

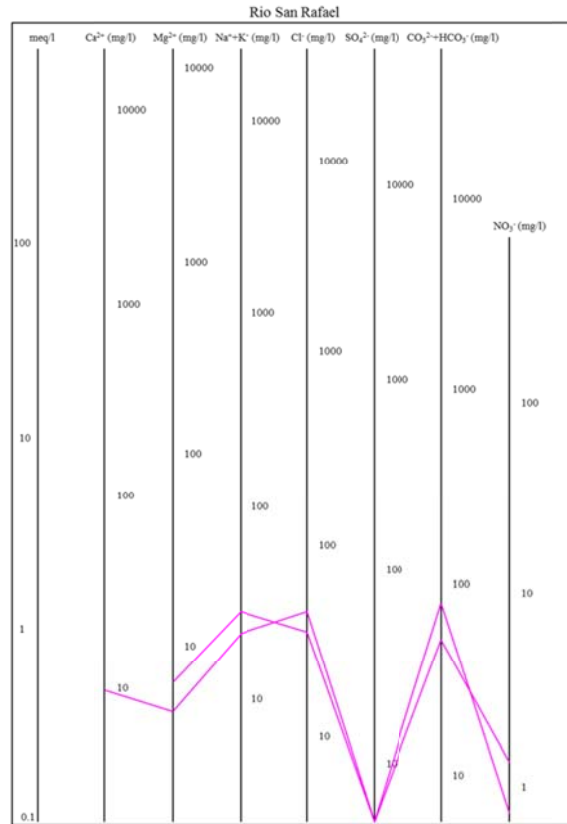
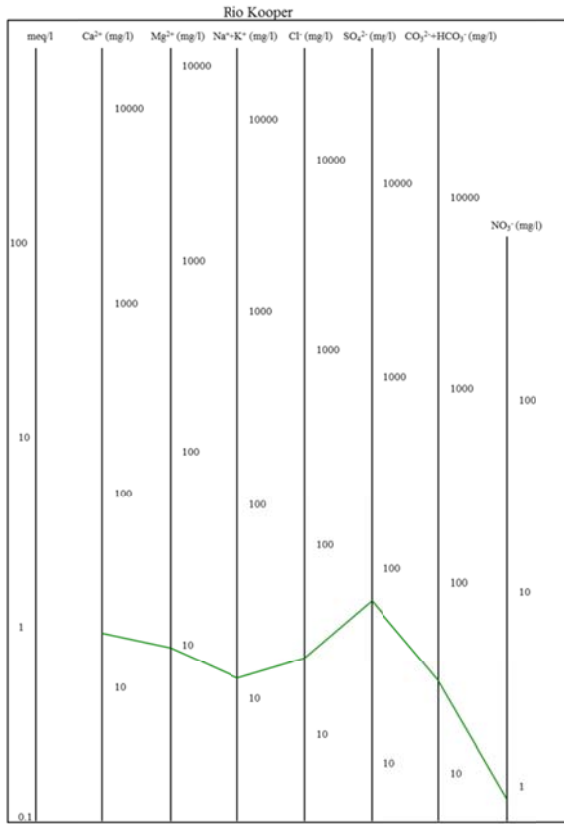
EST.	REFERENCIA	M	CODIGO MUESTRA	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Na ⁺	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	Suma cation	Suma anion	% Error	CE	E.N.aceptable	Clasificación por iones dominantes
	Vista	3	LCA-0205-2012 (14)	0.47	0.37	0.05	0.21	0.01	0.955	0.05	0.0113	1.10	1.02	3.67	90.70	S	Bicarbonatada-cálcica-magnésica
NCA10	Fuente 1 - La Marina	4	AyA - 5	0.55	0.21	0.05	0.35	0.06	0.688	0.39	0.0131	1.17	1.15	0.74	114.00	S	Bicarbonatada-clorurada-cálcica-sódica
NCA11	Quebrada Fria - Finca Biothermales	4	AyA - 3	1.73	2.58	0.53	6.09	0.47	3.327	13.79	0.0163	10.92	17.61	-23.42	868.00	N	Clorurada-sódica
RAZ1	Rio Aguas Zarcas Punto 1	4	AyA - 15	1.32	0.27	0.04	0.17	3.25	0.001	0.06	0.0131	1.80	3.32	-29.70	227.00	N	Sulfatada-cálcica
RAZ2	Rio Aguas Zarcas Punto 3	4	AyA - 16	1.35	0.19	0.04	0.17	3.24	0.033	0.02	0.0460	1.75	3.34	-31.10	194.00	N	Sulfatada-cálcica
RAZ3	Rio Aguas Zarcas Punto 5	4	AyA - 17	1.32	0.21	0.04	0.17	3.24	0.033	0.05	0.0131	1.75	3.33	-31.15	184.00	N	Sulfatada-cálcica
RAZ4	Rio Aguas Zarcas Punto 7	4	AyA - 18	1.32	0.27	0.04	0.18	3.30	0.033	0.05	0.0131	1.82	3.40	-30.41	192.00	N	Sulfatada-cálcica
RAZ5	Rio Aguas Zarcas Punto 9	4	AyA - 19	1.21	0.25	0.04	0.19	3.00	0.033	0.06	0.0131	1.69	3.10	-29.61	160.00	N	Sulfatada-cálcica
RAZ6	Rio Aguas Zarcas Punto 11	4	AyA - 20	0.85	0.21	0.04	0.17	2.01	0.836	0.08	0.0147	1.26	2.94	-39.78	124.00	N	Sulfatada-cálcica
RAZ7	Rio Aguas Zarcas Punto 13	4	AyA - 21	0.85	0.19	0.04	0.17	1.98	0.002	0.07	0.0147	1.25	2.07	-24.63	123.00	N	Sulfatada-cálcica
RAZ8	Rio Aguas Zarcas Punto 15	4	AyA - 22	1.14	0.16	0.04	0.15	2.07	0.197	0.07	0.0131	1.48	2.34	-22.50	119.00	N	Sulfatada-cálcica
RAZ9	Rio Aguas Zarcas Punto 27	4	AyA - 28	0.87	0.18	0.04	0.16	2.01	0.092	0.06	0.0131	1.25	2.18	-27.03	126.00	N	Sulfatada-cálcica
RAZ10	Rio Aguas Zarcas Punto 29	4	AyA - 29	0.88	0.16	0.04	0.16	2.09	0.000	0.08	0.0197	1.24	2.19	-27.72	125.00	N	Sulfatada-cálcica
RAZ11	Rio Aguas Zarcas Punto 31	4	AyA - 30	0.93	0.19	0.04	0.16	1.96	0.000	0.08	0.0166	1.32	2.06	-21.76	122.00	N	Sulfatada-cálcica
RAZ12	Rio Aguas Zarcas Punto 33	4	AyA - 31	0.66	0.21	0.05	0.20	1.34	0.000	0.41	0.1174	1.11	1.86	-25.31	112.00	N	Sulfatada-cálcica
RAZ13	Rio Aguas Zarcas Punto 35	4	AyA - 32	0.65	0.21	0.05	0.20	1.35	0.020	0.13	0.0226	1.10	1.53	-16.21	112.00	S	Sulfatada-cálcica

EST.	REFERENCIA	M	CODIGO MUESTRA	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Na ⁺	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	Suma cation	Suma anion	% Error	CE	E.N.aceptable	Clasificación por iones dominantes
RAZ14	Rio Aguas Zarcas Punto 37	4	AyA - 33	0.65	0.20	0.05	0.20	1.36	0.116	0.12	0.0371	1.09	1.63	-20.06	112.00	S	Sulfatada-cálcica
RAZ15	Rio Aguas Zarcas Punto 39	4	AyA - 34	0.66	0.21	0.05	0.20	1.36	0.000	0.12	0.0737	1.11	1.56	-16.97	113.00	S	Sulfatada-cálcica
RAZ16	Rio Aguas Zarcas Punto 41	4	AyA - 35	0.64	0.19	0.05	0.20	1.34	0.062	0.12	0.0203	1.07	1.54	-17.85	118.00	S	Sulfatada-cálcica
RAZ17	Rio Aguas Zarcas Punto 43	4	AyA - 36	0.65	0.16	0.05	0.20	1.35	0.000	0.12	0.0213	1.05	1.49	-17.32	114.00	S	Sulfatada-cálcica
RAZ18	Rio Aguas Zarcas Punto 45	4	AyA - 37	0.68	0.17	0.05	0.20	1.39	0.144	0.13	0.0197	1.10	1.68	-20.90	115.00	S	Sulfatada-cálcica
RAZ19	Rio Aguas Zarcas Punto 47	4	AyA - 38	0.66	0.19	0.05	0.21	1.39	0.150	0.12	0.0179	1.11	1.68	-20.50	114.00	S	Sulfatada-cálcica
RAZ20	Rio Aguas Zarcas Punto 50	4	AyA - 39	0.65	0.20	0.05	0.21	1.37	0.364	0.12	0.0131	1.11	1.87	-25.59	115.00	N	Sulfatada-cálcica
RAZ21	Rio Aguas Zarcas Punto 52	4	AyA - 40	0.65	0.20	0.05	0.21	1.30	0.008	0.13	0.0194	1.11	1.45	-13.33	116.00	S	Sulfatada-cálcica
RAZ22	Rio Aguas Zarcas Punto 54	4	AyA - 41	0.63	0.24	0.05	0.21	1.31	0.229	0.13	0.0203	1.13	1.69	-19.63	116.00	S	Sulfatada-cálcica
RAZ23	Rio Aguas Zarcas Punto 56	4	AyA - 42	0.68	0.21	0.05	0.20	1.31	0.262	0.13	0.0171	1.15	1.72	-19.95	121.00	S	Sulfatada-cálcica
RAZ24	Rio Aguas Zarcas Punto 58	4	AyA - 43	0.69	0.21	0.05	0.22	1.31	0.262	0.13	0.0182	1.17	1.72	-19.20	122.00	S	Sulfatada-cálcica
RAZ25	Rio Aguas Zarcas	2	LCA-0170-2012 (16)	1.34	0.22	0.04	0.17	3.07	0.029	0.06	0.0200	1.77	3.18	-28.45	217.70	N	Sulfatada-cálcica
		3	LCA-0205-2012 (16)	1.27	0.41	0.04	0.33	1.94	0.039	0.17	0.0047	2.04	2.15	-2.54	260.90	S	Sulfatada-cálcica
RK1	Rio Kopper Punto 17	4	AyA - 23	1.21	0.27	0.04	0.16	2.79	0.033	0.07	0.0131	1.68	2.90	-26.62	167.00	N	Sulfatada-cálcica
RK2	Rio Kopper Punto 19	4	AyA - 24	1.11	0.31	0.04	0.17	2.66	0.033	0.07	0.0131	1.64	2.77	-25.79	165.00	N	Sulfatada-cálcica
RK3	Rio Kopper Punto 21	4	AyA - 25	0.94	0.57	0.09	0.53	1.45	0.656	0.86	0.0153	2.12	2.98	-16.80	225.00	N	Sulfatada-clorurada-cálcica
RK4	Rio Kopper Punto 23	4	AyA - 26	0.90	0.53	0.08	0.53	1.50	0.606	0.80	0.0131	2.04	2.92	-17.68	224.00	N	Sulfatada-clorurada-cálcica
RK5	Rio Kopper Punto 25	4	AyA - 27	0.95	0.81	0.08	0.47	1.38	0.524	0.70	0.0131	2.30	2.62	-6.42	188.00	S	Sulfatada-clorurada-cálcica-magnésica
RK6	Rio Kopper -	2	LCA-0170-2012 (19)	1.07	0.25	0.05	0.26	2.47	0.026	0.21	0.0169	1.63	2.72	-25.22	189.30	N	Sulfatada-cálcica

EST.	REFERENCIA	M	CODIGO MUESTRA	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Na ⁺	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	Suma cation	Suma anion	% Error	CE	E.N.aceptable	Clasificación por iones dominantes	
	Finca Pilo	3	LCA-0205-2012 (19)	1.62	0.29	0.04	0.19	2.54	0.026	0.04	0.0047	2.13	2.61	-10.11	236.00	S	Sulfatada-cálcica	
RSR1	Río San Rafael	2	LCA-0170-2012 (21)	0.49	0.38	0.09	0.87	0.09	0.877	1.26	0.0203	1.83	2.24	-10.29	198.50	S	Clorurada-bicarbonatada-sódica	
		3	LCA-0205-2012 (21)	0.53	0.53	0.12	1.15	0.06	1.170	0.98	0.0113	2.32	2.23	1.90	259.30	S	Bicarbonatada-clorurada-sódica	
RC1	Río Ceibo	2	LCA-0170-2012 (25)															
T1	Termales sobre el Río San Rafael	0	51-A	5.19	7.97	1.68	20.58	0.95	10.423	21.69	0.0000	35.41	33.06	3.43	3260.00	S	Clorurada-bicarbonatada-sódica	
T2	Termales sobre el Río San Rafael	0	51-B	4.87	7.72	1.37	18.27	0.91	12.357	23.84	0.0000	32.22	37.11	-7.04	2980.00	N	Clorurada-bicarbonatada-sódica	
T3	Termales sobre el Río San Rafael	0	51-C	5.29	8.48	1.81	22.27	1.02	10.505	23.07	0.0000	37.85	34.60	4.49	3590.00	S	Clorurada-sódica	
T4	Termales sobre el Río San Rafael	0	51-D	3.81	6.95	1.41	16.96	0.81	10.309	22.62	0.0000	29.12	33.74	-7.34	2820.00	N	Clorurada-sódica	
T5	Termales La Palmera	0	52-A	4.06	6.03	1.67	27.06	0.88	9.292	25.39	0.0000	38.82	35.56	4.38	3710.00	S	Clorurada-sódica	
T6	Termales La Palmera	0	52-B	4.21	5.97	1.65	27.10	0.95	10.374	25.13	0.0000	38.93	36.46	3.28	3800.00	S	Clorurada-sódica	
T7	Termales La Palmera	0	52-C	4.38	6.10	1.69	28.45	0.92	10.145	25.56	0.0000	40.61	36.63	5.16	3760.00	N	Clorurada-sódica	
T8	Termales La Palmera	0	52-D	3.48	4.68	1.30	22.10	0.81	9.129	20.03	0.0000	31.55	29.96	2.58	3090.00	S	Clorurada-sódica	
T9	Termales del Bosque	1	LCA-0089-2012 (18)															
		2	LCA-0170-2012 (13)															
		3	LCA-0205-2012 (13)	3.27	4.91	1.21	17.88	0.58	9.964	17.60	0.0303	27.27	28.17	-1.63	3896.00	S	Clorurada-bicarbonatada-sódica	
T10	Biothermales	1	LCA-0089-2012 (19)															
		2	LCA-0170-2012 (6)													4258.00		
		3	LCA-0205-2012 (6)	5.06	7.54	1.65	19.93	0.35	13.485	21.69	0.1550	34.17	35.68	-2.16	4459.00	S	Clorurada-bicarbonatada-sódica	
T11	Biothermales	0	Muestra tomada por el propietario en 2009	4.72	7.08	1.73	16.96	0.87	12.783	29.62	0.0000	30.49	43.27	-17.33	3504.00	N	Clorurada-sódica	

Anexo 7C. Diagramas de Schoeller

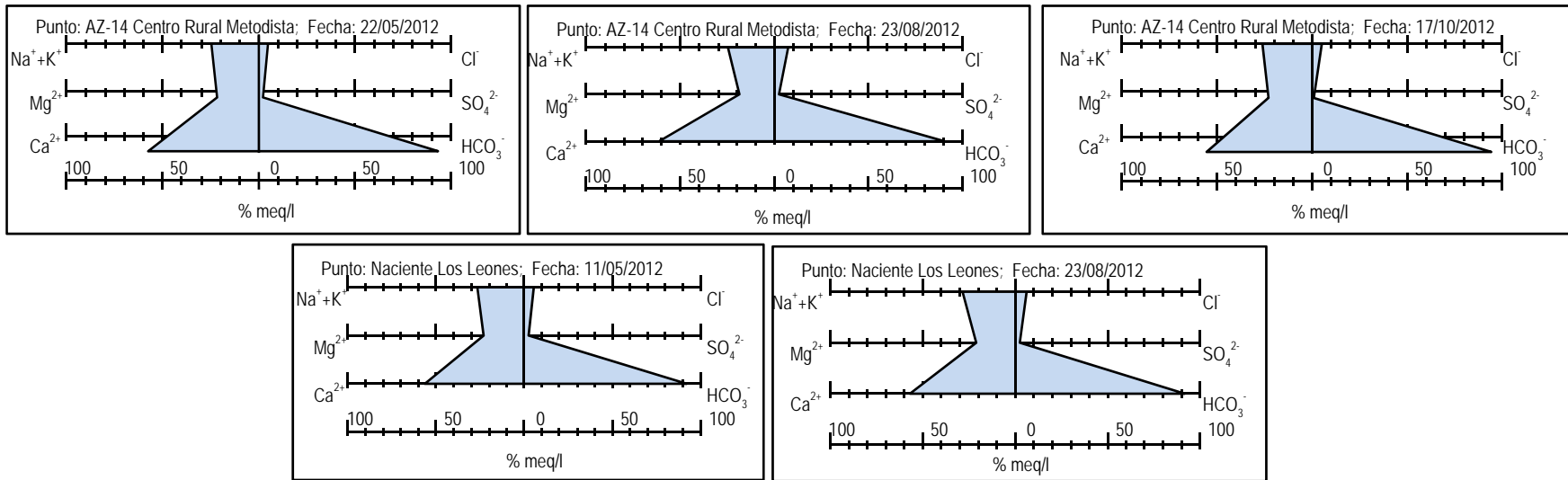




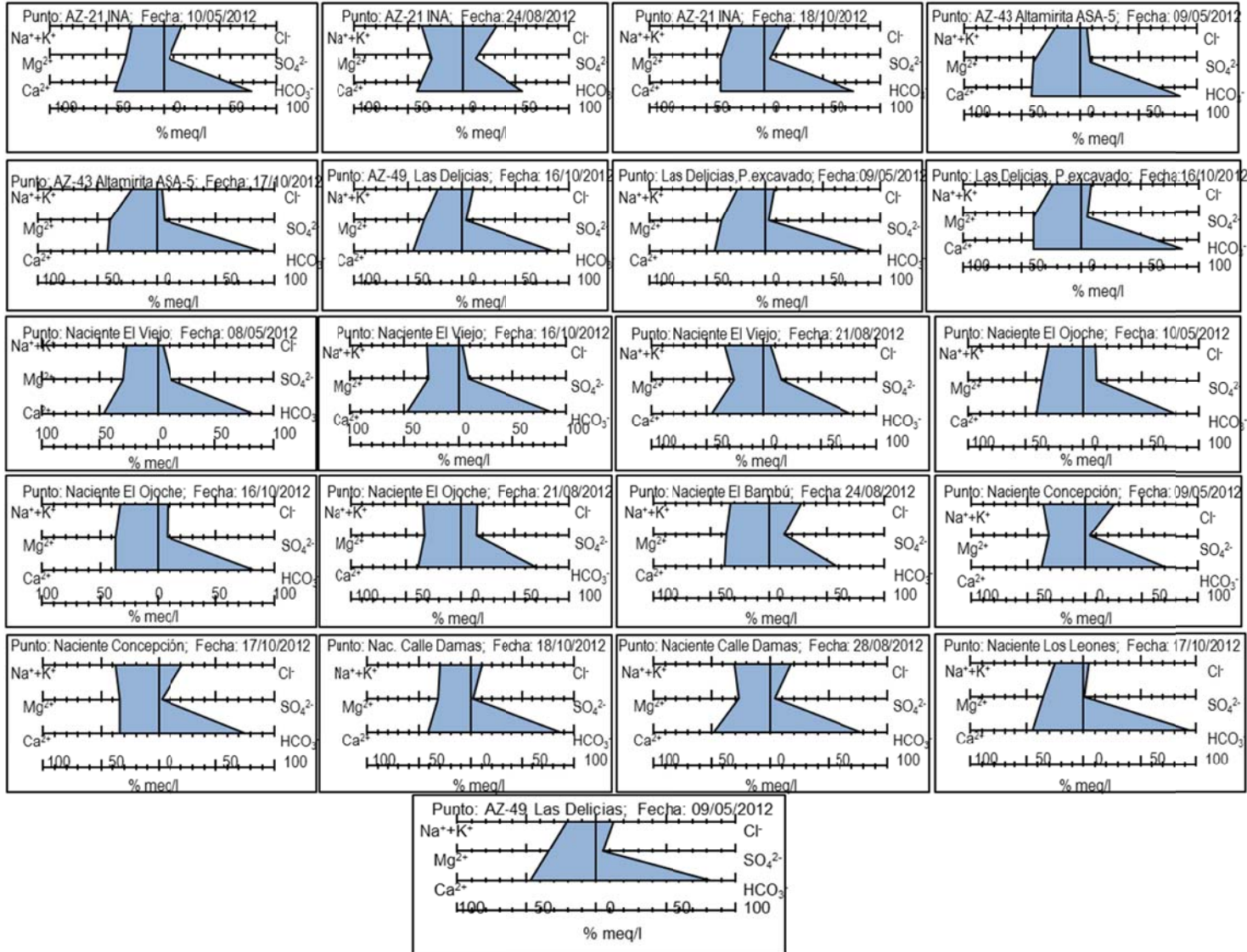
Anexo 7D Diagramas de Stiff clasificados por facie hidrogeoquímica.

Grupo I: Aguas bicarbonatadas

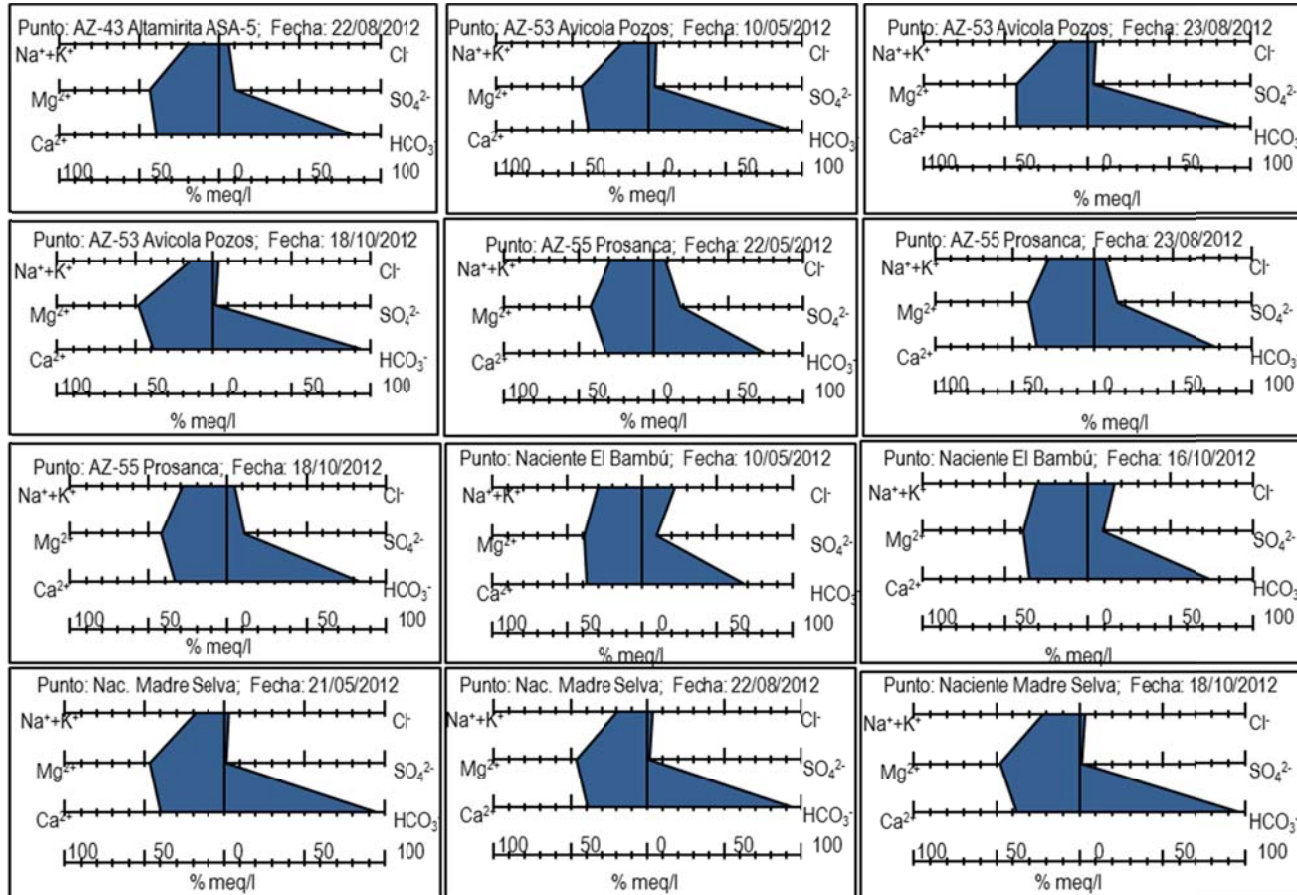
Facie bicarbonatada-cálcica



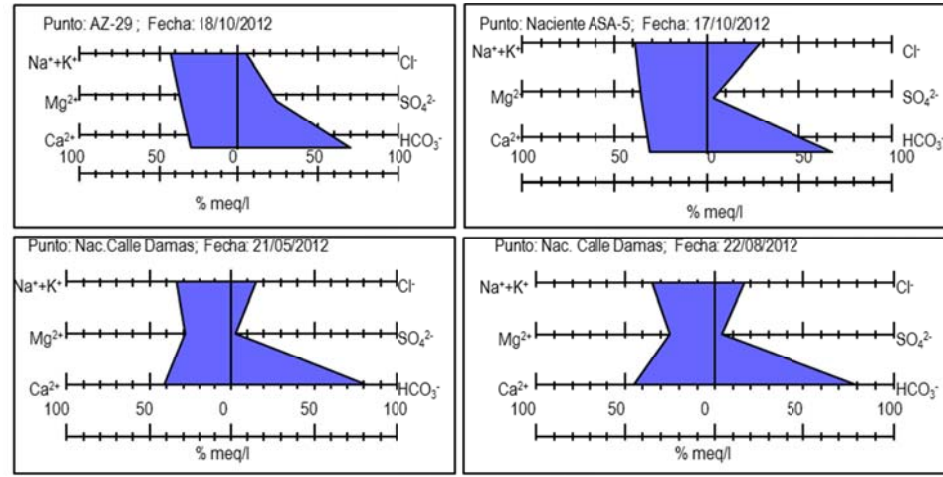
Facies bicarbonatada-cálcica-magnésica



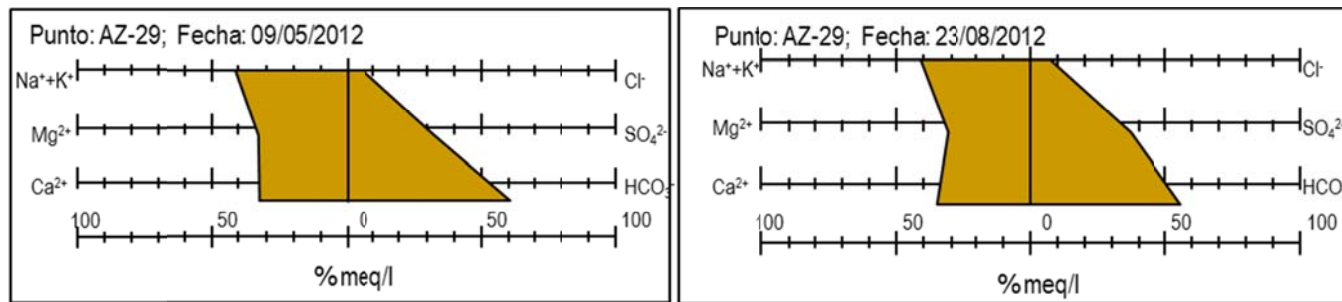
Facies bicarbonatada-magnésica-cálcica



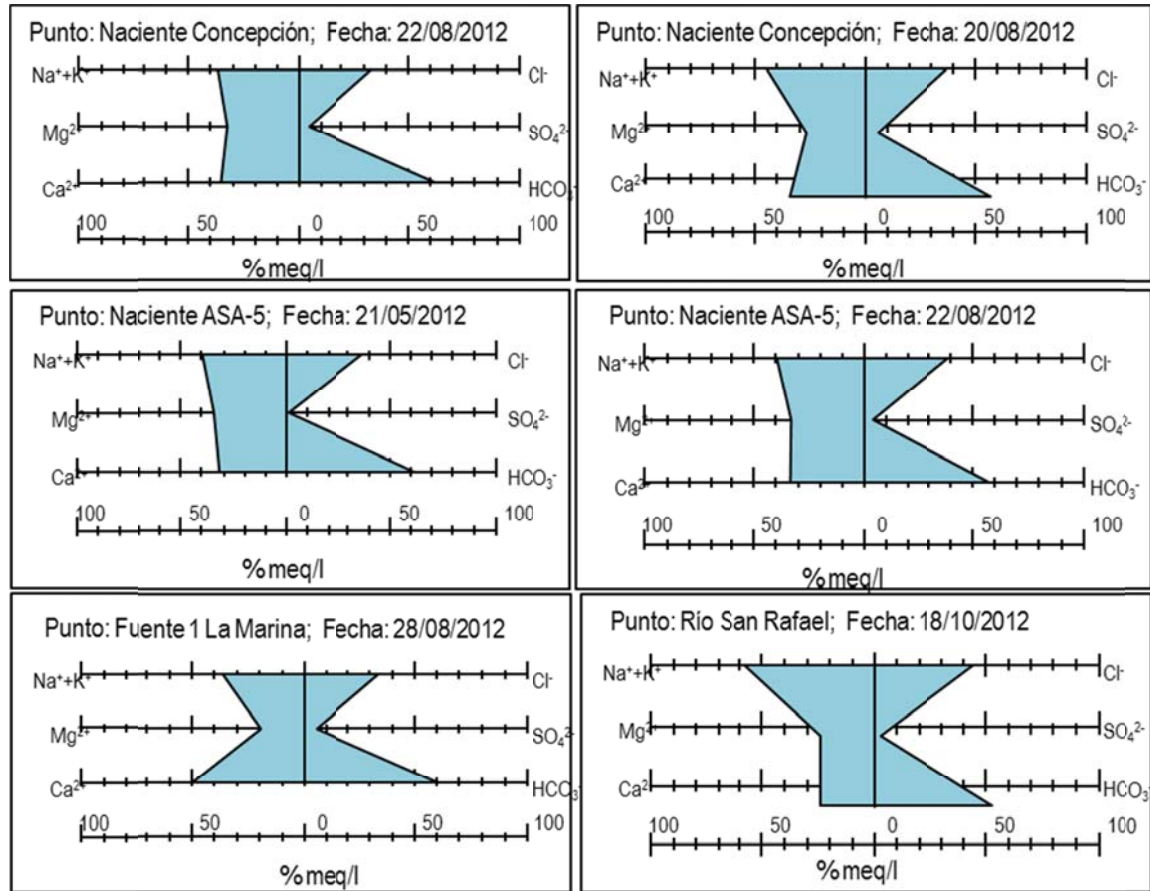
Facie bicarbonatada-magnésica-sódica / bicarbonatada-cálcica-sódica



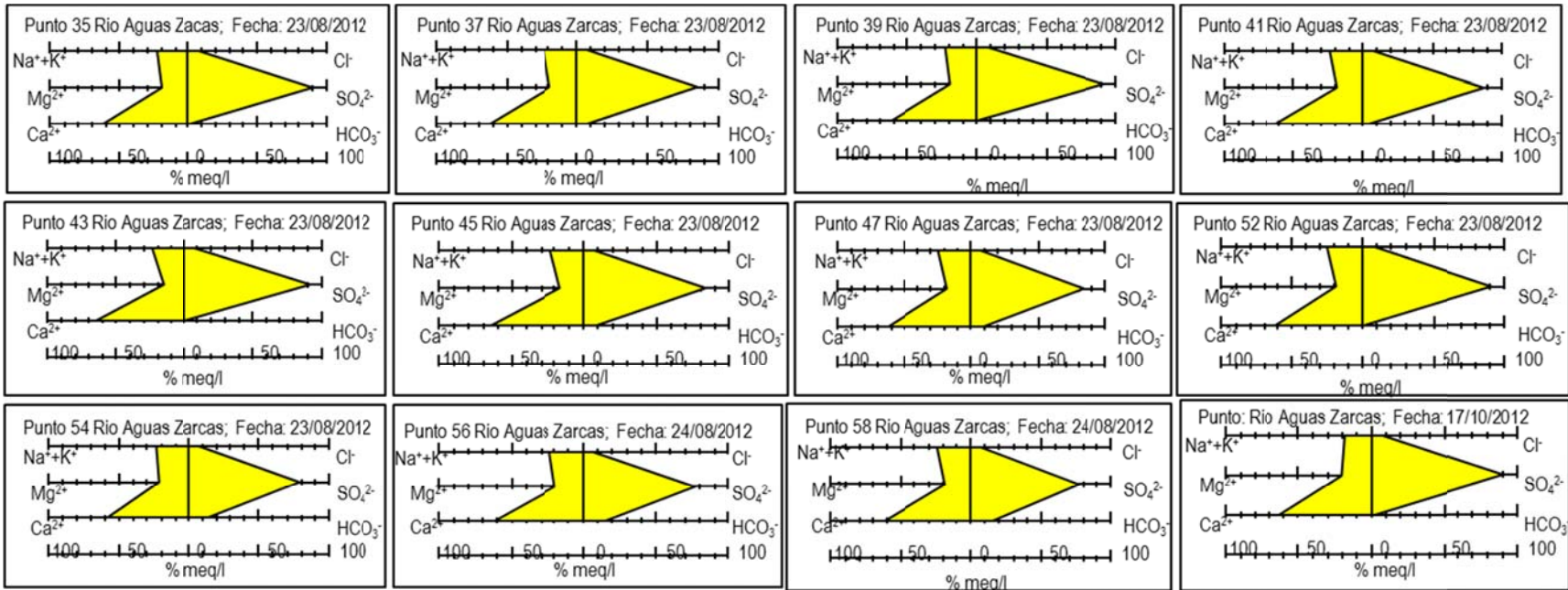
Facie bicarbonatada-sulfatada-sódica-magnésica / bicarbonatada-sulfatada-cálcica-sódica



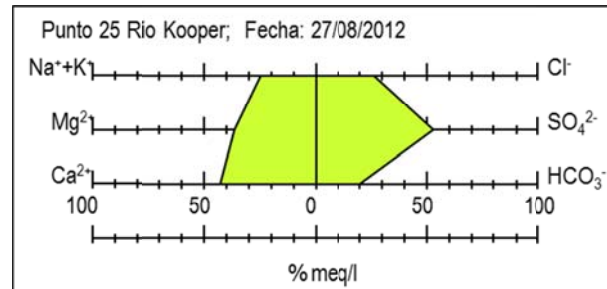
Facie bicarbonatada-clorurada-sódica-cálcica y mezclas



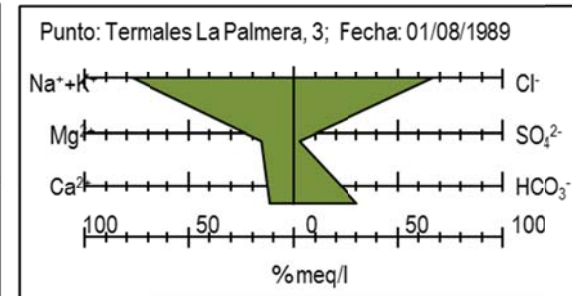
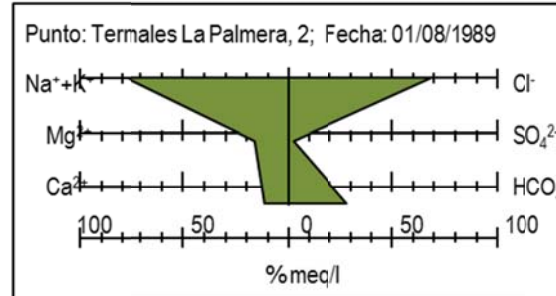
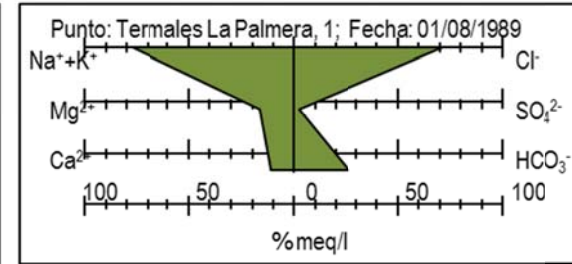
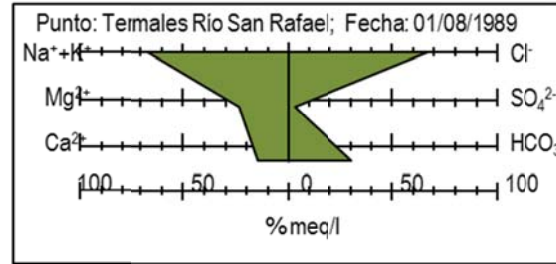
Grupo II: Aguas sulfatadas
 Facie sulfatada-cálcica



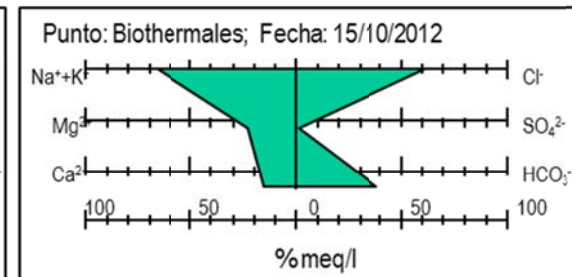
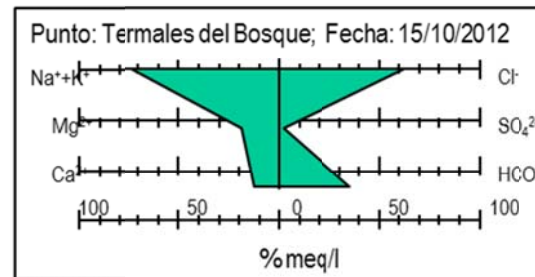
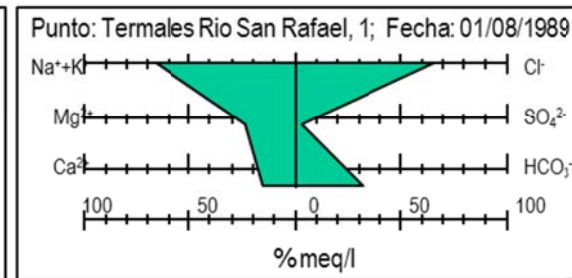
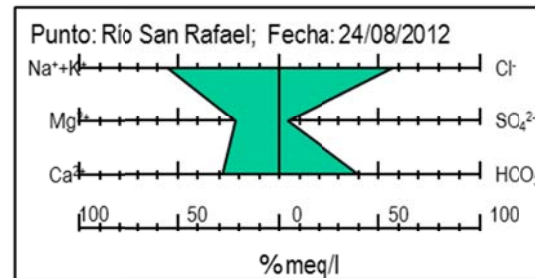
Facie sulfatada-clorurada-cálcica-magnésica



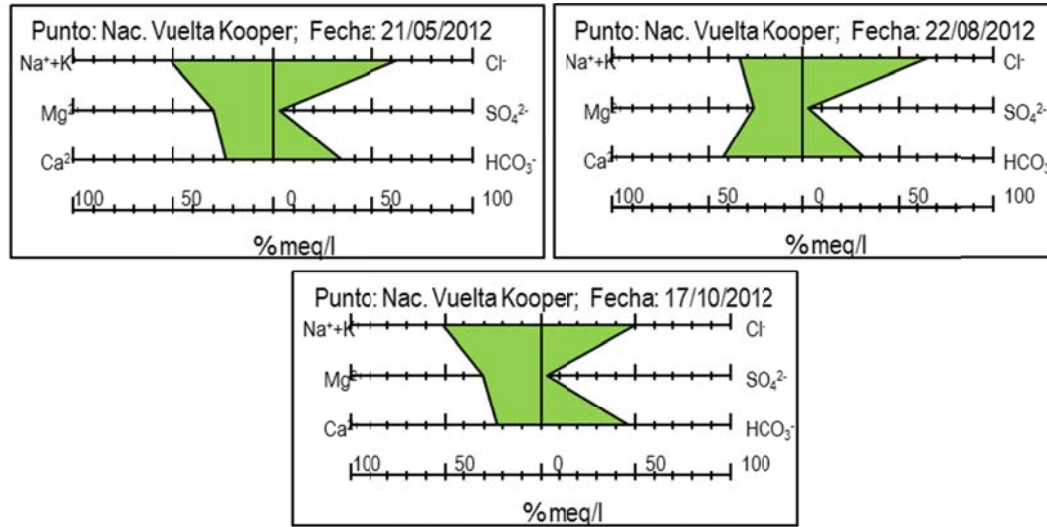
Grupo III: Aguas cloruradas
Facies clorurada-sódica



Facies clorurada-bicarbonatada-sódica

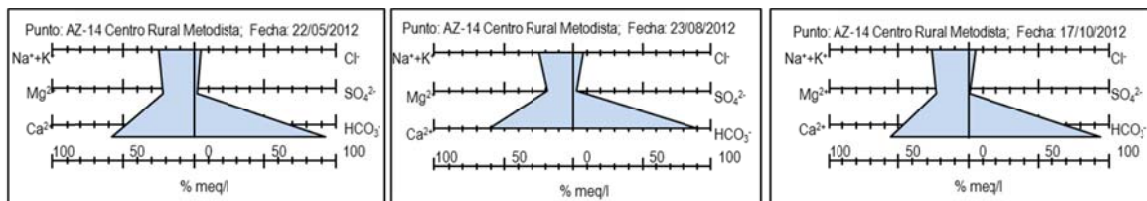


Facie clorurada-bicarbonatada-sódica-magnésica / clorurada-cálcica-sódica



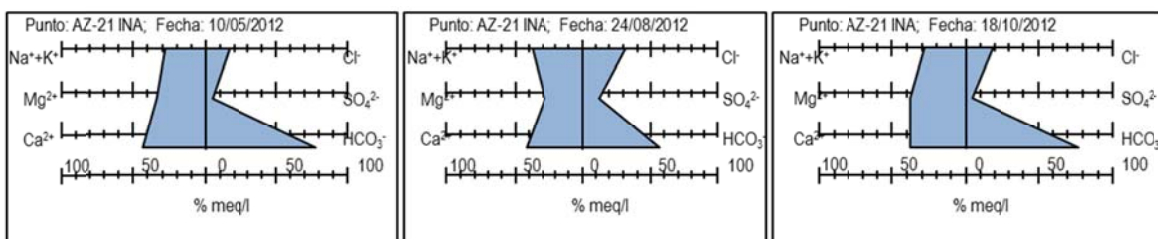
Anexo 7E. Diagramas de Stiff clasificados por punto de muestreo.

AZ-14 Centro Rural Metodista
 Bicarbonatada-cálcica Bicarbonatada-cálcica Bicarbonatada-cálcica



AZ-21 INA

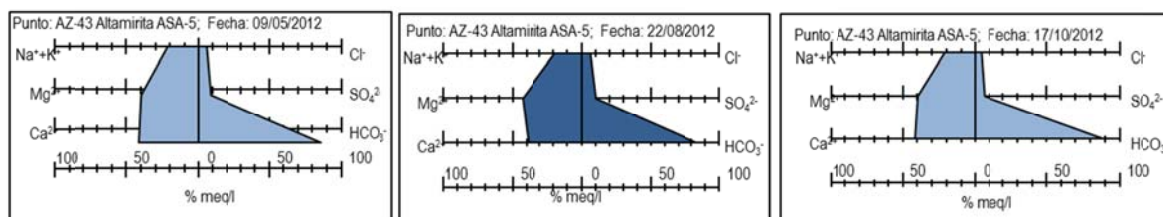
Bicarbonatada-cálcica-magnésica Bicarbonatada-cálcica-magnésica



Bicarbonatada-cálcica-magnésica

AZ-43 Altamirita ASA-5

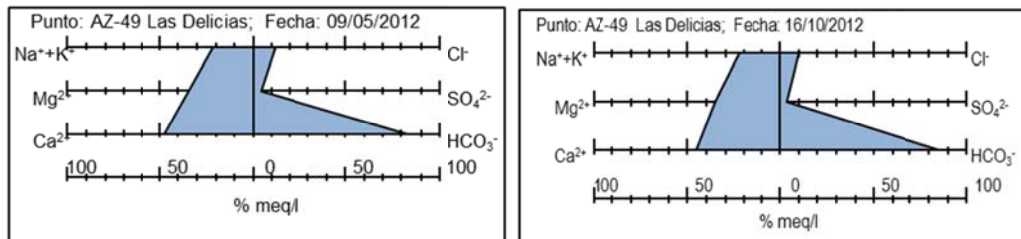
Bicarbonatada-cálcica-magnésica Bicarbonatada-magnésica-cálcica



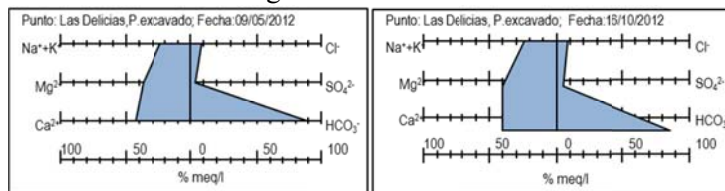
Bicarbonatada-cálcica-magnésica

AZ-49 Finca Piñales Las Delicias

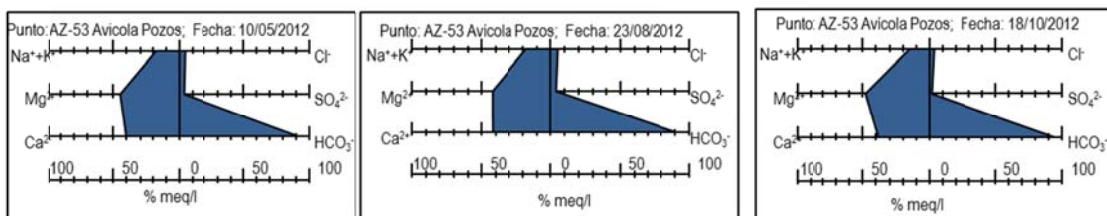
Bicarbonatada-cálcica-magnésica Bicarbonatada-cálcica-magnésica



Pozo excavado Finca Piñales Las Delicias
 Bicarbonatada-cálcica-magnésica Bicarbonatada-cálcica-magnésica

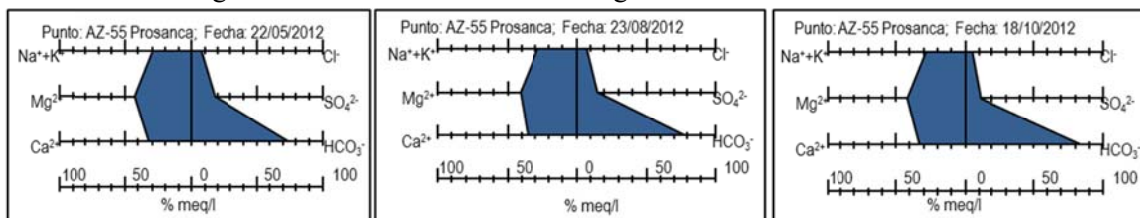


AZ-53 Avícola Pozos
 Bicarbonatada-magnésica-cálcica Bicarbonatada-magnésica-cálcica



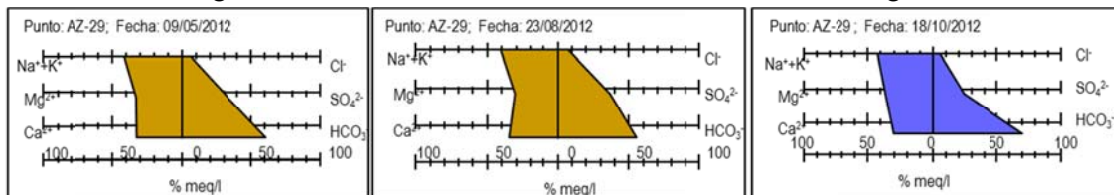
Bicarbonatada-magnésica-cálcica

AZ-55 Prosanca, S.A.
 Bicarbonatada-magnésica-cálcica Bicarbonatada-magnésica-cálcica



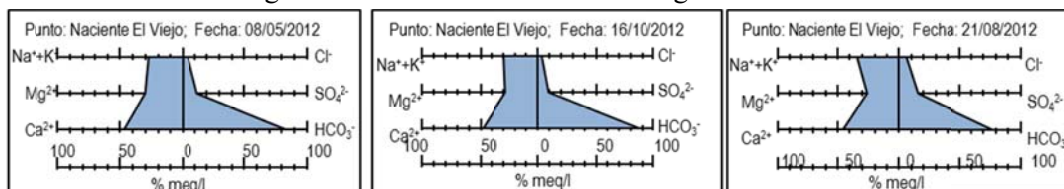
Bicarbonatada-magnésica-cálcica

AZ-29 Ticofrut
 Bicarbonatada-magnésica-sódica Bicarbonatada-sulfatada-sódica-magnésica



Bicarbonatada-sulfatada-cálcica-sódica

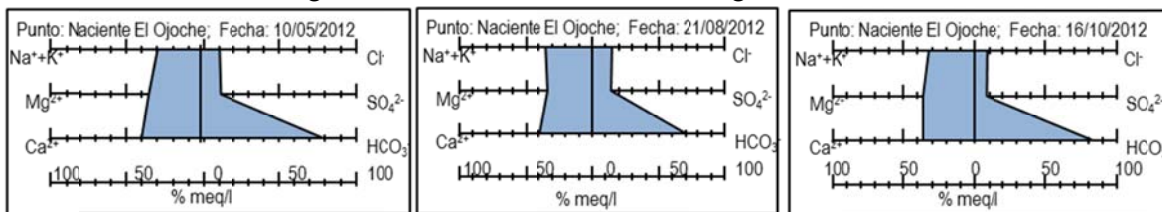
Naciente El Viejo, Acueducto Los Chiles
 Bicarbonatada-cálcica-magnésica Bicarbonatada-cálcica-magnésica



Bicarbonatada-cálcica-magnésica

Naciente El Ojoche, Acueducto Los Chiles

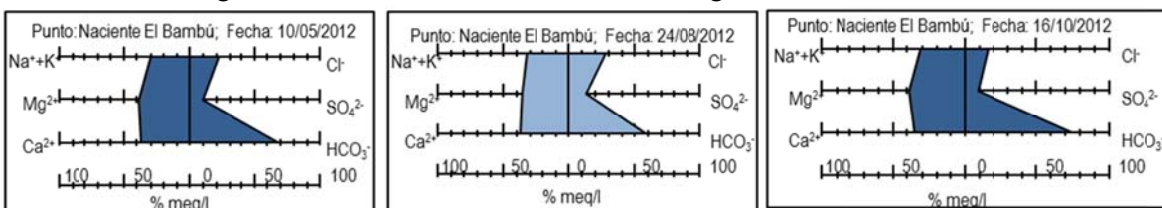
Bicarbonatada-cálcica-magnésica Bicarbonatada-cálcica-magnésica



Bicarbonatada-cálcica-magnésica

Naciente El Bambú

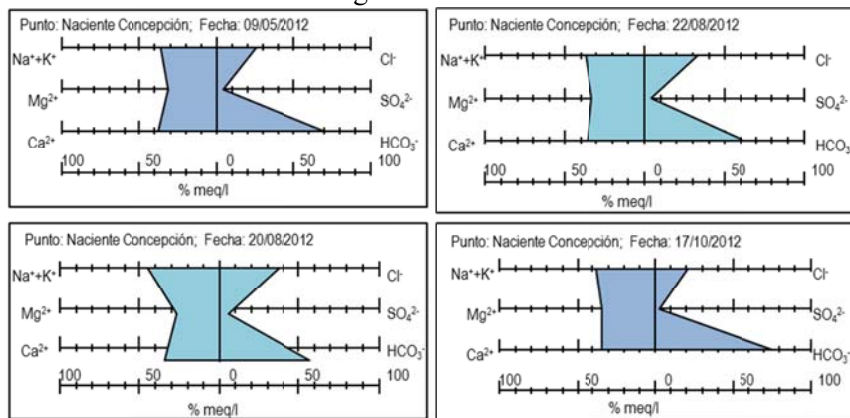
Bicarbonatada-magnésica-cálcica Bicarbonatada-cálcica-magnésica



Bicarbonatada-magnésica-cálcica

Naciente Concepción de la Palmera

Bicarbonatada-cálcica-magnésica Bicarbonatada-clorurada-sódica-cálcica

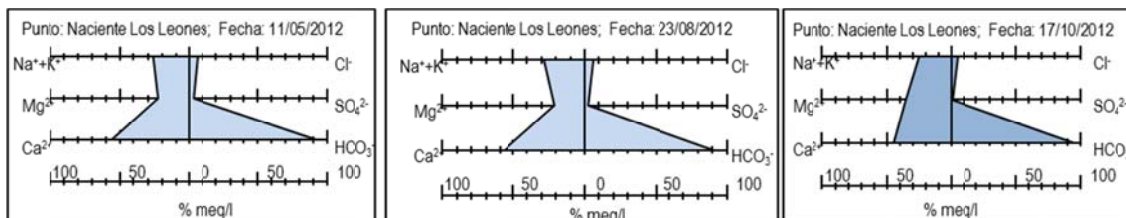


Bicarbonatada-clorurada-sódica-cálcica

Bicarbonatada-cálcica-magnésica

Naciente Los Leones, Acueducto Linda Vista

Bicarbonatada-cálcica Bicarbonatada-cálcica

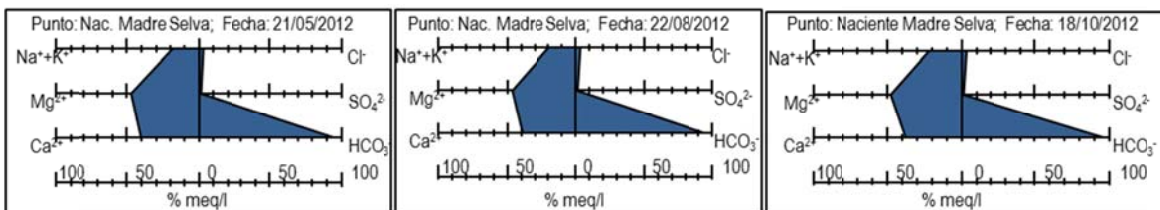


Bicarbonatada-cálcica-magnésica

Naciente Madre Selva, Acueducto La Palmera

Bicarbonatada-magnésica-cálcica

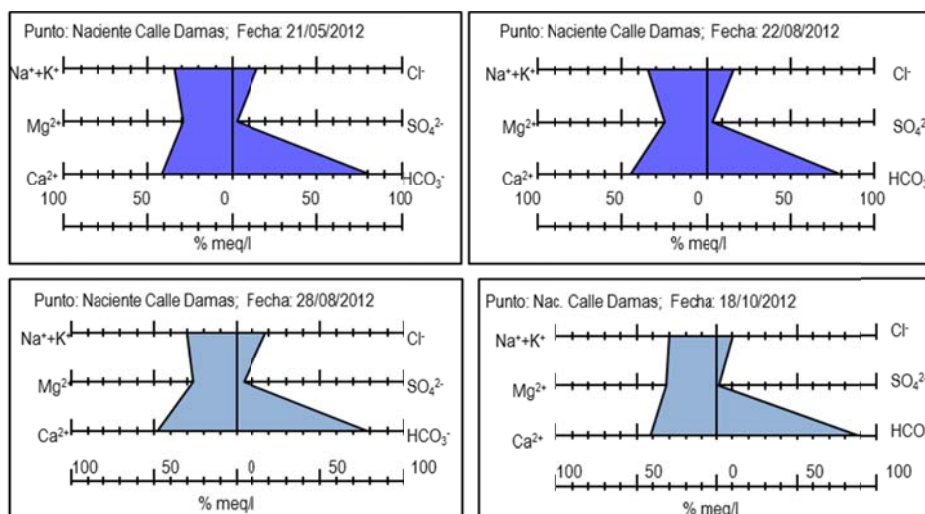
Bicarbonatada-magnésica-cálcica



Bicarbonatada-magnésica-cálcica

Naciente Calle Damas, Acueducto La Palmera

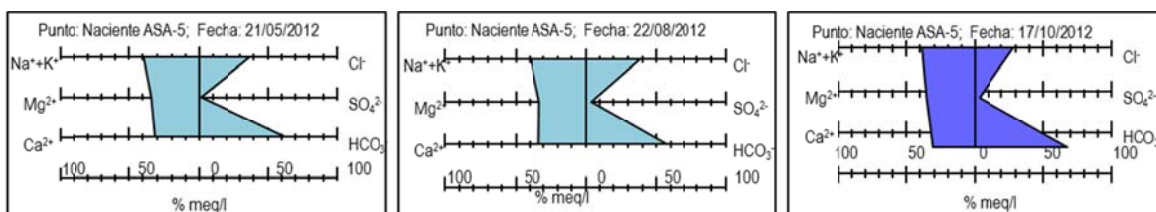
Bicarbonatada-cálcica-sódica



Bicarbonatada-cálcica-magnésica

Naciente ASA-5

Bicarbonatada-clorurada-sódica-cálcica

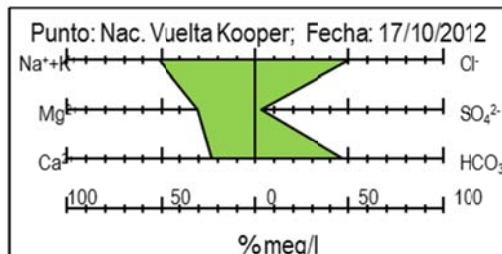
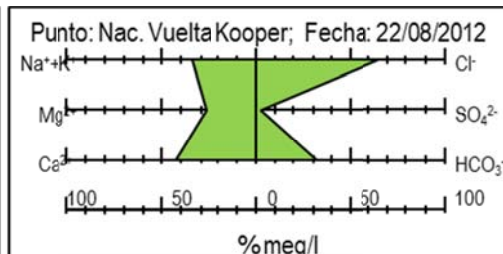
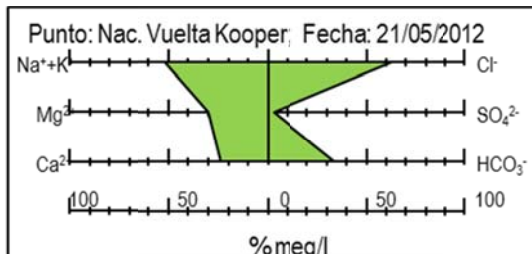


Bicarbonatada-magnésica-sódica

Naciente Vuelta de Kooper

Clorurada-bicarbonatada-sódica-magnésica

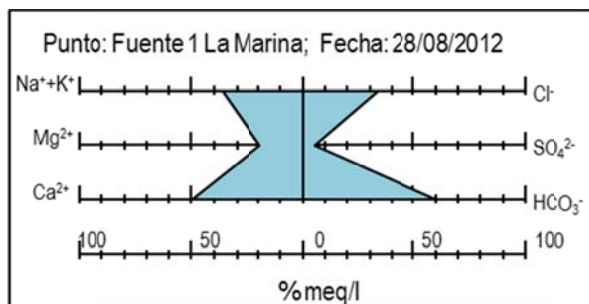
Clorurada-cálcica-sódica



Clorurada-bicarbonatada-sódica-magnésica

Fuente 1 La Marina

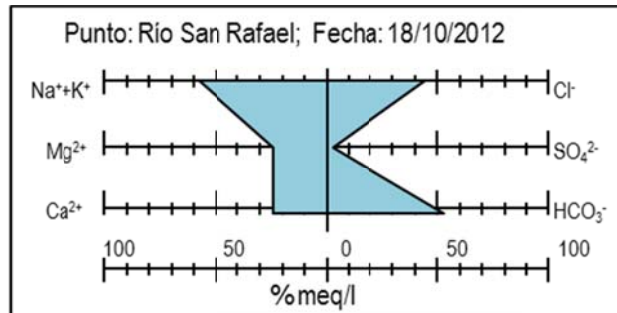
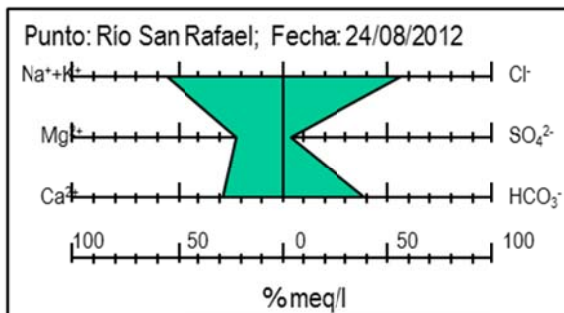
Bicarbonatada-clorurada-sódica-cálcica



Río San Rafael

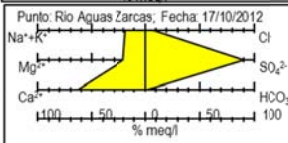
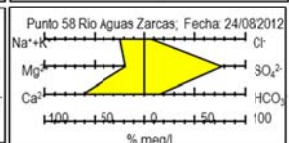
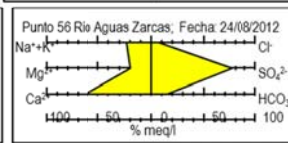
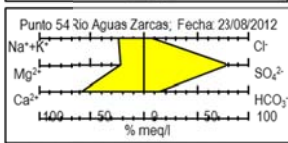
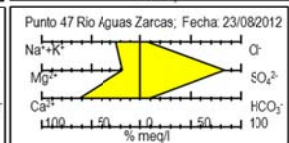
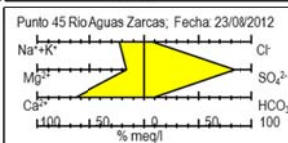
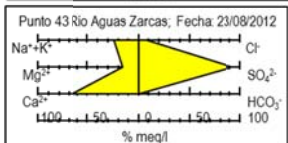
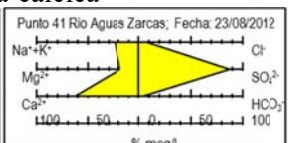
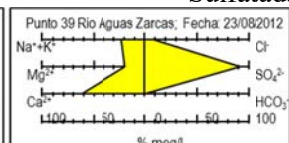
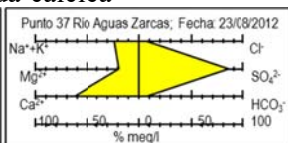
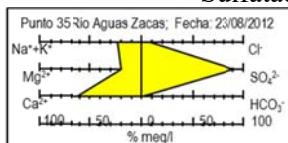
Clorurada-bicarbonatada-sódica

Bicarbonatada-clorurada-sódica-cálcica



Río Aguas Zarcas

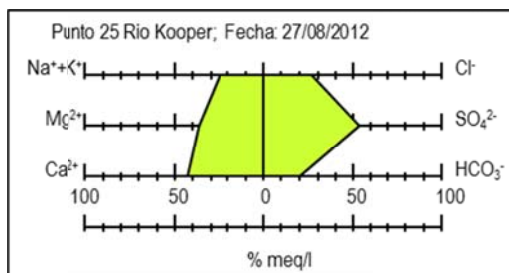
Sulfatada-cálcica



Sulfatada-cálcica

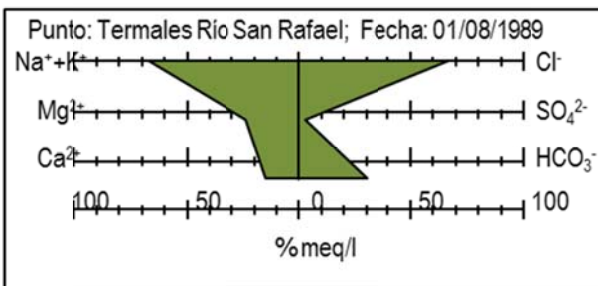
Río Kooper

Sulfatada-clorurada-cálcica-magnésica

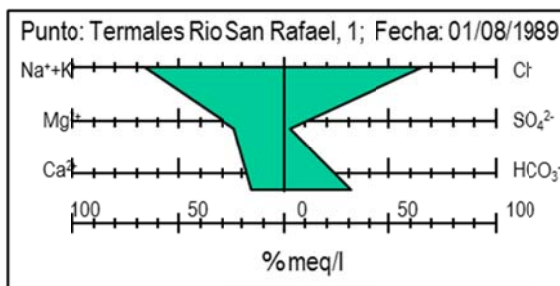


Termales sobre el río San Rafael

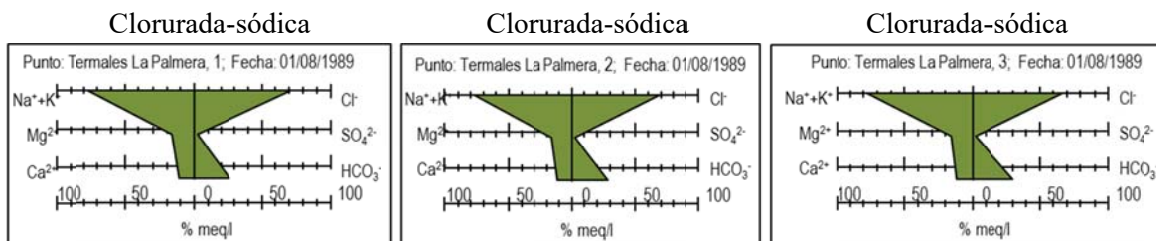
Clorurada-sódica



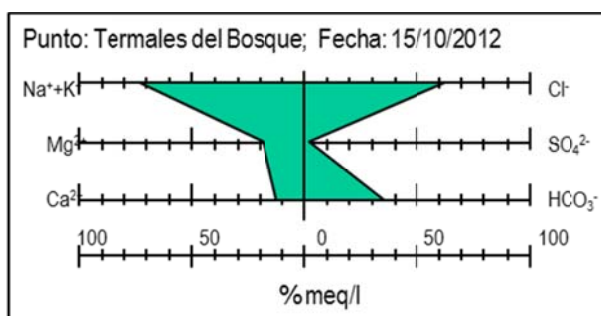
Clorurada-bicarbonatada-sódica



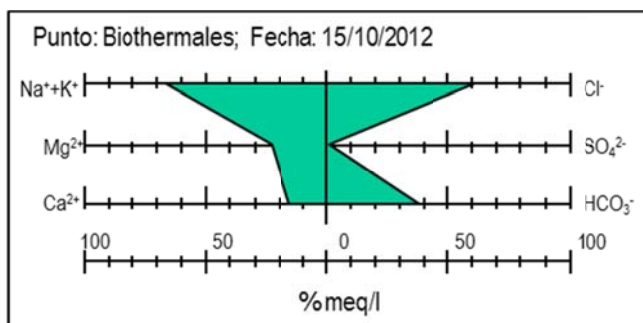
Termales en el área de La Palmera



Termales del Bosque Clorurada-bicarbonatada-sódica



Biothermales Clorurada-bicarbonatada-sódica



Anexo 7F. Cuadro resumen de rangos de relaciones iónicas para cada facie hidrogeoquímica.

Tipo de agua	rMg / rCa	rK / rNa	$rCl / rHCO_3^-$
HCO ₃ -Ca	0.30 – 0.41	0.19 – 0.30	0.05 – 0.08
HCO ₃ -Ca-Mg	0.55 – 1.00	0.11 – 0.25	0.04 – 0.55
HCO ₃ -Mg-Ca	1.00 – 1.33	0.14 – 0.46	0.03 – 0.32
HCO ₃ -Mg-Na y HCO ₃ -Ca-Na	0.55 – 1.21	0.15 – 0.29	0.08 – 0.42
HCO ₃ -SO ₄ -Na-Mg y HCO ₃ -SO ₄ -Ca-Na	0.88 – 1.01	0.17 – 0.18	0.10 – 0.13
HCO ₃ -Cl-Na-Ca	0.38 – 1.08	0.10 – 0.17	0.53 – 0.84
SO ₄ -Ca	0.18 – 0.37	0.12 – 0.24	0.49 – 36.5
SO ₄ -Cl-Ca-Mg	0.59 – 0.85	0.16	1.31 – 1.32
Cl-Na	1.34 – 1.60	0.05 – 0.08	2.19 – 2.73
Cl-HCO ₃ -Na	1.48 – 1.53	0.06 – 0.08	1.60 – 2.08
Cl-HCO ₃ -Na-Mg y Cl-Ca-Na	0.62 – 1.32	0.09 – 0.10	1.07 – 2.03

Tipo de agua	icb	$icb (-)$	k_r
HCO ₃ -Ca	(-6.04) – (-3.15)	(-0.28) – (-0.16)	(-0.88) – (-0.45)
HCO ₃ -Ca-Mg	(-7.62) – (-0.52)	(-0.40) – 0.16	(-1.35) – 0.52
HCO ₃ -Mg-Ca	(-6.36) – (-0.54)	(-0.19) – 0.24	(-1.35) – (-0.87)
HCO ₃ -Mg-Na y HCO ₃ -Ca-Na	(-6.96) – (-0.56)	(-0.22) – 0.22	(-1.35) – (-0.53)
HCO ₃ -SO ₄ -Na-Mg y HCO ₃ -SO ₄ -Ca-Na	(-4.83) – (-4.32)	(-0.15) – (-0.14)	(-1.36) – (-1.23)
HCO ₃ -Cl-Na-Ca	(-0.65) – 0.37	(-0.13) – 0.68	(-1.19) – 0.43
SO ₄ -Ca	(-5.80) – (-1.74)	(-0.07) – (-0.01)	0.83 – 1.17
SO ₄ -Cl-Ca-Mg	(-0.09) – 0.15	0.41 – 0.57	0.87
Cl-Na	18.86 – 24.25	17.67 – 22.59	(-4.71) – (-4.30)
Cl-HCO ₃ -Na	16.51 – 20.69	15.79 – 20.15	(-5.61) – (-0.65)
Cl-HCO ₃ -Na-Mg y Cl-Ca-Na	2.82 – 6.26	2.82 – 5.83	(-2.21) – (-1.60)

Tipo de agua	$rHCO_3^- / r(SO_4 + Cl)$	rSO_4^- / rCl	$r(Ca+Mg)/r(K+Na)$
HCO ₃ -Ca	9.33 – 15.80	0.17 – 0.46	2.74 – 3.23
HCO ₃ -Ca-Mg	1.29 – 17.14	0.14 – 2.61	1.80 – 3.85
HCO ₃ -Mg-Ca	2.15 – 21.35	0.38 – 2.34	2.38 – 5.72
HCO ₃ -Mg-Na y HCO ₃ -Ca-Na	2.12 – 4.48	0.11 – 4.35	1.56 – 2.06
HCO ₃ -SO ₄ -Na-Mg y HCO ₃ -SO ₄ -Ca-Na	1.25 – 1.54	4.91 – 5.08	1.58 – 1.60
HCO ₃ -Cl-Na-Ca	1.11 – 1.66	0.03 – 0.16	0.83 – 1.91
SO ₄ -Ca	0.00 – 0.18	10.03 – 67.19	3.20 – 8.63
SO ₄ -Cl-Ca-Mg	0.25 – 0.28	1.98	2.34 – 3.20
Cl-Na	0.35 – 0.43	0.03 – 0.04	0.34 – 0.57
Cl-HCO ₃ -Na	0.46 – 0.65	0.01 – 0.07	0.42 – 0.59
Cl-HCO ₃ -Na-Mg y Cl-Ca-Na	0.47 – 0.87	0.04 – 0.06	1.03 – 2.03

Tipo de agua	$rNa^+ / (rNa^+ / rCl)$	rNa^+ / rCl
HCO ₃ -Ca	0.27 – 0.31	1.71 – 3.27
HCO ₃ -Ca-Mg	0.31 – 0.53	0.69 – 4.24
HCO ₃ -Mg-Ca	0.28 – 0.47	0.56 – 3.05
HCO ₃ -Mg-Na y HCO ₃ -Ca-Na	0.43 – 0.56	0.73 – 3.57
HCO ₃ -SO ₄ -Na-Mg y HCO ₃ -SO ₄ -Ca-Na	0.53 – 0.55	2.50 – 2.77
HCO ₃ -Cl-Na-Ca	0.42 – 0.71	0.44 – 0.76
SO ₄ -Ca	0.12 – 0.27	0.98 – 3.19
SO ₄ -Cl-Ca-Mg	0.36	0.44
Cl-Na	0.83 – 0.88	0.63 – 0.72
Cl-HCO ₃ -Na	0.67 – 0.86	0.45 – 0.66
Cl-HCO ₃ -Na-Mg y Cl-Ca-Na	0.45 – 0.70	0.30 – 0.58

Anexo 7G. Tabla general de datos con todos los elementos traza analizados en aguas. Todas las concentraciones están en mg/L.

EST.	Muestra	Dureza total	Al	NH4	Sb	As_total	As(III)	Br	Cd	Co	Cu	Cr	Sn	PO4	Fe_total	Mn	Hg	Ni	NO2	Ag	Pb	Se	Si	U	V	Zn
P1	LCA-0089-2012 (17)	45.00	0.000350	< 0.06	< 0.0003	< 0.00033	< 0.00033	< 0.32	< 0.000073	< 0.000076	0.000330	< 0.0003	< 0.00026	< 0.64	0.000011	0.000200	< 0.00010	0.000085	11.50	< 0.000076	< 0.00001	< 0.00014	21.04	< 0.00014	0.001730	0.004050
P1	LCA-0170-2012 (15)	43.00	0.002040	< 0.06	< 0.00061	< 0.00032	< 0.00032	< 0.32	< 0.00017	< 0.000094	0.007115	0.000211	< 0.00056	< 0.64	0.001070	< 0.00025	< 0.00013	0.000096	< 7.6	< 0.000120	0.000359	0.000300	19.28	< 0.00022	0.001536	0.007861
P1	LCA-0205-2012 (15)	39.96		< 0.06				< 0.32						< 0.64					< 7.6				17.57			
P2	LCA-0089-2012 (8)	24.00	0.016160	< 0.06	< 0.0003	< 0.00033	< 0.00033	< 0.32	< 0.000073	< 0.000076	0.008360	< 0.0003	< 0.00026	< 0.64	0.013600	0.004292	< 0.00010	0.000099	< 7.6	< 0.000076	0.000305	< 0.00014	13.11	< 0.00014	< 0.00041	0.012090
P2	LCA-0170-2012 (22)	16.00	0.006930	< 0.06	< 0.00061	< 0.00032	< 0.00032	< 0.32	< 0.00017	< 0.000094	0.002331	0.000362	< 0.00056	< 0.64	0.005220	0.004560	< 0.00013	0.000095	< 7.6	< 0.000120	< 0.00007	0.001090	8.33	< 0.00022	0.000308	0.005498
P2	LCA-0205-2012 (22)	17.54		< 0.06				< 0.32						21.3300					< 7.6				8.42			
P3	LCA-0089-2012 (4)	77.00	0.003200	< 0.06	< 0.0003	0.000620	< 0.00033	< 0.32	< 0.000073	< 0.000076	< 0.00017	< 0.0003	< 0.00026	< 0.64	< 0.00092	0.001113	< 0.00010	< 0.000047	< 7.6	< 0.000076	< 0.00001	< 0.00014	29.66	< 0.00014	0.011830	0.002500
P3	LCA-0170-2012 (18)	82.00	0.004460	< 0.06	< 0.00061	0.001190	< 0.00032	< 0.32	< 0.00017	< 0.000094	0.000281	0.000270	< 0.00056	< 0.64	0.002060	0.000290	< 0.00013	0.000128	< 7.6	< 0.000120	0.000162	0.000580	23.20	0.000250	0.011980	0.027300
P3	LCA-0205-2012 (18)	79.91		< 0.06				< 0.32						< 0.64					< 7.6				25.54			
P4	LCA-0089-2012 (5)	79.00	0.001500	< 0.06	< 0.0003	< 0.00033	< 0.00033	< 0.32	< 0.000073	0.000184	< 0.00017	< 0.0003	< 0.00026	< 0.64	0.016900	0.059560	< 0.00010	0.000127	< 7.6	< 0.000076	< 0.00001	< 0.00014	28.67	< 0.00014	0.002170	0.002890
P4	LCA-0170-2012 (12)	93.00	0.008920	< 0.06	< 0.00061	0.000560	< 0.00032	< 0.32	< 0.00017	0.000135	0.000240	< 0.00016	< 0.00056	< 0.64	0.128700	0.046000	< 0.00013	< 0.000070	< 7.6	< 0.000120	< 0.00007	0.000660	19.45	< 0.00022	0.002172	0.002066
P4	LCA-0205-2012 (12)	81.86		< 0.06				< 0.32						< 0.64					< 7.6				12.40			
P5	LCA-0089-2012 (9)	39.00	0.029170	< 0.06	< 0.0003	< 0.00033	< 0.00033	< 0.32	< 0.000073	0.000092	0.000860	< 0.0003	< 0.00026	< 0.64	0.161100	0.019620	< 0.00010	0.000670	< 7.6	< 0.000076	0.000605	< 0.00014	10.24	< 0.00014	0.000510	0.017440
P5	LCA-0170-2012 (20)	48.00	0.003420	< 0.06	< 0.00061	< 0.00032	< 0.00032	< 0.32	< 0.00017	0.000170	0.000425	0.000358	< 0.00056	< 0.64	0.003930	0.034880	< 0.00013	0.000171	< 7.6	< 0.000120	< 0.00007	0.000640	9.81	< 0.00022	0.000592	0.004724
P5	LCA-0205-2012 (20)	43.85		< 0.06				< 0.32						< 0.64					< 7.6				8.93			
P6	LCA-0089-2012 (16)	77.00	0.001050	< 0.06	< 0.0003	< 0.00033	< 0.00033	< 0.32	< 0.000073	< 0.000076	< 0.00017	< 0.0003	< 0.00026	< 0.64	0.000380	0.045620	< 0.00010	< 0.000047	< 7.6	< 0.000076	< 0.00001	0.000450	26.70	< 0.00014	0.001750	0.001150
P6	LCA-0170-2012 (17)	76.00	0.004860	< 0.06	< 0.00061	< 0.00032	< 0.00032	< 0.32	< 0.00017	< 0.000094	0.000229	0.000219	< 0.00056	< 0.64	0.007290	0.028180	< 0.00013	0.000118	< 7.6	< 0.000120	< 0.00007	0.000920	22.30	< 0.00022	0.001815	0.004731
P6	LCA-0205-2012(17)	75.04		< 0.06				< 0.32						< 0.64					< 7.6				24.90			
P7	LCA-0089-2012 (2)	77.00	0.000830	< 0.06	< 0.0003	0.000530	< 0.00033	< 0.32	< 0.000073	< 0.000076	< 0.00017	< 0.0003	< 0.00026	< 0.64	0.000720	0.009922	< 0.00010	0.000078	< 7.6	< 0.000076	< 0.00001	0.000390	28.87	< 0.00014	0.004220	0.001850
P7	LCA-0170-2012 (5)	80.00	0.129800	< 0.06	< 0.00081	0.019900	< 0.00025	< 0.32	< 0.000072	< 0.000100	0.012500	0.004210	< 0.00044	< 0.64	0.196000	0.284400	< 0.00017	0.003640	< 7.6	< 0.000099	< 0.00017	0.019200	28.65	< 0.00012	0.125500	0.067400
P7	LCA-0205-2012 (5)	77.96		< 0.06				< 0.32						< 0.64					< 7.6				25.30			
P8	LCA-0089-2012 (3)	70.00	0.000960	< 0.06	< 0.0003	0.004100	< 0.00033	< 0.32	< 0.000073	< 0.000076	< 0.00017	< 0.0003	< 0.00026	< 0.64	0.000530	0.000437	< 0.00010	0.000100	< 7.6	< 0.000076	< 0.00001	0.000550	27.98	< 0.00014	0.005120	0.001510
P8	LCA-0170-2012 (4)	38.00	0.123000	< 0.06	< 0.00081	< 0.00025	< 0.00025	< 0.32	< 0.000072	< 0.000100	0.017000	0.005880	< 0.00044	< 0.64	0.098000	0.025700	< 0.00017	0.002650	< 7.6	< 0.000099	0.010600	0.009500	32.25	< 0.00012	0.048000	0.370900
P8	LCA-0205-2012 (4)	40.93		< 0.06				< 0.32						< 0.64					< 7.6				14.40			

EST.	Muestra	Dureza total	Al	NH4	Sb	As_total	As(III)	Br	Cd	Co	Cu	Cr	Sn	PO4	Fe_total	Mn	Hg	Ni	NO2	Ag	Pb	Se	Si	U	V	Zn	
NSA1	AyA - 1	40.00	0.000000		0.000000	0.000000			0.000000		0.000000	0.000000			0.007000	0.000000	0.000000	0.000000			0.000000	0.000000	43.00				0.000000
NSA2	AyA - 2	27.00	0.009000		0.000000	0.000000			0.000000		0.000000	0.000000			0.007000	0.000000	0.000000	0.000000			0.000000	0.000000	38.00				0.000000
NSA3	AyA - 7	27.00	0.007000		0.000000	0.000000			0.000000		0.000000	0.000000			0.007000	0.000000	0.000000	0.000000			0.000000	0.000000	39.00				0.000000
NSA4	AyA - 13	95.00	0.007000		0.000000	0.000000			0.000000		0.000000	0.003000			0.009000	0.000000	0.000000	0.000000			0.000000	0.000000	38.00				0.000000
NSA5	AyA - 14	24.00	0.020000		0.000000	0.000000			0.000000		0.000000	0.000000			0.009000	0.000000	0.000000	0.000000			0.000000	0.000000	38.00				0.000000
NCA1	LCA-0089-2012 (1)	48.00	0.006100	< 0.06	< 0.0003	0.001190	< 0.00033	< 0.32	< 0.000073	< 0.000076	< 0.00017	< 0.0003	< 0.00026	< 0.64	0.017740	0.003724	< 0.00010	< 0.000047	< 7.6	< 0.000076	0.000107	< 0.00014	22.57	0.000343	0.007620	0.001510	
NCA1	LCA-0170-2012 (3)	47.00	0.008520	< 0.06	< 0.00081	0.001450	< 0.00025	< 0.32	< 0.000072	< 0.000100	< 0.00027	0.000127	< 0.00044	< 0.64	0.003400	< 0.00025	< 0.00017	0.000118	< 7.6	< 0.000099	< 0.00017	< 0.00026	22.63	0.000374	0.007640	0.002830	
NCA1	LCA-0205-2012 (3)	44.83		< 0.06				< 0.32						< 0.64					< 7.6				19.90				
NCA1	AyA - 10	46.00	0.000000		0.000000	0.000000			0.000000		0.000000	0.000000			0.007000	0.000000	0.000000	0.000000			0.000000	0.000000	43.00				0.000000
NCA2	LCA-0089-2012 (10)	39.00	0.014740	< 0.06	< 0.0003	0.002390	< 0.00033	< 0.32	< 0.000073	< 0.000076	< 0.00017	< 0.0003	< 0.00026	< 0.64	0.001730	0.000795	< 0.00010	0.000107	< 7.6	< 0.000076	0.000049	< 0.00014	18.44	< 0.00014	0.009390	0.004230	
NCA2	LCA-0170-2012 (1)	50.00	0.009310	< 0.06	< 0.00081	0.006140	< 0.00025	< 0.32	0.000090	0.000117	< 0.00027	0.000169	< 0.00044	< 0.64	0.004900	0.000560	< 0.00017	0.000226	< 7.6	< 0.000099	< 0.00017	< 0.00026	23.25	0.000204	0.017760	0.008780	
NCA2	LCA-0205-2012 (1)	48.73		< 0.06				< 0.32						< 0.64					< 7.6				20.30				
NCA2	AyA - 12	51.00	0.027000		0.000000	0.007000			0.000000		0.000000	0.000000			0.012000	0.000000	0.000000	0.000000			0.000000	0.000000					0.001000
NCA3	LCA-0089-2012 (11)	76.00	0.001110	< 0.06	< 0.0003	0.017020	< 0.00033	< 0.32	< 0.000073	< 0.000076	< 0.00017	< 0.0003	< 0.00026	< 0.64	< 0.00092	0.000180	< 0.00010	0.000107	< 7.6	< 0.000076	< 0.00001	< 0.00014	26.70	< 0.00014	0.020070	0.001080	
NCA3	LCA-0170-2012 (2)	46.00	0.007460	< 0.06	< 0.00081	0.019710	0.000340	< 0.32	< 0.000072	< 0.000100	< 0.00027	0.000113	< 0.00044	< 0.64	0.003000	< 0.00025	< 0.00017	0.000087	< 7.6	< 0.000099	< 0.00017	< 0.00026	34.43	0.000257	0.018030	0.001930	
NCA3	LCA-0205-2012 (2)	76.01		< 0.06				< 0.32						< 0.64					< 7.6				23.70				

EST.	Muestra	Dureza total	Al	NH4	Sb	As_total	As(III)	Br	Cd	Co	Cu	Cr	Sn	PO4	Fe_total	Mn	Hg	Ni	NO2	Ag	Pb	Se	Si	U	V	Zn
NCA3	AyA - 11	77.00	0.006000		0.000000	0.016000			0.000000		0.000000	0.000000			0.010000	0.000000	0.000000	0.000000			0.000000	0.000000	32.00			0.000000
NCA4	LCA-0089-2012 (6)	61.00	0.002710	< 0.060	< 0.00030	0.016720	< 0.00033	< 0.32	< 0.000073	< 0.000076	< 0.00017	< 0.0003	< 0.00026	< 0.64	0.001150	0.000396	< 0.00010	0.000081	< 7.6	< 0.000076	< 0.00001	< 0.00014	32.01	< 0.00014	0.012790	0.002230
NCA4	LCA-0170-2012 (11)	75.00	0.004440	< 0.060	< 0.00061	0.019110	0.000370	< 0.32	< 0.000170	< 0.000094	< 0.00014	< 0.00016	< 0.00056	< 0.64	0.001780	< 0.00025	< 0.00013	< 0.000070	< 7.6	< 0.000120	< 0.00007	0.000360	30.25	< 0.00022	0.011550	0.001574
NCA4	LCA-0205-2012 (11)	70.17		< 0.06				< 0.32						< 0.64					< 7.6				29.00			
NCA4	AyA - 4	69.00	0.006000		0.000000	0.014000			0.000000		0.002000	0.000000			0.006000	0.000000	0.000000	0.002000			0.000000	0.000000	26.00			0.002000
NCA5	LCA-0089-2012 (14)	73.00	0.001200	< 0.06	< 0.0003	0.047870	< 0.00033	< 0.32	< 0.000073	< 0.000076	< 0.00017	< 0.0003	< 0.00026	< 0.64	0.000440	0.000445	< 0.00010	< 0.000047	9.80	< 0.000076	< 0.00001	< 0.00014	31.97	< 0.00014	0.016990	0.001750
NCA5	LCA-0170-2012 (9)	79.00	0.003210	< 0.06	< 0.00061	0.052070	< 0.00032	< 0.32	< 0.000170	< 0.000094	< 0.00014	< 0.00016	< 0.00056	< 0.64	0.001090	< 0.00025	< 0.00013	< 0.000070	< 7.6	< 0.000120	< 0.00007	0.000270	31.24	< 0.00022	0.015780	0.000675
NCA5	LCA-0205-2012 (9)	83.81		< 0.06				< 0.32						< 0.64					< 7.6				36.60			
NCA6	LCA-0089-2012 (15)	153.00	0.000890	< 0.060	< 0.0003	0.133420	< 0.00033	0.600000	< 0.000073	< 0.000076	< 0.00017	< 0.0003	< 0.00026	< 0.64	0.000310	0.000518	< 0.00010	0.000229	< 7.6	< 0.000076	< 0.00001	< 0.00014	35.82	< 0.00014	0.010200	0.002360
NCA6	LCA-0170-2012 (10)	433.00	0.004440	< 0.060	< 0.00061	0.124000	0.000810	< 0.32	< 0.000170	< 0.000094	< 0.00014	0.000409	< 0.00056	< 0.64	0.001100	< 0.00025	< 0.00013	0.000216	< 7.6	< 0.000120	< 0.00007	0.000230	36.03	< 0.00022	0.010420	0.001365
NCA6	LCA-0205-2012 (10)	194.91		< 0.06				< 0.32						< 0.64					< 7.6				34.20			
NCA6	AyA - 6	182.00	0.008000		0.000000	0.124000			0.000000		0.000000	0.000000			0.004000	0.000000	0.000000	0.000000			0.000000	0.000000	75.00			0.000000
NCA7	LCA-0089-2012 (12)	41.00	0.000460	< 0.060	< 0.0003	0.003390	< 0.00033	< 0.32	< 0.000073	< 0.000076	< 0.00017	< 0.0003	< 0.00026	< 0.64	0.000210	0.001113	< 0.00010	< 0.000047	< 7.6	< 0.000076	< 0.00001	< 0.00014	21.58	< 0.00014	0.005800	0.002730
NCA7	LCA-0170-2012 (8)	37.00	0.006420	< 0.060	< 0.00061	0.003260	< 0.00032	< 0.32	< 0.000170	< 0.000094	< 0.00014	< 0.00016	< 0.00056	< 0.64	0.001350	< 0.00025	< 0.00013	< 0.000070	< 7.6	< 0.000120	< 0.00007	0.000170	18.48	< 0.00022	0.004610	0.001194
NCA7	LCA-0205-2012 (8)	44.83		< 0.06				< 0.32						< 0.64					< 7.6				11.10			
NCA7	AyA - 9	41.00	0.003500		0.000100	0.041000			0.000100		0.000100	0.000100			0.005600	0.000130	0.000130	0.000130			0.000130	0.000130	50.00			0.000130
NCA8	LCA-0089-2012 (13)	130.00	0.003060	< 0.060	< 0.0003	0.005800	< 0.00033	< 0.32	< 0.000073	< 0.000076	< 0.00017	< 0.0003	< 0.00026	< 0.64	0.000940	0.000656	< 0.00010	0.000103	< 7.6	< 0.000076	< 0.00001	< 0.00014	32.68	< 0.00014	0.017800	0.001320
NCA8	LCA-0170-2012 (7)	130.00	0.002780	< 0.060	< 0.00061	0.006670	0.001850	< 0.32	< 0.000170	< 0.000094	0.002995	< 0.00016	< 0.00056	< 0.64	0.001290	< 0.00025	< 0.00013	0.000112	< 7.6	< 0.000120	0.000195	0.000260	32.02	0.000360	0.017390	0.001989
NCA8	LCA-0205-2012 (7)	132.54		< 0.06				< 0.32						< 0.64					< 7.6				23.60			
NCA8	AyA - 8	127.00	0.211000		0.000000	0.005000			0.000000		0.000000	0.000000			0.156000	0.019000	0.000000	0.000000			0.000000	0.000000	48.00			0.000000
NCA9	LCA-0089-2012 (7)	38.00	0.004030	< 0.060	< 0.00030	< 0.00033	< 0.00033	< 0.32	< 0.000073	< 0.000076	< 0.00017	< 0.0003	< 0.00026	< 0.64	0.002710	< 0.00014	< 0.00010	< 0.000047	< 7.6	< 0.000076	0.000122	< 0.00014	24.10	< 0.00014	0.003180	0.002090

EST.	Muestra	Dureza total	Al	NH4	Sb	As_total	As(II)	Br	Cd	Co	Cu	Cr	Sn	PO4	Fe_total	Mn	Hg	Ni	NO2	Ag	Pb	Se	Si	U	V	Zn
NCA9	LCA-0170-2012 (14)	38.00	< 0.00080	< 0.060	< 0.00061	< 0.00032	< 0.00032	< 0.32	< 0.000170	< 0.000094	< 0.00014	0.000248	< 0.00056	< 0.64	0.000410	< 0.00025	< 0.00013	0.000112	9.80	< 0.000120	< 0.00007	0.000240	23.29	< 0.00022	0.003115	0.000871
NCA9	LCA-0205-2012 (14)	41.91		< 0.06				< 0.32						< 0.64					< 7.6				26.39			
NCA10	AyA - 5	39.00	0.004000		0.000000	0.007000			0.000000		0.000000	0.000000			0.009170	0.000000	0.000000	0.000000			0.000000	0.000000	45.00			0.000000
NCA11	AyA - 3	215.00	0.039000		0.000000	0.175000			0.000000		0.000000	0.000000			0.057000	0.016000	0.000000	0.000000			0.000000	0.000000	74.00			0.000000
RAZ1	AyA - 15	80.00	2.162000		0.000000	0.000000			0.000000		0.006000	0.000000			0.534000	0.299000	0.000000	0.002000			0.000000	0.000000	44.00			0.008000
RAZ2	AyA - 16	77.00	2.146000		0.000000	0.000000			0.000000		0.006000	0.000000			0.486000	0.299000	0.000000	0.002000			0.000000	0.000000	44.00			0.008000
RAZ3	AyA - 17	77.00	2.111000		0.000000	0.000000			0.000000		0.006000	0.000000			0.436000	0.298000	0.000000	0.002000			0.003000	0.000000	45.00			0.010000
RAZ4	AyA - 18	80.00	2.228000		0.000000	0.000000			0.000000		0.006000	0.000000			0.458000	0.310000	0.000000	0.002000			0.000000	0.000000	45.00			0.010000
RAZ5	AyA - 19	73.00	1.627000		0.000000	0.000000			0.000000		0.005000	0.000000			0.188000	0.276000	0.000000	0.002000			0.000000	0.000000	45.00			0.009000
RAZ6	AyA - 20	53.00	0.963000		0.000000	0.000000			0.000000		0.003000	0.000000			0.146000	0.180000	0.000000	0.000000			0.000000	0.000000	30.00			0.005000
RAZ7	AyA - 21	52.00	0.833000		0.000000	0.000000			0.000000		0.003000	0.000000			0.112000	0.187000	0.000000	0.000000			0.000000	0.000000	38.00			0.005000
RAZ8	AyA - 22	65.00	0.862000		0.000000	0.000000			0.000000		0.003000	0.000000			0.218000	0.200000	0.000000				0.000000	0.000000	33.00			0.006000
RAZ9	AyA - 28	53.00	2.103000		0.000000	0.000000			0.000000		0.008000	0.000000			1.995000	0.219000	0.000000	0.000000			0.000000	0.000000	33.00			0.007000
RAZ10	AyA - 29	52.00	1.173000		0.000000	0.000000			0.000000		0.004000	0.000000			0.982000	0.209000	0.000000	0.000000			0.002000	0.000000	33.00			0.009000
RAZ11	AyA - 30	56.00	0.597000		0.000000	0.000000			0.000000		0.000000	0.000000			0.095000	0.190000	0.000000	0.000000				0.000000	33.00			0.009000
RAZ12	AyA - 31	43.00	0.419000		0.000000	0.000000			0.000000		0.000000	0.000000			0.117000	0.120000	0.000000	0.000000			0.000000	0.000000	33.00			0.003000
RAZ13	AyA - 32	43.00	0.408000		0.000000	0.000000			0.000000		0.000000	0.000000			0.114000	0.132000	0.000000	0.000000			0.000000	0.000000	31.00			0.004000
RAZ14	AyA - 33	42.00	0.365000		0.000000	0.000000			0.000000		0.000000	0.000000			0.096000	0.122000	0.000000	0.000000			0.000000	0.000000	36.00			0.003000
RAZ15	AyA - 34	43.00	0.474000		0.000000	0.000000			0.000000		0.000000	0.000000			0.195000	0.123000	0.000000	0.000000			0.000000	0.000000	31.00			0.006000
RAZ16	AyA - 35	42.00	0.322000		0.000000	0.000000			0.000000		0.000000	0.000000			0.106000	0.103000	0.000000	0.000000			0.000000	0.000000	31.00			0.002000

Anexo 7H. Tabla general de datos con todos los resultados para $\delta^2\text{H}$ y $\delta^{18}\text{O}$ en aguas.

ESTACION	REFERENCIA	MUESTREO	CODIGO MUESTRA	FECHA	HORA	$\delta^2\text{H}$ (‰) VSMOW	$\delta^{18}\text{O}$ (‰) VSMOW
P1	AZ-14 Centro Rural Metodista	1	LCA-0089-2012 (17)	22/05/2012	9:45:00	-31.75	-4.59
		2	LCA-0170-2012 (15)	23/08/2012	9:30:00	-30.40	-5.14
		3	LCA-0205-2012 (15)	17/10/2012	8:30:00	-30.60	-5.19
P2	AZ-21 INA	1	LCA-0089-2012 (8)	10/05/2012	9:30:00	-25.61	-4.73
		2	LCA-0170-2012 (22)	24/08/2012	9:10:00	-27.10	-4.85
		3	LCA-0205-2012 (22)	18/10/2012		-27.40	-4.72
P3	AZ-29 Ticofrut	1	LCA-0089-2012 (4)	09/05/2012	11:00:00	-32.53	-4.99
		2	LCA-0170-2012 (18)	23/08/2012	12:25:00	-29.40	-5.17
		3	LCA-0205-2012 (18)	18/10/2012	11:45:00	-29.20	-5.18
P4	AZ-43 Almirita ASA-5	1	LCA-0089-2012 (5)	09/05/2012	13:30:00	-27.64	-4.62
		2	LCA-0170-2012 (12)	22/08/2012	14:15:00	-28.90	-4.80
		3	LCA-0205-2012 (12)	17/10/2012	15:40:00	-29.20	-4.62
P5	AZ-53 Avícola Pozos	1	LCA-0089-2012 (9)	10/05/2012	11:00:00	-25.98	-4.90
		2	LCA-0170-2012 (20)	23/08/2012	14:10:00	-26.48	-4.77
		3	LCA-0205-2012 (20)	18/10/2012		-30.64	-4.65
P6	AZ-55 Prosanca	1	LCA-0089-2012 (16)	22/05/2012	8:30:00	-31.50	-4.60
		2	LCA-0170-2012 (17)	23/08/2012	11:20:00	-29.50	-4.88
		3	LCA-0205-2012(17)	18/10/2012		-27.73	-4.41
P7	AZ-49 Finca Piñales Las Delicias - Perforado	1	LCA-0089-2012 (2)	09/05/2012	10:40:00	-29.50	-5.00
		2	LCA-0170-2012 (5)	21/08/2012	14:00:00	-28.20	-4.75
		3	LCA-0205-2012 (5)	16/10/2012	14:30:00	-32.30	-4.46
P8	Finca Piñales Las Delicias - Excavado	1	LCA-0089-2012 (3)	09/05/2012	10:30:00	-29.27	-4.93
		2	LCA-0170-2012 (4)	21/08/2012	14:30:00	-28.45	-4.81
		3	LCA-0205-2012 (4)	16/10/2012	13:30:00	-32.30	-4.81
NCA1	Naciente El Viejo - Acueducto Los Chiles	1	LCA-0089-2012 (1)	08/05/2012	13:30:00	-27.38	-4.68
		2	LCA-0170-2012 (3)	21/08/2012	12:15:00	-27.62	-4.65
		3	LCA-0205-2012 (3)	16/10/2012	11:30:00	-30.30	-4.87
NCA2	Naciente El Ojoche - Acueducto Los Chiles	1	LCA-0089-2012 (10)	10/05/2012	14:12:00	-27.38	-5.06
		2	LCA-0170-2012 (1)	21/08/2012	10:00:00	-26.80	-4.91
		3	LCA-0205-2012 (1)	16/10/2012	9:45:00	-30.35	-5.16
NCA3	Naciente El Bambú - Acueducto Los Chiles	1	LCA-0089-2012 (11)	10/05/2012	15:30:00	-26.31	-4.81
		2	LCA-0170-2012 (2)	21/08/2012	10:40:00	-28.30	-4.79
		3	LCA-0205-2012 (2)	16/10/2012	10:47:00	-29.80	-4.90
NCA4	Concepción de la Palmera	1	LCA-0089-2012 (6)	09/05/2012	15:00:00	-27.49	-4.84
		2	LCA-0170-2012 (11)	22/08/2012	13:30:00	-28.54	-4.94
		3	LCA-0205-2012 (11)	17/10/2012	16:40:00	-30.80	-4.39
NCA5	Naciente ASA-5	1	LCA-0089-2012 (14)	21/05/2012	14:30:00	-32.90	-5.14
		2	LCA-0170-2012 (9)	22/08/2012	11:45:00	-32.04	-4.94
		3	LCA-0205-2012 (9)	17/10/2012	11:30:00	-32.10	-4.67
NCA6	Naciente Vuelta de Kooper	1	LCA-0089-2012 (15)	21/05/2012	15:30:00	-30.26	-4.90
		2	LCA-0170-2012 (10)	22/08/2012	12:45:00	-29.27	-5.01
		3	LCA-0205-2012 (10)	17/10/2012	12:30:00	-31.00	-4.73
NCA7	Naciente Calle Damas - Acueducto La Palmera	1	LCA-0089-2012 (12)	21/05/2012	9:45:00	-27.79	-4.94
		2	LCA-0170-2012 (8)	22/08/2012	10:00:00	-27.90	-4.98

ESTACION	REFERENCIA	MUESTREO	CODIGO MUESTRA	FECHA	HORA	δ 2H (‰) VSMOW	δ 18O (‰) VSMOW
		3	LCA-0205-2012 (8)	18/10/2012	9:30:00	-29.38	-4.57
NCA8	Naciente Madre Selva - Acueducto La Palmera	1	LCA-0089-2012 (13)	21/05/2012	12:00:00	-29.23	-5.03
		2	LCA-0170-2012 (7)	22/08/2012	8:30:00	-31.91	-4.79
		3	LCA-0205-2012 (7)	18/10/2012	8:15:00	-33.66	-5.22
NCA9	Naciente Los Leones - Linda Vista	1	LCA-0089-2012 (7)	11/05/2012	8:20:00	-26.58	-5.03
		2	LCA-0170-2012 (14)	23/08/2012	8:00:00	-27.14	-4.91
		3	LCA-0205-2012 (14)	17/10/2012	7:30:00	-27.70	-4.69
RAZ25	Rio Aguas Zarcas	2	LCA-0170-2012 (16)	23/08/2012	10:15:00	-25.80	-4.91
		3	LCA-0205-2012 (16)	17/10/2012	0:00:00	-29.60	-4.86
RK6	Rio Kopper - Finca Pilo	2	LCA-0170-2012 (19)	23/08/2012	12:45:00	-25.10	-4.71
		3	LCA-0205-2012 (19)	18/10/2012	10:45:00	-25.39	-4.94
RSR1	Rio San Rafael	2	LCA-0170-2012 (21)	24/08/2012	8:10:00	-29.80	-5.23
		3	LCA-0205-2012 (21)	18/10/2012		-27.46	-4.91
RC	Rio Ceibo	2	LCA-0205-2012 (25)	10/09/2012		-28.10	-4.72
T9	Termales del Bosque	1	LCA-0089-2012 (18)	22/05/2012	11:30:00	-34.27	-5.05
		2	LCA-0170-2012 (13)	22/08/2012	17:15:00	-33.20	-5.79
		3	LCA-0205-2012 (13)	15/10/2012	13:42:00	-33.00	-5.76
T10	Biothermales	1	LCA-0089-2012 (19)	22/05/2012	13:00:00	-32.84	-4.90
		2	LCA-0170-2012 (6)	21/08/2012	16:20:00	-30.00	-4.83
		3	LCA-0205-2012 (6)	15/10/2012	11:50:00	-34.10	-5.40
AL1	Agua de lluvia en la estación recolectora del INA	1	LCA-0116-2012 (1)	02/06/2012	11:26:00	-38.38	-5.6
		2	LCA-0170-2012 (24)	10/09/2012	08:00	-24.2	-4.12
		3	LCA-0205-2012 (24)				
AL2	Agua de lluvia en la estación recolectora del de la Finca Ganadera Carvajal	1	LCA-0116-2012 (2)	02/06/2012	12:00:00	-60.03	-7.9
		2	LCA-0170-2012 (23)	10/09/2012	07:20	-22.62	-3.76
		3	LCA-0205-2012 (23)				

ANEXO 8. Fuente del arsénico

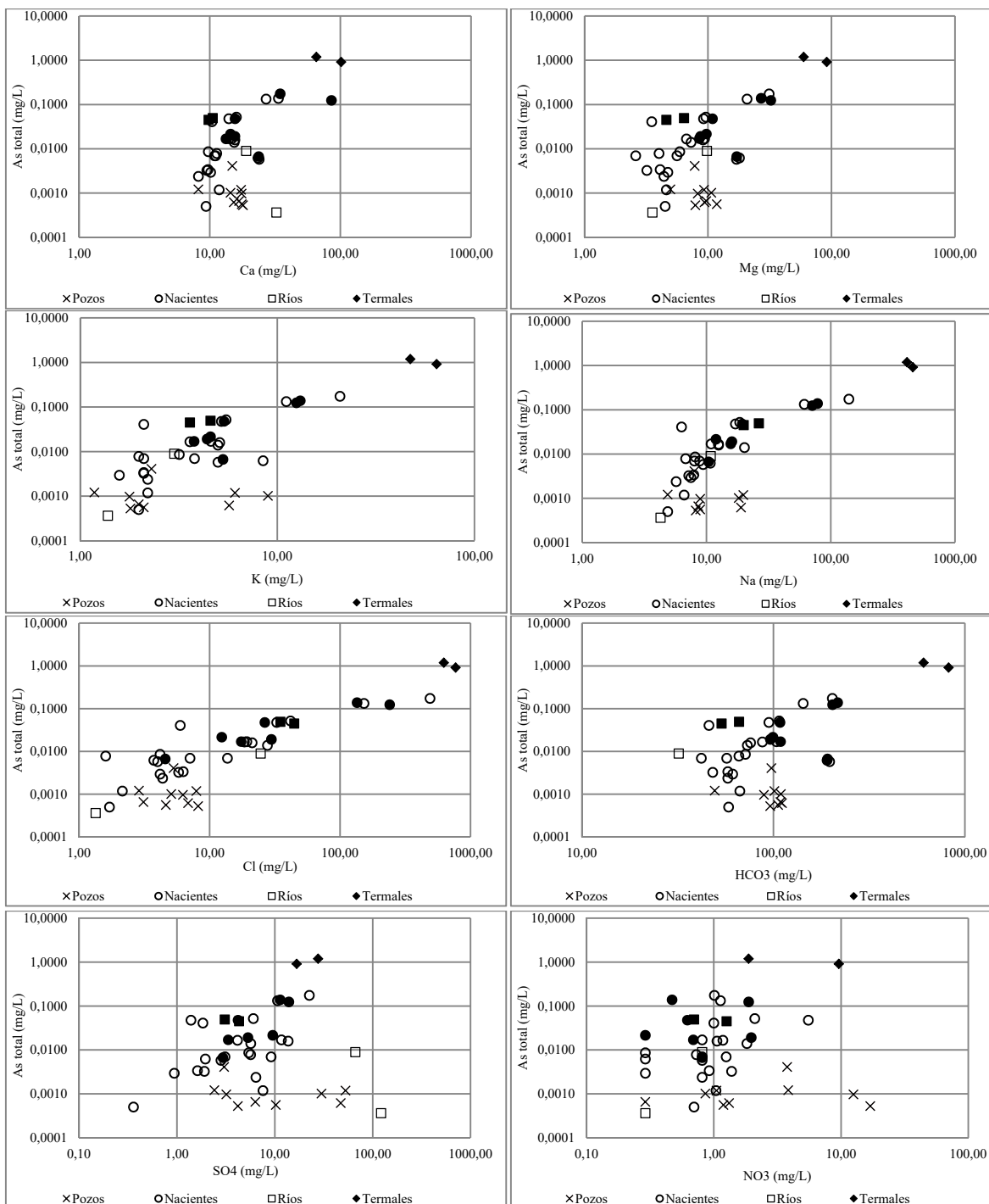
ANEXO 8A Concentraciones típicas de As en aguas naturales.

Cuerpo de agua y localización	Conc. promedio de As o rango ($\mu\text{g/L}$)	Referencia
Agua de lluvia		
LINEA DE BASE		
Marítima	0.02	Andreae (1980)
Terrestre (W USA)	0.013-0.032	Andreae (1980)
Costera (Atlántico Medio, USA)	0.1 (<0.005-1.1)	Scudlark and Church (1988)
Nieve (Arizona)	0.14 (0.02-0.42)	Barbaris and Betterton (1996)
SIN LINEA DE BASE		
Lluvia terrestre	0.46	Andreae (1980)
Lluvia en Seattle (impactada por una fundidora de cobre)	16.0	Crececius (1975)
Agua de río		
Varios	0.83 (0.13-2.1)	Andreae et al. (1983); Froelich et al. (1985); Seyler and Martin (1991)
Noruega	0.25 (<0.02-1.1)	Lenvik et al. (1978)
Sureste de USA	0.15-0.45	Waslenchuk (1979)
USA	2.1	Sonderegger and Ohguchi (1988)
Dordogne, Francia	0.7	Seyler and Martin (1990)
Rio Po, Italia	0.3	Pettine et al. (1992)
Rios Europeos contaminados	4.5-45	Seyler and Martin (1990)
Rio Danubio, Bavaria	3 (1-8)	Quentin & Winkler (1974)
Cuenca Schelde, Belgica	0.75-3.8 (más de 30)	Andreae & Andreae (1989)
INFLUENCIADOS POR AGUA SUBTERRANEA ALTA EN As		
Norte de Chile	190 – 21800	Cáceres et al. (1992)
Norte de Chile	400 – 450	Sancha (1999)
Córdoba, Argentina	7 – 114	Lerda & Prospero (1996)
INFLUENCIA GEOTERMAL		
Sierra Nevada, USA	0.20 – 264	Benson & Spencer (1983)
Waikato, Nueva Zelanda	32 (28 – 36)	Mclaren & Kim (1995)
Rios Madison y Missouri, USA	44 (19 – 67)	Robinson et al. (1995)
	10 – 370	Nimick et al. (1998)
INFLUENCIA DE MINERÍA		
Ron Phibun, Tailandia	218 (4.8 – 583)	Williams et al. (1996)
Ashanti, Ghana	284 (<2 – 7900)	Smedley et al. (1996)
Columbia Británica, Canada	17.5 (<2 – 556)	Azcue et al. (1994)
Agua de lago		
LINEA DE BASE		
Columbia Británica	0.28 (<0.2 – 0.42)	Azcue et al. (1995, 1996)
Ontario	0.7	Azcue & Nriagu (1995)
Francia	0.73 – 9.2	Seyler & Martin (1989)
Japón	0.38 – 1.9	Baur & Onishi (1969)
Suecia	0.06 – 1.2	Reuther (1992)
INFLUENCIA GEOTERMAL		
USA Oeste	0.38 – 1000	Benson & Spencer (1983)
INFLUENCIA DE MINERÍA		
Territorio Noroeste, Canada	270 (64 – 530)	Bright et al. (1996)
Ontario, Canada	35 – 100	Azcue & Nriagu (1995)
Agua de estuario		
LINEA DE BASE		

Cuerpo de agua y localización	Conc. promedio de As o rango ($\mu\text{g/L}$)	Referencia
Oslofjord, Noruega	0.7 – 2.0	Abdullah et al. (1995)
Saanich Inlet, Columbia Británica	1.2 – 2.5	Peterson & Carpenter (1983)
Estuario Rhone, Francia	2.2 (1.1 – 3.8)	Seyler & Martin (1990)
Estuario Krka, Yugoslavia	0.13 – 1.8	Seyler & Martin (1991)
INFLUENCIA MINERA E INDUSTRIAL		
Estuario Loire, Francia	Mas de 16	Seyler & Martin (1990)
Estuario Tamar, UK	2.7 – 8.8	Howard et al. (1988)
Estuario Schelde, Bélgica	1.8 – 4.9	Andreae & Andreae (1989)
Agua de mar		
Profundidades del Pacífico y Atlántico	1.0 – 1.8	Cullen & Reimer (1989)
Costa de Malasia	1.0 (0.7 – 1.8)	Yusof et al. (1994)
Costa de España	1.6 (0.5 – 3.7)	Navarro et al. (1993)
Costa de Australia	1.3 (1.1 – 1.6)	Maher (1985)
Agua subterránea		
Línea de base para UK	<0.5 – 10	Edmunds et al. (1989)
Provincias ricas en As (cuenca Bengal, Argentina, México, norte de China, Taiwan, Hungría)	10 – 5000	Das et al. (1995); BGS % DPHE (2001); Nicolli et al (1989); Smedley et al. (2001a); Del Razo et al. (1990); Luo et al. (1997); Hsu et al. (1997); Varsányi et al. (1991)
Contaminadas por minería	50 – 10000	Wilson & Hawkins (1978); Welch et al. (1988); Williams et al. (1996)
Geotermal	<10 – 10000	Baur & Onishi (1969); White et al. (1963); Ellis & Mahon (1977)
Planta de herbicidas arsenicales, Texas	408000	Kuhlmeier (1997a,b)
Drenaje de mina		
Varios, USA	<1 – 34000	Plumlee et al. (1999)
Iron Mountain	Mas de 850000	Nordstrom & Alpers (1999)
Montes Urales	400000	Gelova (1977)
Intersticios de sedimentos		
Línea de base, Estuario sueco	1.3 – 166	Widerlund & Ingri (1995)
Línea de base, arcillas, Saskatchewan, Canada	3.2 – 99	Yan et al. (2000)
Línea de base, shelf sediments, Amazonas	Mas de 300	Sullivan & Aller (1996)
Contaminación minera, Columbia Británica	50 – 360	Azcue et al. (1994)
Embalse de relaves, Ontario	300 – 100000	McCreadie et al (2000)
Yacimiento de petróleo y salmueras relacionadas		
Ellis Pool, Alberta, Canada	230	White et al. (1963)
Searles Lake Brine, California	Mas de 243000	White et al. (1963)

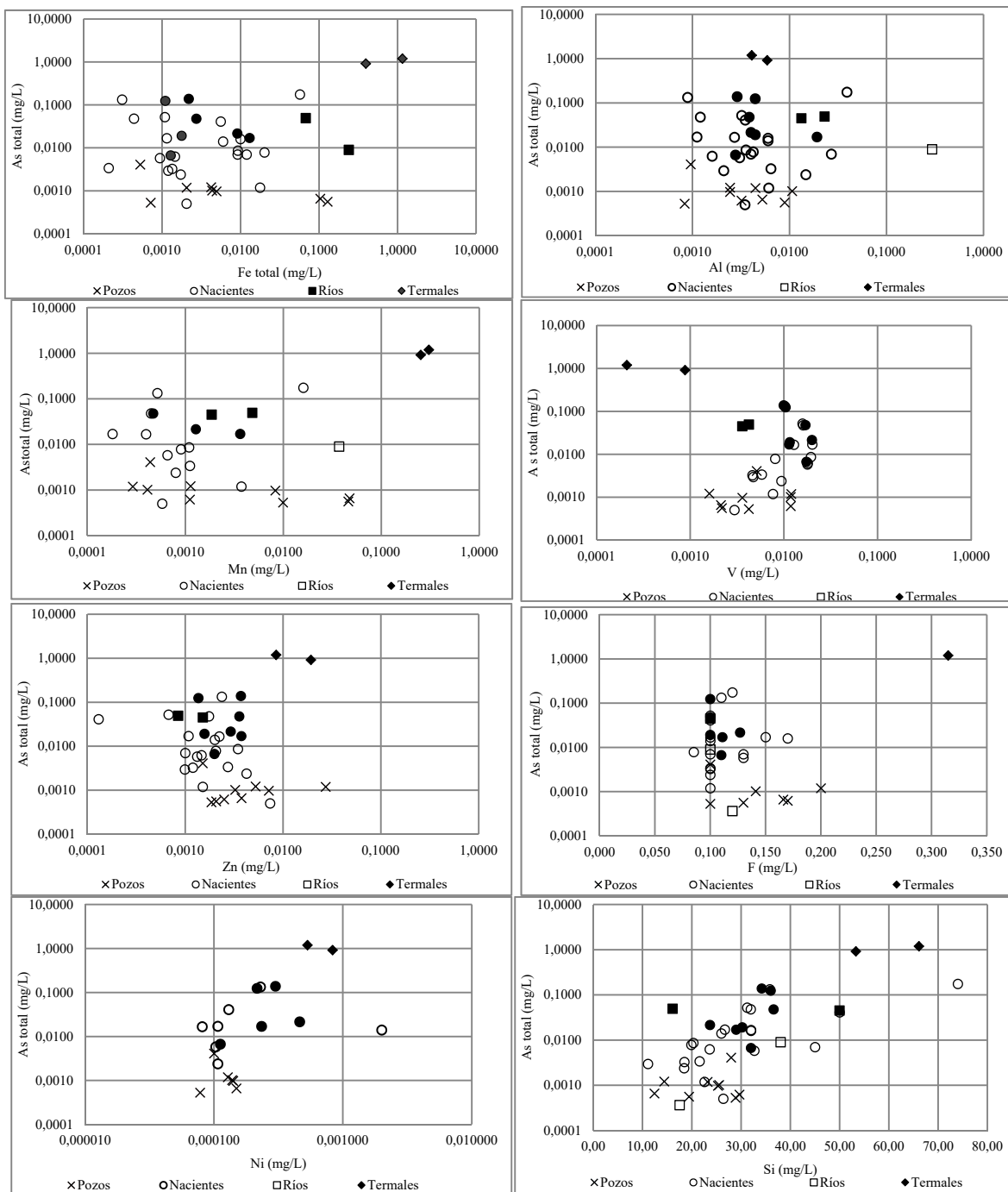
Fuente: Smedley & Kinniburgh, 2001

Diagramas binarios para representar la relación entre iones principales y arsénico. Los puntos con relleno corresponden a las muestras que reportaron contenido de As(III).



Fuente: resultados de laboratorio, análisis geoquímico y de variables en este trabajo.

Anexo 8C. Diagramas binarios para representar la relación entre arsénico y otros elementos analizados en las aguas. Los puntos con relleno corresponden a las muestras que reportaron contenido de As(III).



Fuente: resultados de laboratorio, análisis geoquímico y de variables en este trabajo.

Anexo 8D Concentraciones típicas de As en los minerales formadores de rocas más comunes.

Mineral	Rango de concentración (mg/kg)	Referencia
Sulfuros		
Pirita	100 – 77000	Baur & Onishi (1969); Archart et al. (1993); Fleet & Mumin (1997)
Pirrotita	5 – 100	Boyle & Jonasson (1973);
Marcasita	20 – 126000	Dudas (1984); Fleet & Mumin (1997)
Galena	5 – 10000	Baur & Onishi (1969)
Esfalerita	5 – 17000	Baur & Onishi (1969)
Calcopirita	10 – 5000	Baur & Onishi (1969)
Óxidos		
Hematita	Mas de 160	Baur & Onishi (1969)
Oxidos de hierro (no diferenciados)	Mas de 2000	Boyle & Jonasson (1973)
Oxihidróxidos de Fe(III)	Mas de 76000	Pichler et al. (1999)
Magnetita	2.7 – 41	Baur & Onishi (1969)
Ilmenita	< 1	Baur & Onishi (1969)
Silicatos		
Cuarzo	0.4 – 1.3	Baur & Onishi (1969)
Feldespatos	< 0.1 – 2.1	Baur & Onishi (1969)
Biotita	1.4	Baur & Onishi (1969)
Anfíboles	1.1 – 2.3	Baur & Onishi (1969)
Olivino	0.08 – 0.17	Baur & Onishi (1969)
Piroxenos	0.05 – 0.8	Baur & Onishi (1969)
Carbonatos		
Calcita	1 – 8	Boyle & Jonasson (1973)
Dolomita	< 3	Boyle & Jonasson (1973)
Siderita	< 3	Boyle & Jonasson (1973)
Sulfatos		
Yeso/anhidrita	< 1 – 6	Boyle & Jonasson (1973)
Barita	< 1 – 12	Boyle & Jonasson (1973)
Jarosita	34 – 1000	Boyle & Jonasson (1973)
Otros		
Apatito	< 1 -1000	Baur & Onishi (1969); Boyle & Jonasson (1973)
Halita	< 3 – 30	Stewart (1963)
Fluorita	< 2	Boyle & Jonasson (1973)

Fuente: Smedley & Kinniburgh, 2001

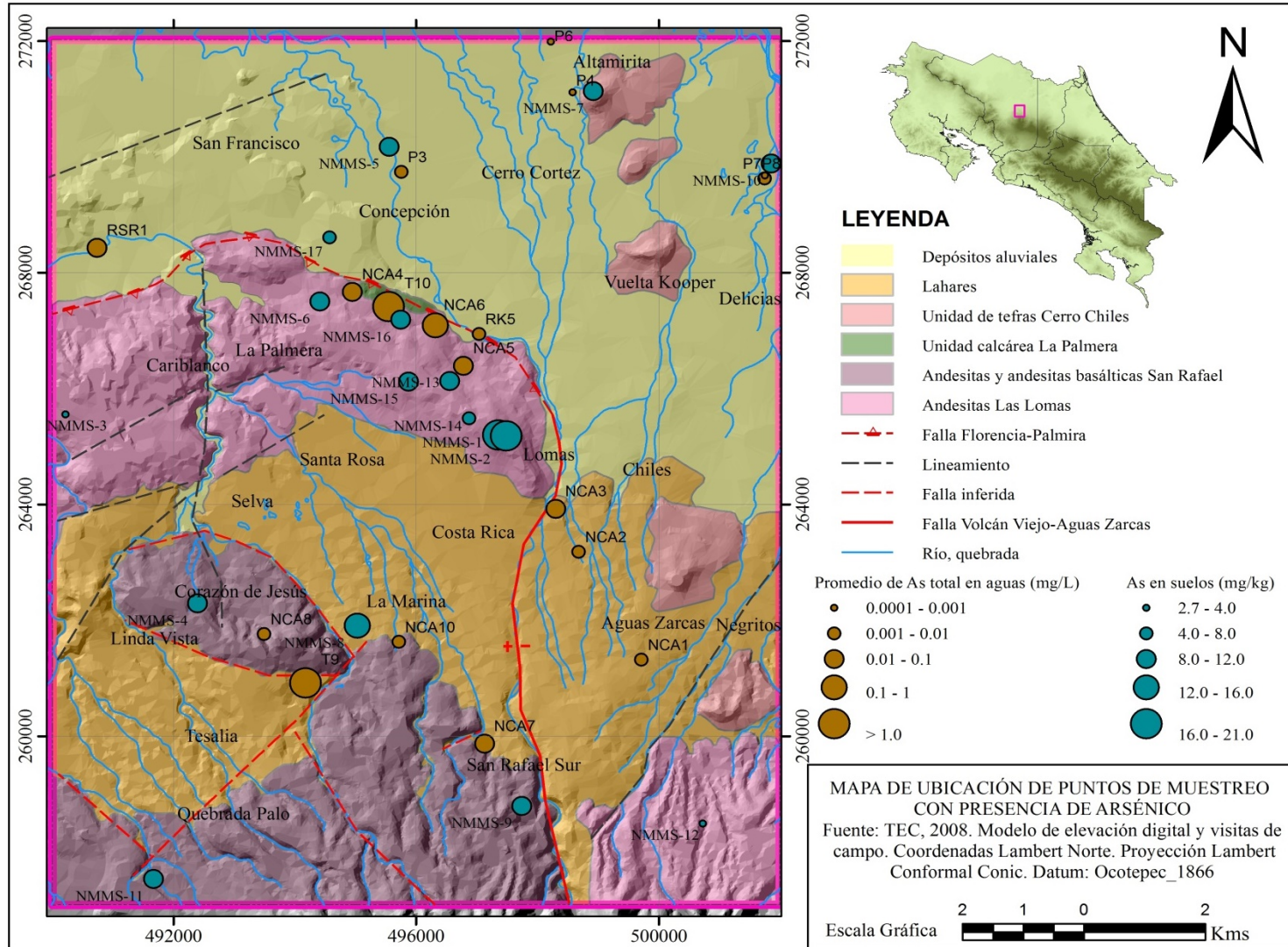
Anexo 8E Concentraciones típicas de As en rocas, sedimentos, suelos y otros depósitos superficiales.

Tipo de roca/sedimento	Conc. promedio de As o rango (mg/kg)	No. de análisis	Referencia
Rocas ígneas			
Rocas ultrabásicas (peridotita, dunita, kimberlita, etc.)	1.5 (0.03 – 15.8)	40	Onishi & Sandell (1955); Baur & Onishi (1969); Boyle & Jonasson (1973); Ure & Berrow (1982); Riedel & Eikmann (1986)
Rocas básicas (basalto)	2.3 (0.18 – 113)	78	
Rocas básicas (gabro, dolerita)	1.5 (0.06 – 28)	112	
Intermedias (andesita, traquita, latita)	2.7 (0.5 – 5.8)	30	
Intermedias (diorita, granodiorita, sienita)	1.0 (0.09 – 13.4)	39	
Rocas ácidas (riolita)	4.3 (3.2 – 5.4)	2	
Rocas ácidas (granito, aplita)	1.3 (0.2 – 15)	116	
Rocas ácidas (pitchstone)	1.7 (0.5 – 3.3)		
Vidrios volcánica	5.9 (2.2 – 12.2)	12	
Rocas metamórficas			
Cuarcita	5.5 (2.2 – 7.6)	4	Boyle & Jonasson (1973)
Hornfelsa	5.5 (0.7 – 11)	2	
Filita/pizarra	18 (0.5 – 143)	75	
Esquisto/gneiss	1.1 (<0.1 – 18.5)	16	
Anfibolita y greenstone	6.3 (0.4 – 45)	45	
Rocas sedimentarias			
Lutita/limolita	3 – 15 (up to 490)		Onishi & Sandell (1955); Baur & Onishi (1969); Boyle & Jonasson (1973); Cronan (1972); Riedel & Eikmann (1986); Welch et al. (1988); Belkin et al. (2000)
Esquisto (Dorsal Atlántica)	174 (48 – 361)		
Lutita/limolita no marina	3 – 12		
Arenisca	4.1 (0.6 – 120)	15	
Caliza/dolomita	2.6 (0.1 – 20.1)	40	
Fosforita	21 (0.4 – 188)	205	
Formaciones de hierro y sedimentos ricos en hierro	1 – 2900	45	
Evaporitas (yeso/anhidrita)	3.5 (0.1 – 10)	5	
Carbones	0.3 – 35000		
Lutitas bituminosas (Kupferschiefer, Alemania)	100 – 900		
Sedimentos inconsolidados			
Varios	3 (0.6 – 50)		Azcue & Nriagu (1995)
Arenas aluviales (Bangladesh)	2.9 (1.0 – 6.2)	13	BGS & DPHE (2001)
Arcillas/lodos aluviales (Bangladesh)	6.5 (2.7 – 14.7)	23	BGS & DPHE (2001)
Sedimentos de lecho de río	1.2 – 5.9		Datta & Subramanian (1997)
Sedimentos de lago, Lago Superior	2.0 (0.5 – 8.0)		Allan & Ball (1990)
Sedimentos de lago, Columbia Británica	5.5 (0.9 – 44)	119	Cook et al. (1995)
Till glacial, Columbia Británica	9.2 (1.9 – 170)		Cook et al. (1995)
Promedio mundial de sedimentos de río	5		Martin & Whitfield (1983)
Limos de lagos y riachuelos	6 (<1 – 72)	310	Boyle & Jonasson (1973)
Loess silts, Argentina	5.4 – 18.0		Arribère et al. (1997); Smedley et al. (2002)
Sedimentos de márgenes continentales (argiláceos, algunos anóxicos)	2.3 – 8.2		Legeleux et al. (1994)
Suelos			
Varios	7.2 (0.1 – 55)	327	Boyle & Jonasson (1973)

Tipo de roca/sedimento	Conc. promedio de As o rango (mg/kg)	No. de análisis	Referencia
Suelos de turbas y pantanos	13 (2 – 36)	14	Ure & Berrow (1982)
Suelos ácidos sulfatados (Vietnam)	6 – 41	25	Gustafsson & Tin (1994)
Suelos ácidos sulfatados (Canadá)	1.5 – 45	18	Dudas (1984); Dudas et al. (1988)
Suelos cerca de depósitos de sulfuros	126 (2 – 8000)	193	Boyle & Jonasson (1973)
Depósitos superficiales contaminados			
Sedimentos de lago contaminados por minería, Columbia Británica	342 (80 – 1104)		Azcue et al. (1994, 1995)
Reservorio sedimentario contaminado por minería	100 – 800		Moore et al. (1988)
Escombrera de mina, Columbia Británica	903 (396 – 2000)		Azcue et al (1995)
Suelos y suelos de escombreras contaminadas, UK	120 – 52600	86	Kavanagh et al. (1997)
Suelos de escombreras contaminadas, Montana	Más de 1100		Nagorski & Moore (1999)
Sedimentos intertidales contaminados por industria, USA	0.38 – 1260		Davis et al. (1997)
Suelos bajo una fábrica de químicos, USA	1.3 – 1260		Hale et al. (1997)
Los de sistemas de drenaje	9.8 (2.4 – 39.6)		Zhu & Tabatabai (1995)

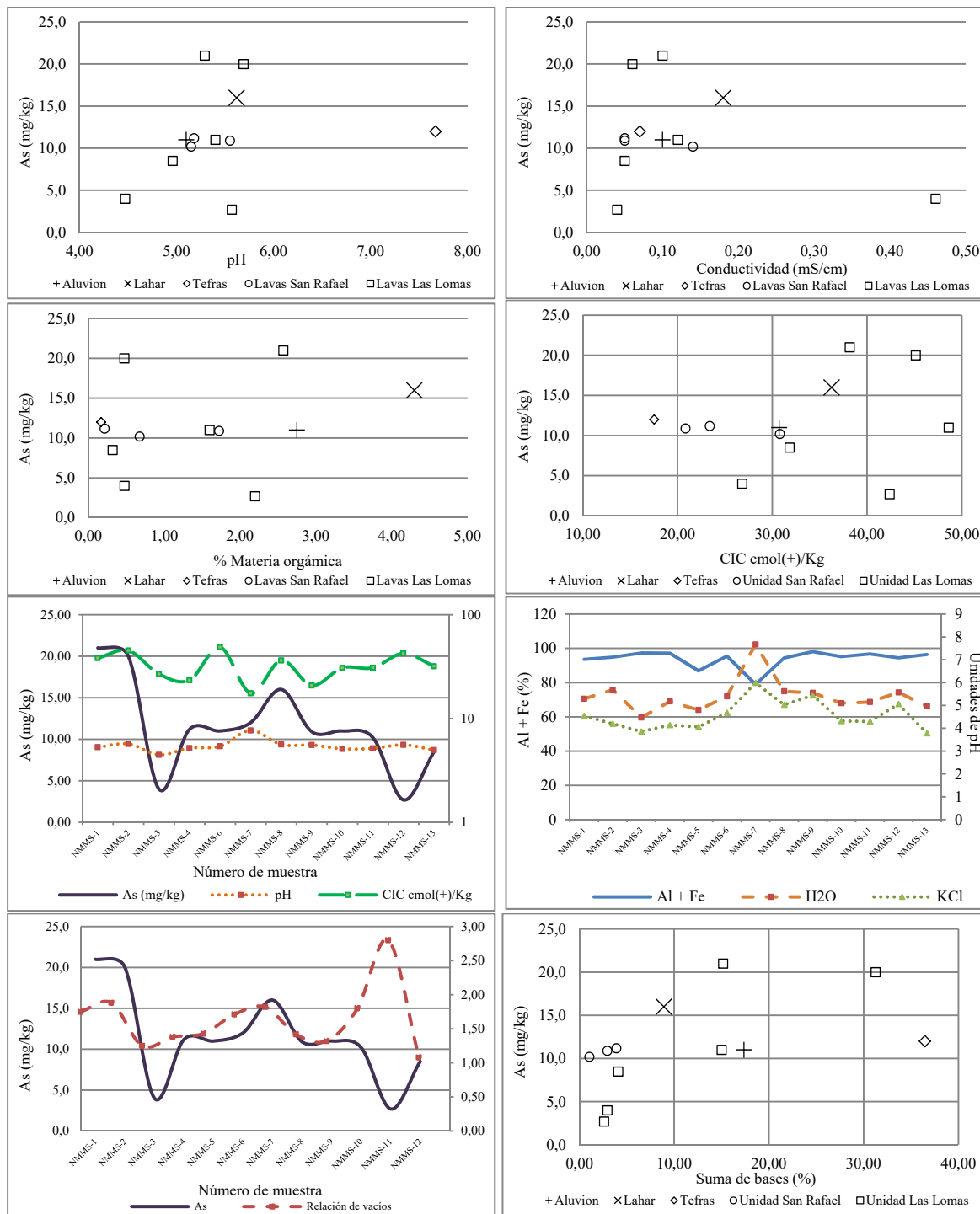
Fuente: Smedley & Kinniburgh, 2001

Anexo 8F. Mapa de ubicación de los puntos de muestreo que contienen arsénico y la referencia de la cantidad, tanto en aguas como en suelos.



Fuente: campaña de muestreo en campo y resultados de laboratorio CICA-UCR.

Anexo 8G. Diagramas binarios para representar las relaciones entre en arsénico y los demás elementos y parámetros analizados en las muestras de suelos del área de investigación.



Anexo 8H. Mapa que muestra el uso del suelo y la ubicación de fuentes potenciales de contaminación influenciadas por actividades antropogénicas.

