

ARSÉNICO EN SUELOS Y ROCAS DE ORIGEN VOLCÁNICO EN UN ÁREA DE AGUAS ZARCAS Y LA PALMERA, ZONA NORTE DE COSTA RICA.

ARSENIC IN SOIL AND ROCKS OF VOLCANIC ORIGIN IN AN AGUAS ZARCAS AREA AND LA PALMERA, NORTHERN ZONE OF COSTA RICA.

Nancy Johana Mollinedo García^{1‡} e Ingrid Vargas Azofeifa^{2}.*

¹ Maestría en Hidrogeología y Manejo de Recursos Hídricos, Programa de Posgrado en Geología, Sistema de Estudios de Posgrado, Universidad de Costa Rica. San José, Costa Rica.

[‡]Cobán, Alta Verapaz. Guatemala.

² Escuela Centroamericana de Geología, Universidad de Costa Rica. San José, Costa Rica.

Recibido mayo 2019; aceptado setiembre 2019

Abstract

Determinations of surficial arsenic were made in soil and rock samples to identify sites where this element is present. The study area is located between the districts Aguas Zarcas and La Palmera, in the North of Costa Rica, in a geological context characterized by volcanic rocks, geological structures and thermal manifestations. The analyzed geochemical properties pH [4.4 – 7.7], electrical conductivity [0.04 - 0.46] mS/cm, cation exchange capacity [17.5 – 48.6] cmol(+)/kg indicate soils with potential to retain ions, which influences the mobility of arsenic. Several techniques were used to establish the elemental and mineralogical composition (ICP, DRX, FRX), finding arsenic only in the limestone unit La Palmera, [52.0 - 66.0] mg/kg in rocks and [2.0 - 21.0] mg/kg in the soil. The results also reflected the content of abundant Fe-oxides, volcanic glass and clays. Therefore, a geological origin is proposed for the presence of arsenic in this area.

Resumen

Se realizaron determinaciones de arsénico en muestras de suelos y rocas para identificar sitios donde este elemento está presente. El área de estudio está ubicada entre los distritos Aguas Zarcas y La Palmera, en la Zona Norte de Costa Rica, en un contexto geológico caracterizado por rocas volcánicas, lineamientos estructurales y manifestaciones termales. Las propiedades geoquímicas analizadas pH [4,4 - 7,7], conductividad eléctrica [0,04 - 0,46] mS/cm, capacidad de intercambio catiónico [17,5 - 48,6] cmol (+)/kg indican suelos con potencial para retener iones, lo cual influye en la movilidad del arsénico. Se utilizaron varias técnicas para establecer la composición elemental y mineralógica (ICP, DRX, FRX), encontrándose arsénico únicamente en la unidad calcárea La Palmera, [52,0 - 66,0] mg/kg en rocas y [2,0 - 21,0] mg/kg en suelos. Los resultados también reflejaron el contenido de abundantes óxidos de Fe, vidrio volcánico y arcillas. Por lo tanto, se propone un origen geológico para la presencia de arsénico en esta área.

Key words: arsenic, soils, rocks, Aguas Zarcas, Costa Rica.

Palabras clave: arsénico, suelos, rocas, Aguas Zarcas, Costa Rica.

I. INTRODUCCIÓN

En los alrededores de los distritos de Aguas Zarcas y La Palmera, cantón de San Carlos, provincia de Alajuela, en la Zona Norte de Costa Rica, se determinó la composición de la fase sólida en rocas y suelos de origen volcánico, con el objetivo de establecer la concentración basal de arsénico y su entorno químico, debido al vacío de información al respecto.

* Autor para correspondencia: ingrid.vargas@ucr.ac.cr

Este semimetal aparece en más de doscientas especies minerales (Gomez-Caminero et al., 2001; IARC Working Group on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, 2012) las cuales son fuentes de arsénico en rocas volcánicas y depósitos relacionados (Barringer & Reilly, 2012) formados a partir del material parental del cual derivan (García & Cumbal, 2009).

El arsénico geogénico puede contaminar las fuentes de agua potable, por desgaste mecánico o químico de las rocas (IARC Working Group on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, 2012), como es el caso de un sector localizado en el área de estudio, en donde se clausuraron varios manantiales captados que descargaban en rocas volcánicas (Corrales y Zúñiga, 2012; Mollinedo-García, 2014; Villalobos y Hidalgo, 2011).

De acuerdo con los registros mundiales, el contenido de arsénico en rocas ígneas varía desde cantidades no detectables hasta 15 mg/kg, con un valor medio de 2 mg/kg; contenidos similares [$< 1 - 20$] mg/kg, se han determinado en areniscas y calizas (Gomez-Caminero et al., 2001). Estos valores son bajos en comparación con el contenido máximo mundial, mayor a 900 mg/kg que fue determinado en rocas sedimentarias argiláceas –como lutitas, lodolitas y pizarras– o los valores del orden de 200 mg/kg que pueden presentarse en rocas fosfatadas (Gomez-Caminero et al., 2001).

En suelos inalterados (sin intervención del ser humano) el contenido basal de arsénico está en el ámbito de [1 – 40] mg/kg (IARC Working Group on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, 2012). Las fuentes antrópicas de arsénico pueden aumentar el contenido de este elemento en el ambiente superficial (Gomez-Caminero et al., 2001), debido a la utilización de compuestos arsenicales como plaguicidas en la agricultura desde el siglo XX, a la movilización del elemento por movimientos de tierras y a la minería, entre otras actividades humanas que contribuyen a su dispersión (Bundschuh et al., 2009). En la Tabla 1 se presentan ejemplos de la normativa de varios países que regula el límite máximo para el contenido de arsénico en suelos.

La caracterización de las rocas y de los suelos, en conjunto con las determinaciones de arsénico, permite establecer la línea base de este metaloide en el área de estudio. Estos estudios son escasos en Costa Rica. Por ejemplo, en un estudio de suelos de los cantones de Desamparados y Aserrí, ubicados en el Valle Central de Costa Rica (Haug, 1975) se analizaron 12 muestras obtenidas a dos profundidades [0 - 5] cm y [5 - 20] cm, mediante la técnica de activación con neutrones, los valores obtenidos están en un ámbito de [0 - 30] mg/kg de arsénico; en este estudio se estableció una correlación positiva entre el arsénico y los metales hierro, manganeso, aluminio, calcio y magnesio: a mayor contenido de estos metales, mayor contenido de arsénico.

En un estudio realizado mediante espectrometría de absorción atómica con generación de hidruros (Fernández, 2011), se analizaron 48 muestras de suelos de diferentes zonas cafetaleras de Costa Rica en las que se había utilizado compuestos arsenicales como plaguicidas. Los resultados obtenidos están dentro de un ámbito de [1,2 – 44,0] mg/kg de arsénico, pero no fue posible a partir de esos resultados, establecer una correlación directa con el contenido de arsénico propio de las características geológicas del suelo y la cantidad que podría provenir de la aplicación de plaguicidas.

Castillo-Muñoz (2019) publica un mapa de arsénico en suelos para Costa Rica donde propone un fondo geoquímico entre 2,69 y 8,21 ppm con una mediana de 5,38 ppm, además reporta valores en el rango de 6,03 y 8,82 ppm en los alrededores de Aguas Zarcas.

II. UBICACIÓN DEL ÁREA DE ESTUDIO

El área de estudio se ubica dentro del cantón San Carlos, en la provincia de Alajuela, Costa Rica, entre los distritos La Palmera y Aguas Zarcas (0) al norte de la Cordillera Volcánica Central, hacia el flanco nor-noroeste del complejo volcánico Platanar-Porvenir. Esta región está formada por depósitos de la actividad magmática del Pleistoceno además de depósitos sedimentarios posteriores producto de la erosión, transporte y sedimentación (Alvarado-Induni, 1984; G. Alvarado & Carr, 1993).

En la 0 se presenta un mapa geológico del área de estudio y la síntesis de los principales rasgos geológicos locales se encuentra en la Tabla 2. Como se observa en la 0, las rocas diferenciadas son de origen volcánico, o bien, son retrabajadas a partir de sedimentos volcánicos, como el caso de la Unidad de Lahares; la parte norte del área de estudio está compuesta por depósitos aluviales del río Aguas Zarcas y de sus afluentes.

En la parte central del área de estudio sobresalen algunos rasgos estructurales como la Falla Volcán Viejo-Aguas Zarcas con una orientación N-S y la Falla Florencia Palmira sobre la cual se alinea un depósito de travertino de la Unidad Calcárea La Palmera, que aflora al norte de la localidad del mismo nombre, la cual consiste en una gruesa secuencia de capas casi horizontales con una dirección NW-SE a lo largo de 1,3 km de longitud y 200 m de ancho estimados (Corrales y Zúñiga, 2012) sobreyacidas por cenizas y lapilli con alteración hidrotermal en la base de los estratos piroclásticos.

Tabla 1. Comparación del valor máximo permisible de arsénico en suelos, entre regulaciones de algunos países.

Región	Énfasis	Valor máximo permisible (mg/kg)	Referencia / Comentario
Costa Rica	Suelo agrícola	35	Decreto No. 37757-S. 2013
	Suelo residencial	55	
	Suelo industrial	250	
Reino Unido	Suelo agrícola	20	Depto. británico para el medio ambiente, asuntos alimentarios y rurales
	Suelo residencial	20	
	Suelo comercial / industrial	500	
Países Bajos	Suelos (valor de fondo)	19	Gaceta del gobierno de los Países Bajos No. 39 del 4 de febrero del 2000
	Suelo agrícola	45	
	Suelo residencial	110	
	Suelo recreacional	200	
	Suelo industrial	300	
Francia	Suelo residencial	37	Valores pauta en el manejo de tierras contaminadas
	Suelo comercial / industrial	120	
Australia	Suelo residencial	100 - 400	Consejo de protección del ambiente nacional australiano, 1999.
	Suelo recreacional	200	
	Suelo comercial / industrial	500	
Canadá	Suelo agrícola	20	Directrices canadienses de calidad de suelo para la protección de la salud ambiental y humana, 2001
	Suelo residencial, recreacional	30	
	Suelo comercial / industrial	50	
Argentina	Suelo agrícola	20	Decreto Nacional No. 831/PEN/93
	Suelo residencial	30	
	Suelo industrial	50	

Fuente: adaptado de (Deschamps & Matschullat, 2011; Gehle, 2009; Gobierno de la República de Costa Rica, 2013; IARC Working Group on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, 2012).

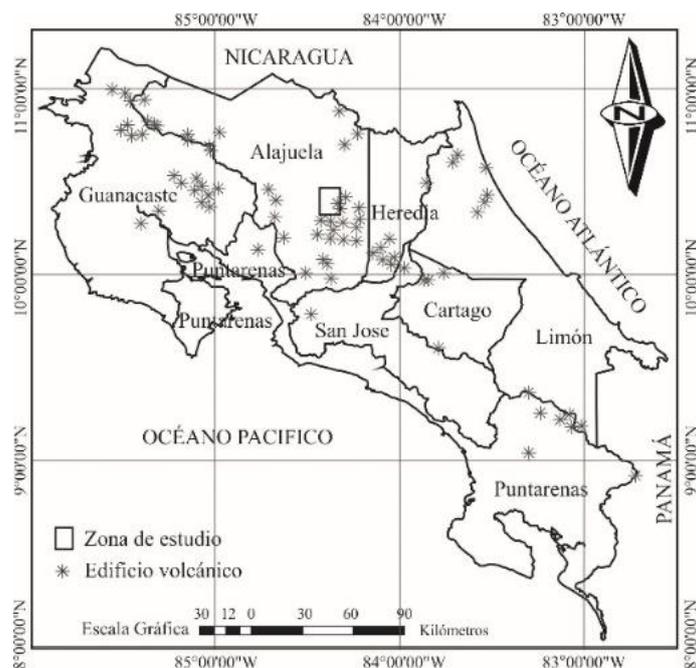


Figura 1. Ubicación del área de estudio. El cuadrado representa el área de estudio, ubicada entre los distritos La Palmera y Aguas Zarcas, del cantón de San Carlos, en la provincia de Alajuela, en la Zona Norte de Costa Rica. Coordenadas Lambert Norte: 490000 y 502000 (ESTE), 257000 y 272000 (NORTE). Fuente: Mollinedo-García (2014)

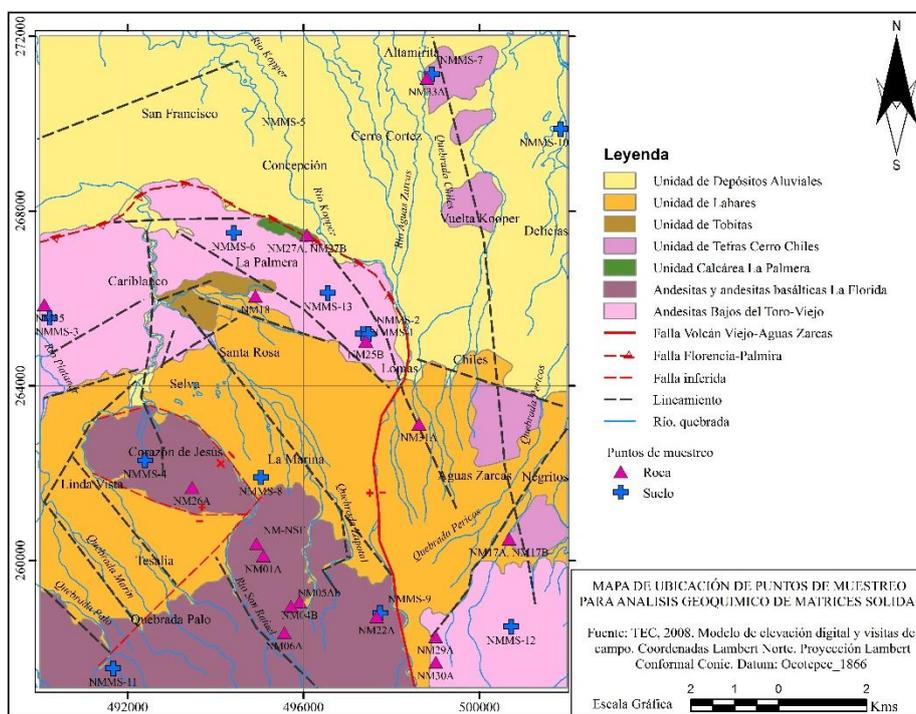


Figura 2. Mapa geológico del área de estudio con las localidades definidas para la campaña de muestreo de suelos y rocas. Fuente: Mollinedo-García (2014).

Tabla 2. Principales rasgos geológicos del área de estudio.

Nombre	Característica predominante	Condiciones en afloramiento	Componentes y Minerales principales
<i>Unidad de andesitas Bajos del Toro - Viejo</i>	Lavas masivas	Bloques dentro de espesores considerables de suelo	Plagioclasas, hipersteno, augita, olivino, magnetita, hematita
<i>Unidad de andesitas y andesitas basálticas Florida</i>	Lavas masivas	Coladas	Plagioclasas, olivino, augita, hipersteno, hornblenda, minerales opacos
<i>Unidad de tefras Cerro Chiles</i>	Lapilli y escoria rojizos, lavas vesiculares	Conos piroclásticos	Matriz arcillosa, olivino, piroxenos, augita
<i>Unidad calcárea La Palmera</i>	Travertinos, cenizas y lapilli	Capas sub-horizontales resultado de procesos hidrotermales	Aragonito, calcita, minerales opacos
<i>Unidad de lahares</i>	Flujos consistentes en bloques de rocas de diversos tamaños	Terrenos con pendiente plana a ondulada, levemente inclinados hacia el norte	Matriz arcillosa y fragmentos heterogéneos
<i>Unidad de tobitas</i>	Tobas	Capas de tobas con diferente color y granulometría	Fragmentos de pómez, cenizas. Lentes arcillosos
<i>Depósitos aluviales recientes</i>	Aluviones recientes	A los costados de los principales ríos del área de estudio	Sedimentos no consolidados
<i>Falla Volcán Viejo – Aguas Zarcas Estructura</i>	Falla inferida	Tendencia aproximada NNW-SSE	No es aplicable
<i>Florencia-Palmira</i>	Falla inversa	Borde semi circular	No es aplicable
<i>Manifestaciones termales</i>	Aguas termales y fumarolas	La Palmera, Biothermales	No es aplicable

Fuente: Mollinedo-García (2014)

III. MATERIALES Y MÉTODOS

La ubicación de los puntos de muestreo se indica en la 0. Se obtuvieron de una a tres muestras representativas de cada unidad geológica. Cada muestra de suelo se extrajo en los primeros 30 cm de profundidad con una pala plástica y se almacenó en bolsas plásticas con sello hermético para evitar la pérdida de humedad. De acuerdo con la información recabada sobre el uso actual del suelo, en el área de estudio no se han identificado posibles fuentes de arsénico antropogénico.

La medición del pH en los suelos se hizo electroquímicamente con un medidor Orion 5-Star y un electrodo de vidrio (sonda 9107BNMD QY1-13400) calibrada con disoluciones estándar de pH 4,01; 7,00 y 10,01. En cada uno de tres frascos de 100 mL se agregaron 7,0 g de la muestra, previamente secada a 105 °C por cuatro horas; al primero se le adicionó 17,50 mL de agua ultrapura 18,2 MΩ-cm para formar una pasta 2:5 (acidez natural); al segundo se le agregaron 7,0 mL de una disolución acuosa de KCl 1 mol/L para formar una pasta 1:1; y al tercero se le añadió 14,0 mL de una disolución acuosa de CaCl₂ 0,01 mol/L para formar una pasta 2:5. En cada caso se dejó saturar por treinta minutos con una pastilla magnética a 180 revoluciones por minuto y se hicieron las mediciones. Este ensayo fue realizado en el Laboratorio de Geoquímica de la Escuela Centroamericana de Geología (LGQ-ECG-UCR)

La medición de la conductividad eléctrica (CE) en suelos se hizo electroquímicamente con un medidor Orion 5-Star y una celda de conductividad calibrada con disoluciones estándar de CE 1413 μS/cm y 12,9 mS/cm; en un frascos de 100 mL se agregaron 10,0 g de la muestra, previamente secada a 105 °C por cuatro horas y 10,00 mL de agua ultrapura 18,2 MΩ-cm para formar una pasta 1:1. Se dejó saturar por treinta minutos con una pastilla magnética a 180 revoluciones por minuto y se hicieron las mediciones. Este ensayo

fue realizado en el Laboratorio de Suelos y Foliare del Centro de Investigaciones Agronómicas de la Universidad de Costa Rica (LSF-CIA-UCR).

La determinación de la composición elemental en las muestras de suelo se hizo por digestión ácida asistida por microondas en el LSF-CIA-UCR. El digerido se filtró y analizó por espectroscopia de emisión atómica con un analizador Perkin Elmer Optima 8300 acoplado a un plasma (ICP). El equipo fue previamente calibrado –con curvas de calibración con patrones estándar– a las longitudes de onda siguientes: Ca 317,933 nm; Mg 285,213 nm; P 214,914 nm; K 766,490 nm; Fe 238,204 nm; Cu 324,752 nm; Zn 213,857 nm; Mn 267,610 nm; B 249,772 nm; S 180,669 nm; Al 396,153 nm; Na 589,592 nm; Cd 214,439 nm – 226,502 nm; Co 228,615 nm – 230,786 nm – 235,341 nm; Cr 205,560 nm; Ni 216,555 nm – 222,295 nm – 222,486 nm – 227,877 nm – 231,604 nm; Pb 220,353 nm.

La capacidad de intercambio de cationes CIC fue determinada en el LSF-CIA-UCR. La CIC incluye el contenido de varios cationes –en particular al amonio, pero no al ion hidronio– y se determinó mediante la extracción con acetato de amonio de los cationes $\text{Ca}^{2+}_{(\text{ac})}$, $\text{Mg}^{2+}_{(\text{ac})}$, $\text{K}^{+}_{(\text{ac})}$ y $\text{Na}^{+}_{(\text{ac})}$ y su medición por espectrofotometría de Absorción Atómica en un equipo Perkin Elmer óptima 8300. Seguidamente, el mismo suelo fue lavado con alcohol al 10 %, se realizó otra extracción con KCl al 10 % acidificado a pH = 2,5 con HCl y se midió el contenido de amonio por colorimetría con un analizador de inyección de flujo (FIA). La suma de {bases = $[\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}] + [\text{K}^{+}] + [\text{Na}^{+}]$ } se relacionó con la CIC según {SB = 100 * bases/CIC}. El contenido de bases extraíbles en acetato de amonio se reportó en $\text{cmol}(+)/\text{kg}$ (García-Céspedes, 2017).

El contenido total de arsénico en suelos se determinó en un laboratorio privado AQYLASA por espectrometría de absorción atómica en un equipo Analytik Zennit 700P 4200 acoplado a un horno de grafito Zeeman con automuestreador MPE 60Z (GFAAS), se preparó una curva de calibración por dilución automática con estándares de [5,00 - 10,00 - 15,00 - 20,00 - 50,00] $\mu\text{g}/\text{L}$ de arsénico en agua con 0,6 % HNO_3 . El volumen de inyección fue de 20 μL inyectado y el análisis se hizo por duplicado. Un volumen de 30 μL de las disoluciones resultantes del tratamiento de las muestras y de la disolución patrón de As se introdujo en las copas del automuestreador hacia el horno de grafito a una longitud de onda 193 nm, una temperatura de secado [90 - 120] $^{\circ}\text{C}$, una temperatura de pirólisis 700 $^{\circ}\text{C}$, una temperatura de atomización 2400 $^{\circ}\text{C}$. La cuantificación se hizo mediante una curva de calibración en modo lineal con el área integrada.

La determinación de la composición mineralógica de muestras de suelos (n = 5) y rocas (n = 15) –previamente secadas y pulverizadas– se hizo por difracción de rayos X (DRX) con un equipo D8 Advance Bruker en el Laboratorio de la Escuela de Química de la Universidad de Costa Rica. Se realizaron barridos en 2θ de 5° a 65° con un incremento de 0,017° por paso y una velocidad equivalente de 584 s por paso. 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.

La composición elemental cualitativa de suelos (n = 5) y rocas (n = 15) –previamente secadas y pulverizadas– se hizo por espectroscopia de fluorescencia de rayos X (FRX) en el Laboratorio del Centro de Investigación en Ciencias Atómicas y Moleculares (CICANUM-UCR). La radiación primaria se obtuvo de un tubo de rayos X Mini-X Amptek de blanco de plata de energía 22,1 keV y se recibió en un detector dispersivo en energía de Si(Li) Canberra, modelo 7500. El espectro de rayos X característico se obtuvo en un Multiport Canberra, fue procesado con el software “Gamma Acquisition and Analysis”. Para la identificación de los fotopicos del espectro se utilizó el software “Winaxil” de Canberra y para la evaluación del contenido de los elementos de interés se utilizó el software “Winfun” de Canberra y el software “XRS-FP” de Amptek. La 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 μA , durante un tiempo de 300 s. En el caso de las muestras con fotopico asociado al As, se realizó la determinación de su contenido mediante la conformación de 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 al de un material de referencia certificado (OIEA-SL-01, 2008), en este caso, el tiempo de irradiación se aumentó hasta los 900 s. En estas condiciones, el límite de detección es de 10 mg/kg .

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se ha establecido que el contenido de arsénico en el suelo, puede estar influenciado principalmente por el material geológico del cual proviene, el contenido de arcillas, pH, Eh, capacidad de intercambio catiónico, contenido de materia orgánica y concentración de hierro y aluminio (Litter, Armienta, & Farías, 2009; Smedley & Kinniburgh, 2002; Zhang & Selim, 2008), por lo tanto se presentan los resultados relevantes para caracterizar el entorno químico del arsénico en los suelos y rocas del área de estudio.

En la Tabla 3 se presentan los resultados de las determinaciones fisicoquímicas de los suelos del área de estudio. El pH de los suelos medido en agua es la acidez natural y esta se mantiene dentro del ámbito de [4,5 - 7,7]. Los suelos con pH menor a 5,5 se consideran ácidos (Henríquez & Cabalceta, 1999), por consiguiente, de las doce muestras de este estudio, siete muestras tienen un pH ácido y cinco muestras tienen un pH básico. El pH medido en KCl tiene un ámbito de [3,8 - 6,0]; la diferencia entre ambas magnitudes siempre resultó positiva (acidez de reserva), lo cual quiere decir que la superficie coloidal del suelo presenta carga negativa y por lo tanto disminuye su capacidad de adsorber especies aniónicas, entre ellas el arsénico (Fernández, 2011; Henríquez & Cabalceta, 1999).

Aunque no se midieron las concentraciones individuales de cada uno de los electrolitos presentes en el lixiviado del suelo, la conductividad eléctrica indica la cantidad total de ellos extraída con un medio acuoso. Los valores de conductividad eléctrica en el área de estudio son relativamente bajos y clasifican a los suelos como no salinos para once de las doce muestras, cuyos valores medidos están en el intervalo [0,04 - 0,18] mS/cm y 0,46 mS/cm para la muestra NMMS-3 clasificada como salina. Lo anterior es un indicativo de que los suelos del área de estudio, en general tienen una buena capacidad para la circulación del agua, lo cual a su vez ha permitido la lixiviación de los cationes y aniones adsorbidos, entre ellos el arsénico.

Tabla 3. Propiedades físicas y químicas de las muestras de suelo de Aguas Zarcas.

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

⁺ La ubicación de los sitios de muestreo se observa en la 0

^{**} Acidez de reserva: [pH_(H₂O) - pH_(KCl)]

⁺⁺ Clasificación del suelo de acuerdo con el valor de conductividad eléctrica (Henríquez & Cabalceta, 1999).

Fuente: Mollinedo-García (2014).

El balance de las cargas electrostáticas de los suelos muestreados –representado por la capacidad de intercambio catiónico (CIC)– está dentro del ámbito [17,5 - 48,6] cmol(+)/kg. Estos son valores intermedios con respecto a los reportados en la literatura para materiales similares (Alvarado et al., 2001). Es decir, que una cantidad de moderada a alta de cationes pueden ser adsorbidos o retenidos por el suelo, lo cual influye en la movilidad de aniones arsenito y arsenato, que son las especies más comunes de arsénico en disoluciones acuosas (Gomez-Camirero et al., 2001; Zhang & Selim, 2008).

La composición de las rocas fue determinada mediante las técnicas FRX y los resultados aparecen en la Tabla 4. Únicamente, en dos muestras de roca (0) recolectadas en la Unidad Calcárea La Palmera –cuyo origen está ligado a la presencia de aguas termales– se determinó el contenido de arsénico (NM27A: 66 mg/kg y NM27B: 52 mg/kg) por encima del límite de detección de la técnica analítica empleada. Estos resultados se consideran altos con respecto a los valores reportados en rocas ígneas alrededor del mundo (valor medio de 2,0 mg/kg y valor máximo de 15,0 mg/kg) (Gomez-Caminero et al., 2001).

Tabla 4. Determinación cualitativa de elementos mediante fluorescencia de rayos X (FRX) en muestras de roca del área de estudio

Muestra	Elemento												Unidad geológica
	Si	K	Ca	Ti	C r	Mn	Fe	Cu	Zn	Sr	Zr	As	
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													
NM-27B	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

La ubicación de los sitios de muestreo se observa en la 0.

Fuente: Salazar, A. (2012). Estudio por espectroscopia de fluorescencia de rayos-x en muestras de roca y suelo de la región de Aguas Zarcas, San Carlos. Laboratorio de Fluorescencia de Rayos X del CICANUM-UCR.

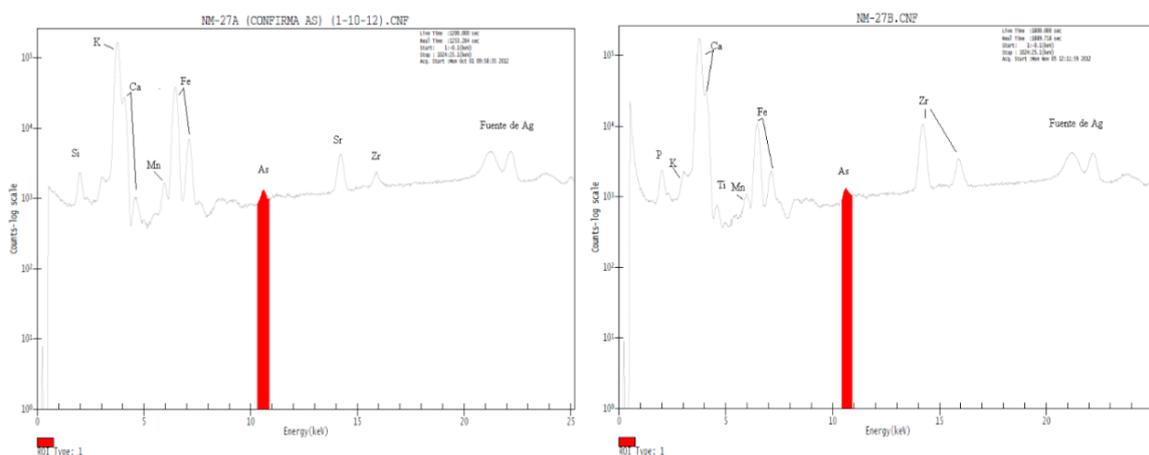


Figura 3. Espectro de las muestras de roca NM27-A y NM27-B. Fuente: Salazar, A. (2012). Estudio por espectroscopia de fluorescencia de rayos-x en muestras de roca y suelo de la región de Aguas Zarcas, San Carlos. Laboratorio de Fluorescencia de Rayos X del CICANUM-UCR.

Si bien con la técnica de FRX se pueden cuantificar cantidades traza de muchos elementos, la técnica presenta las siguientes limitaciones que se deben considerar (Salazar, 2012):

- El sistema de irradiación detecta los elementos comprendidos entre el silicio (1,739 keV) y el molibdeno (17,44 keV) por lo que no se identifican los elementos más livianos que el silicio: del

hidrógeno al aluminio, entre ellos el azufre. Este elemento no aparece en ninguno de los espectros de FRX pero si fue determinado mediante otra técnica analítica (ICP).

- Efecto matriz: consiste en el refuerzo o atenuación de la intensidad de la línea analítica de un elemento debido a la interferencia de otros elementos en la muestra.

Con el objetivo de complementar los análisis de rocas, las muestras fueron analizadas mediante DRX. El resultado se puede observar en la 0, los minerales más abundantes son las plagioclasas cálcicas y calcosódicas, la augita y la cristobalita –la cual es vidrio volcánico en la matriz–; estos componentes son los constituyentes principales de la mayoría de rocas volcánicas del área de estudio (coladas de lavas de la unidad de andesitas y andesitas basálticas y de los fragmentos de los lahares), también contienen óxidos de hierro y arcillas.

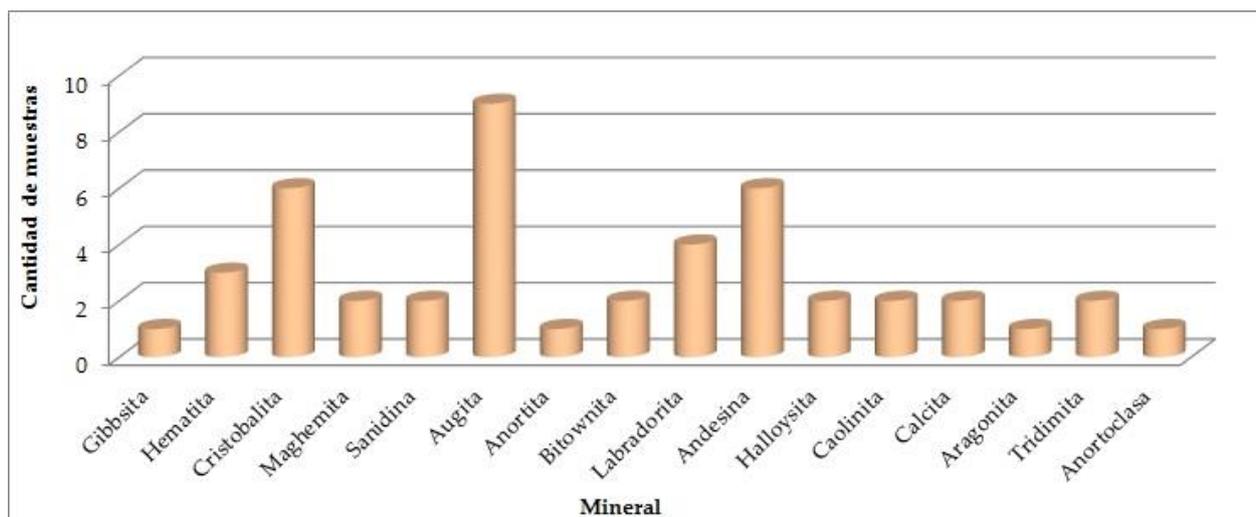


Figura 4. Mineralogía de rocas mediante difracción de rayos X (DRX), distribuidos según su frecuencia en las muestras analizadas. Fuente: Mollinedo-García (2014).

La composición de los suelos fue analizada mediante la técnica de fluorescencia de rayos X y se presenta en la Tabla 50. Como se observa los elementos menos frecuentes para las muestras analizadas son el K, Zn, Mo y Ti.

Con el conjunto de las técnicas analíticas empleadas en el análisis de los suelos, se determinó el contenido de los siguientes elementos: silicio, aluminio, hierro, calcio, manganeso, fósforo, magnesio, azufre, sodio, cobre, zinc, potasio, nitrógeno, cromo, cobalto, níquel, plomo, arsénico, estroncio, titanio, molibdeno y circonio. Tal como se muestra en la Tabla 6, los resultados no están en el mismo orden de magnitud por lo que se compararon con el método de la distancia euclidiana para representar los elementos de acuerdo con su abundancia relativa. Se obtuvieron cuatro agrupaciones que evidencian que el aluminio y el hierro son los elementos más abundantes en las muestras de suelo analizadas (0).

Tabla 5. Identificación de elementos mediante fluorescencia de rayos X en muestras de suelos. La ubicación de los sitios de muestreo se observa en la 0.

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

Fuente: Salazar, A. (2012). Estudio por espectroscopia de fluorescencia de rayos-x en muestras de roca y suelo de la región de Aguas Zarcas, San Carlos. Laboratorio de Fluorescencia de Rayos X del CICANUM-UCR.

Tabla 6. Composición elemental de los suelos en el área de estudio (en mg/kg).

Muestra / Elemento	NMMS 1	NMMS 2	NMMS 3	NMMS 4	NMMS 6	NMMS 7	NMMS 8	NMMS 9	NMMS 10	NMMS 11	NMMS 12	NMMS 13
Ca	1000,00	200,00	200,00	200,00	902,60	8700,00	1400,00	200,00	900,00	200,00	300,00	300,00
Mg	1000,00	3000,00	200,00	600,00	701,95	3700,00	1700,00	1200,00	800,00	1400,00	6800,00	800,00
K	200,00	2,00	100,00	2,00	174,26	200,00	800,00	400,00	500,00	200,00	300,00	100,00
Na	117,00	193,00	77,00	59,00	127,56	1194,00	134,00	77,00	115,00	122,00	109,00	124,00
Fe	88610,00	87718,00	77187,00	79201,00	79707,68	24812,00	93042,00	110518,00	65535,00	80110,00	85781,00	60189,00
Cu	108,00	75,00	48,00	36,00	106,62	107,00	216,00	167,00	140,00	117,00	127,00	55,00
Zn	98,00	59,00	54,00	45,00	75,17	75,00	157,00	74,00	175,00	91,00	94,00	59,00
Mn	4181,00	1376,00	370,00	300,00	1633,35	641,00	3113,00	429,00	1568,00	1612,00	1423,00	810,00
B	206,00	193,00	169,00	174,00	175,54	58,00	216,00	251,00	150,00	175,00	194,00	132,00
Al	71514,00	42197,00	36062,00	24141,00	61871,23	34889,00	140710,00	168054,00	89043,00	101272,00	132789,00	42226,00
Cd	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Cr	40,00	171,00	25,60	18,40	23,60	9,42	26,80	38,90	23,30	13,10	12,80	1,61
Co	32,90	57,30	10,80	17,40	23,30	34,00	41,60	20,90	34,10	40,50	35,80	25,00
Pb	6,94	8,06	12,90	12,80	10,00	2,88	15,00	15,40	14,90	10,80	11,60	10,90
Ni	31,60	43,40	8,98	6,50	18,00	82,80	19,30	13,90	14,50	19,70	12,60	6,12
N	2600,00	800,00	1000,00	700,00	1913,00	2,00	4000,00	1400,00	2300,00	900,00	1900,00	700,00
P	800,00	700,00	300,00	500,00	413,25	800,00	1300,00	400,00	700,00	900,00	400,00	300,00
S	500,00	200,00	600,00	400,00	390,12	200,00	900,00	900,00	400,00	300,00	1100,00	400,00
As	21,00	20,00	4,00	11,20	11,00	12,00	16,00	10,90	11,00	10,20	2,70	8,50

Fuente: Mollinedo-García (2014)

En las muestras de suelo, el ámbito del contenido de arsénico es de [2,7 – 21,0] mg/kg. El mapa de la 0 presenta la ubicación de estos resultados en el área de estudio. De acuerdo con los límites establecidos en la legislación nacional de Costa Rica (Gobierno de la República de Costa Rica, 2013) el contenido de arsénico en los suelos del área de estudio se encuentran por debajo del límite máximo permisible (Tabla 1).

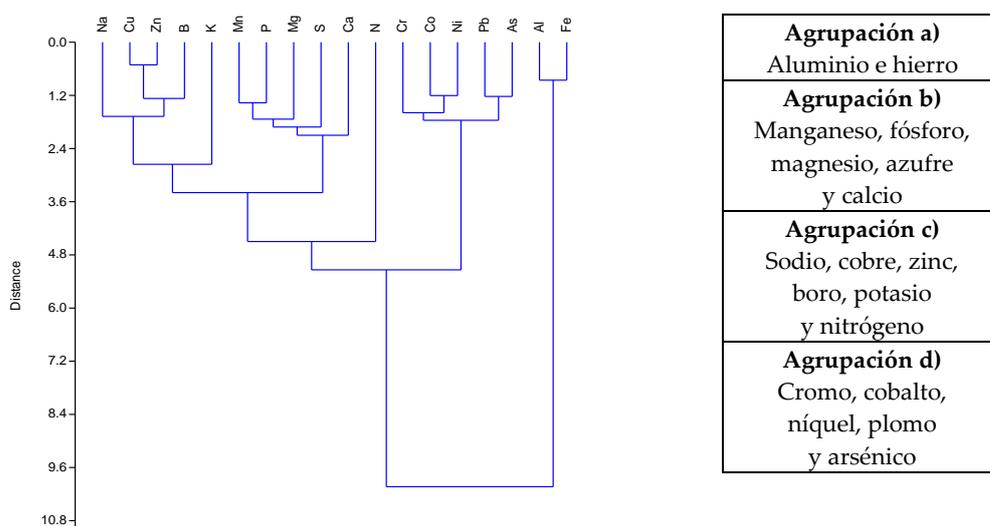


Figura 5. Distancias euclidianas para la concentración de varios elementos en escala logarítmica decimal para las muestras de suelo del área de estudio y agrupaciones. Fuente: Mollinedo-García (2014)

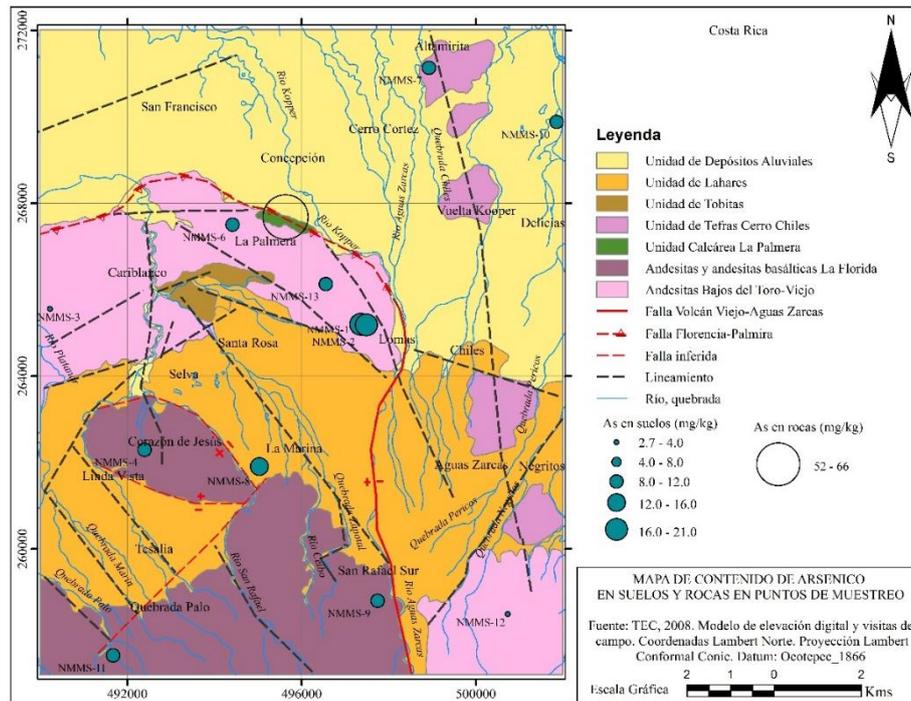


Figura 6. Ubicación de los sitios de muestreo en donde se encontraron contenidos de arsénico cuantificables por la técnica de espectroscopia de absorción atómica con horno de grafito (GFAAS). Fuente: Mollinedo-García (2014).

Los resultados de la composición mineralógica obtenidos mediante DRX, se presentan en la 0, en la cual se indican los minerales más abundantes en los suelos: óxidos de hierro (hematita y maghemita), arcillas (caolinita, halloysita y gibbsita), vidrio volcánico (cristobalita y tridimita) y plagioclasas calcosódicas.

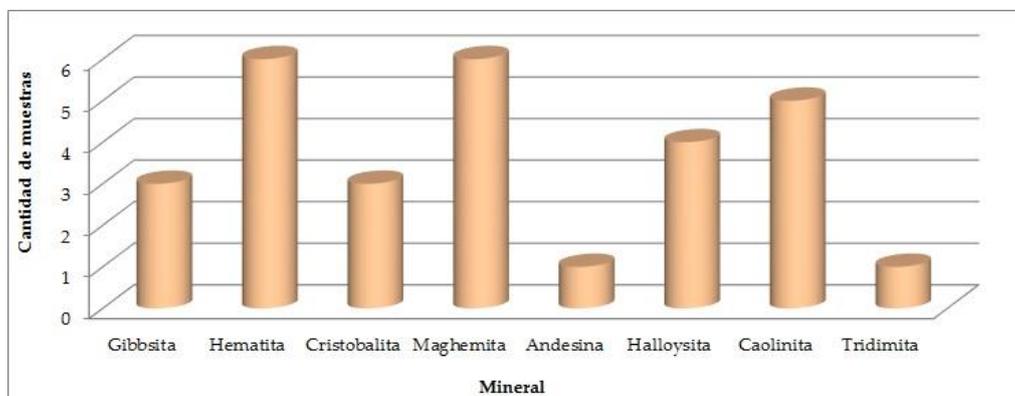


Figura 7. Mineralogía de suelos mediante difracción de rayos X (DRX), distribuidos según su frecuencia. Fuente: Mollinedo-García (2014)

Con respecto al entorno geoquímico de las muestras analizadas se pueden hacer las siguientes generalizaciones: es un ambiente volcánico y con lineamientos estructurales, hay cuantiosas manifestaciones hidrotermales, presencia de componentes minerales con abundantes óxidos de Fe (hematita, maghemita), con vidrio volcánico (cristobalita, tridimita) y con arcillas (caolinita, halloysita, gibbssita), un ámbito de pH de [4,4 - 7,7] con suelos ácidos en la mitad de los casos, la conductividad eléctrica del suelo $[4 - 46] \times 10^{-2}$ mS/cm los ubica predominantemente como suelos no salinos, con una capacidad de intercambio catiónico en un ámbito de [17,5 - 48,6] cmol(+)/kg.

Los resultados revelan que en las rocas, el arsénico está presente únicamente en la Unidad Calcárea La Palmera, en un ámbito de [52,0 - 66,0] mg/kg, esta unidad geológica se distingue de las unidades circundantes porque su origen está relacionado con los procesos hidrotermales que han depositado carbonatos

en una franja afectada por la Falla Florencia-Palmira, en donde son comunes las manifestaciones hidrotermales (Pérez & Laurito, 2003).

Este elemento podría estar presente en otras unidades geológicas en cantidades menores a 10,0 mg/kg (límite de detección de la técnica de FRX) ya que diversos autores (Nicolli, Bundschuh, García, Falcón, & Jean, 2010; Ravenscroft, Brammer, & Richards, 2009; Smedley, Nicolli, Macdonald, Barros, & Tullio, 2002) han propuesto un control litológico en la liberación de arsénico causado directamente por la meteorización de vidrio volcánico, el cual es un componente que está presente tanto en las rocas como en los suelos del área de estudio. Sin embargo, se recomienda realizar otros estudios específicos enfocados en investigar los mecanismos de sorción del arsénico en estos materiales.

En suelos, el arsénico está presente en un ámbito de [2,0 - 21,0] mg/kg. Debido a que no existen cultivos en los lugares en donde se recolectaron las muestras de suelo, se considera que el As presente en el área de estudio no se deriva de la aplicación de plaguicidas, sino que es de origen geogénico o sea está asociado a las condiciones geológicas naturales.

V. REFERENCIAS

- Alvarado-Induni, G. (1984). *Aspectos petrológicos-geológicos de los volcanes y unidades lávicas del Cenozoico superior de Costa Rica*. (Tesis de Grado). Universidad de Costa Rica, San José, Costa Rica.
- Alvarado, A., Bertsch, F., Bornemisza, E., Cabalceta, G., Forsythe, W., Henríquez, C., ... Salas, R. (2001). *Suelos derivados de cenizas volcánicas (andisoles) de Costa Rica*. San José, Costa Rica: Asociación Costarricense de la Ciencia del Suelo.
- Alvarado, G., & Carr, M. (1993). The Platanar-Aguas Zarcas centers, Costa Rica: spatial-temporal association of Quaternary calc-alkaline and alkaline volcanism. *Bulletin of Vulcanology*, 55(6), 443–453. doi: <https://doi.org/https://doi.org/10.1007/BF00302004>
- Barringer, J. L., & Reilly, P. A. (2012). Arsenic in groundwater: A summary of sources and the biogeochemical and hydrogeologic factors affecting arsenic occurrence and mobility. In P.M. Bradley (Ed.). *Current Perspectives in Contaminant Hydrology and Water Resources Sustainability* (pp. 83–116). Rijeka, Croatia: InTech. doi: <https://doi.org/10.5772/55354>
- Bundschuh, J., Armienta, M. A., Birkle, P., Bhattacharya, P., Matschullat, J., & Mukherjee, A. B. (Eds.). (2009). *Natural arsenic in groundwaters of Latin America*. London, United Kingdom: CRC Press/Balkema.
- Castillo-Muñoz, R. (2019). Atlas geoquímico de Costa Rica. Suelos: Fertilidad y Medioambiente. Vol.1. San José, Costa Rica: editorial Edinexo.
- Corrales, C., y Zúñiga, M. (2012). *Evaluación geológica y otros estudios complementarios en la zona de Agus Zarcas, Provincia de Alajuela*.
- Decreto N° 37757-S Reglamento sobre valores guía en suelos para descontaminación de sitios afectados por emergencias ambientales y derrames. Diario Oficial la Gaceta de la República de Costa Rica (132), San José, Costa Rica, 10 de julio del 2013.
- Deschamps, E., & Matschullat, J. (Ed). (2011). *Arsenic: natural and anthropogenic*. London, United Kingdom: CRC Press/Balkema.
- 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*. (Tesis de Maestría). Universidad de Costa Rica, San José, Costa Rica.
- García-Céspedes, J. (2017). *Atenuación de contaminantes por procesos de sorción en la zona no saturada, en una parcela experimental en el Occidente del Valle Central de Cota Rica*. (Tesis de Maestría). Universidad de Costa Rica, San José, Costa Rica.
- García, M. E. & Cumbal, L. M. (2009). Occurrence, health effects and remediation of arsenic in groundwaters of Latin America. In J. Bundschuh, M. Armienta, P. Birkle, P. Bhattacharya, J. Matschullat, & A. Mukherjee (Eds.), *Natural arsenic in groundwaters of Latin America* (pp. 3–16).

London, United Kingdom: CRC Press/Balkema.

- Gehle, K. (2009). *La toxicidad del arsénico*. Departamento de Salud y Servicios Humanos de EE.UU. Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades División de Toxicología y Medicina Ambiental, Atlanta, Estados Unidos. Recuperado de: <http://www.atsdr.cdc.gov/csem/>
- Gomez-Camirero, A., Howe, P., Hughes, M., Kenyon, E., Lewis, D. R., Moore, M., ... Becking, G. (2001). *Environmental Health Criteria 224: Arsenic and Arsenic Compounds* (2nd Ed). Geneva, Switzerland: World Health Organization.
- 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 Grado). Universidad de Costa Rica, San José, Costa Rica.
- Henríquez, C., y Cabalceta, G. (1999). *Guía práctica para el estudio introductorio de los suelos con un enfoque agrícola*. San José, Costa Rica: Asociación Costarricense de la Ciencia del Suelo.
- IARC Working Group on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. (2012). *A review of human carcinogens. Part C: Arsenic, metals, fibres, and dusts*. Lyon, France: World Health Organization, International Agency for Research on Cancer. <https://doi.org/10.9789283213208>
- Litter, M.I., Armentia, M.A., y Farías, S.S. (Eds). (2009). *IBEROARSEN Metodologías analíticas para la determinación y especiación de arsénico en aguas y suelos*. Argentina: CYTED.
- Mollinedo-García, N. (2014). *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 de Maestría). Universidad de Costa Rica, San José, Costa Rica.
- Nicolli, H. B., Bundschuh, J., García, J. W., Falcón, C. M., & Jean, J. S. (2010). Sources and controls for the mobility of arsenic in oxidizing groundwaters from loess-type sediments in arid/semi-arid dry climates - Evidence from the Chaco-Pampean plain (Argentina). *Water Research*, 44(19):5589-5604. doi: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.09.029>
- Pérez, E., y Laurito, C. (2003). Quercus Corrugata hooker (Fagaceae) como indicador paleoclimático del Pleistoceno de Costa Rica. *Revista Geológica de América Central*, 28, 83-90.
- Ravenscroft, P., Brammer, H., & Richards, K. (2009). *Arsenic Pollution: A global synthesis*. New Jersey, United States: Wiley-Blackwell. doi: <https://doi.org/10.1002/9781444308785>
- Salazar, A. (2012). *Estudio por espectroscopia de fluorescencia de rayos-X en muestras de roca y suelo de la región de Aguas Zarcas, San Carlos*. Informe del Laboratorio de Fluorescencia de Rayos X. Universidad de Costa Rica, San José, Costa Rica.
- Smedley, P. L., & Kinniburgh, D. G. (2002). A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry*, 17(3), 517-568. doi: [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(02\)00018-5](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(02)00018-5)
- Smedley, P. L., Nicolli, H. B., Macdonald, D. M. J., Barros, A. J., & Tullio, J. O. (2002). Hydrogeochemistry of arsenic and other inorganic constituents in groundwaters from La Pampa, Argentina. *Applied Geochemistry*, 17(3), 259-284. doi: [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(01\)00082-8](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(01)00082-8)
- Villalobos, H., y Hidalgo, J. (2011). *Informe: Arsénico en el agua potable*. Instituto Costarricense de Acueductos y Alcantarillados Subgerencia de Ambiente, Investigación y Desarrollo, San José, Costa Rica.
- Zhang, H., & Selim, H. M. (2008). Reaction and Transport of Arsenic in Soils: Equilibrium and Kinetic Modeling. *Advances in Agronomy*, 98, 45-115. doi: [https://doi.org/10.1016/S0065-2113\(08\)00202-2](https://doi.org/10.1016/S0065-2113(08)00202-2)

AGRADECIMIENTOS

Esta investigación se realizó gracias al apoyo de las siguientes entidades: el proyecto de investigación 802-B3-515 del Centro de Investigaciones en Contaminación Ambiental (CICA), la Vicerrectoría de Investigación de la Universidad de Costa Rica (UCR); la Escuela Centroamericana de Geología (ECG-UCR) y sus laboratorios de Geoquímica, de Geotecnia y de Petrografía de la ECG-UCR; la Unidad de Difracción de

Rayos X de la Escuela de Química UCR; el Laboratorio de Fluorescencia de Rayos X del Centro de Investigación en Ciencias Atómicas y Moleculares (CICANUM-UCR); el Laboratorio de Suelos y Foliars del Centro de Investigaciones Agronómicas (CIA-UCR; el Instituto Nacional de Aprendizaje (INA), Centro de Formación Profesional Monseñor Saravia; el Área Funcional de Hidrogeología y el Laboratorio Nacional de Aguas del Instituto Costarricense de Acueductos y Alcantarillados (AyA); el Servicio Alemán de Intercambio Académico (DAAD); la Maestría Académica en Hidrogeología y Manejo de Recursos Hídricos del Programa Centroamericano de Posgrado en Geología y Sistema de Estudios de Posgrado SEP-UCR.

Gracias a los representantes de las ASADAS ubicadas dentro del área de estudio: ASA-5, Linda Vista, Los Chiles, Vuelta Kopper y La Palmera; los representantes de las siguientes empresas: Biothermales, Termas del Bosque, Centro Rural Metodista, Prosanca, Avícola Pozos, Ticofrut, Piñales Las Delicias, Hacienda Ganadera Carvajal; a Melvin Alpizar del CICA-UCR por el apoyo en el trabajo de campo y a Jairo García Céspedes, del Laboratorio de Geoquímica ECG-UCR.