



UNIVERSIDAD  
NACIONAL  
AUTÓNOMA DE  
NICARAGUA,  
MANAGUA  
UNAN-MANAGUA

CENTRO PARA LA INVESTIGACIÓN  
EN RECURSOS ACUÁTICOS  
DE NICARAGUA

CIRA/UNAN-MANAGUA



---

*Trabajo de Tesis*  
Para optar al grado de  
Máster en Ciencias del Agua

**Título:**

“Contaminación por metales en aguas, sedimentos y macroinvertebrados bentónicos de los ríos San José y Cañas, generada por las lamas de la antigua mina La Esperanza, Líbano de Tilarán, Guanacaste, Costa Rica”

**Autora:**

Licda. Johanna Rojas Conejo

**Tutor:** PhD. Francisco J. Picado Pavón

**Asesora:** PhD. Andrea Suárez Serrano

Managua, 16 de febrero del 2018.



UNIVERSIDAD  
NACIONAL  
AUTÓNOMA DE  
NICARAGUA,  
MANAGUA  
UNAN-MANAGUA

CENTRO PARA LA INVESTIGACIÓN  
EN RECURSOS ACUÁTICOS  
DE NICARAGUA

CIRA/UNAN-MANAGUA



---

*Trabajo de Tesis*  
Para optar al grado de  
Máster en Ciencias del Agua

**Título:**

“Contaminación por metales en aguas, sedimentos y macroinvertebrados bentónicos de los ríos San José y Cañas, generada por las lamas de la antigua mina La Esperanza, Líbano de Tilarán, Guanacaste, Costa Rica”

**Autora:**

Licda. Johanna Rojas Conejo

**Tutor:** PhD. Francisco J. Picado Pavón

**Asesora:** PhD. Andrea Suárez Serrano

Managua, 16 de febrero del 2018.

## **Dedicatoria**

El esfuerzo invertido en la realización de esta investigación no fue únicamente el mío, son muchas las personas que me ayudaron y estuvieron cerca para levantarme de mis caídas y para enseñarme a confiar en mis capacidades como investigadora: mis tías, principalmente tía Cecilia, tía Mercedes y tía Ana, Ronald, mis amigos de todas partes, pero en especial a los del ICE y mi amiga Jessica, profesores de distintas disciplinas y amistades.

Durante el tiempo que estuve estudiando en Nicaragua para realizar este sueño de superarme profesionalmente, siempre hubo personas en casa pensando en mí, rezando para que estuviera bien y que todos mis planes resultaran bien, mi mamá, mi papá y papá Beto, a quien extraño con toda mi alma porque ya partió al cielo.

La dedicatoria de este esfuerzo es para todos ellos, porque los quiero, porque les agradezco entrañablemente su compañía, su consejo y apoyo.

## **Agradecimientos**

Inicialmente quiero agradecer al Servicio Alemán de Intercambio Académico (DAAD), por el apoyo y la beca que se me concedió para realizar mis estudios de posgrado. Gracias por la confianza y por darnos esta maravillosa oportunidad.

Un agradecimiento sincero a mi tutor de tesis, Dr. Francisco Picado del CIRA/UNAN-Managua, quien más que mi profesor se ha vuelto mi amigo. Una persona con quien he trabajado hombro a hombro en esta investigación, quien con su sabiduría y experiencia se ha ganado mi admiración y respeto. Gracias Dr. Picado por el tiempo, la dedicación y el buen humor que siempre me brindó durante este periodo, y gracias por abrirme los ojos para apreciar este complicado pero maravilloso mundo de la investigación científica.

Un agradecimiento especial a mi asesora de tesis, Dra. Andrea Suárez del HIDROCEC-UNA, una persona realmente merecedora de todos los aplausos que al esfuerzo, persistencia y bondad se les puedan dar. Una amiga, una jefa y compañera en estos esfuerzos por proteger nuestros recursos hídricos. Gracias Dra. Suárez por haber creído en mi, por darme esa mano cuando más la necesité.

También quiero agradecer a mis amigos y compañeros de trabajo, Ing. Guillermo Durán y Licda. Daniela Rojas del HIDROCEC/UNA. A Guillermo por su trabajo en las campañas de muestreo en el río Cañas y a Daniela por su ayuda en la realización y gestión de mis análisis mientras estuve fuera del país.

Agradecer al personal de los Laboratorios de Geoquímica y Geología del CSRG-ICE y a sus encargados, por patrocinar el 100% de los análisis fisicoquímicos de las muestras de agua del río Cañas, y las pruebas DRX realizadas en muestras de lamas mineras. Gracias amigos por su trabajo y colaboración.

Agradecer al Laboratorio de Análisis y Servicios Químicos (LASEQ-UNA) por patrocinar el 70% de los análisis de metales en muestras de agua del río Cañas, colectadas durante la primera campaña de muestreo 2015.

Agradecer también al Laboratorio de Análisis Ambiental (LAA-UNA) por patrocinar el 100% de los análisis de metales en muestras de agua del río Cañas, colectadas durante la segunda campaña de muestreo 2016.

Agradecer a mis amigos Orontes Madrigal, Maryuri González y su esposo Heiner, y a mi hermano, Carlos Rojas, quienes me apoyaron en la recolección de muestras de lamas mineras, muestreo de macroinvertebrados bentónicos en el río Cañas y la prueba de infiltración en las lamas mineras.

Dar gracias al personal de la coordinación de la maestría del CIRA/UNAN-Managua y al personal del CIRA/UNAN-Managua en general, quienes con sus gestiones, recomendaciones y préstamos de equipos e instalaciones, me ayudaron a llevar a cabo las actividades de campo de manera eficiente.

Gracias a todos y todas.

# Índice General

Dedicatoria .....	v
Agradecimientos.....	vi
Índice de Figuras.....	x
Índice de Tablas .....	xiii
Índice de Anexos.....	xiv
Abreviaciones.....	xv
Resumen .....	xvi
<b>CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>1</b>
<b>1.1 Generalidades.....</b>	<b>1</b>
<b>1.2 Área de Estudio .....</b>	<b>3</b>
<b>1.3 Antecedentes.....</b>	<b>6</b>
<b>1.4 Planteamiento del Problema .....</b>	<b>9</b>
<b>1.5 Objetivos .....</b>	<b>12</b>
1.5.1 Objetivo General .....	12
1.5.2 Objetivos Específicos.....	12
<b>1.6 Justificación .....</b>	<b>13</b>
<b>CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO.....</b>	<b>15</b>
<b>2.1 Antigua Mina la Esperanza en Líbano de Tilarán, Guanacaste.....</b>	<b>15</b>
2.1.1 Yacimiento Mineral: características .....	15
2.1.2 Lamas mineras.....	17
2.1.3 Drenaje Ácido proveniente de las lamas .....	18
2.1.4 Pruebas Cinéticas: Celda Húmeda para estudio de lixiviados de lamas.....	20
<b>2.2 Características de los metales en aguas y sedimentos e implicaciones para el ser humano .....</b>	<b>20</b>
2.2.1 Plomo (Pb) .....	20
2.2.2 Cromo (Cr) .....	21
2.2.3 Arsénico (As).....	22
2.2.4 Cobre (Cu).....	24
2.2.5 Cadmio (Cd).....	24
2.2.6 Aluminio (Al).....	24
2.2.7 Hierro (Fe).....	25
<b>2.3 Condiciones Fisicoquímicas de los ríos y su relación con los metales .....</b>	<b>25</b>
2.3.1 pH.....	25
2.3.2 Oxígeno Disuelto (OD).....	26
2.3.3 Conductividad.....	27
2.3.4 Sedimentos .....	27
2.3.5 Potencial Redox (Eh) .....	28
<b>2.4 Transporte, distribución y toxicidad de contaminantes en los ríos .....</b>	<b>29</b>
2.4.1 Velocidad del flujo de Agua.....	29
2.4.2 Transporte de los contaminantes en los ríos .....	30
2.4.3 Procesos químicos que intervienen en la ocurrencia de metales en el agua.....	31
2.4.4 Especiación y toxicidad de los metales .....	34
<b>2.5 Valores guías de concentración para metales en aguas y sedimentos según normas ambientales.....</b>	<b>35</b>
<b>2.6 Organismos indicadores de contaminación por metales .....</b>	<b>37</b>
2.6.1 Índices Biológicos BMWP-CR.....	39
2.6.2 Disponibilidad de los metales en organismos acuáticos .....	39
2.6.3 Macroinvertebrados bentónicos indicadores en el estudio.....	41
<b>CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA.....</b>	<b>44</b>
<b>3.1 Ejecución de las Entrevistas Semi-estructuradas.....</b>	<b>44</b>

<b>3.2 Lamas mineras como fuente de contaminación</b> .....	<b>44</b>
3.2.1 Dimensionamiento de las lamas mineras y colecta de muestras .....	44
3.2.2 Pruebas de Difracción de Rayos X (DRX) .....	46
3.2.3 Análisis químicos de metales en muestras de lamas .....	47
3.2.4 Estimación de la densidad aparente (da) y cantidad de metales .....	51
3.2.5 Prueba Cinética: Celda Húmeda.....	52
3.2.6 Prueba de Infiltración en las lamas .....	55
3.2.7 Lixiviación de metales desde las lamas.....	56
<b>3.3 Comportamiento espacial y estacional de metales en aguas y sedimentos</b> .....	<b>57</b>
3.3.1 Selección de sitios y estrategia de muestreo.....	57
3.3.2 Muestreo de agua superficial y medición de parámetros de campo para análisis de metales .....	59
3.3.3 Muestreo de agua superficial y medición de parámetros de campo para físico químico completo .....	61
3.3.4 Muestreo de Sedimentos .....	62
3.3.5 Mediciones de Caudales.....	63
3.3.6 Análisis de metales en aguas superficiales .....	65
3.3.7 Análisis físico químico para aguas superficiales.....	69
3.3.8 Análisis de metales en sedimentos.....	70
3.3.9 Medición del pH en sedimentos .....	73
<b>3.4 Estado de contaminación de los ríos San José y Cañas</b> .....	<b>74</b>
3.4.1 Muestreo e Identificación de macroinvertebrados bentónicos.....	74
3.4.2 Determinación de concentraciones Arsénico (As), Plomo (Pb) y Cadmio (Cd) en macroinvertebrados bentónicos .....	81
<b>3.5 Alternativas de manejo para las lamas mineras</b> .....	<b>84</b>
<b>CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b> .....	<b>85</b>
<b>4.1 Lamas mineras como fuente de contaminación por metales</b> .....	<b>85</b>
4.1.1 Composición de las lamas mineras .....	85
4.1.2 Lixiviación de metales en las lamas.....	90
<b>4.1.2 Distribución espacial y presencia estacional de metales en aguas y sedimentos</b> .....	<b>98</b>
<b>4.3 Estado de contaminación de los ríos San José y Cañas</b> .....	<b>114</b>
4.3.1 Composición y abundancia de organismos en el área de estudio .....	114
4.3.2 Evaluación de la calidad del agua basada en índices biológicos .....	119
4.3.3 Biodisponibilidad y Concentraciones de As, Pb y Cd en macroinvertebrados bentónicos colectores-recolectores, raspadores y depredadores .....	128
<b>4.4 Alternativas para el manejo de las lamas mineras</b> .....	<b>141</b>
<b>CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES</b> .....	<b>147</b>
<b>CAPÍTULO 6. RECOMENDACIONES</b> .....	<b>149</b>
<b>CAPÍTULO 7. BIBLIOGRAFÍA</b> .....	<b>151</b>
<b>CAPÍTULO 8. ANEXOS</b> .....	<b>157</b>

## Índice de Figuras

Figura 1. Mapa de ubicación del área de estudio en la subcuenca río Cañas.....	3
Figura 2. Curva hipsométrica del área del estudio en subcuenca río Cañas .....	5
Figura 3. Mapa de los dominios de algunos tipos de yacimientos en Costa Rica. Dominio A: cromita podiforme; Dominio B y C: manganeso volcánogénico y sulfuros masivos del tipo Chipre; Dominios D y E: vetas epitermales del tipo Sado; Dominio F: cobres porfídicos; Dominios G, H e I: bauxita laterítica; Dominios J y K: placeres de oro.....	16
Figura 4. Formación de un meandro (Roldán y Ramírez, 2008). .....	31
Figura 5. Orden: Ephemeroptera, Familia: Leptohephidae (Voshell, 2007; citado por Ramírez, 2009). .....	42
Figura 6. Orden, 2007; citado por Ramírez, 2009). .....	43
Figura 8. Homogenización de muestras compuestas de lama minera de Líbano el 21-07-2015. ....	45
Figura 7. Recolecta de muestras de lamas mineras en Líbano el 21-07-2015. ....	45
Figura 10. Baño María para digestión de muestras de lamas mineras en laboratorio de Físico Químico del HIDROCEC. ....	49
Figura 9. Digestión de muestras de lamas mineras en laboratorio de Físico Químico del HIDROCEC. ....	49
Figura 11. Celda de humedad y recolección de la muestra Lix 1 en el laboratorio de Radioquímica del CIRA/UNAN-Managua el 28-08-2015. ....	53
Figura 13. Saturación del orificio en el sector de las lamas mineras en Líbano.....	55
Figura 12. Perforación del orificio en el sector de las lamas mineras en Líbano .....	55
Figura 14. Mapa de localización de puntos de muestreo en área de estudio cuenca del río Cañas, para un periodo del 2005 al 2016. ....	59
Figura 15. Medición de parámetros físico químicos en el río Cañas. Época seca, 2016.....	60
Figura 16. Muestreo de agua superficial en el río Cañas. Época seca, 2016.....	61
Figura 17. Preservación de muestras de agua superficial con 2 ml HCl. Río Cañas. Época seca, 2016.....	61
Figura 18. Muestreo de sedimentos en el río Cañas. Época seca, 2016 .....	63
Figura 20. Medición del ancho del río Cañas, Pto 7. Época seca, 2016. ....	65
Figura 19. Medición de la velocidad de la corriente del agua con molinete, río San José, Pto 2. Época seca, 2016.....	65
Figura 21. Secado de muestras de sedimento en el laboratorio Físico Químico del HIDROCEC, 2015. ....	71
Figura 22. Macerado de muestras de sedimento en el laboratorio Físico Químico del HIDROCEC, 2015.....	71
Figura 23. Pesado de muestras de sedimento en el laboratorio Físico Químico del HIDROCEC, 2015. ....	71
Figura 24. Muestras de sedimento para digestión ácida en el laboratorio Físico Químico del HIDROCEC, 2015. ....	71
Figura 25. Mezcla del sedimento con el agua destilada en el laboratorio Físico Químico del HIDROCEC, 2015. ....	73
Figura 26. Medición del pH del sedimento en el laboratorio Físico Químico del HIDROCEC, 2015. ....	73
Figura 27. Sitios seleccionados en el lecho del río, punto 3, río Cañas, 2016. ....	74
Figura 28. Medición de la máxima rivera en el río Cañas, punto 7. Época seca, 2016. ....	74
Figura 29. Primeros cuatro pasos del muestreo con Red D en el Río San José. Marzo, 2016. ....	76
Figura 30. Primeros tres pasos del muestreo de Canto Rodado en el río Cañas. Abril, 2016.....	77



Figura 31. Pasos para la extracción de organismos de la materia orgánica, laboratorio de Microbiología Ambiental del HIDROCEC, mayo 2016.....	79
Figura 32. Identificación de macroinvertebrados bentónicos en el Lab Entomología- UNA. Abril, 2016.....	80
Figura 33. Bomba de digestión de muestras orgánicas, laboratorio del Departamento de Ciencia Ecológica, Facultad de la Tierra y Ciencias de la Vida, de la Universidad Libre en Amsterdam, Países Bajos, 2016. ....	82
Figura 34. Perfil vertical de las llamas mineras (2014).....	86
Figura 35. Dimensiones de las lamas y áreas de muestreo (A y B) en donde fueron colectadas las muestras compuestas de lamas (Lib A y Lib B), Líbano de Tilarán. Julio, 2014. ....	86
Figura 36. Gráfico sobre el comportamiento de las aguas que precipitan sobre las lamas (2001-2015).....	95
Figura 37. Procesos de erosión observados en las lamas (2016).....	96
Figura 38. Gráfico sobre carga de contaminantes (CC) metálicos (kg/mes) en el lixiviado del área de lamas (2001-2015). ....	97
Figura 39. Gráfico sobre la distribución espacial de las concentraciones (mg/kg, peso seco) medias (n = 2) de metales en los sedimentos de los ríos San José y Cañas, durante la época lluviosa 2015.....	104
Figura 40. Gráfico sobre la distribución espacial de las concentraciones (mg/kg, peso seco) medias (n = 2) de los metales en los sedimentos de los ríos San José y Cañas, durante la época seca 2016.....	104
Figura 41. Gráfico de caudales en los puntos de muestreo de los ríos San José y Cañas, época lluviosa y seca (2015-2016).....	106
Figura 42. Gráfico de profundidad del río y velocidad promedio de la corriente en cada punto de muestreo. Ríos San José y Cañas. Época lluviosa 2015. ....	106
Figura 43. Gráfico de profundidad del río y velocidad promedio de la corriente en cada punto de muestreo. Ríos San José y Cañas. Época seca 2016.....	106
Figura 44. Abundancia relativa de los Phylum de macroinvertebrados bentónicos registrados en el área de estudio de la subcuenca del río Cañas durante abril y marzo 2016.....	114
Figura 45. Cantidad de macroinvertebrados bentónicos por órdenes registrados en el área de estudio de la subcuenca del río Cañas durante abril y marzo 2016.....	115
Figura 46. Abundancia relativa de las familias de Ephemeroptera registradas en el área de estudio de la subcuenca del río Cañas durante abril y marzo 2016.....	115
Figura 47. Baetodes sp. ....	116
Figura 48. Abundancia relativa de las familias de Díptera registradas en el área de estudio de la subcuenca del río Cañas durante abril y marzo 2016. ....	117
Figura 49. Abundancia relativa de las familias de Trichoptera registradas en el área de estudio de la subcuenca del río Cañas durante abril y marzo 2016.....	117
Figura 50. Abundancia relativa de las familias de Coleóptera registradas en el área de estudio de la subcuenca del río Cañas durante abril y marzo 2016.....	118
Figura 51. Abundancia relativa de las familias de Odonata registradas en el área de estudio de la subcuenca del río Cañas durante abril y marzo 2016. ....	119
Figura 52. Cantidad de organismos registrados en los 7 puntos de muestreo del área de estudio de la subcuenca del río Cañas durante abril y marzo 2016.....	120
Figura 53. Abundancia relativa en punto de muestreo 1. Área de estudio de la subcuenca del río Cañas durante abril y marzo 2016. ....	120
Figura 54. Abundancia relativa en punto de muestreo 2. Área de estudio de la subcuenca del río Cañas durante abril y marzo 2016. ....	121
Figura 55. Abundancia relativa en punto de muestreo 3. Área de estudio de la subcuenca del río Cañas durante abril y marzo 2016. ....	121
Figura 56. Abundancia relativa en punto de muestreo 4. Área de estudio de la subcuenca del río Cañas durante abril y marzo 2016.....	122

Figura 57. Abundancia relativa en punto de muestreo 5. Área de estudio de la subcuenca del río Cañas durante abril y marzo 2016.....	123
Figura 58. Abundancia relativa en punto de muestreo 6. Área de estudio de la subcuenca del río Cañas durante abril y marzo 2016.....	123
Figura 59. Abundancia relativa en punto de muestreo 7. Área de estudio de la subcuenca del río Cañas durante abril y marzo 2016.....	124
Figura 60. Concentraciones de Arsénico (ug/g, peso seco) medias (n=2 o 3) en los géneros Leptohyphes, Tricorythodes y Vacupernius, organismos colectores-raspadores de la familia Leptohyphidae muestreados en los ríos San José y Cañas durante marzo y abril, 2016.....	129
Figura 61. Concentraciones de Plomo (ug/g, peso seco) medias (n=2 o 3) en los géneros Leptohyphes, Tricorythodes y Vacupernius, organismos colectores-raspadores de la familia Leptohyphidae muestreados en los ríos San José y Cañas durante marzo y abril, 2016.....	132
Figura 62. Concentraciones de Cadmio (ug/g, peso seco) medias (n=2 o 3) en los géneros Leptohyphes, Tricorythodes y Vacupernius, organismos colectores-raspadores de la familia Leptohyphidae muestreados en los ríos San José y Cañas durante marzo y abril, 2016.....	134
Figura 63. Concentraciones de Arsénico (µg/g, peso seco) en organismos de los géneros Leptohyphes, Tricorythodes y Vacupernius, relacionadas con el peso (mg, peso seco) de cada individuo analizado de las muestras tomadas en ríos San José y Cañas durante marzo y abril, 2016. ....	136
Figura 64. Gráfico de las concentraciones de Plomo y Cadmio (µg/g, peso seco) en organismos de los géneros Leptohyphes, Tricorythodes y Vacupernius, relacionadas con el peso (mg, peso seco) de cada individuo analizado de las muestras tomadas en ríos San José y Cañas durante marzo y abril, 2016.....	136
Figura 65. Zonas identificadas en las lamas mineras de Líbano de Tilarán.....	142

## Índice de Tablas

Tabla 1. Valores Guía de concentración de metales para sedimento y suelo.....	35
Tabla 2. Valores Guía de concentración de metales para Calidad de Agua.....	36
Tabla 3. Puntajes para las familias identificadas en Costa Rica .....	37
Tabla 4. Clasificación de la Calidad del Agua en Función del Puntaje Total Obtenido.....	39
Tabla 5. Condiciones del método de análisis de metales en lamas .....	51
Tabla 6. Condiciones del método utilizado en el análisis de metales del lixiviado.....	54
Tabla 7. Precipitaciones promedio mes (mm) .....	56
Tabla 8. Coordenadas geográficas de los puntos de muestreo seleccionados .....	58
Tabla 9. Coordenadas geográficas de los puntos de muestreo para análisis físico químico.....	61
Tabla 10. Datos de campo y cálculos para el aforo con Molinete Digital .....	64
Tabla 11. Códigos en muestras de aguas para análisis de metales .....	66
Tabla 12. Condiciones del método de análisis de metales en aguas- LASEQ-UNA.....	67
Tabla 13. Condiciones del método de análisis de metales en aguas. LAA – UNA .....	68
Tabla 14. Especificaciones de equipos y condiciones de los métodos utilizados en análisis .....	69
Tabla 15. Códigos en muestras de sedimentos para análisis de metales.....	70
Tabla 16. Condiciones del método de análisis de metales en sedimentos. LASEQ-UNA .....	72
Tabla 17. Cantidad de muestras recolectadas de macroinvertebrados bentónicos .....	78
Tabla 18. Concentraciones de Metales (mg/kg) en muestras compuestas Lib A y Lib B .....	87
Tabla 19. Concentraciones (mg/l) y parámetros de los lixiviados (Lix 1, Lix 2)en celda húmeda....	90
Tabla 20. Concentraciones de metales (mg/l) en lixiviado de muestra compuesta (Lix 1 + Lix 2)...	93
Tabla 21. Concentraciones (mg/l) y valores de parámetros fisicoquímicos en las aguas de los ríos San José y Cañas (2015-2016) .....	98
Tabla 22. Carga de contaminantes (CC) (kg/día) en el río San José.....	99
Tabla 23. Parámetros fisicoquímicos de las aguas de los ríos San José y Cañas, medidos en campo durante la época lluviosa, 2015.....	101
Tabla 24. Parámetros fisicoquímicos de las aguas de los ríos San José y Cañas, medidos en campo durante la época seca, 2016.....	101
Tabla 25. Valores de pH medidos en los sedimentos de los ríos San José y Cañas en épocas lluviosa y seca (2015-2016) .....	103
Tabla 26. Correlación (R) entre concentraciones de los metales en los sedimentos, el pH de los sedimentos, profundidad, velocidad y caudal de los ríos San José y Cañas Mediciones época lluviosa 2015 .....	107
Tabla 27. Correlación (R) entre concentraciones de los metales en los sedimentos, el pH de los sedimentos, profundidad, velocidad y caudal de los ríos San José y Cañas. Mediciones época seca 2016. ....	107
Tabla 28. Calidad de agua de los 7 puntos muestreados durante marzo y abril de 2016 en el área de estudio de la subcuenca del río Cañas.....	124
Tabla 29. Valores de los índices biológicos Margalef y Beger – Parker aplicados en macroinvertebrados muestreados durante marzo y abril de 2016 en el área de estudio de la subcuenca del río Cañas.....	127
Tabla 30. Concentraciones de Cd, As y Pb ( $\mu\text{g/g}$ ) en el género <i>Herpetogomphus sp.</i> .....	138

## Índice de Anexos

Anexo 1. Características de los depósitos epidermales de baja sulfuración .....	157
Anexo 2. Entrevista .....	158
Anexo 3. Acreditación del Laboratorio de Análisis Ambiental, UNA.....	159
Anexo 4. Difractogramas de las muestras de lamas Lib A y Lib B.....	160
Anexo 5. Cargas estimadas de metales producidos por los lixiviados del área de las lamas (kg/mes).....	160
Anexo 6. Presentación de la calidad hidrogeológica de las aguas de los ríos San José (puntos 1 y 2) y Cañas (punto 3) en el Diagrama de Piper .....	161

## Abreviaciones

AAS	Espectroscopia de Absorción Atómica
BMWP	Biological Monitoring Working Party
CC	Carga de contaminantes
CCME	Canadian Council of Ministers of the Environment
CE	Conductividad Eléctrica
CEPIS	Centro Panamericano de Ingeniería Sanitaria y Ciencias del Ambiente (OPS)
CIA	Centro de investigaciones Agronómicas, Facultad de Ciencias Agroalimentarias, UCR.
Da	Densidad aparente
DRX	Difracción de Rayos X
ECA	Ente Costarricense de Acreditación
Eh	potencial Redox
EPA	Environmental Protection Agency
F	Capacidad de infiltración
g/l	Cantidad de gramos por cada litro
HIDROCEC	Centro de Recursos Hídricos para Centroamérica y el Caribe
ICE	Instituto Costarricense de Electricidad
kg/m <sup>3</sup>	Cantidad de kilogramos por metro cúbico
LAA	Laboratorio de Análisis Ambiental/UNA
LASEQ	Laboratorio de Análisis y Servicios Químicos/UNA
LD	Límite de detección del método
l/m <sup>2</sup> s	Cantidad de litros por metro cuadrado por segundo
MAG	Ministerio de agricultura y ganadería
mg/kg	Cantidad de miligramos por cada kilogramo
MINAE	Ministerio de ambiente y energía
MINSA	Ministerio de Salud
Msnm	Metros sobre el nivel del mar
MO	Materia orgánica
m/s	Cantidad de metros por segundo
NIST	National Institute of Standards and Technology
OD	Oxígeno disuelto
OIEA	Organización Internacional de Energía Atómica
SMWW	Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater
STD	Sólidos Totales Disueltos
T	Temperatura
Ton	Toneladas
μl	Microlitros
Mm	Micrómetro
μScm <sup>-1</sup>	Micro Siemens por centímetro, unidad de conductividad eléctrica
m/s	Cantidad de metros por segundo

## Resumen

La minería del oro a cielo abierto y la utilización industrial de sustancias tóxicas como el cianuro y el mercurio, prohibida en Costa Rica desde el 2010, ha resultado en el abandono deliberado de estructuras de lamas conteniendo cantidades importantes de metales tóxicos, convirtiéndose en un problema ambiental, específicamente en un riesgo potencial para la calidad natural de los cuerpos de agua superficiales. Por ende, esta investigación examinó el estado actual de la contaminación de los ríos San José y Cañas, generada por la liberación de metales presentes en las lamas abandonadas por la antigua mina La Esperanza, Líbano de Tilarán, Guanacaste. Además, valoró cuantitativa y cualitativamente las lamas mineras a través de su dimensionamiento, pruebas de infiltración y cinéticas, seguido del análisis químico y de Difracción de Rayos X. También se estudió eventualmente (época lluviosa y época seca) la distribución espacial de las concentraciones de metales con mayor impacto ambiental tales como cadmio, plomo, cromo, cobre y arsénico, en las aguas, sedimentos y macroinvertebrados bentónicos de los ríos San José y Cañas. Mediciones de caudales y parámetros de campo, así como análisis fisicoquímicos en las aguas también fueron parte de la investigación. Los resultados muestran un alto contenido (miles de kg) de metales en las lamas y su relación con la presencia y distribución espacial de estos metales en los sedimentos, así como en los macroinvertebrados bentónicos de los ríos estudiados. Metales como el plomo y el arsénico, cuyas concentraciones en los sedimentos son superiores a los valores guías de calidad, fueron también identificados en los organismos de la familia *Leptohyphidae*. El agua de los ríos es bicarbonatada cálcica magnésica y no se observó cambio estacional en esta composición. La disposición inadecuada y la exposición de las lamas al intemperismo han creado las condiciones para la disolución y lixiviados de metales, responsables de la contaminación de los ríos San José y Cañas. Por lo que, basado en estos resultados, esta investigación propone acciones para contribuir al manejo de las lamas y mitigación de daños ambientales, principalmente en el río San José.

**Palabras Clave:** Lama minera, Metales, Macroinvertebrados bentónicos.

# CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

## 1.1 Generalidades

La minería es una actividad económica que ha generado inevitablemente perturbaciones en el ambiente. El abandono deliberado de estructuras de lamas mineras se ha convertido en uno de los principales problemas, debido a que, en la mayoría de los casos, resulta en la contaminación de las aguas superficiales. Esta contaminación es el producto de las reacciones químicas y biológicas que tienen lugar durante la interacción de las lamas con el agua de lluvia y el aire, que convierten los minerales de las lamas en compuestos o en elementos metálicos con alta toxicidad. La biodisponibilidad de estas sustancias en los ecosistemas fluviales es favorecida por procesos como la erosión y la lixiviación a las que están expuestas las lamas mineras (Oyarzun, R., Higuera, P. y Lillo, J., 2011).

En Costa Rica, el desarrollo de la actividad minera se dio con mayor intensidad durante los siglos XIX y XX en la zona noreste del país, distritos mineros de Tilarán, Abangares, Guacimal, Miramar y Aguacate (Singer, Norman, Bagby, Cox y Ludington, 1990). En el año 2010 se prohibió la minería con excavación a cielo abierto y la utilización de sustancias tóxicas como el cianuro y el mercurio en la explotación minera industrial (Arauz, 2014), a pesar de esto, la actividad ha dejado en diferentes zonas del país, montículos de lamas que constituyen un riesgo potencial de contaminación, debido a la conjugación de factores tales como: aumento de la escorrentía superficial y mayor exposición de las lamas a la erosión. Este escenario podría implicar la remoción de cantidades importantes de material contaminante y su consecuente incorporación en los ríos en forma de material en suspensión, del cual, una fracción de este material sedimenta y se acumula en el lecho del río, y otra fracción es transportada aguas abajo, lo que resulta frecuentemente en la pérdida gradual de la calidad fisicoquímica y biológica de estos ecosistemas. Situación que puede presentar efectos mayores con el aumento de las precipitaciones y crecidas de los ríos (Oyarzun *et al.*, 2011).

Los desechos de lamas que dejó en abandono la Compañía Minera Ariel en Líbano de Tilarán, Guanacaste, después de haber explotado la mina La Esperanza desde hace más de 20 años, se encuentran ubicados a la orilla del río San José. Durante las décadas de los años 70 y 80s, las lamas procesadas con cianuro de sodio y previamente tratadas con cal (CaO), fueron trasladadas a través de tuberías hasta la orilla del río, en esta zona se distribuyen en capas contribuyendo con el secado (Castillo, 2014). Estas lamas están compuestas por minerales primarios metálicos de ganga como la pirita ( $\text{FeS}_2$ ) y no metálicos de ganga como el Cuarzo ( $\text{SiO}_2$ ), los que forman parte de las vetas epitermales del tipo sado (Singer *et al.*, 1990), encontradas en esta zona del país. Este tipo de mineralogía implica que la presencia de pirita pudiera estar dando lugar a la generación de un drenaje ácido lixivante (Nicholson, 1994).

La posible contaminación por metales tóxicos en los ríos mencionados podría implicar una afectación a la salud humana, donde el mayor riesgo en la salud está relacionado con la utilización y consumo de agua contaminada con metales. Además, debido a que muchos de los organismos que habitan en las aguas y sedimentos de los ríos afectados tienen la capacidad de bioacumular metales y transferirlos a través de la cadena trófica, produciendo un efecto de biomagnificación del contaminante hasta sus niveles superiores (Ahumada, 1994), la ingesta de organismos acuáticos, tales como peces o camarones que habitan y se alimentan de los sedimentos u otros organismos contaminados, también podría implicar efectos negativos de gran importancia.

La variabilidad climática que ha afectado a Guanacaste, donde se ubica la cuenca del río Cañas estudiada, ha puesto en riesgo la disponibilidad del recurso hídrico de la provincia. Por lo que siendo esta una zona en donde las poblaciones humanas utilizan el agua para consumo, actividades agropecuarias, turismo y la producción de energía eléctrica, los pobladores de la comunidad de Líbano de Tilarán y todos los usuarios del río Cañas, serán los principales beneficiados con los resultados de esta investigación.



## 1.2 Área de Estudio

El área de estudio se localiza en la subcuenca del río Cañas, región del Pacífico Norte de Costa Rica, Área de Conservación Arenal-Tempisque, y forma parte de la Cuenca Tempisque-Bebedero dentro del territorio que corresponde administrativamente a la provincia de Guanacaste (figura 1).

El sector que comprende inicia desde la zona alta de la subcuenca del río Cañas hasta el cantón de Cañas, en la zona baja, e incluye parcialmente los distritos Cañas (cantón, Cañas); Sierra y Juntas (cantón, Abangares); Quebrada Grande y Líbano (cantón, Tilarán). Tiene un área de 144,15 km<sup>2</sup> y un perímetro de 77,21 km.

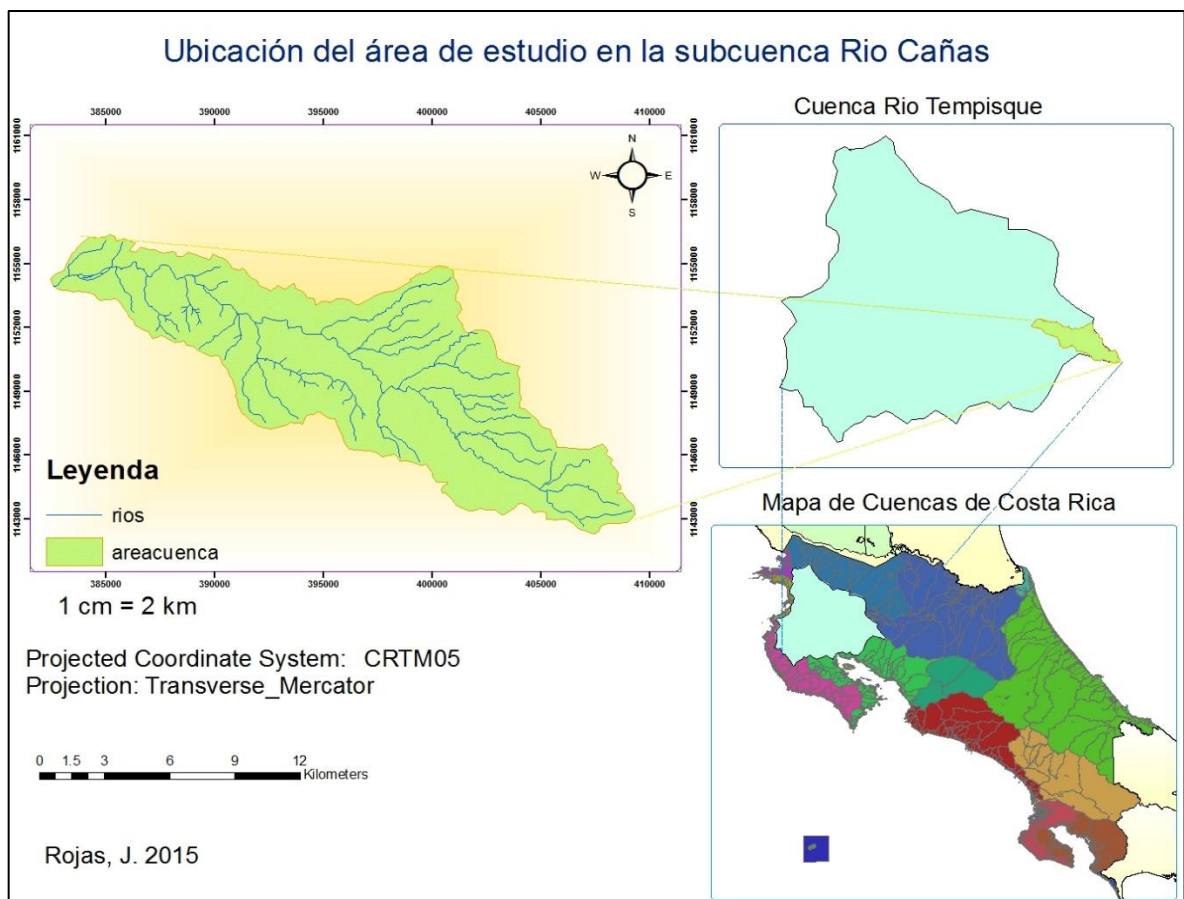


Figura 1. Ubicación del área de estudio en la subcuenca río Cañas.

Las lamas mineras están ubicadas en el distrito de Líbano de Tilarán a la orilla del río San José, tributario importante del río Cañas. Líbano está localizado a una altitud de 280 msnm en la zona media de la subcuenca del río Cañas, conectado con la comunidad de Vergel a una distancia de 8 km a través de caminos secundarios, con el cantón de Tilarán aproximadamente a 9 km, y a 12 km aguas arriba a través de un camino terciario con la comunidad del Dos de Abangares. Además, tiene una extensión territorial de 71,23 km<sup>2</sup> y una población total de 865 habitantes con una densidad de población en 12 habitantes por kilómetro cuadrado. La población se divide en 450 hombres y 415 mujeres (INEC, 2011).

El uso del suelo en toda la subcuenca está representado principalmente por pasto, pero hay fragmentos de bosque secundario, bosque intervenido y charrales (Atlas digital de Costa Rica, 1992). En esta subcuenca se llevan a cabo actividades agropecuarias, siembra de cultivos y un mayor uso en el manejo del bosque. En Líbano tiene lugar la minería con la extracción de material para construcción (Castillo, 2015).

De acuerdo con la información registrada en la estación meteorológica ubicada en Líbano, de 1984 al 2015 (Centro de Servicios Estudios Básicos de Ingeniería - Área de Hidrología- ICE, 2015), en el área de estudio se presenta un promedio de precipitaciones anuales de 1576,4 mm, donde las mayores precipitaciones se dan en los meses de septiembre y octubre. En esta zona dominan seis rangos de temperaturas medias; a mayor altura la temperatura disminuye, siendo la más baja 17°C. En la zona en Cañas la temperatura aumenta a 27°C (IMN, 2010).

La cuenca media está dominada por depósitos aluviales y coluviales superficiales, de edad reciente, los cuales también incluyen depósitos de deslizamientos, fanglomerados, depósitos pantanosos y de playa (Arce, 2004).

Líbano está ubicado en la confluencia de varios torrentes de montaña con peligro de sufrir flujos detríticos e inundaciones. La falla Cañas pasa sus vecindades, y ya se han reportado varios epicentros sísmicos profundos (>40 km) y de moderada magnitud (<5 Richter), por lo que amortigua su nivel de amenaza (Arce, 2004)

La taxonomía de la subcuenca está compuesta por dos órdenes de suelos, los andisoles en la cuenca media y alta, y los ultisoles en la cuenca baja y media (CIA, 2010).

La caracterización morfológica del área de estudio en la subcuenca del río Cañas, indica que se trata de una cuenca de forma rectangular con un cauce principal (río Cañas) de 35, 66 km, de orden 4, y un total de 96 ríos. La cuenca tiene un escurrimiento mayor en la parte alta (altura máxima 1 540 msnm) implicando crecidas en la parte baja (altura mínima 140 msnm). Es una cuenca pequeña alargada con un drenaje normal; su forma contribuye a un mayor arrastre de sedimento en los cauces (erosión). Además, su pendiente media (42,32%) evidencia un terreno fuertemente accidentado y escarpado en la zona alta. Durante las precipitaciones, la extensión media del escurrimiento superficial indica que el cauce se extenderá 0,23 km<sup>2</sup> por cada kilómetro de la longitud del río.

El 65% del área está en alturas mayores de los 400 msnm (figura 2), muchas pendientes importantes y poca estabilidad, lo que podría implicar peligro de inundaciones en las cercanías del cantón de Cañas.

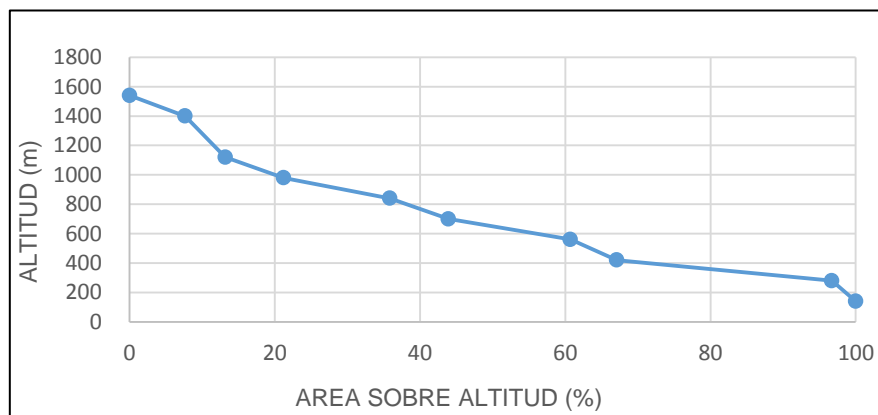


Figura 2. Curva hipsométrica del área del estudio en subcuenca Río Cañas

### 1.3 Antecedentes

La actividad minera en Líbano de Tilarán inició en las primeras décadas del siglo XX, cuando en 1921 la empresa minera Costa Rica Esperanza Mining Co hizo las primeras excavaciones para la extracción de las vetas de la mina La Esperanza. Los trabajos fueron continuos durante los años posteriores, después se paralizaron las funciones por un largo periodo, durante el cual, los mineros artesanales del pueblo extraen oro utilizando mercurio, hasta que la empresa vuelve a instalarse en 1970. Sin embargo, las condiciones económicas de esta empresa no le permitieron continuar, por lo que en 1975 venden su concesión a la compañía Minera Ariel, la que explota la mina hasta 1990 a través de la aplicación de la técnica de Merrill Crowe para extracción de oro y plata con la cianuración completa (Madrigal, 2015).

Durante las décadas de los 70 y 80s, la actividad económica en Líbano fue principalmente la minería (Castillo, 2015). A finales de los años 80s, ocurrió un accidente en el que uno de los tanques de almacenamiento de las lamas tratadas con cianuro ( $\text{NaCN}$ ) y cal ( $\text{CaO}$ ), se abrió y se derramaron cantidades importantes de este material en el río San José, lo que provocó la muerte de peces y otros organismos (Ramírez, 2016).

Las lamas fueron tratadas con cal antes de ser depositadas en las pilas de lixiviación. Este tratamiento produce pHs entre 7 y 9, y permite disminuir el contenido de metales en los lixiviados suprimiendo la oxidación del sulfuro y fomentando la formación de precipitados secundarios que incorporen o absorban oligoelementos, entre otros (Alakangas, Andersson & Mueller, 21013). Las cantidades que mezclaban de este óxido generaban un pH final de aproximadamente 7 (Madrigal, 2015), de esta forma se aseguraban que el  $\text{NaCN}$  remanente se degradara evitando el drenaje ácido en el río. Sin embargo, la biodiversidad del río San José en el sector de las lamas, se ha visto disminuida con el paso de los años. Según Ramírez (2016), “antes se podían pescar guapotes, actualmente sólo es posible encontrar sábalos”.

En la actualidad, aunque hayan pasado más de 20 años desde que cesó la actividad minera en Líbano, las lamas que resultaron del proceso de la cianuración completa todavía constituyen un riesgo potencial de contaminación, debido a su contenido en metales y su colindancia con el río San José y el pueblo de Líbano.

En el mes de septiembre del 2010, durante la época lluviosa, hubo un derrumbamiento de gran parte del perfil vertical de las lamas que está frente al cauce, debido a las crecidas del río San José. Durante este evento, el cambio en la coloración de las aguas del río fue lo que alarmó a los habitantes de Líbano (León, 2014). Las autoridades correspondientes acudieron al sitio y tomaron muestras de tres diferentes tipos de lodos generados del material de lamas desprendido en mezcla con el agua, y muestras del agua en un punto más lejano donde se observaba una menor turbiedad. En los resultados de los análisis de laboratorio se encontraron altas concentraciones de metales: lodo café (80,9 mg/kg Pb, 0,86 mg/kg Cd y 37,4 mg/kg Cr), lodo amarillo (189,7 mg/kg Pb, 0,35 mg/kg Cd y 28,3 mg/kg Cr) y lodo gris (113,1 mg/kg Pb, 1,70 mg/kg Cd y 48,9 mg/kg Cr) (LAMBDA, 2010).

Los problemas de contaminación por metales en las aguas y sedimentos asociados a la minería, son una situación que se repite donde hay o hubo este tipo de actividad; los yacimientos de muchas partes del mundo con características geológicas similares, podrían producir un impacto al ambiente parecido (Plumlee *et al.*, 1995; citado en Ramos, Prol y Siebe, 2004), por lo que este estudio es abordado partiendo de otras investigaciones hechas en relación con la distribución de metales provenientes de lamas mineras cercanas a ríos, cuya presencia puede alterar el contenido natural de metales en las aguas, sedimentos y macroinvertebrados bentónicos.

Las concentraciones de los sulfuros en las lamas mineras están asociadas a los yacimientos de acuerdo a su origen geológico y a las reacciones de oxidación y neutralización de la pirita ( $\text{FeS}_2$ ) (Ramos *et al*, 2004). Los procesos de oxidación que ocurren en las lamas son los causantes de los drenajes ácidos (González, Sánchez, Márquez, Lizárraga y Durán, 2008). Por ejemplo, el contenido de hierro (Fe: de 7,0% a 15,9%) en las lamas mineras de México, el cual es superior al detectado en las lamas de Nicaragua (Fe: de 0,8% a 3,4%) (Corrales y Martin, 2013), está igualmente relacionado con las concentraciones de metales (mg/kg) potencialmente tóxicos disueltos en los lixiviados, tales como plomo, arsénico y cobre.

En Costa Rica se han registrado eventos que marcan negativamente la actividad minera; tal es el caso de la Mina San Clara en Macacona, que en la década de los 80s contaminó aguas superficiales. También está el caso de la empresa Metales Procesados en la Mina Bellavista, en Miramar de Montes de Oro, que cerró operaciones tras el colapso de su patio de lixiviación (Arauz, 2014).

En el cantón de Abangares, durante el 2006, la Dirección de Geología y Minas desarrolló un proyecto de investigación en las Juntas de Abangares, relacionado con la minería artesanal aurífera, determinando que en los sedimentos fluviales en el Río Abangares y sus afluentes, de las 46 muestras analizadas, el 60% contenían mercurio, pero no se detectó arsénico ni selenio. Además, en las muestras de agua de dos piezómetros se obtuvieron valores de cianuro de 2,2  $\mu\text{g/l}$ , y 2,3  $\mu\text{g/l}$ , y en un muestreo de sangre a 60 obreros para analizar mercurio residual en sangre, se encontró que el 11% sobrepasa el límite de detección que es de 3,3  $\mu\text{g/l}$  (MINAE, 2010). A pesar de estos datos, la actividad minera de forma artesanal todavía se continúa en esta zona.

## 1.4 Planteamiento del Problema

El problema ambiental que resulta de las lamas de residuos mineros abandonados en el pueblo de Líbano de Tilarán tras la explotación de la mina La Esperanza, es atribuido a la presencia del mineral sulfuro ferroso ( $\text{FeS}_2$ ) conocido como pirita. Aun cuando las lamas de minerales sulfurados, al igual que los residuos de lixiviación por cianuro, están sometidas previamente a reacción alcalina, la presencia de  $\text{FeS}_2$  en las mismas y su contacto con el aire o con el oxígeno disuelto en el agua, dan lugar a la oxidación (Ritchie, 1994 y Robertson, 1994). La oxidación de las lamas que contienen pirita es un proceso que ocurre lentamente y de manera natural produciendo ácido sulfúrico y sulfato férrico; lo que posteriormente podría generar drenajes ácidos y con ello la lixiviación de metales tóxicos presentes en las lamas, con el consecuente riesgo de contaminación de los ríos circundantes en la zona, San José y Cañas (González *et al.*, 2008).

La formación de ácido sulfúrico en la reacción inicial de oxidación y la disminución del pH forman un ambiente favorable para la oxidación biológica de la pirita, la cual es cuatro veces más rápida que la reacción abiótica a un pH menor o igual a 3. Adicionalmente, la rapidez de oxidación de la pirita es favorecida con el aumento de la temperatura, lo que ocurre en la superficie de las lamas durante los días soleados. Tanto el ion férrico como las bacterias actúan como catalizadores de las reacciones de oxidación jugando un rol significativo en la cinética de oxidación (Belzile, Chen, Yu-Wei, Mei-Fang & Yuerong, 2004). El tamaño de grano de los minerales molidos que conforman las lamas favorece la difusión de oxígeno y percolación de humedad (González *et al.*, 2008).

La presencia de algunos metales y la cantidad de éstos están relacionados con el origen de la mineralización, la cual, según el mapa de dominios de Costa Rica (Singer, Norman, Bagby, Cox y Ludington, 1990), es epitermal tipo Sado, y se formó a partir de fluidos químicos de baja sulfuración, lo que implica que son reducidos ( $\text{H}_2\text{S}$ ) y con pH cercano a la neutralidad.

Los depósitos epidermales del tipo sado de baja sulfuración pueden contener plata, cantidades menores de plomo, zinc y cobre, y otros minerales asociados como el cuarzo, pirita, galena, etc. (Camprubí, González-Partida y Levresse, 2003). Los drenajes ácidos y las condiciones de humedad permiten la disolución de algunos de los metales, que luego son movilizados hacia el río a través de la dirección del flujo del drenaje por lixiviación o escorrentía superficial.

Una vez en el río, los metales experimentan un particionamiento en la fase acuosa resultando en dos fracciones: la fracción disuelta que es la que mayormente se moviliza largas distancias agua abajo, y la fracción particulada que es la que sedimenta dando lugar al enriquecimiento de la fase sedimentaria (Picado y Bengtson, 2012), o que continúa asociada a los sólidos suspendidos que son fácilmente movilizados por la corriente. Este enriquecimiento posteriormente se ve reflejado en la acumulación de metales en macroinvertebrados y otros organismos acuáticos, escenario el cual podría estarse dando en los ríos San José y Cañas.

Las variaciones químicas, físicas y biológicas de los ríos San José y Cañas, como el cambio de pH, la presencia de materia orgánica, temperatura, oxígeno, dilución, etc., tanto en el agua como en los sedimentos, podrían estar condicionando la presencia de los metales, su biodisponibilidad y/o acumulación en la fase sedimentaria. Esto también puede estar siendo influenciado por los procesos externos como por ejemplo el pH de los suelos, la naturaleza de los yacimientos minerales, la abundancia de minerales en la roca, condiciones Redox, meteorización (solubilidad) y reacciones de precipitación (Corrales y Martín, 2013).



Existen antecedentes que demuestran la presencia de contaminantes metálicos en los sedimentos del río San José. Sin embargo, se desconoce el grado de alteración de las concentraciones naturales de metales que actualmente podrían contener las aguas, sedimentos y macroinvertebrados bentónicos de los ríos San José y Cañas, causada por la presencia de las lamas en abandono de la antigua mina La Esperanza en Líbano de Tilarán, por lo que de encontrarse una alteración, el mayor riesgo en la salud está relacionado con la utilización y consumo de agua contaminada con metales, y la ingesta de organismos acuáticos que pudieran estar bioacumulando metales desde otros organismos que habitan y se alimentan de los sedimentos contaminados. Por lo que es importante plantear las siguientes preguntas:

¿Cuál es el estado actual de la contaminación por metales en aguas, sedimentos y macroinvertebrados bentónicos de los ríos San José y Cañas, generada por las lamas en abandono de la antigua mina La Esperanza, Líbano de Tilarán?

Las preguntas de sistematización correspondientes al problema abordado se presentan a continuación:

1. ¿Son las lamas mineras una fuente de contaminación por metales para las aguas, sedimentos y macroinvertebrados bentónicos de los ríos San José y Cañas?
2. ¿Cuáles son las concentraciones de cadmio, plomo, cromo, cobre y arsénico y su variación en los sedimentos y las aguas de los ríos San José y Cañas?
3. ¿Cuál es el estado de contaminación de los ríos San José y Cañas según la composición y abundancia de organismos, los índices biológicos y la concentración de cadmio, plomo y arsénico en los géneros de las familias más abundantes y representativas de macroinvertebrados bentónicos encontrados?
4. ¿Qué acciones contribuirían con el manejo adecuado de las lamas mineras y la mitigación de la contaminación de los ríos estudiados?

## **1.5 Objetivos**

### **1.5.1 Objetivo General**

Valorar el estado actual de la contaminación de las aguas, sedimentos y macroinvertebrados bentónicos de los ríos San José y Cañas, generada por la liberación de metales contenidos en las lamas de la antigua mina La Esperanza, Líbano de Tilarán, para formular acciones del buen manejo de las mismas que contribuyan a mitigar la contaminación.

### **1.5.2 Objetivos Específicos**

1. Determinar la dimensión y composición de las lamas mineras como fuente de contaminación por metales para las aguas, sedimentos y macroinvertebrados bentónicos de los ríos San José y Cañas.
2. Examinar la distribución espacial de las concentraciones de metales, como cadmio, plomo, cromo, cobre y arsénico, en los sedimentos y su presencia en las aguas de los ríos San José y Cañas.
3. Diagnosticar el estado de contaminación de los ríos San José y Cañas a través del estudio de la composición y abundancia de organismos, índices biológicos, así como a través de la presencia de cadmio, plomo y arsénico en los géneros de las familias más abundantes y representativas de macroinvertebrados bentónicos encontrados.
4. Proponer acciones que contribuyan con el manejo adecuado de las lamas mineras y mitiguen la contaminación de los ríos estudiados.

## 1.6 Justificación

Aun cuando la calidad de las lamas mineras cumplan con los criterios para su disposición final, estas van a seguir representando una amenaza a la calidad de los cuerpos de agua superficiales, ya que esta amenaza depende de la cantidad de lamas, de su composición mineral, del contenido de metales, del grado de estabilización, de las condiciones ambientales y de la vulnerabilidad de los cuerpos de agua receptores de los lixiviados que se producen cuando las aguas de lluvia entran en contacto con las lamas.

Las condiciones ambientales a las que están expuestas los miles de toneladas de lamas en abandono en el Líbano de Tilarán, junto con su composición mineral y la cantidad de metales que estas contienen, actualmente son una amenaza potencial para la calidad de las aguas de los ríos San José y Cañas, y representan un peligro para las personas que hacen uso tanto de los ríos, así como del material de lamas, para actividades como recreación, pesca, cultivo y ganadería.

Pese a que, previo a su deposición final, los desechos sólidos (lamas) producidos en el proceso minero fueron neutralizados con cal (CaO), la oxidación de sulfuros de pirita y de otros minerales contenidos en los mismos ha continuado a través de los años y ha permitido la disolución de metales tóxicos que pudiesen frecuentemente ser movilizados desde las lamas hacia el río San José a través de la erosión eólica e hídrica y la lixiviación.

Otro factor importante a tomar en cuenta en este escenario, es la ubicación geográfica de Líbano, la cual la convierte en una zona vulnerable, con peligro de sufrir flujos detríticos, inundaciones y actividad sísmica (Arce, 2004). Esta condición, la cercanía de las lamas al río San José y un aumento del caudal del río podrían generar la desestabilización de la estructura de las lamas, acarreando una mayor carga de contaminantes a los ríos, como ya ocurrió en el 2010 en la época de lluvia. Las principales evidencias del impacto asociado a este contexto podrían ser: detrimento de la calidad natural de las aguas y sedimentos, cambios de hábitats y disminución de las poblaciones de algunos organismos acuáticos.

En la actualidad, se desconoce la magnitud de la contaminación por metales en estos ríos y se cree que esta contaminación podría estar acumulándose gradualmente, principalmente en los sedimentos. Por otra parte, la formación de diferentes compuestos metálicos a partir de reacciones químicas y la acción microbiana involucrada en la biotransformación, podrían resultar en una contaminación más biodisponible. Dado a que hay evidencia previa de la presencia de concentraciones anómalas de metales tóxicos en las lamas y por la gran cantidad de estas, es importante cuantificar el contenido de metales en las mismas, así como examinar la distribución espacial de esos metales en los sedimentos, agua, y en macroinvertebrados bentónicos de los ríos afectados.

Por lo previamente expuesto es de suma importancia examinar el problema asociado a la disposición ambientalmente inadecuada de lamas mineras y establecer información científica de referencia para estudios posteriores que aborden la problemática ambiental asociada a zonas de lamas mineras en abandono en otros sectores del país. Adicionalmente, ofrecer alternativas reales para el manejo adecuado de las lamas para la recuperación del estado prístino de los cuerpos de agua afectados y consecuentemente asegurar el aprovechamiento de estos ecosistemas.

## CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO

### 2.1 Antigua Mina la Esperanza en Líbano de Tilarán, Guanacaste

El cierre de las faenas de la actividad minera y el abandono de estructuras de lamas mineras, trae consigo la afectación del ambiente. El grado de peligrosidad de las lamas va a depender de la naturaleza tóxica del residuo, determinada por la geología del yacimiento de la mina, las concentraciones de metales y metaloides, y la acción que tienen los factores biológicos y geoquímicos sobre los residuos. Este concepto se define como geo disponibilidad (Plumlee, 1994; Smith y Huyck, 1999; citado por Corrales y Martín, 2013).

#### 2.1.1 Yacimiento Mineral: características

El yacimiento mineral encontrado en el pueblo minero de Líbano, es un yacimiento epitermal de metales preciosos, el que corresponde a aquellos depósitos donde la mineralización ocurrió dentro de 1 km de profundidad y se depositó a partir de fluidos hidrotermales calientes (<100°C hasta unos 320°C) (Camprubí *et al.*, 2003).

La mineralización epitermal puede ser de “baja sulfuración” con fluidos reducidos de un pH cercano a neutro y el azufre se encuentra como  $S^{-2}$  en forma de  $H_2S$  (reducido), y los fluidos de “alta sulfuración”, los cuales son más oxidados, ácidos y en los cuales el azufre se presenta como  $S^{4+}$  en forma de  $SO_2$  (oxidado) (Hedenquist, 1987).

Los yacimientos epitermales de baja sulfuración también son conocidos como del tipo Sado, y es el tipo de formación presente en el área de estudio, sector D, según el mapa de dominios de algunos tipos de yacimientos en Costa Rica (figura 3). Es una formación característica de vetas con oro y sulfuros de plata, zinc, plomo, cobre y hierro en masas de cuarzo, calcita, rodocrosita, óxidos de hierro y manganeso. En el documento de Camprubí *et al.* (2003), se resumen las características identificadas para este tipo de yacimiento (anexo 1).

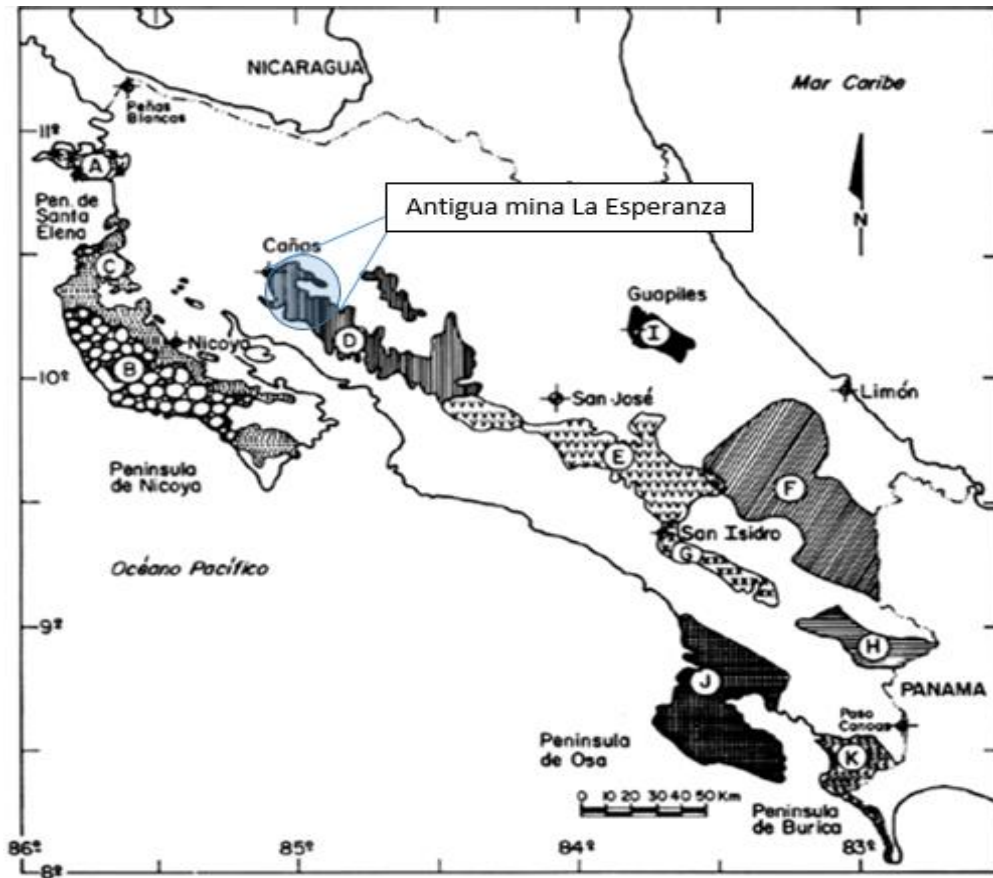


Figura 3. Mapa de los dominios de algunos tipos de yacimientos en Costa Rica. Dominio A: cromita podiforme; Dominio B y C: manganeso volcanogénico y sulfuros masivos del tipo Chipre; Dominios D y E: vetas epitermales del tipo Sado; Dominio F: cobres porfídicos; Dominios G, H e I: bauxita laterítica; Dominios J y K: placeres de oro. Fuente. Modificado de Singer et al., (1990).

Un mineral se define según Hurlbut, (1969), como “un elemento o compuesto químico formado mediante un proceso inorgánico natural” que además posee propiedades específicas y, generalmente, tiene estructura de un cristal.

Los minerales se encuentran en forma de mena o ganga en una mina (minerales primarios); la mena es el mineral cuya explotación presenta interés económico, se refiere a minerales metálicos de los que se extrae el elemento químico de interés (Cu de la calcopirita, Hg del cinabrio, Sn de la casiterita, entre otros). La ganga comprende a los minerales que acompañan a la mena, pero que no presentan interés minero en el momento de la explotación (Oyarzun y Cubas, 2007-2011).

La mineralogía de ganga se compone de cuarzo, feldespatos, pirita, calcita, y arcillas como caolinita, esmectita y clorita, principalmente (Petruk y Owens, 1974). Estos minerales no sufren cambios más que en la reducción del tamaño de grano por trituración. Además, varían según el tipo de depósito o yacimiento. Un elemento como el arsénico puede estar asociado con otros tipos de depósito, pero puede estar presente como un elemento traza en la pirita en lugar de como una discreta, mineral rico en arsénico (Jambor, 1994).

Minerales secundarios incluyen sales de sulfato eflorescentes, así como el óxido metálico, hidróxido, hidroxisulfato y minerales de sulfuro. La disolución y precipitación de minerales secundarios es un importante mecanismo de reciclaje de metales y la acidez ( $H^+$ ) en ambientes superficiales (Seal II y Foley, 2002).

Los minerales secundarios pueden aparecer en diferentes momentos en el mismo depósito y en diferentes partes de un sitio. El yeso, que no contribuye acidez, es ubicuo si el calcio y el sulfato están disponibles. Muchos de los minerales de sulfato son altamente solubles y se disuelven fácilmente durante las precipitaciones. El yeso, por ejemplo, tiene una solubilidad de 241 g/l, y el sulfato de hierro férrico es extremadamente soluble, a 440 g/l de agua fría (Weast, 1986; citado por Seal II y Foley, 2002).

### **2.1.2 Lamas mineras**

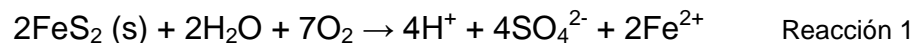
Las lamas o relaves de una mina son materiales de desecho que están finalmente triturados con una gran cantidad de superficie disponible para las reacciones de oxidación (Jambor, 1994). Se originan después de la extracción física o química del mineral de interés, mineral primario, por lo que están compuestos mayormente por los minerales de ganga y los secundarios. Además, son muy heterogéneos en mineralogía y textura tanto lateral como verticalmente, dependiendo de cómo se construyó la pila de recolección, y pueden contener productos de reacción de los reactivos que fueron adicionados durante los procesos de extracción del oro y la plata, o de la neutralización como la cal (Seal II y Foley, 2002).

Según Oyarzun *et al.*, (2011), “las lamas contienen, junto a los minerales de ganga (silicatos, carbonatos, etc.), los sulfuros que son rechazados durante el proceso de flotación con cianuro de sodio, entre los que destaca la pirita, por lo que son residuos con potencial para la generación de drenaje ácido y la disolución de metales tóxicos”.

### 2.1.3 Drenaje Ácido proveniente de las lamas

La oxidación es un proceso muy complejo en el que intervienen factores mineralógicos y microbiológicos, ya que según las condiciones puede ser abiótico o biótico; el agente oxidante de la oxidación abiótica es el oxígeno y el de la biótica es el ion férrico en solución. La oxidación biótica se produce a  $\text{pH} < 4,0$  y es realizada por comunidades bacterianas, siendo predominante la especie *Acidithiobacillus ferrooxidans* (Baker y Banfield, 2003). La tasa de oxidación biótica es de 1 a 5 órdenes de magnitud mayor que la abiótica. La oxidación abiótica de la pirita, que ocurre a  $\text{pH} > 4,0$  es favorecida por un balance adecuado de agua y oxígeno (Ramos *et al.*, 2004).

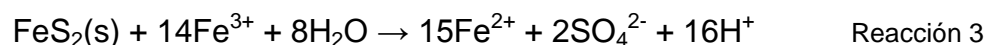
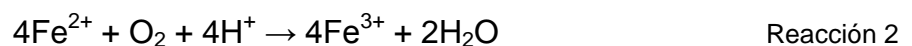
Las principales reacciones de oxidación de la pirita son las siguientes (Bullock y Bell, 1994; Younger *et al.*, 2002; citado por González *et al.*, 2008):



En esta reacción, el azufre se oxida produciendo iones de hidronio y sulfato, los productos de disociación del ácido sulfúrico en solución y se encuentra el ion  $\text{Fe}^{2+}$  libre en solución lo que permite que siga reaccionando.

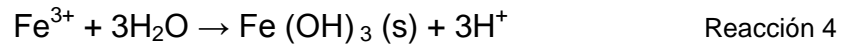
Por otra parte, existe evidencia de que, en esta etapa, la catálisis microbiana puede incrementar entre 25 y 34 veces la rapidez de la reacción (Younger *et al.*, 2002; citada por González *et al.*, 2008).

La oxidación del ion ferroso a ion férrico ocurre más lentamente a valores más bajos de  $\text{pH}$ :





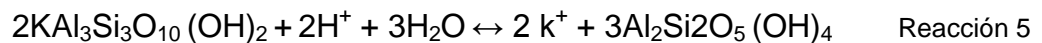
Esta reacción genera más ácido. La disolución de la pirita por el ion férrico, en conjunción con la oxidación del ion ferroso constituye un ciclo de disolución de la pirita. El ion férrico precipita como hidróxido de hierro como se indica en la siguiente reacción:



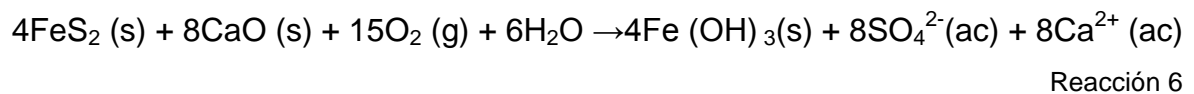
Debido a la relativa insolubilidad del  $\text{Fe}^{3+}$ , la mayor parte del Fe en solución a valores de pH > 3,5 está presente como  $\text{Fe}^{2+}$ . A valores de pH < 3,0 (el valor exacto depende del contenido de hierro y sulfato), pueden presentarse mayores cantidades de  $\text{Fe}^{3+}$  (Rose y Cravotta, 1998; citado por González *et al.*, 2008).

La rapidez de oxidación de la pirita también se incrementa conforme aumenta la temperatura, lo que ocurre en la superficie de las presas de lamas durante los días soleados, aunque también se ve afectada por la estructura cristalina de la pirita (Belzile *et al.*, 2004; citado por González *et al.*, 2008).

Un importante proceso de amortiguamiento de la acidez se da por la presencia de minerales neutralizantes en los mismos residuos. Si hay especies minerales que al disolverse aporten alcalinidad (carbonatos o algunos aluminosilicatos), las condiciones de pH permanecen de neutras a alcalinas, situación que favorece la adsorción de los metales en las superficies de óxidos de hierro presentes (Langmuir, 1997; citado por Ramos *et al.*, 2004). Por ejemplo, la reacción de la illita permite neutralizar parte de la acidez que se libera de la oxidación de la pirita, y liberar  $\text{K}^+$  en solución (Corrales y Martín, 2013).



El tratamiento de neutralización que se le realizó a las lamas antes de ser depositada, fue la adición de cantidades importantes de CaO (Cal) con lo que se genera una reacción química cuyo producto es  $\text{CaSO}_4$  (yeso).



Según Dold, (1999); citado por Ramos *et al.*, (2004), argumenta que la neutralización se efectúa a pH cercano a la neutralidad.

#### **2.1.4 Pruebas Cinéticas: Celda Húmeda para estudio de lixiviados de lamas**

Las pruebas cinéticas pueden ser utilizadas para examinar la remoción de componentes químicos en el material de desecho de las minas en función del tiempo. Además, pretenden representar las reacciones de oxidación natural en el ambiente en que se encuentra el residuo, especialmente el lixiviado de metales al ambiente (aguas subterráneas y/o suelos) y los procesos de producción y consumo de ácido en el ambiente natural, por lo que proporciona datos sobre la rapidez de lixiviación de metales, generación de ácido y neutralización del ácido de una muestra seleccionada. Una de las pruebas cinéticas más comunes son las pruebas de celdas de humedad (Seal II y Foley, 2002).

### **2.2 Características de los metales en aguas y sedimentos e implicaciones para el ser humano**

#### **2.2.1 Plomo (Pb)**

La forma más común del plomo mineral (Pb) es como sulfuro de plomo o galena (PbS), ya que es un elemento calcófilo. El Pb es un metal con poca movilidad, y bajo condiciones oxidantes la galena da origen a minerales estables e insolubles que precipitan como la cerusita (carbonato) y anglesita (sulfato) (Higuera y Oyarzun, 2005):



Sin embargo, un agua ácida permite la liberación de gran cantidad de Pb de la fuente de contaminación sólida (lamas mineras), principalmente en las zonas donde el agua permanece estancada por largo tiempo. Aun en el agua estancada por corto tiempo, si hay contacto con el contaminante, la concentración del metal puede llegar a hasta 100 µg/l Pb (CEPIS/OPS, 2004).

Además, el particulado fino de minerales de Pb (10-100 µm) puede ser extremadamente peligroso por las siguientes razones (Higuera y Oyarzun, 2005):

- Se adhiere fuertemente a la piel.
- En el tracto intestinal es más soluble que el particulado grueso.
- Es fácilmente absorbible a través del sistema respiratorio.

Debido a que el plomo es un metal carente de valor biológico, no esencial para la vida, puede generar dos tipos de efectos:

- Efectos agudos: los efectos del plomo sobre los adultos son poco significativos; sin embargo, sobre los niños produce encefalopatías agudas, con edema cerebral que puede llegar a producir efectos letales.
- Efectos crónicos: debido a su tamaño iónico, es compatible con otros iones con valor biológico, como Ca, Fe y Zn, lo que le permite entrar en procesos biológicos; entra en la hemoglobina, y en especial, puede sustituir al calcio del apatito (fosfato cálcico) de los huesos. En los niños, cuando en su crecimiento incorporan altas cantidades de calcio, el Pb es "removido" de los tejidos óseos, y pasa a incorporarse al torrente sanguíneo, induciendo a la nefrotoxicidad, neurotoxicidad, e hipertensión.

La Agencia para la Protección Ambiental (EPA) ha establecido una concentración máxima de 15 µg/l Pb en las aguas de ingesta, que denomina nivel de acción; es decir, una concentración límite que sirve como un aviso para que los sistemas públicos de suministro de agua tomen medidas de tratamiento cuando los niveles de Pb en las aguas superen en más de 10% los valores permitidos (CEPIS/OPS, 2004).

### **2.2.2 Cromo (Cr)**

El Cromo (Cr) es un elemento litófilo concentrado en formaciones minerales, con tendencia a formar silicatos y combinarse con el oxígeno formando cromatos, pero en ausencia de oxígeno es calcófilo, o sea que se combina con el azufre (Clasificación Goldschmidt). En lugar de acumularse, el Cr es disuelto en el sedimento superficial por el material suspendido que precipita desde la columna de agua (Rúa et al., 2013).

De las especies normalmente presentes en las aguas superficiales, el Cr (III) es esencial para los seres humanos, ya que promueve la acción de la insulina. En cambio, el Cr (VI) es considerado tóxico por sus efectos fisiológicos adversos, aun así, no se conoce de daños a la salud ocasionados por concentraciones menores de 0,05 mg/l de Cr (VI) en el agua.

Por su naturaleza química, el Cr (III) difícilmente se encuentra con un pH mayor de 5, donde el cromo está, por lo general, en forma hexavalente.

La forma química dependerá de la presencia de materia orgánica en el agua, pues si está presente en grandes cantidades, el Cr (VI) se reducirá a cromo (III), que se podrá absorber en las partículas o formar complejos insolubles. Estos complejos pueden permanecer en suspensión y ser incorporados a los sedimentos. La proporción de Cr (III) es directamente proporcional a la profundidad de los sedimentos (CEPIS/OPS, 2004).

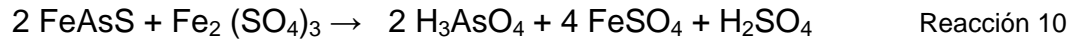
En teoría, el Cr (VI) puede resistir en este estado en aguas con bajo contenido de materia orgánica, mientras que, con el pH natural de las aguas, el Cr (III) formará compuestos insolubles, a menos que se formen complejos. Se desconoce la proporción relativa de Cr (III) y Cr (VI) en las aguas (CEPIS/OPS, 2004).

### **2.2.3 Arsénico (As)**

El arsénico (As) se encuentra presente en más de 200 especies minerales, siendo la arsenopirita ( $\text{FeAsS}$ ), la enargita ( $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$ ), y la tennantita ( $\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$ ) las más comunes, esto debido a que es un elemento calcófilo que tiende a combinarse con el azufre. La solubilización de las formas sulfuradas de arsénico no es fácil. La reacción fundamental en medio ácido es, según Higuera y Oyarzun, (2005):



Si además hay pirita en la mena, entonces el sulfato férrico producido actuará de la siguiente manera coadyuvando a la oxidación-lixiviación del As:



El As puede precipitar finalmente como  $\text{FeAsO}_4$ .

Según Higuera y Oyarzun, (2005), una vez en el medio ambiente, el As presente en los suelos puede ser disuelto y adsorbido/absorbido por las arcillas o la materia orgánica. Muchos de estos procesos son mediados por la materia orgánica, la cual puede producir transformaciones tales como:

- Cambios de las condiciones de oxidación-reducción que inducen la transformación arsenito-arsenato.
- La reducción y metilación del arsénico.
- La biosíntesis de compuestos de arsénico.

Puede estar presente en el agua en forma natural. Se encuentra en forma trivalente o pentavalente, tanto en compuestos inorgánicos como orgánicos. Las concentraciones de As en aguas naturales usualmente son  $< 10 \mu\text{g/l}$  As. Sin embargo, en zonas mineras pueden encontrarse concentraciones entre 200 000 y 1 000 000  $\mu\text{g/l}$  As (CEPIS/OPS, 2004).

La toxicidad del As es compleja, pues depende de la vía de exposición, del estado de valencia y de la forma química (inorgánica u orgánica) del compuesto (CEPIS/OPS, 2004). En general las formas inorgánicas son más tóxicas que las orgánicas, y el arsenito es más tóxico que el arsenato.

En cuanto a las especies oxidadas, generalmente las sales inorgánicas de As (III) son más tóxicas que las de As (V) y la solubilidad de los compuestos de As inorgánico está relacionada con su toxicidad; todos los compuestos solubles son tóxicos (CEPIS/OPS, 2004).

Las plantas terrestres pueden acumular As por captación a través de las raíces, o por adsorción de arsénico aerotransportado en las hojas (Higuera & Oyarzun, 2005).

#### **2.2.4 Cobre (Cu)**

Con frecuencia se encuentra en forma natural en las aguas superficiales, pero en concentraciones menores a 1 mg/l. En estas concentraciones, el cobre (Cu) no tiene efectos nocivos para la salud (CEPIS/OPS, 2004).

Se trata de un elemento benéfico para el metabolismo, esencial para la formación de la hemoglobina. La deficiencia de cobre ha sido asociada con la anemia nutricional de los niños. Sin embargo, si se ingiere agua contaminada con niveles de Cu que superan los límites permitidos por las normas de calidad, a corto plazo pueden generarse molestias gastrointestinales. Exposiciones al cobre a largo plazo podrían causar lesiones hepáticas o renales (CEPIS/OPS, 2004).

La EPA ha establecido una concentración máxima de 1,3 mg/l Cu, que denomina nivel de acción; es decir, una concentración límite que sirve como un aviso para que los sistemas públicos de suministro de agua tomen medidas de tratamiento (si es necesario, adicionales) cuando los niveles de las muestras de agua superan en más de 10% los valores permitidos.

#### **2.2.5 Cadmio (Cd)**

El cadmio (Cd) no es un elemento esencial para la vida del hombre. En el organismo, algunos iones  $\text{Ca}^{2+}$  de los huesos pueden ser reemplazados por iones  $\text{Cd}^{2+}$ , debido a que ambos iones tienen el mismo estado de oxidación y casi el mismo tamaño. Esta sustitución puede causar fragilidad en los huesos y susceptibilidad a las fracturas (CEPIS/OPS, 2004).

#### **2.2.6 Aluminio (Al)**

El aluminio (Al) es un componente natural del agua, debido principalmente a que forma parte de la estructura de las arcillas. Puede estar presente en sus formas solubles o en sistemas coloidales, responsables de la turbiedad del agua. Las concentraciones más frecuentes en las aguas superficiales varían entre 100 y 10 000  $\mu\text{g/l}$  Al (CEPIS/OPS, 2004).

El problema mayor lo constituyen las aguas que presentan concentraciones altas de Al, las cuales confieren al agua un pH bajo, debido a sus propiedades anfóteras, que hacen que sus sales se hidrolicen formando ácidos débiles (CEPIS/OPS, 2004).

### **2.2.7 Hierro (Fe)**

El hierro (Fe) es un constituyente normal del organismo humano (forma parte de la hemoglobina). Por lo general, sus sales no son tóxicas en las cantidades comúnmente encontradas en las aguas naturales.

En las aguas superficiales, el hierro puede estar también en forma de complejos organoférricos y, en casos raros, como sulfuros. Es frecuente que se presente en forma coloidal en cantidades apreciables.

Las sales solubles de hierro son, por lo general, ferrosas (Fe II) y la especie más frecuente es el bicarbonato ferroso:  $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$ .

En contacto con el oxígeno disuelto en el agua, las sales ferrosas se convierten en férricas por oxidación y se precipitan en forma de hidróxido férrico. Esta precipitación es inmediata con un pH superior a 7,5. Con un pH mayor de 2,2, el hidróxido férrico es insoluble (CEPIS/OPS, 2004).

## **2.3 Condiciones Fisicoquímicas de los ríos y su relación con los metales**

### **2.3.1 pH**

El pH tiene mucha influencia en una serie de reacciones que ocurren en el agua. Por lo general, un agua con pH menor de 6,0 es considerada agresiva y corrosiva para los metales (CEPIS/OPS, 2004).

Los metales en los sedimentos pueden estar complejados como carbonatos o aluminosilicatos, adsorbidos a óxidos de hierro y manganeso, o formando complejos orgánicos. El pH y el potencial "redox" juegan un rol muy importante en las asociaciones de los metales con los óxidos. Por ejemplo, a pHs bajos los metales son desplazados de los óxidos por los iones hidrógeno (Triverdi *et al.*, 2000, citado por Peluso, 2011), de esta forma son liberados a la columna de agua involucrándose en otros procesos de transporte o asociaciones químicas.

Un pH ácido en el agua no necesariamente indica la presencia de ácidos, pues algunas sales como las de aluminio pueden generar pH 4 por hidrólisis.

### **2.3.2 Oxígeno Disuelto (OD)**

Algunos procesos químicos que determinan la biodisponibilidad de los metales en los sedimentos están controlados directa o indirectamente por el nivel de oxígeno de la matriz. En sedimentos de fondo aeróbicos, la presencia de hidróxidos de hierro, manganeso, aluminio y el carbono orgánico tienden a disminuir la biodisponibilidad de metales (Bendell-Young et al., 1994; Simpson et al., 2002, Camilion et al., 2003; citado por Peluso, 2011).

En sedimentos anóxicos la biodisponibilidad de algunos metales (cadmio, cromo, níquel, plomo y zinc), estaría regulada por la concentración de sulfuros (Di Toro *et al.*, 1992; Chapman *et al.*, 1998 citado por Peluso, 2011), la presencia de cantidades lo suficientemente elevadas promueven la formación de sulfuros metálicos, de muy baja solubilidad. Consecuentemente, los niveles de metales disueltos en el agua intersticial se mantienen bajos, disminuyendo así su disponibilidad (Di Toro *et al.*, 1990; Berry *et al.*, 1996; citado por Peluso, 2011).

El estudio realizado por Ibrahim y Jurdi, (2011), se determinó que en condiciones óxicas, una fracción significativa de Cu, Zn y Pb en los sedimentos puede incorporarse a la columna de agua debido a la mineralización del material orgánico hospedero que está en la superficie y en la capa óxica superior de los sedimentos. Las estables condiciones óxicas permiten que el Zn y el Pb especiarse en la fracción reducible que sea estable a estas condiciones óxicas. Mientras que la prevalencia de un medio de agua alcalina y presencia de especies de carbonato permiten al Pb y Cu especiar altamente en la fracción de carbonato en el sedimento.

Su presencia es esencial en el agua; proviene principalmente del aire. Además, el oxígeno disuelto es uno de los indicadores más importantes de la calidad del agua. Los valores normales varían entre 7,0 y 8,0 mg/l (Roldán y Ramírez, 2008).



Los organismos acuáticos requieren de un medio favorable que no debe contener menos de 70% de saturación de oxígeno disuelto (Alzieu, 1992; citado por Martínez, 2006a). Los organismos requieren concentraciones adecuadas de oxígeno disuelto para su sobrevivencia y adecuado crecimiento; la concentración mínima del gas varía según la especie y el tiempo de exposición. Un organismo puede tolerar un contenido bajo por algunas horas sin efecto aparente de daño, pero puede morir si la exposición dura varios días (Martínez, 2006a).

### **2.3.3 Conductividad**

Con este parámetro se puede conocer mucho acerca del metabolismo de un ecosistema acuático; las altas diversidades de especies corresponden, a menudo, a bajas conductividades y viceversa.

La conductividad varía con la naturaleza de los iones mayores que la solución contiene; por lo que aguas de diferente composición iónica mostrarán una relación variable entre la concentración y la conductividad. Los valores habituales de conductividad son menores de  $50 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  en aguas de bajo contenido iónico y desde  $500 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  hasta  $2\ 000 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  para las fuertemente mineralizadas (Roldán y Ramírez, 2008).

### **2.3.4 Sedimentos**

Según Peluso, (2011), “los sedimentos presentan generalmente una mezcla de materiales en términos de sus características físicas, químicas y biológicas. Están constituidos principalmente por cuatro componentes: el agua intersticial o agua de poro, la cual llena los espacios entre las partículas sólidas de la matriz, puede ser mayor al 50% en sedimentos superficiales, el componente inorgánico que está constituido por los fragmentos de rocas y minerales producto de la erosión de los materiales terrestres, y el componente formado por la materia orgánica que ocupa una pequeña fracción en la totalidad de la composición, la conforman mezclas de proteínas, carbohidratos, lípidos y sustancias húmicas”.

La materia orgánica (MO) disuelta y particulada se encuentra normalmente en los medios acuáticos, tanto en la columna de agua como en el sedimento. La MO requiere de oxígeno para su descomposición, que en condiciones normales, probablemente penetre de 1 a 2 mm en el sedimento (Blackburn, 1987; citado por Martínez, 2006a), lo que origina diferencias en las condiciones de óxido-reducción que a su vez influyen en la velocidad de descomposición y en la formación de compuestos refractarios, que favorece la disolución de metales con el incremento de toxicidad; situaciones que ponen en riesgo a la comunidad acuática (Martínez, 2006<sup>a</sup> ; citado por Ramírez, 2009).

Bajo condiciones normales, las aguas contienen concentraciones, muy bajas de metales pesados denominadas traza, del orden de nano gramo por litro (ng/l); en el sedimento pueden incrementarse debido a la presencia de MO y arcilla (Ramírez, 2009). Los metales tienen una fuerte afinidad por los sedimentos más finos, los cuales son depositados en ambientes hidrodinámicamente más estables (Calderón y Valdés, 2012).

Según Burton, (1976); citado por Martínez, (2006a), en la fase sedimentaria pueden ocurrir diferentes situaciones: precipitación del material disuelto para dar una nueva fase sólida, incorporación del material dentro de una fase sólida ya presente y liberación del material de la fase sólida al agua.

### **2.3.5 Potencial Redox (Eh)**

El potencial de oxidación o de reducción se mide en milivoltios (mV) y puede tener tanto valores positivos como negativos, encontrándose en la naturaleza +600 mV (oxidación) y -300 mV (reducción). Los valores positivos de potencial Redox (Eh) significan que, por ejemplo, a través de la cesión de electrones el agua se promueve la oxidación. Valores negativos de Eh significan que cuanto menor sea el potencial Redox, mayor será el poder de reducción.

Cuanto menor sea el Eh, es decir, cuanta más alcalina sea p.ej. el agua, mayor cantidad de electrones podrá ceder el agua a sustancias oxidantes. Se trata, por tanto, de un captador ideal de radicales libres (Kuprat, 2016).

Los procesos Redox están regidos por las condiciones de pH, presión, temperatura, etc. El Eh del sistema mide la estabilidad de un ion en un nivel de oxidación determinado. La existencia de oxígeno, materia orgánica, etc., son factores de gran importancia en la evolución y estabilidad de los sistemas Redox. Los posibles oxidantes presentes son el oxígeno tomado del aire,  $\text{Fe}^{+3}$ ,  $\text{SO}_4^{-2}$ ,  $\text{NO}_3^-$  y  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , entre otros y los posibles reductores son la materia orgánica,  $\text{Fe}^{+2}$ ,  $\text{S}^{-2}$ ,  $\text{NH}_4$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ , etc. Ciertas reacciones Redox son favorecidas por la presencia y la acción de las bacterias en cuanto a la velocidad (Custodio y Llamas, 2001).

## **2.4 Transporte, distribución y toxicidad de contaminantes en los ríos**

### **2.4.1 Velocidad del flujo de Agua**

Mientras mayor sea el volumen de agua y la pendiente en una cuenca, mayor será la erosión y la formación de tributarios de varios órdenes. La velocidad de formación depende del tipo de roca, de la pendiente, del clima y de la composición química del agua. Mientras mayor sea la pendiente, mayor será la capacidad de arrastrar materiales abrasivos.

La velocidad en un río corresponde a la distancia que una masa de agua recorre en una unidad de tiempo y se mide en metros por segundo (m/s). La velocidad se ve afectada por los materiales disueltos y suspendidos en el agua, por la naturaleza del sustrato y por la vegetación localizada a lo largo de su cauce. Aguas muy lentas pueden moverse a 0,2 m/s; en cambio, aguas rápidas pueden alcanzar velocidades promedio de hasta 1,8 o 2,0 m/s; velocidades mayores son escasas. Los cauces que ofrecen poca resistencia favorecen un movimiento más rápido del agua, que los que poseen fondos rocosos e irregulares (Roldán y Ramírez, 2008).

## 2.4.2 Transporte de los contaminantes en los ríos

El transporte de contaminante en los ríos depende principalmente del flujo advectivo y dispersivo del río y de los procesos de dilución, adsorción, volatilización y de sedimentación. El transporte de un elemento metálico por el drenaje superficial de una zona de lamas puede ocurrir bajo formas diferentes (Nesbitt, 1984): la forma iónica (p.ej.,  $\text{Cu}^{2+}$ ) en soluciones no saturadas o sobresaturadas; la forma molecular (p.ej.  $\text{CuCO}_3$ ); la de iones complejos (p.ej.,  $\text{Cu}(\text{OH})^+$ ), la forma coloidal, y la particulada fina en suspensión (ya sea de precipitados de sales o bien por la fijación del metal en materiales arcillosos u orgánicos en suspensión). El flujo de agua es el principal agente de transporte, movilización y dispersión de los contaminantes derivados de la minería (Oyarzun *et al.*, 2011).

Cuando los contaminantes tóxicos entran a un cuerpo de agua se particionan entre la fase acuosa y la fase particulada, siendo éstas formadoras de sedimentos a lo largo del tiempo (Rand *et al.*, 1995; Walker *et al.*, 2006; citado por Peluso, 2011). De esta manera los sedimentos se comportan como receptores finales de contaminantes pudiendo actuar como fuentes secundarias de contaminación (Burton, 2002; citado por Peluso, 2011). Los contaminantes asociados a los sedimentos pueden ser re suspendidos, re movilizados y re distribuidos en la columna de agua de forma natural, por procesos físicos o biológicos (bioturbación por organismos), o por la actividad humana, tal como la recreación (Peluso, 2011).

En los ambientes acuáticos el material particulado transporta los compuestos químicos desde la columna de agua hacia los sedimentos de fondo (Mackay, 2001; citado por Peluso, 2011), por lo que las concentraciones de contaminantes en el sedimento superan a las de la fracción disuelta (Picado and Bengtson, 2012). En el caso particular de los metales pesados, las concentraciones en sedimentos pueden ser entre tres a seis órdenes de magnitud a las correspondientes a la columna de agua del sitio (Horowitz, 1986; Bryan & Langston, 1992; citado por Peluso, 2011).

El transporte de sólidos disueltos y suspendidos aumenta, al igual que la productividad, pero comienza a disminuir la diversidad de las especies. Los caudales también aumentan y los ríos comienzan a correr por los valles; la velocidad es lenta y sus cauces empiezan a serpentear formando meandros (figura 4). En este proceso muchos meandros se rompen por los sitios más débiles, hasta formar lagos e islas a lo largo de todo su curso. En esta parte del río, la sedimentación de materiales y acumulación de contaminante es muy alta, lo que favorece la formación de islotes y a veces el cambio del cauce del río (Roldán y Ramírez, 2008).

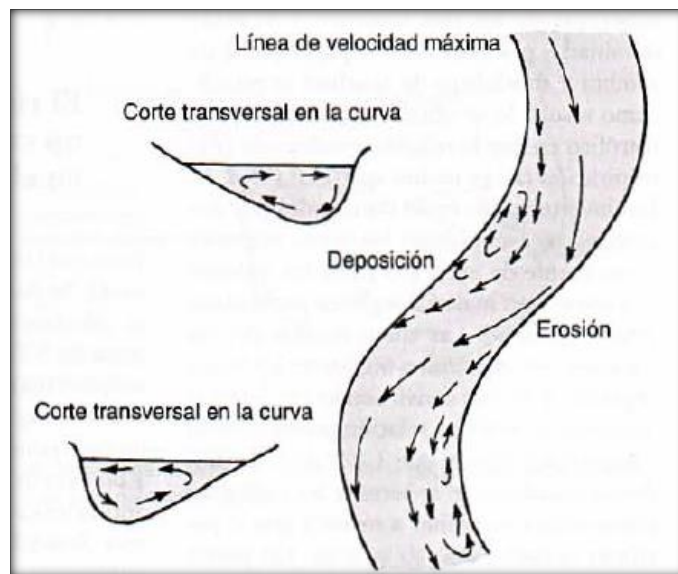


Figura 4. Formación de un meandro (Roldán y Ramírez, 2008).

### 2.4.3 Procesos químicos que intervienen en la ocurrencia de metales en el agua

Para el estudio de la presencia y comportamiento de los contaminantes metálicos en el agua superficial provenientes de la minería, debe considerarse un sistema bifásico; en este sistema la incorporación de contaminantes principalmente se dará por la interacción del agua meteórica – fase sólida mineral. La oxidación y disolución de los sulfuros provoca un descenso del pH del agua si no hay procesos de disolución de carbonatos.

Los metales o metaloides se encuentran presentes en el agua en diferentes especies químicas, tales como iones libres ( $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{+3}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{Hg}$ ,  $\text{As}$ ,  $\text{Sb}$ ,  $\text{Ni}$ ), en complejos solubles con ligandos inorgánicos u orgánicos ( $\text{CdSO}_4$ ,  $\text{ZnCl}^-$ ,  $\text{CdCl}_3^-$ ) o asociados a coloides minerales, orgánicos u organominerales. Los complejos están constituidos por un ion metálico ligado a otros átomos o moléculas las cuales actúan como ligandos ( $\text{CdHCO}_3^+$ , el ion bicarbonato  $\text{HCO}_3^-$  en el ligando) con una disposición geométrica determinada. Así, los metales y metaloides pueden formar complejos solubles con ligandos inorgánicos (con  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{NO}_3^-$  y  $\text{CO}_3^{2-}$ ) y orgánicos (ácidos aromáticos, alifáticos, aminoácidos y constituyentes solubles de ácidos fúlvicos) (Oyarzun *et al.*, 2011).

La concentración total de un metal en el agua es la suma de las concentraciones de sus diferentes especies acuosas, incluyendo los coloides que pueden ser especialmente relevantes en la movilización de ciertos metales, y metaloides como el arsénico (Smith, 1999; Smedley y Kinniburgh, 2002; Garrido *et al.*, 2011; citado por Oyarzun *et al.*, 2011).

Bajo ciertas condiciones de pH, potencial Redox, temperatura y presión, puede darse la precipitación de compuestos cuyas concentraciones son altas, y superan el índice de saturación, lo que significa que el agua está sobresaturada en esa fase mineral. Si las condiciones varían, la fase pasará a ser inestable. Sin embargo, ni la precipitación ni la disolución tienen lugar de forma instantánea debido a la cinética de las reacciones. De la misma manera, las diferentes especies acuosas de un metal o metaloide van a tener su campo de estabilidad dependiendo de las condiciones fisicoquímicas en el medio, lo que tendrá como resultado la movilidad y biodisponibilidad de los diferentes contaminantes del agua.

Las reacciones oxidación – reducción (reacciones Redox) tienen lugar cuando hay un intercambio de electrones entre especies disueltas en el agua (reacciones homogéneas) o entre una especie y un gas o una fase sólida (reacciones heterogéneas). El agua no tiene un potencial Redox único y tampoco las especies químicas presentan un equilibrio Redox entre ellas.

Los procesos de adsorción constituyen uno de los principales mecanismos de interacción agua-fase sólida. Los procesos de adsorción son posiblemente los principales responsables de la retención de contaminantes presentes como especies iónicas en el agua de los medios edáficos (materia orgánica y complejos organominerales) o con altos contenidos en arcillas, así como en óxidos, hidróxidos y oxidróxidos de Fe.

En los procesos de adsorción, los contaminantes quedan fuertemente retenidos dependiendo de si esos iones se encuentran adsorbidos en el complejo adsorbente como complejos de esfera interna o complejos de esfera externa, y de cómo afecten las variaciones de pH en los grupos funcionales de superficie de la fase sólida. A bajas concentraciones los metales quedan adsorbidos como complejos de esfera interna (adsorción específica) quedando de esta manera fuertemente retenidos. A altas concentraciones se produce además la adsorción por intercambio iónico, constituyendo esta fracción lábil, susceptible de movilizarse de nuevo al agua.

La materia orgánica (humus) tiene una alta capacidad de adsorción de cationes metálicos, sin embargo, la carga de superficie (a diferencia de las arcillas) es fundamentalmente variable y dependiente del pH, de forma que un descenso de este provocará inevitablemente una desorción del catión previamente adsorbido. En medios que pasan a ser ácidos, los metales previamente adsorbidos en la superficie de la fase sólida pueden ser desplazados de esta por  $H^+$  o  $Al^{3+}$ . Lo mismo ocurre en medios que pasan a ser alcalinos, donde la concentración alta de determinados iones y  $OH^-$ , puede provocar el intercambio iónico y con ello la desorción de determinados componentes.

Los diferentes materiales muestran una afinidad variable por las diferentes especies iónicas. Por ejemplo, los iones complejos selenito ( $\text{SeO}_3^{2-}$ ) y arsenato ( $\text{AsO}_4^{3-}$ ) son fuertemente retenidos en óxidos al ser absorbidos por mecanismos de adsorción específica. Por otra parte, selenato ( $\text{SeO}_4^{2-}$ ) y  $\text{Cr}^{6+}$  lo son como complejos de esfera externa, y por lo tanto, intercambiables con otros aniones que compitan con ellos. La adición de calcio, metal que puede provocar la movilización de metales contaminantes como el cadmio.

También con respecto a montmorillonita (esmectita) y caolinita, el  $\text{Cr}^{6+}$  es el más lábil (poco estable), siendo la secuencia de movilización la siguiente:  $\text{Cr}^{6+} > \text{Se} > \text{As}^{3+} > \text{As}^{5+} > \text{Cd} > \text{Zn} > \text{Pb} > \text{Cu} > \text{Cr}^{3+}$ . La forma más lábil de Cr ( $\text{Cr}^{6+}$ ) es la más tóxica y se libera con mayor facilidad en el agua (Oyarzun *et al.*, 2011).

#### **2.4.4 Especiación y toxicidad de los metales**

La toxicidad de los metales depende especialmente de sus formas químicas más que de su concentración total (Ibrahim y Jurdi, 2011). El tipo de especie en el que se encuentra un metal también representa su grado de toxicidad, ya que pueden encontrarse en estas aguas como coloides (suspensión coloidal), partículas minerales (sólidos en suspensión), o fases disueltas (cationes o iones complejos). Las formas coloidales suelen dar lugar a la formación de hidróxidos, mientras que las partículas sólidas incluyen una gran variedad de minerales. Las fases disueltas pueden a su vez ser capturadas por adsorción o absorción en arcillas o hidróxidos. Adicionalmente, los compuestos orgánicos pueden constituir fases con gran capacidad de captura de cationes metálicos, que en ocasiones dan lugar a fases extremadamente tóxicas (Higueras y Oyarzun, 2005).



La toxicidad es diferente para cada especie. Por ejemplo, en el caso del Cd, las especies de mayor toxicidad son las orgánicas, mientras que para el As las más problemáticas son las inorgánicas. Incluso el estado de oxidación puede determinar el carácter tóxico de un metal: un ejemplo notable es el caso del Cr; mientras que el Cr (III) es un elemento esencial, el Cr (IV) es altamente cancerígeno. Del mismo modo, las especies que contienen As (III) son más tóxicas que aquéllas con As (V).

El riesgo para la salud que implica el contacto, ingesta o inhalación de un metal tóxico será mayor o menor en función de parámetros muy variados, como la pertenencia a determinadas poblaciones o subpoblaciones, las características concretas del compuesto en cuestión, la concentración en la que se encuentre, o el tiempo que dure la exposición. Todos ellos juntos hacen que la exposición al tóxico pueda desencadenar o no efectos adversos, casi siempre también en función del tiempo, que por lo general acumula los efectos. Las sustancias de mayor toxicidad son difícilmente excretables por el organismo, razón por la cual tienden a acumularse en el mismo (Higueras y Oyarzun, 2005).

## 2.5 Valores guías de concentración para metales en aguas y sedimentos según normas ambientales

Tabla 1.

*Valores Guías de concentración de metales para sedimento y suelo*

Parámetro	Calidad del Sedimento para Protección de la vida acuática (2002)		Calidad del Suelo (2007)	
	ISQG (mg/kg) <sup>1</sup>	PEL(mg/kg) <sup>2</sup>	Para uso agrícola (mg/kg)	Para uso residencial (mg/kg)
Plomo	35 <sup>3</sup>	91,3 <sup>3</sup>	70 <sup>3,4</sup>	140 <sup>3,4</sup>
Cromo	37,3 <sup>5</sup>	90 <sup>5</sup>	64	64
Arsénico	5,9 <sup>6</sup>	17 <sup>6</sup>	12 <sup>4,6</sup>	12 <sup>4,6</sup>
Cobre	35,7 <sup>7</sup>	197 <sup>7</sup>	63	63
Cadmio	0,6 <sup>8</sup>	3,5 <sup>8</sup>	1,4	10
pH	-	-	6-8	6-8

<sup>1</sup>. Guía interina de calidad de sedimentos, efectos a nivel de umbral por debajo del cual no se esperan efectos biológicos adversos.

<sup>2</sup>. Nivel de efecto probable

<sup>3</sup>. Plomo inorgánico

<sup>4</sup>. peso seco

<sup>5</sup>. Cromo total inorgánico

<sup>6</sup>. Arsénico inorgánico

<sup>7</sup>. Cobre inorgánico

<sup>8</sup>. Cadmio inorgánico

**Nota.** Fuente: Canadian Council of Ministers of the Environment (CCME), 2014.

Tabla 2.

*Valores Guías de concentración de metales para Calidad de Agua (Normativa)*

Parámetro	Calidad Agua potable				Protección de la vida acuática	Uso agrícola (en todo tipo de suelo)	
	CCME (mg/l) <sup>4</sup>	OMS (mg/l) <sup>4</sup>	EPA (mg/l) <sup>4</sup>	Decreto N° 33903-MINAE-S CR (mg/l) <sup>8</sup>	CCME (mg/l)	Irrigación (mg/l) <sup>4</sup>	Ganadería (mg/l) <sup>4</sup>
Plomo	0,05	10	-	<0,03	0,001- 0,007 (1987) <sup>1</sup>	0,2 <sup>2</sup>	0,1 <sup>2</sup>
Cromo	0,05 <sup>3</sup>	0,05 <sup>3</sup>	0,1 <sup>3</sup>	<0,05	0,0089 Cr (III) 0,001 Cr (VI) (1997)	0,1 <sup>3</sup>	-
Arsénico	0,05	0,01	0,05	<0,01	0,005 <sub>5</sub> (1997)	0,1 <sup>5</sup>	0,025 <sup>5</sup>
Cobre	1	2	-	<0,5	0,002- 0,004 (1987) <sup>6</sup>	0,2 <sup>7</sup>	-
Cadmio	0,005	0,003	0,005	<0,005	0,000017 (1996)	0,01	-
Hierro	0,3	0,3	-	-	0,3 (1987)	5	-
Aluminio	-	0,2	-	-	0,005 – 0,1 (1987)	5	5

<sup>1</sup>. El valor permitido de plomo depende del contenido de CaCO<sub>3</sub>, dado que entre mayor sea este compuesto en el agua, mayor es la cantidad de plomo permitida.

<sup>2</sup>. Plomo inorgánico

<sup>3</sup>. Cromo total

<sup>4</sup>. Valores obtenidos de CEPIS/OPS, 2004.

<sup>5</sup>. Arsénico total

<sup>6</sup>. Valor depende de la dureza del agua como CaCO<sub>3</sub>.

<sup>7</sup>. Cultivo sensible

8. Valores del Reglamento de evaluación y clasificación de calidad de agua superficial en Costa Rica. Decreto N° 33903-MINAE-S, 2007.

## 2.6 Organismos indicadores de contaminación por metales

Todo organismo es indicador de las condiciones del medio en que se desarrolla, ya que su existencia en un espacio y momentos determinados responden a su capacidad de adaptarse a los distintos factores ambientales (González *et al.*, 2006; citado por Ramírez, 2009).

Tabla 3.

*Puntajes para las familias identificadas en Costa Rica*

Puntaje	Orden	Familia
9	O	Polythoridae
	D	Blephariceridae; Athericidae
	E	Heptageniidae
	P	Perlidae
	T	Lepidostomatidae; Odontoceridae; Hydrobiosidae; Ecnomidae
8	E	Leptophlebiidae
	O	Cordulegastridae; Corduliidae; Aeshnidae; Perilestidae
	T	Limnephilidae; Calamoceratidae; Leptoceridae; Glossosomatidae
	B	Blaberidae
7	C	Ptilodactylidae; Psephenidae; Lutrochidae
	O	Gomphidae; Lestidae; Megapodagrionidae; Protoneuridae; Platystictidae
	T	Philopotamidae
	Cr	Talitridae; Gammaridae
6	O	Libellulidae
	M	Corydalidae
	T	Hydroptilidae; Polycentropodidae; Xiphocentronidae
	E	Euthyplociidae; Isonychidae
5	L	Pyralidae
	T	Hydropsychidae; Helicopsychidae
	C	Dryopidae; Hydraenidae; Elmidae; Limnichidae

	E	Leptohyphidae; Oligoneuriidae; Polymitarcyidae; Baetidae
	Cr	Crustacea
	Tr	Turbellaria
4	C	Chrysomelidae; Curculionidae; Haliplidae; Lampyridae; Staphylinidae; Dytiscidae; Gyrinidae; Scirtidae; Noteridae
	D	Dixidae; Simulidae; Tipulidae; Dolichopodidae; Empididae; Muscidae; Sciomyzidae; Ceratopogonidae; Stratiomyidae; Tabanidae
	H	Belostomatidae; Corixidae; Naucoridae; Pleidae; Nepidae; Notonectidae
	O	Calopterygidae; Coenagrionidae
	E Hi	Caenidae Hidracarina

Puntaje	Orden	Familia
4	C	Chrysomelidae; Curculionidae; Haliplidae; Lampyridae; Staphylinidae; Dytiscidae; Gyrinidae; Scirtidae; Noteridae
	D	Dixidae; Simulidae; Tipulidae; Dolichopodidae; Empididae; Muscidae; Sciomyzidae; Ceratopogonidae; Stratiomyidae; Tabanidae
	H	Belostomatidae; Corixidae; Naucoridae; Pleidae; Nepidae; Notonectidae
	O	Calopterygidae; Coenagrionidae
	E Hi	Caenidae Hidracarina
3	C	Hydrophilidae
	D	Psychodidae
	Mo	Valvatidae; Hydrobiidae; Lymnaeidae; Physidae; Planorbidae; Bithyniidae; Bythinellidae; Sphaeriidae
	A Cr	Hirudinea: Glossiphonidae; Hirudidae; Erpobdellidae Asellidae
2	D	Chironomidae; Culicidae; Ephydriidae
1	D	Syrphidae
	A	Oligochatea (todas las clases)

*Nota.* D: Diptera; E: Ephemeroptera; P: Plecoptera; T: Trichoptera; O: Odonata; C: Coleoptera; M: Megaloptera; H: Hemiptera; L: Lepidoptera; B: Blattodea; Tr: Tricladida; Cr: Crustacea; A: Annelida; Mo: Molusco.

**Nota.** Fuente: Reglamento No. 33903 MINAE-S, La Gaceta No. 178 (2007).

### 2.6.1 Índices Biológicos BMWP-CR

El índice BMWP-CR (Biological Monitoring Working Party) modificado para Costa Rica, corresponde a la suma de las puntuaciones asignadas a los distintos taxones encontrados en las muestras de macro invertebrados (valor final del índice), según su grado de sensibilidad a la contaminación (tabla 3). El puntaje se asigna una sola vez por familia, independientemente de la cantidad de individuos o géneros encontrados.

La clasificación de las aguas adquiere valores comprendidos entre 0 y un máximo indeterminado que, en la práctica no suele superar a un valor de 200. Según este puntaje, se establecen 6 niveles de Calidad para el Agua (los dos primeros indican aguas no contaminadas) (Astorga, Martínez, Springer y Flowers, 2007), según la tabla 4:

Tabla 4.

*Clasificación de la Calidad del Agua en Función del Puntaje Total Obtenido*

BMWP-CR	Nivel de Calidad del Agua
>120	Aguas de calidad excelente
101-120	Aguas de calidad buena, no contaminadas o no alteradas de manera sensible
61-100	Aguas de calidad regular, contaminación moderada
36-60	Aguas de calidad mala, contaminadas
16-35	Aguas de calidad muy mala, muy contaminadas
<15	Aguas de calidad muy mala extremadamente contaminadas

**Nota.** Fuente: Reglamento No. 33903 MINAE-S, La Gaceta No. 178 (2007).

### 2.6.2 Disponibilidad de los metales en organismos acuáticos

El riesgo ecotoxicológico asociado a un sedimento contaminado depende de la movilidad de metal y de su biodisponibilidad, así como de la capacidad de los organismos vivos para asimilar metales ingeridos directamente de partículas sedimentarias. La movilidad del metal depende de una variedad de procesos, incluyendo químicos (disolución, desorción, complejación, precipitación y adsorción), biológicos (degradación, transformación, la producción de heces y filtración) y físicos (difusión, agregación y enterramiento) (Luoma, 1983; Förstner, 1986; citado por Amiard, Geffard, Amiard-Triquet & Crouzet, 2007). Por ejemplo, los iones metálicos adsorbidos en granos de pequeños tamaños o partículas se pueden considerar "disponibles " mientras que los metales complejados con materia orgánica o incluidos en óxidos metálicos amorfos a través de la precipitación o la coprecipitación es probable que sean menos biodisponibles; metales presentes en estructuras cristalinas generalmente no están disponibles para la absorción (Dicks y Allen, 1983; citado por Amiard *et al.* 2007).

Cuando las sustancias químicas se bioacumulan su concentración aumenta al paso del tiempo en un organismo, en relación con la que tiene el ambiente. Esto ocurrirá si estos compuestos químicos se retienen en el tejido adiposo con mayor rapidez que la de su desdoblamiento (metabolismo) o excreción (Mackenzie, 2005 m; citado por Ramírez, 2009).

Según Alzieu, (1991); citado por Martínez, (2006a), "las formas larvarias de los organismos son más sensibles que los adultos; el Cu, Zn, Ni, Pb y Cd son medianamente tóxicos, comparados con el Hg y la Ag que son altamente tóxicos, y el Cr y Mn que son poco nocivos.

Los organismos acuáticos tienen como principal vía de exposición el agua, que se filtra en las branquias para la obtención del oxígeno disuelto, y también se ingiere junto con muchos de los alimentos que el organismo captura en el medio. Los organismos acuáticos que también interactúan con los sedimentos del fondo, tienen otra posible vía de exposición a los contaminantes que se encuentran ahí (Higueras y Oyarzun, 2005). La incorporación del metal depende de la concentración externa del metal, las características químicas del elemento y la capacidad del organismo de acumularlo (Ahumada, 1994).

Martínez, (2006a); citado por Ramírez, (2009), señala que existe una estrecha relación entre la absorción y su toxicidad aguda, el Cu y la Ag son más tóxicos que el Zn. Además, hay una variante entre las diferentes formas químicas y su tasa de absorción, así como su toxicidad, influye también la salinidad y dureza del agua, presencia de otros metales, agentes formadores de complejos y quelatos, cambio en el pH y la temperatura, grado de hambruna y también por las diferentes respuestas entre especies. En este último se encuentra el estado fisiológico, estrés y ciclos de vida. Aun cuando la tasa de difusión es proporcional a la concentración del medio exterior, el contenido en el interior de los organismos puede ser diferente.

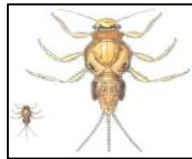
Los metales como el Pb, Ag y Cu son pobremente regulados en su entrada a los organismos. Dentro de los metales pesados se distinguen los esenciales que son utilizados para alguna función coenzimática o metabólica como el Zn, Fe, Cu, Co, Mn, Cr, Mo, V, Se, Ni, y Sn; y los que no son esenciales como el Pb, Ag, Hg y Cd; en ambas formas cuando se exceden sus concentraciones inhiben los sistemas enzimáticos y metabólicos en los organismos.

### **2.6.3 Macroinvertebrados bentónicos indicadores en el estudio**

**Organismo 1.** Orden: *Ephemeroptera*, Familia: *Leptohyphidae*, Géneros: *Leptohyphes sp.*, *Tricorythodes sp.* Y *Vacupernius sp.*

Las ninfas de esta familia Leptohyphidae (figura 5) (Voshell, 2007; citado por Ramírez, 2009), se encuentran en sistemas lóticos y ocurren en sustratos arenosos, detritos, entre vegetación o masa de raíces (De la Lanza *et al.*, 2007b; citado por Ramírez, 2009).

Las ninfas de estos tres géneros son consideradas colectores recolectores, se alimentan de partículas finas de materia orgánica triturada sobre el sedimento que proviene de los procesos de descomposición o excrementos desechados por los organismos trituradores, y además como raspadores, ya que forrajean, pastan o raspan materiales como el perifiton, algas pegadas y la microbiota asociada al limo que se genera en sustratos minerales u orgánicos, como rocas o madera (Grimaldo, 2004 y Cummins *et al.*, 2008, citada por Rodríguez , Duarte y Fuentes (2015).



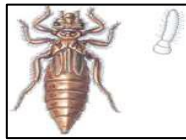
*Figura 5.* Orden: Ephemeroptera, Familia: Leptohyphidae (Voshell, 2007; citado por Ramírez, 2009).



**Organismo 2.** Orden *Odonata*, Familia: *Gomphidae*, Género: *Herpetogomphus sp.*

Las ninfas de esta familia *Gomphidae* (figura 6) (Voshell, 2007; citado por Ramírez, 2009), se encuentran generalmente en las márgenes de sistemas lóticos y lénticos con depósitos de detritos en el sedimento (De la Lanza *et al.*, 2007b; citado por Ramírez, 2009).

Estos organismos pertenecen al grupo funcional de depredadores y son considerados escaladores (Sermeño *et al.*, 2010; Grimaldo, 2004).



*Figura 6.* Orden, 2007; citado por Ramírez, 2009).

## **CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA**

### **3.1 Ejecución de las Entrevistas Semi-estructuradas**

Las entrevistas semi-estructuradas (anexo 2) fueron realizadas el 04 de mayo del 2016 a 6 jefes de familia de la comunidad de Líbano de Tilarán, y tuvo como objetivo recoger información local sobre: la fuente de contaminación minera en la comunidad del Líbano, los usos del suelo en esta zona y del río circundante y las posibles situaciones de salud relacionadas con los contaminantes metálicos.

Durante la visita a los hogares seleccionados de acuerdo a las sugerencias de los mismos pobladores, se inició con una presentación formal del entrevistador y el objetivo de la entrevista relacionándolo con el tema de interés que se está investigando en la zona. Los documentos mostrados por los entrevistados, tales como fotografías, fueron reproducidos digitalmente por el entrevistador y cada una de las respuestas a las preguntas planteadas se grabó con la finalidad de reproducir la información íntegra y analizar su utilidad para la investigación.

### **3.2 Lamas mineras como fuente de contaminación**

#### **3.2.1 Dimensionamiento de las lamas mineras y colecta de muestras**

El dimensionamiento y la colecta de las muestras de lamas mineras fueron llevadas a cabo el día 21-07-2015. Durante esta actividad, se hizo la respectiva geo-referenciación utilizando un GPS (Garmin, Montana 650), obteniendo como datos: coordenadas, 391955 E/1151859N y altura, 296 msnm.

Las mediciones para el dimensionamiento de las lamas y la colecta de muestras se realizaron a través del siguiente procedimiento:

1. Utilizando una cinta métrica y una cuerda marcada cada 5 y 10 metros, se hicieron 5 mediciones de longitud horizontal para dimensionar el área horizontal de la zona de lamas. Se seleccionó el perímetro hasta donde fue visible el material de lamas sobre el suelo.

2. Las alturas aproximadas que tiene el montículo en ese sector, se midieron amarrando una pesa a un extremo de la cuerda de medición y lanzándola desde las superficies de las lamas hasta la base del río. Se registró el valor promedio para ser utilizado en el cálculo del volumen de la cantidad de lamas, asumiendo que la zona tiene forma rectangular.

$$A = a \times b \quad (3.1)$$

$$V = A \times h \quad (3.2)$$

A: área de las lamas ( $m^2$ ), V: volumen de las lamas ( $m^3$ ), a: lado ancho del rectángulo (m), b: lado largo del rectángulo (m), y h: altura del rectángulo (m).

3. Una vez definida el área horizontal de las lamas, esta fue dividida en dos sub áreas, dado en cada una se realizaron, en un arreglo triangular, tres perforaciones de aproximadamente 1 metro. De cada perforación se obtuvo una muestra de lama (450 g conformados por 150 g tomados en tres diferentes extractos cada 30 cm aproximadamente de profundidad), de forma tal que por cada sub área se obtuvieron 3 muestras para conformar una muestra compuesta de lama por subárea (Lib A y Lib B) (figura 7).

4. Cada muestra de lama (Lib A y Lib B) fue homogenizada por separado en un recipiente recolector, empacada en bolsas plásticas debidamente etiquetadas y amarradas con un cordón (figura 8) para los posteriores análisis de Difracción de Rayos X (DRX), prueba cinética y la cuantificación de metales (Al, Cu, Cr, Pb, Cd, Mn, Hg, As).



*Figura 8.* Recolecta de muestras de lamas mineras en Líbano el 21-07-2015.



*Figura 7.* Homogenización de muestras compuestas de lama minera de Líbano el 21-07-2015.

### **3.2.2 Pruebas de Difracción de Rayos X (DRX)**

La prueba de DRX a las muestras de lamas (Lib A y Lib B), se llevó a cabo el día 26-07-2015 en el Laboratorio de Geología, CSRG ICE ([www.grupoice.com](http://www.grupoice.com)), a través de la utilización de un difractómetro de rayos X (Bruker, D4 Endeavor). La prueba fue realizada para identificar los minerales que forman parte de la composición de las lamas mineras, así como los metales presentes en estos minerales.

La preparación de la muestra para el análisis por la técnica DRX consistió en pulverizar la muestra hasta obtener un polvo fino y homogéneo. De esta forma se obtiene la orientación en todas las direcciones posibles de los numerosos pequeños cristales. Esto permite que cuando un haz de rayos X atraviesa el material, un número significativo de partículas estén orientadas de tal manera que cumplieron la condición de Bragg de la reflexión para todos los espacios interplanares posibles.

La muestra pulverizada fue colocada en un portamuestra que se ubicó en el equipo. El Difractómetro consta de un detector móvil de rayos X que para cada ángulo  $2\theta$  registra la intensidad, permitiendo obtener el difractograma (anexo 4) propio del material.

Para la identificación de las especies a partir de los diagramas de difracción de polvo cristalino se utilizaron los patrones de difracción contenidos en la base de datos JCPDS (Joint Committee for Powder Diffraction Sources) de la ICDD (International Center for Diffraction Data) ([www.icdd.com](http://www.icdd.com)). En estas fichas figuran los ángulos de difracción, intensidades, espaciados reticulares, índices de Miller de los planos, así como otras características del material (composición, color, punto de fusión, clasificación mineralógica, densidad). Si la muestra contiene dos o más compuestos cristalinos, la identificación se hace más difícil. En este caso se utilizan varias combinaciones de las líneas más intensas hasta encontrar una coincidencia.

### 3.2.3 Análisis químicos de metales en muestras de lamas

La digestión de las muestras de lamas recolectadas fue realizada en el Laboratorio de Análisis Físico-Químicos del HIDROCEC ([www.hidrocec.una.ac.cr](http://www.hidrocec.una.ac.cr)), y las mediciones analíticas de los metales fueron realizadas en el Laboratorio de Análisis y Servicios Químicos (LASEQ) ([www.laseq.una.ac.cr](http://www.laseq.una.ac.cr)), ambas instituciones de la Universidad Nacional de Costa Rica.

Los análisis de los diferentes metales (arsénico, aluminio, cadmio, cobre, cromo, manganeso y plomo) en las muestras Lib A y Lib B, se llevaron a cabo a través del siguiente procedimiento (3030E SMWW, 1995):

1. Se pesó aproximadamente 1,500 g de cada muestra de lama en un balón aforado de 100,00 ml, utilizando una balanza analítica (Scientech Zsa, 210). Debido a que las muestras de lamas se encontraban de forma pulverizada, no fue necesario morterizar la muestra.
2. Las muestras pesadas en balones de 100,00 ml fueron digeridas con 1,5 ml de  $\text{HNO}_3$  y 4,5 ml de HCl concentrados en un baño María (GEMMYCO, YCW-010) a 80 °C durante una hora, con agitación constante. Pasado ese tiempo, las muestras digeridas se dejaron enfriar y posteriormente fueron aforadas con agua desionizada agitadas y finalmente se dejaron sedimentar.
3. Se preparó la curva de calibración del metal a analizar para ser leída con la muestra en un Espectrofotómetro de Absorción Atómica por medio de las técnicas de llama (aire-acetileno) para cobre y manganeso, y horno de grafito para arsénico, aluminio, cadmio, cromo y plomo, después de alinear correctamente el equipo.

El espectrofotómetro de absorción atómica utilizado para los análisis de metales en las lamas, es de marca Perkin Elmer, modelo AAnalyst 800, incorporado con Horno de grafito con corrección de fondo por efecto Zeeman, con acople a la técnica de generación de hidruros con un generador marca Perkin Elmer y modelo MHS 15. Además, está incorporado a un automuestreador especial para horno de grafito modelo AS 800, el cual hace las diluciones simultáneas de acuerdo a las concentraciones de las muestras. El equipo trabaja con dos correcciones de fondo, el efecto magnético Zeeman y la lámpara de deuterio.

La técnica analítica por horno de grafito es una técnica donde un volumen ( $\mu\text{l}$ ) fijo de muestra es calentado electro térmicamente hasta su atomización, generándose una población de átomos libres del metal de manera que la absorción atómica de la luz emitida por una lámpara de cátodo hueco del mismo metal es medida y relacionada directamente con la concentración del metal en la muestra.

Esto es realizado generalmente en tres etapas: a) SECADO; en esta etapa el solvente es removido de la muestra por calentamiento, b) MINERALIZACION; en esta segunda etapa las moléculas orgánicas o materiales inorgánicos, excepto los metales, son removidos de la matriz y c) una tercera etapa de ATOMIZACION en la cual el metal presente en la muestra es atomizado y absorbe una cantidad de energía emitida por una lámpara de cátodo hueco, produciéndose una señal con forma de pico. La altura (o área) del pico es directamente proporcional a la cantidad o concentración del metal presente en la muestra.

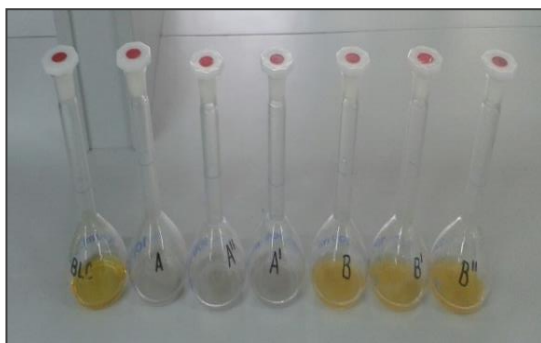
En el análisis de mercurio total de las muestras de lamas se hizo a través del método de vapor frío, el que consiste en la generación de vapor de mercurio con una reducción previa del mercurio en medio ácido a partir del estado de valencia Hg (II).

Las muestras de las lamas fueron sometidas a una digestión bajo condiciones fuertemente oxidantes con dicromato de potasio ( $K_2Cr_2O_7$ ) en medio ácido, llevando al mercurio total (orgánico e inorgánico), al máximo estado de oxidación. Una vez en este estado de valencia es reducido con boro hidruro de sodio ( $NaBH_4$ ) en medio ácido, hasta la formación del vapor de mercurio ( $Hg^0$ ). El vapor de Mercurio es pasado a través de una celda de cuarzo que se coloca en el paso óptico de la luz del Espectrofotómetro de Absorción Atómica, donde la absorbancia es medida en función de la concentración de Mercurio.

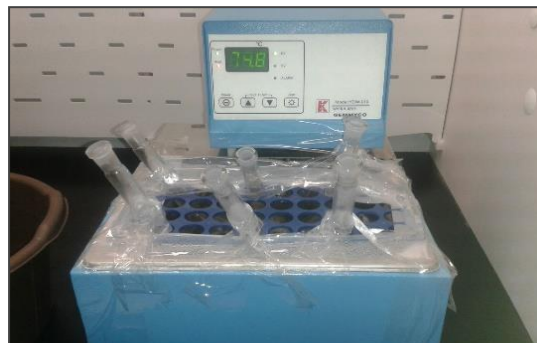
El procedimiento para análisis de Mercurio total fue el siguiente (3030E SMWW, 1995):

1. Se pesó aproximadamente 0,200 g de la muestra de lamas en un balón aforado de 100,00 ml.
2. A la muestra ya pesada se le agregó 10 ml de mezcla ácida de dicromato de potasio y se calentó en un baño María a 80 °C durante 30 min, con agitación constante. La muestra se dejó enfriar y se aforó con agua desionizada, agitando y dejando posteriormente sedimentar (figuras 9 y 10).
3. Las muestras fueron leídas con su respectiva curva de calibración en el espectrofotómetro de Absorción Atómica después de alinear correctamente el equipo.

En cada una de los tres métodos de análisis se incorporó un blanco de muestra para descartar interferencias.



*Figura 10.* Digestión de muestras de lamas mineras en laboratorio de Físico Químico del HIDROCEC.



*Figura 9.* Baño María para digestión de muestras de lamas mineras en laboratorio de Físico Químico del HIDROCEC.

LASEQ no está acreditado ante el Ente Costarricense de Acreditación (ECA), sin embargo, sus métodos de análisis están validados de acuerdo al sistema de calidad de la norma INTE ISO 17025. Durante las corridas de análisis, las muestras fueron leídas por duplicado en el equipo, el cual automáticamente hizo la dilución requerida en los casos donde las concentraciones de las muestras excedieron el estándar de mayor concentración de la curva de análisis. Además, durante los análisis se utilizaron estándares de control con certificados trazados al NIST, leídos al inicio y al final de cada corrida; esos estándares de control también se usaron para preparar muestras fortificadas, con ambos valores se obtuvieron porcentajes de recuperación de 90-110%. El blanco de muestra que se utilizó en este análisis, corresponde al que fue sometido a la misma digestión que las muestras de lamas. En el laboratorio también se utilizó un blanco de calibración. Las curvas de calibración se realizaron con un total de 6 a 8 estándares.

Debido a que uno de los principales inconvenientes que tiene la técnica de horno de grafito, es del desgaste del tubo del horno, después de cada corrida de análisis se verificó con el estándar de control, que se estuvieran obteniendo valores correctos para las muestras. Además, el equipo tiene dos *checks* de sensibilidad, cuyos valores están determinados por el proveedor, uno a través de un estándar para un metal específico definido por una absorbancia fija y otro a través de masa característica.

En tabla 5 se exponen las condiciones del método de análisis de metales en las muestras de lamas mineras.



Tabla 5.

*Condiciones del método de análisis de metales en lamas*

Metal	Límite de Cuantificación (mg/kg)*	Referencia del método utilizado (Standard Methods of Water and Waste Water(+))
Arsénico (As)	< 0,40	3113 B
Plomo (Pb)	< 0,30	3113 B
Cromo (Cr)	< 0,40	3113 B
Cobre (Cu)	< 6	3111B
Mercurio (Hg)	< 0,20	3112 B
Aluminio (Al)	< 0,70	3113 B
Manganeso (Mn)	< 35,0	3111B
Cadmio (Cd)	< 0,40	3113 B

(\*) Los valores de LC son los reales obtenidos por el laboratorio y no los teóricos de referencias bibliográficas, cabe resaltar que para los LC de los sedimentos, estos son totalmente dependientes de los valores de masa utilizada y volúmenes de aforo.

(+) Los Métodos de referencia son los utilizados por el laboratorio para las mediciones espectrofotométricas.

**Nota.** Fuente: LASEQ-UNA, (2016).

### 3.2.4 Estimación de la densidad aparente (da) y cantidad de metales

La prueba fue realizada el 07-12-2015 en el Laboratorio de Análisis Físico-Químicos del HIDROCEC-UNA, y se hizo con la finalidad de determinar la concentración aproximada (toneladas) que hay de cada metal en las lamas y obtener el dato de la permeabilidad de las lamas.

La medición de la densidad aparente en las muestras de lamas (Lib A y Lib B) se hizo a través del siguiente procedimiento:

1. Se midieron 250 ml de agua destilada en una probeta de 500 ml, seguidamente se colocó la probeta con el agua sobre una balanza granataria (Mettler Toledo, MS3002S) y se taró, quedando la medida en cero.
2. Posteriormente, se agregaron 200,00 g (peso seco) de una muestra compuesta, obtenida a través de la mezcla de las muestras Lib A y Lib B, dentro de la probeta que contenía el agua. Se registró la masa exacta (m).
3. Se registró el volumen de agua desplazado por la muestra (V).
4. Se repitió el procedimiento 5 veces más. Los datos se promediaron para obtener el valor de la densidad aparente (da) en kg/m<sup>3</sup>

$$da = \frac{m}{V \text{ desplazado}} \quad (3.3)$$

da: densidad aparente (kg/m<sup>3</sup>), m: masa (kg), V: volumen desplazado (m<sup>3</sup>)

Para conocer la cantidad de cada metal que aproximadamente hay en las lamas, se relacionó el volumen de las lamas determinado con la fórmula 3.2 y la densidad aparente (kg/m<sup>3</sup>), con lo que se obtiene la cantidad de material (kg) que componen las lamas. Conociendo la cantidad de metal (mg) que hay en un kilogramo de muestra, obtenido en la actividad 3.2.3, se pudo determinar la cantidad en toneladas de este metal en el total de kilogramos de lamas, esto a través de la fórmula 3.4:

$$\text{Cantidad de metal (Ton)} = da \times \text{volumen lamas} \times \text{conc metal} \times 10^{-9} \quad (3.4)$$

da: densidad (kg/m<sup>3</sup>), volumen lamas (m<sup>3</sup>), concentración metal (mg/kg),  $1 \times 10^{-9}$  (factor mg a Ton)

### 3.2.5 Prueba Cinética: Celda Húmeda

La prueba cinética se llevó a cabo en las instalaciones del laboratorio de Radioquímica del CIRA/UNAN-Managua ([www.cira.unan.edu.ni](http://www.cira.unan.edu.ni)), en el periodo del 21-08-2015 al 02-08-2015, para realizarla se utilizó una celda de humedad con la finalidad de simular las reacciones de oxidación natural en el ambiente donde están ubicadas las lamas mineras y obtener información sobre la rapidez de oxidación del mineral, la producción de ácido y la calidad del agua del drenaje o lixiviado.

La celda de humedad fue construida con un tubo de PVC de 3 pulgadas al que se le adaptaron tres mangueras, la primera en la parte superior para la entrada del agua y la salida del aire, la segunda en la parte inferior para la salida del lixiviado producido y una tercera lateral para la entrada del aire a presión regulada (100 lpm). Como fuente de aire se utilizó un cilindro de aire incorporado al sistema por medio de un medidor de flujo y una trampa de humedad.

La prueba se hizo en dos ciclos de 7 y 6 días cada uno, para un total de 13 días de prueba. El primer día se introdujo en la celda 200 gramos de una muestra compuesta, obtenida a través de la mezcla de las muestras de lamas Lib A y Lib B, cerrándolos con dos tapones, pero dejando abiertas la entrada de aire seco por la manguera lateral y la salida por la manguera superior.

En cada ciclo de 7 y 6 días, durante los primeros tres días se dejó circular aire seco a través del contenedor de la muestra y aire húmedo en los siguientes tres días. El aire se hizo fluir desde la parte inferior de la celda hacia arriba pasando por toda la muestra. Al séptimo y sexto día de cada ciclo, la muestra fue enjuagada con 450 ml de agua destilada, el lixiviado que se obtuvo cerca de 20 minutos después de agregada el agua, fue colectado y almacenada a 4°C (figura 11).



*Figura 11.* Celda de humedad y recolección de la muestra Lix 1 en el laboratorio de Radioquímica del CIRA/UNAN-Managua el 28-08-2015.

Una vez obtenidas las dos muestras (Lix 1 y Lix 2), se les midieron los parámetros de Oxígeno disuelto, Redox, pH y Conductividad. Además, se les hicieron análisis de Hierro total, Sulfatos y metales disueltos (Aluminio, Arsénico, Bario, Cadmio, Cobre, Cromo, Hierro, Magnesio, Manganeso, Mercurio, Níquel, Plata, Plomo, Zinc y Vanadio).

Para llevar a cabo el análisis de metales en muestras de lixiviado, se mezclaron las muestras obteniendo una sola muestra compuesta (Lix 1 + Lix 2). La muestra fue tratada a través de la digestión con ácidos nítrico y clorhídrico 1+1; seguido del análisis de metales por Espectrometría de Emisión Óptica por Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-OES Agilent Series 715 Radial) realizado en el Laboratorio de Biotecnología de la UNAN-Managua ([www.unan.edu.ni/lab\\_bio](http://www.unan.edu.ni/lab_bio)). Los métodos utilizados para las determinaciones de metales fueron los del Métodos Estándar (APHA, 2005). Los análisis de Hierro y Sulfatos fueron realizados en el laboratorio de Aguas Naturales del CIRA/UNAN-Managua.

En la tabla 6 se presentan las condiciones del método utilizadas para los análisis de las muestras de lixiviados.

Tabla 6.

*Condiciones del método utilizado en el análisis de metales del lixiviado*

Parámetro	Límite de Detección (mg/l)	Referencia del método utilizado (Standard Methods of Water and Waste Water(+))
Aluminio	0,013	
Arsénico	0,006	
Bario	0,005	
Cadmio	0,002	
Cobre	0,005	
Cromo	0,005	
Hierro	0,014	
Magnesio	0,014	3030F+3120.B: 3030F (Digestión con agua regia modificado)+3120.B (Análisis por ICP-OES) usando Itrio como estándar subrogado.
Manganeso	0,005	
Mercurio	0,005	
Níquel	0,005	
Plata	0,022	
Plomo	0,019	
Zinc	0,004	
Vanadio	0,022	
Sulfatos	0,25	4110.B
Hierro total	0,02	3500-Fe.B

### 3.2.6 Prueba de Infiltración en las lamas

La prueba de infiltración en las lamas fue realizada en tres sitios seleccionados como representativos de toda el área, con 30 m de distancia entre cada uno. La metodología utilizada durante esta prueba fue Porchet, la cual se llevó a cabo de la siguiente manera:

1. Haciendo uso de un barrero de 1 m, se hicieron 3 perforaciones de 45 cm de profundidad (figura 12).
2. Se saturó el orificio con agua (figura 13).
3. Una vez que se observa bajar lentamente el nivel del agua, se inició la prueba de infiltración llenado completamente el orificio con agua.
4. Utilizando una cinta métrica y una regla, se hacen 10 mediciones de la profundidad (cm) cada 1 min, y posteriormente cada 5 min hasta completar 1 h aproximadamente. En algunos casos, la estabilidad en capacidad de infiltración se alcanzó con un menor tiempo.



Figura 13. Perforación del orificio en el sector de las lamas mineras en Líbano



Figura 12. Saturación del orificio en el sector de las lamas mineras en Líbano

Según Custodio y Lamas (2001), para calcular la capacidad de infiltración del suelo (cm/min) con el método de Porchet, puede aplicarse la fórmula 3.5:

$$f \left( \frac{cm}{min} \right) = \frac{R}{2(t_2 - t_1)} \times \ln \left( \frac{2h_1 + R}{2h_2 + R} \right) \quad (3.5)$$

R: radio (cm), t1 y t2: tiempo (min), h1 y h2: altura (cm)

Una vez que se obtiene la capacidad de infiltración (f), se deben convertir las unidades a mm/día, por lo que:

$$f \left( \frac{mm}{día} \right) = f \left( \frac{cm}{min} \right) \times 10 \text{ mm} \times 60 \text{ min} \times 24 \text{ h} \quad (3.6)$$

### 3.2.7 Lixiviación de metales desde las lamas

Utilizando los datos meteorológicos históricos suministrados por el Área de Hidrología del Centro de Servicio de Estudios Básicos de Ingeniería-ICE sobre las precipitaciones ocurridas desde el año 2001 al 2015 en la estación meteorológica de Líbano (tabla 7), las ecuaciones propuestas por Schosinsky y Losilla (2000) y la capacidad de infiltración (f) determinada fórmula 3.6, se logra determinar la cantidad de lluvia (mm/mes) que se infiltra en las lamas y la que se escurre superficialmente y/o se evapora.

Los datos de las precipitaciones promedio de cada mes registrado en la estación meteorológica Líbano desde el año 2001 al 2015, se presentan a continuación:

Tabla 7.

*Precipitaciones promedio mes (mm)*

Mes	Ene	Feb	Mar	Abr	May	Jun	Jul	Ago	Set	Oct	Nov	Dic
Prom.	5,3	7,6	6,7	26,2	212,5	250,6	183,9	228,3	415,7	349,3	97,8	21,2

*Nota.* Fuente: Centro de Servicios Estudios Básicos de Ingeniería – Hidrología, ICE, (2015).

Las ecuaciones de Schosinsky y Losilla (2000) se presentan a continuación:

$$C = (kp + kv + kfc) \quad (3.7)$$

C: Coeficiente de infiltración, Kp: Fracción que infiltra por efecto de pendiente (algo plana= 0.15), Kv: Fracción que infiltra por efecto de cobertura vegetal (no hay vegetación= 0) y Kfc: Fracción que infiltra por textura del suelo.

Según Schosinsky y Losilla (2000), la fc es la infiltración potencial básica, que se determinó a través de la prueba realizada en campo para calcular la capacidad de infiltración del suelo de las lamas (f), por lo tanto:

$$Kfc = 0,267 \ln(fc) - 0,000154fc - 0,723 \quad (3.8)$$

Finalmente, para determinar la cantidad de lluvia (mm) que se infiltra cada mes del año, se utilizó la ecuación 9:

$$I = 0,88 \times C \times P \quad (3.9)$$

I: infiltración (mm), C: coeficiente de infiltración, P: precipitación por mes (mm)

Para determinar la carga de contaminantes (CC) metálicos en los lixiviados del área total de las lamas, se utilizaron los resultados de las concentraciones en los metales lixiviados (Sección 3.2.5), la precipitación infiltrada que corresponde al caudal del lixiviado al mes ( $L/m^2$  s) y área total de las lamas ( $m^2$ ), a través de la ecuación de CC:

$$CC = Q \times A \times C_{Metal} \times 2,592 \quad (3.10)$$

CC: Carga de contaminantes (kg/mes), Q: caudal del lixiviado ( $l/m^2$  s), A: área de las lamas ( $m^2$ )  $C_{Metal}$ : concentración del metal (mg/l) y 2,592: factor de conversión (kg/mes) (modificado de Roldán & Ramírez, 2008).

### 3.3 Comportamiento espacial y estacional de metales en aguas y sedimentos

#### 3.3.1 Selección de sitios y estrategia de muestreo

Con la ayuda del mapa del área de estudio (figura 14) se identificaron previamente los puntos en donde se colectarían las muestras de agua, sedimentos y macroinvertebrados bentónicos. Posteriormente durante la gira de reconocimiento, se seleccionaron 7 puntos de muestreo considerando los siguientes criterios:

1. Distancias donde podrían observarse eventos de variación espacial de los metales en el río (velocidad de la corriente, existencia de meandros, presencia de materia orgánica en el lecho del río, granulometría del sedimento, etc.).
2. Accesibilidad a los sitios
3. Confluencia de caudales y facilidad para medir caudales del río
4. Ubicación de la fuente de contaminación

5. Lejanía del último punto seleccionado
6. Presencia de viviendas cercanas a la rivera

El primer punto seleccionado está localizado a 2 kilómetros aguas arriba desde el sitio de las lamas en el río San José. Este sitio corresponde al punto de referencia, donde se asumió que no hay contaminación por metales de origen antropogénico.

El segundo punto se localiza en el río San José, cerca de la zona de lamas, y los subsiguientes puntos aproximadamente cada 2 kilómetros aguas abajo en el río Cañas hasta llegar al cantón de Cañas, donde se ubicó el último punto a estudiar. En la tabla 8 se registran las coordenadas de los puntos de muestreo seleccionados y en la figura 14 se observa la localización espacial de estos puntos.

Una vez seleccionados los puntos de muestreo, se llevaron a cabo tres campañas de muestreo; durante las dos primeras, realizadas una en época lluviosa, en el periodo del 27 al 29 de octubre del 2015, y otra en época seca del 24 al 25 de febrero del 2016, se realizó la recolección de las muestras de agua superficial y sedimentos. La tercera campaña de muestreo se realizó del 31 de marzo 2016 al 01 de abril 2016, durante la cual se recogieron muestras de macroinvertebrados bentónicos.

Tabla 8.  
*Coordenadas geográficas de los puntos de muestreo seleccionados*

# Punto de Muestreo	Coordenadas en Sistema de Proyección CRTM 05		Descripción de Ubicación
	Este	Norte	
1	392417	1150516	Punto de referencia: puente del río San José hacia Las Maravillas
2	392008	1151943	Río San José: sector de las lamas mineras en Líbano
3	391089	1152679	Río Cañas: puente de río sin agua, ganadería
4	389977	1153332	Río Cañas: entrada por centro turístico y calle lastre hasta el río
5	388175	1154442	Río Cañas: entrada por calle lastre hasta paja de agua y tubería
6	385466	1154822	Río Cañas: entrada por el pozo viejo de Vergel
7	382568	1153950	Río Cañas: cerca del cantón de Cañas



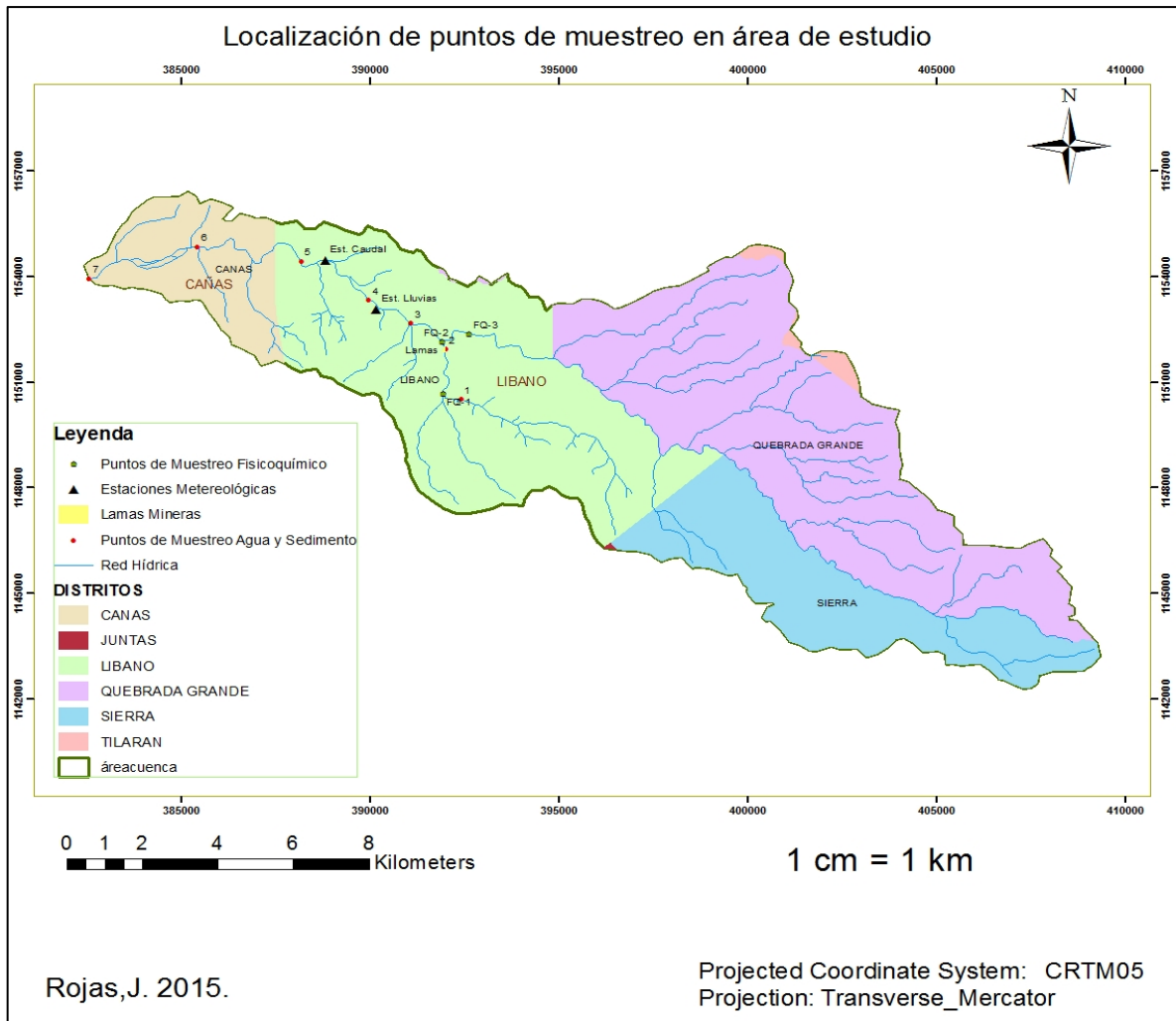


Figura 14. Mapa de localización de puntos de muestreo en área de estudio cuenca del río Cañas, para un periodo del 2015 al 2016.

### 3.3.2 Muestreo de agua superficial y medición de parámetros de campo para análisis de metales

Antes de realizar las colectas de las muestras de agua, se procedió a medir parámetros físicos químicos de campo en las aguas de los ríos (figura 15), tales como pH, conductividad, temperatura, salinidad, sólidos totales disueltos y oxígeno disuelto, utilizando un equipo de multiparámetros (OAKLON 600 Series), y el potencial Redox utilizando un equipo (Thermo scientific Redox, serie H00862).



*Figura 15.* Medición de parámetros físico químicos en el río Cañas. Época seca, 2016

1. La colecta de muestra de agua para el análisis de Cromo, Cadmio, Cobre, Plomo y Arsénico se realizó en una botella plástica de color blanco libre de contaminación y con capacidad de 1 litro.
2. La botella fue debidamente rotulada de acuerdo a la identificación de la muestra (código de la muestra, fecha y hora de muestreo). Se enjuagó tres veces con el agua del río a coleccionar y posteriormente, se colectó la muestra (figura 16).
3. En ambas campañas de muestreo se recolectaron cuatro muestras de agua en cada punto de muestreo (2, 3, 4, 5, 6 y 7) y dos muestras en el punto 1, que se midió únicamente en época lluviosa. Las muestras de cada punto se tomaron cada 5 minutos y en diferentes sitios del transecto seleccionado en el río.
4. Tres de las muestras se preservaron (A, B y C) adicionando 2 ml de  $\text{HNO}_3$  concentrado, y una muestra (muestra D), fue previamente filtrada a través de un filtro de celulosa 0,45 micras antes de ser acidificada (figura 17).
5. Una vez acidificadas, las muestras se almacenaron con hielo hasta su recepción en el laboratorio.
6. En total se recolectarán 22 muestras de agua en época lluviosa (incluyendo punto de referencia) y 24 en época seca (incluyendo punto 7).



Figura 16. Muestreo de agua superficial en el río Cañas. Época seca, 2016



Figura 17. Preservación de muestras de agua superficial con 2 ml HCl. Río Cañas. Época seca, 2016

### 3.3.3 Muestreo de agua superficial y medición de parámetros de campo para físico químico completo

El muestreo de agua superficial para análisis de físico químico completo se llevó a cabo en época lluviosa el día 21-07-2015 y en época seca el día 27-10-2015, cada muestreo fue realizado en tres puntos seleccionados. La elección de esos puntos se hizo para monitorear la calidad fisicoquímica del agua de los ríos en las dos épocas, asociada con la presencia de la zona de lamas.

El primer punto se ubicó antes de la zona de lamas (FQ-1), el segundo después de la zona de las lamas (FQ-2) y el tercero en el río Cañas antes de la unión con el Río San José (FQ-3). En la tabla 9 se registraron las coordenadas geográficas y la descripción de estos puntos.

Tabla 9.

*Coordenadas geográficas de los puntos de muestreo para análisis físico químico*

# Punto de Muestreo	Coordenadas en Sistema de Proyección CRTM 05		Descripción del sitio
	Este	Norte	
FQ - 1	391929	1150652	Río San José: puente aguas arriba antes del sector de las lamas
FQ - 2	391898	1152138	Río San José: puente aguas abajo después del sector de las lamas
FQ - 3	392672	1152462	Río Cañas: cerca de la cabaña vieja

La recolección de las muestras se hizo utilizando cuatro botellas por cada punto, según al tipo de análisis: botella de vidrio color ámbar para la muestra de amoníaco ( $\text{NH}_3$ ) acidificada con 6 gotas de 50% HCl, botella de vidrio transparente con tapa esmerilada para análisis de bicarbonatos ( $\text{HCO}_3^-$ ), botella plástico blanco de 125 ml para análisis de sodio ( $\text{Na}^+$ ), potasio ( $\text{K}^+$ ), magnesio ( $\text{Mg}^{2+}$ ) y calcio ( $\text{Ca}^{2+}$ ) acidificada con 6 gotas de 50%  $\text{HNO}_3$  y botella plástica de 250 ml para análisis de Hierro (Fe total), Cloruros. Sulfatos, pH y conductividad.

Además de la recolección de las muestras, también se midieron parámetros de campo tales como Conductividad Eléctrica, pH, Temperatura y Oxígeno disuelto, utilizando el equipo de multiparámetros (OAKLON 600 Series).

### **3.3.4 Muestreo de Sedimentos**

El muestreo de sedimentos en los ríos San José y Cañas se realizó en dos épocas del año, época lluviosa y época seca, en las mismas fechas y en los mismos puntos seleccionados para el muestreo de aguas.

Para la recolección de las muestras de sedimento se procedió de la siguiente manera:

1. A través de la utilización de una draga o una cuchara plástica, se recolectaron tres muestras de sitios con presencia de materia orgánica visible en el sedimento del río, en un radio aproximado de 50 metros desde el punto principal seleccionado.
2. Las sub muestras de los sedimentos fueron colocadas en una bandeja plástica y con una espátula plástica fueron manualmente homogenizadas. Se usaron guantes de látex para evitar el contacto con la muestra (figura 18).
3. Se conformaron dos muestras compuestas de la mezcla de tres recolecciones, cada una de aproximadamente 50 gramos. Se guardaron en bolsas plásticas transparentes previamente etiquetadas con la información de código de la muestra, la hora, fecha y punto de procedencia de la muestra.
4. Las muestras no se preservaron con reactivo químico, únicamente se almacenaron en una hielera con hielo hasta ser entregadas en el laboratorio.

5. En total se recolectaron 12 muestras de sedimentos en época lluviosa (incluyendo el punto de 1 de referencia) y 12 en época seca (incluyendo el punto 7).



*Figura 18.* Muestreo de sedimentos en el río Cañas. Época seca, 2016

Durante los muestreos en los 7 puntos seleccionados en el área de estudio, se recolectaron en total 46 muestras de agua superficial para análisis de metales, 22 en época lluviosa (incluyendo punto de referencia) y 24 en época seca (incluyendo punto 7). Además, 12 muestras de sedimentos en época lluviosa (incluyendo el punto de 1 de referencia) y 12 en época seca (incluyendo el punto 7).

### **3.3.5 Mediciones de Caudales**

Los puntos seleccionados previamente para la recolección de muestras de agua y sedimento en los ríos, son los mismos que se utilizaron para la medición de caudales en el río durante las dos campañas de muestreo en época lluviosa y época seca.

La medición de caudales o aforo se realizó con los siguientes equipos y materiales:

- Cinta métrica (50m)
- Cuerda
- Molinete Digital tipo AA de la USGS
- Cronómetro
- Formato de campo

Una vez que se estuvo en el punto seleccionado y habiendo elegido un tramo en el río con fácil acceso, se llevó a cabo el siguiente procedimiento:

1. Se definió una sección transversal donde, en lo posible, el lecho estuviera uniforme.
2. Se eligió un tramo recto para evitar las sobre elevaciones y cambios en la profundidad producidos por curvas.
3. Con la cinta métrica se midió el ancho del río de la sección escogida y se dividió en tramos iguales (1/15 o 1/20) (figura 19).
4. En cada sección vertical que se dividió el transepto, se midieron profundidad y velocidades con el molinete cada 40 segundos (figura 20). El equipo registró directamente la velocidad del tramo medido.
5. En un formato, se anotaron los valores de velocidad obtenidos del molinete junto con la distancia del punto en el que se midieron los datos y su profundidad.
6. Posteriormente, se realizaron los cálculos necesarios para obtener el caudal de esa sección del río. Se calculó el área multiplicando la profundidad de la sección por el ancho de la sección.
7. El caudal se obtuvo del producto del área y la velocidad.

$$Caudal \left( \frac{m^3}{s} \right) = \text{área} (m^2) \times \text{velocidad} \left( \frac{m}{s} \right)$$

(3.11)

8. Se realizó la sumatoria de todos los caudales obtenidos en cada sección para tener el caudal total del transepto medido en el río.

En la tabla 10 se presenta el formato que se utilizó para la recolección de los datos.

Tabla 10.

*Datos de campo y cálculos para el aforo con Molinete Digital*

Distancia al punto inicial (m)	Profundidad (m)	Profundidad Medición (%)	T (s)	V (m/s)	Ancho de la sección (m)	Área de la sección (m <sup>2</sup> )	Caudal en la sección (m <sup>3</sup> /s)
							m <sup>3</sup> /s
TOTAL $\Sigma$ Caudales de cada sección							m <sup>3</sup> /h
							m <sup>3</sup> /d



*Figura 20.* Medición del ancho del río Cañas, Pto 7. Época seca, 2016.



*Figura 19.* Medición de la velocidad de la corriente del agua con molinete, río San José, Pto 2. Época seca, 2016

### **3.3.6 Análisis de metales en aguas superficiales**

Los análisis de Arsénico, Cromo, Cobre y Plomo como metales totales en las muestras de agua de la primera campaña en época lluviosa, fueron realizados por LASEQ el 11-11-2015, y los análisis de Arsénico, Cromo, Cadmio, Cobre y Plomo como metales totales en las muestras de agua de la segunda campaña en época seca, fueron realizados por el Laboratorio de Análisis Ambiental/UNA (LAA) ([www.ambientales.una.ac.cr/laa](http://www.ambientales.una.ac.cr/laa)) el 10-03-2016, ambos laboratorios utilizaron las técnicas analíticas de Horno de Grafito y llama, debido a que las concentraciones de estos metales en agua normalmente son bajas. Con esta técnica no fue necesario ningún tratamiento previo, únicamente se realizó la inyección directa de la muestra.

Las muestras de aguas recolectadas fueron etiquetadas para dar mayor trazabilidad a los análisis, en la tabla 11 se presentan los códigos utilizados para las muestras en cada campaña de muestreo:

Tabla 11.

*Códigos en muestras de aguas para análisis de metales*

# Punto de muestreo	Código de las muestras recolectadas en Época lluviosa	Código de las muestras recolectadas en Época seca
1 (Referencia)	LA- 1 A	No realizado
	LA- 1 B	No realizado
2	LA- 2 A	SA- 2 A
	LA- 2 B	SA- 2 B
	LA- 2 C	SA- 2 C
	LA- 2 D	SA- 2 D
3	LA- 3 A	SA- 3 A
	LA- 3 B	SA- 3 B
	LA- 3 C	SA- 3 C
	LA- 3 D	SA- 3 D
4	LA- 4 A	SA- 4 A
	LA- 4 B	SA- 4 B
	LA- 4 C	SA- 4 C
	LA- 4 D	SA- 4 D
5	LA- 5 A	SA- 5 A
	LA- 5 B	SA- 5 B
	LA- 5 C	SA- 5 C
	LA- 5 D	SA- 5 D
6	LA- 6 A	SA- 6 A
	LA- 6 B	SA- 6 B
	LA- 6 C	SA- 6 C
	LA- 6 D	SA- 6 D
7	No realizado	SA- 7 A
	No realizado	SA- 7 B
	No realizado	SA- 7 C
	No realizado	SA- 7 D



El espectrofotómetro de absorción atómica utilizado en LASEQ para los análisis de metales en las aguas, es de marca Perkin Elmer, modelo AAnalyst 800, incorporado con Horno de Grafito con corrección de fondo por efecto Zeeman. Además, con acople a la técnica de generación de hidruros con un generador marca Perkin Elmer y modelo MHS 15.

LASEQ no está acreditado ante el ECA, sin embargo, sus métodos de análisis están validados de acuerdo al sistema de calidad de la norma INTE ISO 17025. Durante las corridas de análisis, las muestras fueron leídas por duplicado en el equipo. Además, durante los análisis se utilizaron estándares de control con certificados trazados al NIST, leídos al inicio y al final de cada corrida; esos estándares de control también se usaron para preparar muestras fortificadas, con ambos valores se obtuvieron porcentajes de recuperación de 90-110%. Únicamente se utilizó un blanco de calibración. Las curvas de calibración se realizaron con un total de 6 a 8 estándares.

Las muestras para análisis de arsénico, plomo y cromo se realizaron a través de la técnica de horno de grafito y las muestras para análisis de cobre a través de la técnica de llama (aire-acetileno).

Tabla 12.

*Condiciones del método de análisis de metales en aguas- LASEQ-UNA*

Metal	Límite de Cuantificación Valor (mg/l)* aguas	Referencia del método utilizado (Standard Methods of Water and Waste Water(+))
Arsénico	< 0,006	3113 B
Plomo	< 0,008	3113 B
Cromo	< 0,008	3113 B
Cobre	< 0,080	3111B

(\*)Los valores de LC son los reales obtenidos por el laboratorio. (+) Los Métodos de referencia son los utilizados por el laboratorio para las mediciones espectrofotométricas.

(\*)Los valores de LC son los reales obtenidos por el laboratorio. (+) Los Métodos de referencia son los utilizados por el laboratorio para las mediciones espectrofotométricas.

**Nota.** Fuente: LASEQ-UNA, (2016).

El Espectrofotómetro de Absorción Atómica utilizado en el Laboratorio de Análisis Ambiental (LAA) para los análisis de metales en las aguas, es de marca Perkin Elmer, modelo AAnalyst 700, incorporado con Horno de Grafito. El arsénico, cromo, cadmio y plomo se analizaron a través de la técnica de horno de grafito, y el análisis de cobre se realizó a través de la técnica de llama.

Los métodos de análisis de metales en matriz acuosa utilizados por este laboratorio están acreditados conforme con la Norma INTE-ISO/IEC 17025:2005. Requisitos generales para la competencia de laboratorios de ensayo y de calibración, tal como se indica en el Alcance de la acreditación (anexo 3). En la tabla 13 se presentan las condiciones del método de análisis utilizadas en LAA.

Durante las corridas de análisis, se utilizaron controles de calidad para bajas, medias y altas concentraciones, y se comparan con los valores definidos según la validación de cada método de análisis. Si el valor de control de calidad está desviado del valor de la referencia de validación durante el análisis, se reporta como trabajo no conforme, y no se reportan los resultados de las muestras hasta obtener datos correctos. Los estándares de metales utilizados como controles de calidad, están certificados y trazables al NIST. En cada análisis se utilizó un blanco y cinco patrones enriquecidos.

Tabla 13.

*Condiciones del método de análisis de metales en aguas. LAA - UNA*

Metal	Límite de Cuantificación Valor (mg/l)	Límite de Detección Valor (mg/l)	Referencia del método utilizado (Standard Methods of Water and Waste Water(+))
Arsénico	<0,003	< 0,001	
Plomo	< 0,004	< 0,002	PMA 036 Metales, método modificado basado en: 3113 B
Cromo	<0,004	<0,003	
Cadmio	<0,002	<0,0008	
Cobre	<1	<0,4	PMA 036 Metales, método modificado basado en: 3111 B

**Nota.** Fuente: Modificado del documento Código N. ECA-MP-P09-F01. ALCANCE DE LA ACREDITACIÓN Y CERTIFICADO DE ACREDITACION del Laboratorio de Análisis Ambiental, (2005).

### 3.3.7 Análisis físico químico para aguas superficiales

Los análisis para las muestras de físico químico completo se realizaron en el Laboratorio de Geoquímica, CSRG, ICE, con métodos validados de la OIEA y SMWW. Durante cada análisis, las muestras se analizaron por duplicado, se utilizó un blanco, un control de calidad leído cada cierta cantidad de muestras y una curva de calibración con mínimo 4 estándares trazables NIST.

Conocer la condición fisicoquímica de los ríos durante la época lluviosa y la época seca, permitió hacer una mejor interpretación de los resultados de metales en aguas y sedimentos. En la tabla 14 se observan algunas condiciones de análisis utilizadas en cada método.

Tabla 14.

*Especificaciones de los equipos utilizados y las condiciones de los métodos utilizados para los diferentes análisis*

Parámetro	Equipo utilizado		Límite de cuantificación (mg/l) del método
	Marca	Modelo	
Sodio	Absorción atómica Agilent	280FSAAA/SPS3/SIPS20	1,00
Potasio	Absorción atómica Agilent	280FSAAA/SPS3/SIPS20	1,00
Cloruros	Cromatógrafo Líquida Hewlett Packard	Series 1100	0,10
Calcio	Absorción atómica Agilent	280FSAAA/SPS3/SIPS20	0,50
Magnesio	Absorción atómica Agilent	280FSAAA/SPS3/SIPS20	0,05
Sulfato	Cromatógrafo Líquido Hewlett Packard	Series 1100	0,10
Amoniaco	Ionómetro con electrodo selectivo de amoniaco Radiometer	ION450	0,50
Hierro	Espectrofotómetro Ultravioleta Visible Jasco	V-630	0,07
Bicarbonato	Titulador automático Mettler Toledo	T50	0,70

**Nota.** Fuente: Laboratorio de Geoquímica, CSRG-ICE, (2015).

La carga de contaminantes (CC) procedentes de las lamas que transporta el río San José, se cuantificó tomando en cuenta las concentraciones de las muestras tomadas en los sitios FQ-1 y FQ-2 para físicoquímico completo, y el caudal medido en el punto 2 de muestreo, en cada época del año, modificando la fórmula 3.10 para obtener la carga de contaminantes físicoquímicos.

$$CC = Q \times (CFQ2 - CFQ1) \times 0,0864 \quad (3.12)$$

CC: Carga de contaminantes (kg/día), Q: caudal (l/s), CFQ: concentración del material (mg/l) y 0,0864: factor de conversión (kg/día) (modificado de Roldán & Ramírez, 2008).

### 3.3.8 Análisis de metales en sedimentos

En la tabla 15 se presentan los códigos utilizados para las muestras de sedimentos recolectadas en cada campaña de muestreo:

Tabla 15.

*Códigos en muestras de sedimentos para análisis de metales*

# Punto de muestreo	Código de las muestras recolectadas en Época lluviosa	Código de las muestras recolectadas en Época seca
1 (Referencia)	LP-1A	No realizado
	LP-1B	No realizado
2	LP-2A	SP-2A
	LP-2B	SP-2B
3	LP-3A	SP-3A
	LP-3B	SP-3B
4	LP-4A	SP-4A
	LP-4B	SP-4B
5	LP-5A	SP-5A
	LP-5B	SP-5B
6	LP-6A	SP-6A
	LP-6B	SP-6B
7	No realizado	SP-7A
	No realizado	SP-7B
Blanco	LP	SP

Para los análisis de cromo, cadmio, cobre, plomo y arsénico en sedimentos, fue necesario llevar a cabo un pre tratamiento de la muestra:

1. Se colocaron las muestras de sedimento de cada bolsa sobre bandejas plásticas para permitir la evaporización del agua a temperatura ambiente, se eligió un lugar libre de contaminación (figura 21).

2. Una vez seca, la muestra fue trasladada removiéndola cuidadosamente hacia un mortero y se maceró hasta obtener un tamaño de partícula homogéneo (250  $\mu\text{m}$ ) (figura 22).

Una vez que se realizó el pre tratamiento a la muestra, se llevó a cabo la digestión ácida a través del siguiente tratamiento:

1. Se pesó aproximadamente 1,500 g de cada muestra en un balón aforado de 100,00 ml, utilizando una balanza analítica (Scientech Zsa, 210) (figura 23).
2. Se hizo una digestión ácida con 1,5 ml  $\text{HNO}_3$  y 4,5 ml  $\text{HCl}$  concentrados y se calentó en un Baño María (GEMMYCO, YCW-010) a 80 °C por una hora, con agitación constante. Pasado ese tiempo, se dejó enfriar, se aforó el balón con agua desionizada y se agitó dejándolo posteriormente sedimentar (figura 24).
3. Se preparó la curva de calibración del metal a analizar para ser leída con la muestra en un Espectrofotómetro de Absorción Atómica por medio de la Llama (aire-acetileno), después de alinear correctamente el equipo.



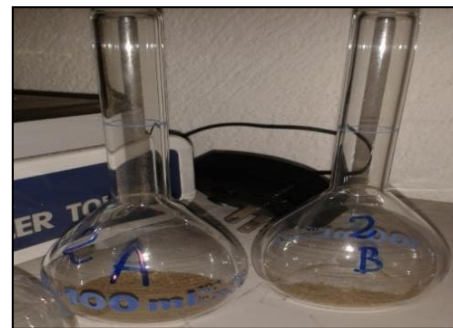
*Figura 21.* Secado de muestras de sedimento en el laboratorio Físico Químico del HIDROCEC, 2015.



*Figura 22.* Macerado de muestras de sedimento en el laboratorio Físico Químico del HIDROCEC, 2015.



*Figura 23.* Pesado de muestras de sedimento en el laboratorio Físico Químico del HIDROCEC, 2015.



*Figura 24.* Muestras de sedimento para digestión ácida en el laboratorio Físico Químico del HIDROCEC, 2015.

El Espectrofotómetro de Absorción Atómica utilizado para los análisis de metales en las muestras de sedimentos, es de marca Perkin Elmer, modelo AAnalyst 800, incorporado con Horno de Grafito con corrección de fondo por efecto Zeeman. Además, con acople a la técnica de Generación de Hidruros con un Generador marca Perkin Elmer y modelo MHS 15. Además, está incorporado a un automuestreador especial para horno de grafito modelo AS 800, el cual hace las diluciones simultáneas de acuerdo a las concentraciones de las muestras. El equipo trabaja con dos correcciones de fondo, el efecto magnético Zeeman y la lámpara de deuterio. Durante las corridas de análisis de las muestras de sedimentos, el laboratorio siguió las mismas especificaciones descritas en la sección 3.2.3 de este documento. En la tabla 16 se presentan las condiciones del método de análisis utilizadas en LASEQ. Los análisis de arsénico, plomo y cromo se realizaron con la técnica analítica de horno de grafito, y los análisis de cobre con la técnica analítica de llama (aire – acetileno).

Tabla 16.

*Condiciones del método de análisis de metales en sedimentos. LASEQ-UNA*

Metal	Límite de Cuantificación (mg/Kg)*	Referencia del método utilizado (Standard Methods of Water and Waste Water(+))
Arsénico	< 0,40	3113 B
Plomo	< 0,30	3113 B
Cromo	< 0,40	3113 B
Cobre	< 6	3111B
Cadmio	< 0,40	3113 B

(\*) Los valores de LC son los reales obtenidos por el laboratorio y no los teóricos de referencias bibliográficas, cabe resaltar que para los LC de los sedimentos, estos son totalmente dependientes de los valores de masa utilizada y volúmenes de aforo.

(+) Los Métodos de referencia son los utilizados por el laboratorio para las mediciones espectrofotométricas.

**Nota.** Fuente: LASEQ-UNA, (2016).

Los análisis de metales realizados para las muestras de sedimentos por el LAA-UNA, se llevaron a cabo de acuerdo con la misma metodología de análisis acreditada para los análisis en matrices acuosas, expuesta en la sección 3.3.6 y la tabla 13, esto debido a que las muestras fueron entregadas al laboratorio digeridas con ácido en una matriz acuosa.

### 3.3.9 Medición del pH en sedimentos

Para llevar a cabo la medición de los pHs en las muestras de sedimentos recolectadas, se utilizó la muestra de sedimento previamente secada a temperatura ambiente.

1. Se midió el pH del agua destilada que se utilizó para humedecer la muestra.
2. Se mezclaron en un beaker 20 gramos aproximadamente de la muestra de cada punto con 20 ml del agua destilada (figuras 25 y 26).
3. Se registró el pH.

Las mediciones de pH en sedimentos se realizaron en el Laboratorio de Análisis Físico-Químicos del HIDROCEC-UNA utilizando un equipo pH metro (Thermo Scientific Orion 4 star).



*Figura 25. Mezcla del sedimento con el agua destilada en el laboratorio Físico Químico del HIDROCEC, 2015.*



*Figura 26. Medición del pH del sedimento en el laboratorio Físico Químico del HIDROCEC, 2015.*

### 3.4 Estado de contaminación de los ríos San José y Cañas

#### 3.4.1 Muestreo e Identificación de macroinvertebrados bentónicos

Según las condiciones del sedimento del río, se identificaron dos sitios de interés para proceder a tomar la muestra (figura 27). Se utilizaron técnicas de muestreo de acuerdo a esas condiciones, tratándose de zonas con hojarasca y materia orgánica en descomposición o en rápidos con cantos rodados.



Figura 27. Sitios seleccionados en el lecho del río, punto 3, Río Cañas, 2016.

La realización de los muestreos se llevó a cabo a través del siguiente procedimiento:

1. Se midió la máxima ribera utilizando una cinta métrica: Máxima Rivera Punto 2= 4 metros (ancho del río hasta sección más húmeda del punto seleccionado) (figura 28).



Figura 28. Medición de la máxima ribera en el río Cañas, punto 7. Época seca, 2016.



2. A partir del sitio seleccionado para hacer la medición de la máxima rivera, se midieron 15 metros aguas abajo del río, cubriendo el área donde se realizó el muestreo de agua y sedimento durante las campañas anteriores.

3. Para el muestreo de bentos se utilizaron dos métodos: red tipo D para corrientes lentas con vegetación y hojarasca (en las orillas) y el de lavado de canto rodado con la selección manual de macroinvertebrados de mayor tamaño. Estos métodos son sencillos y útiles para recolectar organismos que brindan información sobre la composición y riqueza taxonómica en el sitio, abundancia numérica (individuos contados) y relativa (porcentaje). Además, la información que genera los resultados de estos análisis, permite conocer la calidad biológica de las aguas y relacionarla con los resultados del análisis físico químico y de metales.

### 3.1 Método con Red tipo D:

#### Materiales:

- ✓ Red Tipo D con una abertura de 40 cm por 23 cm y 500 micras
- ✓ Bandeja de lavado y recolección
- ✓ Recipiente recolector
- ✓ Rotuladores para identificar la muestra
- ✓ Colador o tamiz de 300 micras
- ✓ Pinzas
- ✓ Lupas
- ✓ Alcohol 80% para preservar la muestra
- ✓ Pizeta para lavar materia orgánica

Este método se usó en las orillas del río donde se observaba la mayor vegetación y las corrientes de agua eran más lentas o en remanso; de esta manera fue posible atrapar los macroinvertebrados bentónicos que se encontraban sumergidos en la zona intersticial del río o en las raíces de las plantas sumergidas en las orillas, además de recolectar hojas de árboles que estaban en el lecho del río formando parte del hábitat de algunos organismos (figura 29).



Figura 29. Primeros cuatro pasos del muestreo con Red D en el Río San José. Marzo, 2016.

Paso 1. Se introdujo la red tipo D hasta el lecho del río remolineando el sedimento y la materia orgánica en un recorrido de 5 metros y por un tiempo de 5 minutos, de preferencia donde había menos velocidad de la corriente de agua. Terminado el recorrido, se levantó la red y se dejó escurrir el agua.

Paso 2. Se colocó todo el material recolectado a través del volteado de la red en una bandeja plástica.

Paso 3. Se hizo un lavado con agua del río de la materia orgánica recolectada con el propósito de concentrar los organismos y disminuir la hojarasca y el sedimento.

Paso 4. Una vez descartada toda la hojarasca limpia de la bandeja, se separaron los organismos de mayor tamaño utilizando una pinza y una lupa, colocándolos en un recipiente para muestra.

Paso 5. El material sobrante en la bandeja fue filtrado a través de un colador o un tamiz de 300 micras. Se trasladaron cuidadosamente los organismos que quedaron retenidos hacia el recipiente para muestra, ayudándose con una pizeta con agua.

Paso 4. El recipiente que contenía los organismos muestreados y agua del río, fue rellenado con etanol 80% a un volumen igual al del agua que contenía. Posteriormente se rotuló el recipiente identificando la muestra y se transportó en una hielera con abundante hielo.

### 3.2 Método de canto Rodado:

Utilizando la misma área definida para el muestro a través del método con Red tipo D, se procedió a la recolección de los organismos de las piedras que se encontraban en segmentos de cada 5 metros, para esto se tomó en cuenta una secuencia de pasos (figura 30):

Materiales utilizados:

- ✓ Bandeja de lavado y recolección
- ✓ Recipiente recolector
- ✓ Rotuladores para identificar la muestra
- ✓ Colador o tamiz de 300 micras
- ✓ Cepilla de celdas suaves
- ✓ Pinzas
- ✓ Lupas
- ✓ Etanol 80% para preservar la muestra
- ✓ Pizeta para lavar materia orgánica



Figura 30. Primeros tres pasos del muestreo de Canto Rodado en el río Cañas. Abril, 2016.

Paso 1. En los sectores donde había mayor velocidad de la corriente del agua, se hace una recolección de piedras de canto rodado con diferentes tamaños, se examinaron con lupas con el fin de identificar organismos de mayor tamaño.

Paso 2. Los organismos de mayor tamaño fueron extraídos con una pinza para ser depositados en el frasco de muestra.

Paso 3. Utilizando cepillos de cerdas plásticas, delgadas y suaves, y agregando un poco de agua del río, se procedió a lavar las piedras sobre una bandeja plástica procurando retirar los organismos que habitaban en las piedras.

Paso 4. Se hizo un lavado de la materia orgánica sobrante en la bandeja, pasándola a través de un colador o un tamiz de 300 micras.

Paso 5. La muestra fue mezclada en la misma botella de muestra que contenía los organismos recolectados con el método de la Red tipo D, según el punto de muestreo específico. Las muestras se transportan en recipientes con abundante hielo.

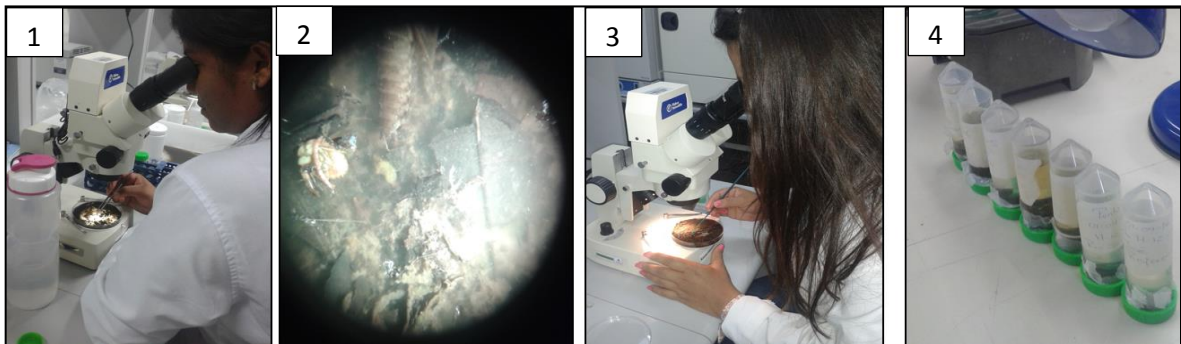
En la tabla 17 se presentan la cantidad de muestras colectadas de macroinvertebrados bentónicos.

Tabla 17.

*Cantidad de muestras recolectadas de macroinvertebrados bentónicos*

# Punto de Muestreo	Coordenadas en Sistema de Proyección CRTM 05		Fecha de muestreo	Hora del muestreo	# Muestras compuestas
	Este	Norte			
1	392417	1150516	01.04.2016	12:00	1
2	392008	1151943	01.04.2016	9:00	1
3	391089	1152679	01.04.2016	08:00	1
4	389977	1153332	31.03.2016	12:30	1
5	388175	1154442	31.03.2016	11:15	1
6	385466	1154822	31.03.2016	10:15	1
7	382568	1153950	31.03.2016	08:10	1

Para el análisis de macroinvertebrados bentónicos fue necesaria la realización de un tratamiento previo de las muestras, el cual consistió en separar los organismos de la materia orgánica colocándolos en tubos plásticos con etanol 80% v/v, lo que se conoce como la limpieza de la muestra. La separación se realizó del 13 al 18 de abril 2016, en las instalaciones del Laboratorio de Microbiología Ambiental del HIDROCEC-UNA, bajo la supervisión de una profesional en biología, quien recomendó la siguiente metodología (figura 31):



*Figura 31.* Pasos para la separación de organismos de la materia orgánica, laboratorio de Microbiología Ambiental del HIDROCEC, mayo 2016.

1. El contenido del recipiente de muestra se filtró con un colador de 300 micras sobre una bandeja plástica, el residuo del colador se depositó sobre una caja Petri y se le agregó agua destilada. Una vez preparada la muestra, se colocó en un estereoscopio (Fisher Scientific), donde a través de la utilización de una pinza entomológica, se hacen movimientos suaves para descubrir los organismos mezclados con la materia orgánica.
2. Los organismos fueron observados con el estereoscopio
3. Los organismos fueron extraídos con la pinza entomológica o un asa bacteriológica
4. Finalmente se depositaron en un tubo plástico de muestra con etanol 80%v/v, debidamente identificado.

Para un control de la calidad en el procedimiento, cada muestra de materia orgánica limpia fue revisada minuciosamente por otro estudiante, igualmente capacitado, repitiendo el procedimiento de extracción de ser necesario.

La identificación taxonómica de los macroinvertebrados bentónicos se llevó a cabo del 21 al 28 de abril de 2016, en las instalaciones del Laboratorio de Entomología de la Universidad Nacional de Costa Rica y fue realizada por un profesional en Biología a través de la utilización de un estereoscopio (Olympus Tokyo) y claves taxonómicas, guiándose por la siguiente metodología (figura 32):



*Figura 32.* Identificación de macroinvertebrados bentónicos en el Lab Entomología- UNA. Abril, 2016

1. La muestra de organismos contenida en el tubo plástico, fue depositada sobre una caja Petri que contenía una mezcla de agua destilada y alcohol etanol.
2. La caja Petri con la muestra fue colocada en el estereoscopio y observada nítidamente.
3. A través de la utilización de las claves taxonómicas, se logró identificar los organismos según su orden, clase, familia, y en algunos casos, el género al que pertenecen. Cada grupo de organismos pertenecientes a la misma familia por punto de estudio, se colocó en un vial plástico con etanol.

Una vez que se identificaron los organismos, se acudió al índice BWMP, modificado para Costa Rica, para definir la calidad biológica de las aguas según el valor de calidad que indica cada familia de organismos identificada en cada punto de muestreo. Además, también se utilizaron los índices biológicos de diversidad para riqueza (Margalef) y dominancia (Berger-Parker), aplicando las siguientes fórmulas:

*Índice de Riqueza Margalef*: propuesto para medir la riqueza de especies, de manera independiente al tamaño de la muestra, se basa en la relación entre S (especie o familia) y el número total de individuos observados (n), que se incrementa con el tamaño de la muestra.

$$R_1 = \frac{S-1}{\ln(n)} \quad (3.13)$$

S = Número total de especies menos uno.

Índice de Dominancia Berger-Parker: mide la dominancia de la especie o taxón más abundante.

$$dB - P = \frac{\# \text{ de individuos de la especie dominante}}{\sum \text{ de todos los individuos de todas las especies}} \quad (3.14)$$

La especie dominante es la que numéricamente es mayor a las demás.

### **3.4.2 Determinación de concentraciones Arsénico (As), Plomo (Pb) y Cadmio (Cd) en macroinvertebrados bentónicos**

El 20% de los organismos identificados pertenecen a la familia Leptohyphidae, distribuidos en los géneros *Leptohyphes sp.*, *Tricorythodes sp.* y *Vacupernius sp.*, por lo que, debido a su abundancia y la frecuencia de aparición en todos los puntos de muestreo, esta familia se eligió para determinar las concentraciones de metales (Pb, As y Cd). Además, también se eligió un organismo de gran tamaño de la familia Gomphidae, género *Herpetogomphus sp.*, cuya presencia está en los puntos 2 y 6, donde respectivamente se asume que son los puntos donde pueden encontrarse mayores y menores concentraciones de metales. El objetivo de esta actividad es determinar las concentraciones de cadmio, plomo y arsénico presentes en los organismos que se alimentan o viven en el sedimento. Esta actividad se realizó en el laboratorio del Departamento de Ciencia Ecológica, Facultad de la Tierra y Ciencias de la Vida, de la Universidad Libre en Amsterdam, Países Bajos.

Para llevar a cabo los análisis de las muestras, inicialmente se seleccionaron de 2 a 3 réplicas de organismos secos por cada género, de cada punto de muestreo, en su mayoría representada por un sólo organismo por réplica. Los análisis de las muestras se llevaron a cabo a través de los procedimientos estándares de operación del laboratorio.

Método de destrucción para organismos grandes, usando bombas (W0031) (Bleeker y Verweij, 2014):

1. Se preparó una mezcla de digestión mezclando 4 partes de  $\text{HNO}_3$  65% p.a. y 1 parte de  $\text{HCl}$  37% p.a. dentro de un matraz de teflón.
2. La muestra seca fue pesada en una microbalanza (Mettler, UMT2) (0,0000 g precisión) en el papel de pesaje y colocada en la bomba de destrucción (cada bomba y su tapa están numerados) (figura 33).



*Figura 33.* Bomba de digestión de muestras orgánicas, laboratorio del Departamento de Ciencia Ecológica, Facultad de la Tierra y Ciencias de la Vida, de la Universidad Libre en Amsterdam, Países Bajos, 2016.

3. Se añadieron 2 ml de la mezcla de la destrucción a cada bomba con la pipeta (25 ml) y se esperaron 15 minutos. Se cerraron las bombas y se colocaron en el horno BINDER ED53 (un máximo de 48 bombas)
4. La temperatura del horno fue de 140 °C y se ajustó el tiempo de la destrucción de 7 horas. Posterior a este tiempo el horno se dejó enfriar a temperatura ambiente y seguidamente las bombas fueron cuidadosamente abiertas con la llave.



5. Se utilizó un dispensador para añadir 8 ml de agua desmineralizada a la digestión. Agitando las bombas, las digestiones se vertieron en tubos de poliestireno. Los tubos se colocaron en un estante cubiertos con plástico dejándolos evaporar. Finalmente, se cerraron los tubos con tapas y se almacenaron a 4 ° C hasta el momento de medición.

Las digestiones de las muestras de organismos de mayor tamaño se recogieron en un volumen de 10 ml, ya que la medición normalmente se hace por medio de un AAS de llama (Perkin Elmer, AAnalyst 100). Cuando fue necesario medir las muestras en un horno de grafito AAS (PerkinElmer, PinAAcle 900Z), se diluyeron 3 veces más, debido a la alta concentración de ácido, por lo que, en algunos casos, la medición resulta inferior al límite de detección.

Los organismos pequeños fueron analizados a través del método de destrucción para mini organismos (W0011) (Verweij, 2014):

1. Para realizar la digestión de las muestras se utilizó una mezcla de HNO<sub>3</sub> 65% (Baker Ultrex II Ultra Pura) y HClO<sub>4</sub> 70% (Baker Ultrex Ultra Pura) en una proporción de 7:1.
2. Se colocaron 300 µl de la mezcla en los tubos que contenían las muestras y se colocaron en un calentador donde se varió la temperatura de 85 a 180°C por distintos rangos de tiempos. Se observaron los residuos de los tubos para saber si la digestión era completa.

Las digestiones de estas muestras fueron medidas en un horno de grafito AAS (PerkinElmer, PinAAcle 900Z) con 1 dilución.

Se utilizaron dos blancos de análisis (mezcla de digestión dentro de las bombas) y dos estándares de medición (DOLT-4) para material orgánico (Instituto de Estándares Nacionales de Medición, 2008). Para utilizar el DOLT-4 de una manera adecuada, se debe pesar al menos 1 g, sin embargo, en este procedimiento de minidestrucción sólo utilizan alrededor de 0,5 mg, por lo que el resultado es que los valores pueden diferir de los valores certificados, pero hasta el momento no existe una mejor alternativa. En el certificado emitido en el 2008, se certifican los siguientes valores como estándares DOLT-4: As ( $9,66 \pm 0,62$ ), Cd ( $24,3 \pm 0,8$ ) y Pb ( $0,16 \pm 0,04$ ).

### **3.5 Alternativas de manejo para las lamas mineras**

Para obtener la información sobre el manejo de lamas mineras, se hizo una revisión bibliográfica en publicaciones y estudios donde se presentan acciones que contribuyeron a disminuir las concentraciones de metales en los lixiviados. En muchos casos, la neutralización de las lamas disminuyendo los procesos de oxidación a través de compuestos alcalinos presentes en rocas, fue un método muy efectivo. Con la información recabada y la obtenida a través de los resultados de este estudio, se presentó a las diferentes autoridades del gobierno (MINAE, MINSA, MAG, Municipalidades de Cañas y Tilarán), los riesgos y posibles alternativas para el manejo de las lamas. Esta actividad permitió conocer las opiniones, aportes y definir responsabilidades para llevar a cabo la alternativa más viable.

Sumado a esto, se realizó una visita a la zona de estudio para una revisión técnica por parte de un especialista en ingeniería civil de la municipalidad de La Cruz, quien, habiendo observado las condiciones del terreno, realizó recomendaciones importantes a la hora de llevar a cabo la construcción de obras de retención del terreno.

## **CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

### **4.1 Lamas mineras como fuente de contaminación por metales**

#### **4.1.1 Composición de las lamas mineras**

Las lamas que resultaron de la extracción de oro y plata con cianuro de sodio (NaCN) en Líbano (Castillo, 2015), y cuya composición está relacionada con la geología del yacimiento epitermal del tipo sado de la mina La Esperanza, se encuentran finamente trituradas (100-150  $\mu\text{m}$ ) (Madrigal, 2015), lo que hace que las mismas tengan un área de exposición superficial muy grande a los procesos de meteorización, el cual ha resultado en la liberación de metales al ambiente, tal y como se ha observado en otras regiones mineras (Plumlee, 1994; Smith y Huyck, 1999, citado por Corrales y Martín, 2013). La interacción de las lamas con los procesos naturales ha dado lugar a la formación de una superficie agrietada de coloración café-amarilla, lo cual indica un grado de oxidación avanzado. Sin embargo, las lamas son más compactas internamente, donde se observa un cambio en la coloración a gris, lo que evidencia la ausencia o bajo grado de oxidación (figura 34) (Corrales y Martin, 2013).

Durante las precipitaciones, el agua que interactúa con las lamas no drena por gravedad en las capas inferiores debido a las altas fuerzas de capilaridad generadas por partículas finas que las conforman. Por esta razón, las capas inferiores (por debajo de la superficie seca, aproximadamente a los 2 m de profundidad) originalmente depositadas, permanecen saturadas con agua por largo tiempo, independientemente de la estación climática del año (Villachica y Sinche, 1984). Esta condición produce en las lamas estructuras sueltas y blandas, por lo que son susceptibles de perder resistencia durante licuefacción sísmica o por la erosión hídrica (Seed, H., Tokimatsu, K., Harder, L., and Chung, R., 1985). Sin embargo, la densidad aparente ( $d_a$ ) relativamente alta de las lamas ( $1\ 936 \pm 39\ \text{kg/m}^3$ ), le confieren cierta estabilidad debida a los minerales que las componen, lo cual contribuye a reducir la extrema erosión.

Afortunadamente, la pila de recolección de estos materiales se construyó de forma rectangular, por lo que, a través del dimensionamiento de la zona, se pudo estimar que el volumen depositado de lamas es aproximadamente de  $54\ 737,50\ m^3$ . Las dimensiones promedio y las áreas (A y B) de donde se obtuvieron las muestras compuestas de lamas (Lib A y Lib B), son mostradas en la figura 35.

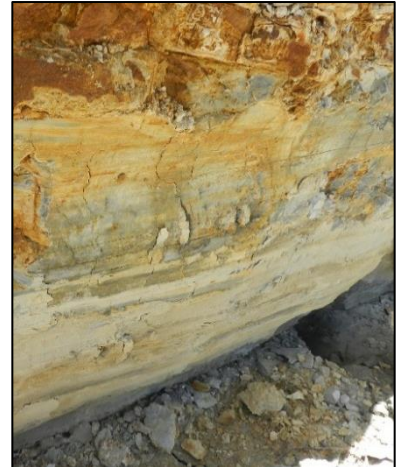


Figura 34. Perfil vertical de las lamas mineras (2014)



Figura 35. Dimensiones de las lamas y áreas de muestreo (A y B) en donde fueron colectadas las muestras compuestas de lamas (Lib A y Lib B), Líbano de Tilarán. Julio, 2014.

Según las pruebas de DRX realizadas a las muestras Lib A y Lib B, las lamas resultante de la extracción del oro y la plata desde los minerales primarios de mena, tienen una composición de minerales primarios no metálicos de ganga como el cuarzo ( $\text{SiO}_2$ ) mayoritariamente, la illita/esmectita/montmorillonita ( $\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ) y la clorita ( $(\text{Mg}_5\text{Al})(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ ), minerales primarios metálicos de ganga como la pirita ( $\text{FeS}_2$ ) y minerales secundarios como el sulfato de calcio di hidratado, también conocido como yeso ( $\text{Ca}(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2$ ), que se formó debido a la adición de cal como neutralizador y la presencia de los minerales neutralizantes, y la magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). Cualitativamente, los minerales que se encontraron en mayor proporción son el cuarzo y el yeso, y en menor proporción la pirita y clorita (difractogramas de las muestras Lib A y Lib B, anexo 4).

La pirita presente en las lamas forma enlaces con los elementos calcófilos como el plomo (Pb), arsénico (As), el cadmio (Cd) y el cobre (Cu). El cromo (Cr) posiblemente se encuentre en formaciones minerales como parte de silicatos o cromatos en presencia de oxígeno (Clasificación Goldschmidt). Estos metales se encuentran en las lamas y provienen del yacimiento de esta zona minera (tabla 18).

Tabla 18.

*Concentraciones de Metales (mg/kg) en muestras compuestas Lib A y Lib B*

Identificación de la muestra	Cromo (Cr) ( $\pm 2$ )*	Cadmio (Cd)	Cobre (Cu) ( $\pm 3$ )*	Manganeso (Mn) ( $\pm 9$ )*	Plomo (Pb) ( $\pm 24$ )*	Aluminio (Al) ( $\pm 2$ )*	Arsénico (As) ( $\pm 2$ )*	Mercurio (Hg)
Lib A	18	6,4	90	387	355	6 500	177	<0,2
	17	5,4	91	346	287	7 600	162	<0,2
	18	5,7	89	335	328	6 600	193	<0,2
Lib B	29	1,4	65	183	345	6 000	189	<0,2
	30	1,2	66	173	417	4 800	202	<0,2
	27	1,6	75	186	407	5 800	223	<0,2
Promedio $\pm$ DE	23 $\pm$ 6	3,6 $\pm$ 2,2	79 $\pm$ 11	268 $\pm$ 89	356 $\pm$ 45	6 200 $\pm$ 853	191 $\pm$ 19	<0,2
CV	26,1	61,9	14,0	33,2	12,5	13,7	10,0	-

\*El valor reportado entre paréntesis representa la incertidumbre de la medición analítica; DE: Desviación Estándar CV: Coeficiente de Variación.

Según los valores de CV (tabla 18) puede observarse una alta heterogeneidad en cuanto al contenido de metales (cadmio, manganeso, cromo) en las lamas. Adicionalmente, el hecho de que las concentraciones de cadmio, cobre, manganeso y aluminio en la muestra Lib A sean superiores a las de la muestra Lib B, representa una distribución espacial heterogénea de estos metales en las lamas. Esta variación podría ser el resultado de los trabajos mecánicos de remoción y nivelación del terreno de las lamas, realizados al momento de la colecta de las muestras compuestas Lib A y Lib B, lo que contribuyó a mezclar material de diferentes profundidades y con diferentes grados de oxidación.

En el orden de mayor a menor concentración, los metales cuantificados en las lamas resultaron ser: Al>Mn>Pb>As>Cu>Cr>Cd>Hg (tabla 18). Las concentraciones altas de aluminio y manganeso son debidas principalmente a que estos metales forman parte de la estructura de las arcillas presentes, por lo que también tienen un origen natural.

Las concentraciones de mercurio en las lamas podrían encontrarse a un nivel de trazas, por lo que se puede aseverar que no representan un problema ambiental en este medio. En el proceso industrial no se utilizó mercurio durante las extracciones del oro, y según el tipo de yacimiento de esta zona, este elemento podría estar presente, pero en concentraciones analíticamente no detectables.

La presencia de algunos metales en altas concentraciones en las lamas (tabla 18) imposibilita que estas puedan ser aprovechado para algunas actividades como la agricultura, ya que según la regulación de la norma canadiense (Canadian Council of Ministers of the Environment) (CCME, 2014), por ejemplo, en el caso del arsénico, su concentración en suelos para uso agrícola o para uso residencial, no debe superar los 12 mg/kg. Las plantas terrestres comestibles pueden acumular arsénico por absorción a través de las raíces, o por adsorción aerotransportado en las hojas (Higueras y Oyarzun, 2005).

El plomo es otro de los metales tóxicos cuya presencia en las lamas podría implicar riesgos a la salud humana. Según la regulación de la norma canadiense (CCME, 2014), el contenido de plomo en el suelo para uso agrícola no debe superar los 70 mg/kg, y para uso residencial, los 140 mg/kg. La concentración promedio de plomo en las lamas (tabla 18) es superior a esos valores, por lo que utilizarlas para esos fines implica un riesgo para la salud humana, ya sea por la ingesta de alimentos contaminados con plomo o por el contacto físico con el material particulado fino (10-100  $\mu\text{m}$ ), tal como se encuentran en las lamas. Durante la época seca, el particulado fino podría ser transportado por erosión eólica hasta las viviendas más cercanas al sitio. La partícula fina se adhiere fuertemente a la piel, es más soluble en el tracto gastrointestinal y es fácilmente absorbible a través del sistema respiratorio (Higueras y Oyarzun, 2005).

La presencia de otros metales como el cobre, cuyas concentraciones registradas (tabla 18) superan las recomendadas para un suelo de uso residencial y agrícola, 63 mg/kg (CCME, 2014), y el cadmio con valores superiores a los recomendados para uso agrícola 1,4 mg/kg (CCME, 2014), se suman a la evidencia con la que se puede determinar a ésta como una zona de riesgo, que debe ser manejada cuidadosamente.

En el pueblo de Líbano se observó que en los terrenos donde se ha utilizado material de lamas para hacer rellenos y cultivos, las plantas que crecen lo hacen de forma anormal con una visible afectación, presentando por ejemplo una coloración y forma diferente, esto en comparación con las plantas de la misma especie cultivadas en suelo limpio de material mineral.

La presencia de las lamas y el uso de las mismas en los vecindales de la comunidad de Líbano, implica la alteración de las condiciones naturales del río y una posible afectación a la salud humana, no sólo por las altas concentraciones de metales, sino además por las miles de toneladas de material minero que las componen (aproximadamente unas 105 958 ton), de las cuales, se ha cuantificado que aproximadamente 656,9 ton son de aluminio, 37,8 ton de plomo, 28,4 ton de manganeso, 20,2 ton de arsénico, 8,4 ton de cobre, 2,5 ton de cromo y 0,4 ton de cadmio.

#### 4.1.2 Lixiviación de metales en las lamas

Los procesos geoquímicos que ocurren en las lamas dan lugar a la oxidación de la pirita principalmente en la superficie del terreno durante la época lluviosa. Las lamas tienen un pH superior a 4,0, por lo que la oxidación de las mismas es controlada por los procesos abióticos y podría ser favorecida por un balance entre el agua y el oxígeno (Reacción 1) (Ramos *et al.*, 2004).

La prueba cinética con celda húmeda realizada con las lamas simuló los procesos naturales de oxidación y lixiviación que pueden tener lugar en las mismas; por lo que la muestra Lix 1 representa el lixiviado que se produce en la transición de la época seca a la lluviosa, durante las primeras precipitaciones, y la muestra Lix 2 representa el lixiviado que se obtiene de las lamas húmedas y oxidadas durante época lluviosa (tabla 19). Con esta prueba se demostró que la oxidación de la pirita puede ser más rápida durante los periodos de días soleados (Belzile *et al.*, 2004, citado por González *et al.*, 2008), debido a que el calor actúa como un catalizador de la reacción, por lo tanto, se da mayormente a nivel superficial, en donde la difusión del aire favorece la oxidación.

Tabla 19.

*Concentraciones (mg/l) y parámetros de los lixiviados Lix 1 y Lix 2 obtenidos a través de pruebas cinéticas con celda húmeda.*

Muestra	pH	Conductividad Eléctrica (CE)( $\mu\text{s}/\text{cm}^{-1}$ )	Potencial Redox (Eh) (mV)	Hierro (mg/l)	Sulfatos (mg/l)
Lix 1	4,16	3 620	274,75	1,61	3 029,24
Lix 2	4,41	465,6	218,5	21,45	267,11



En la primera muestra (Lix 1), durante la reacción de oxidación de la pirita (Reacción 1) en presencia de oxígeno y agua, se produce ácido sulfúrico (expresado en la concentración de sulfatos) y el ion de  $\text{Fe}^{2+}$  en solución, esta condición origina una mayor acidez ( $\text{pH} \sim 4$ ), contenido de sulfatos y posiblemente la liberación de metales al medio.



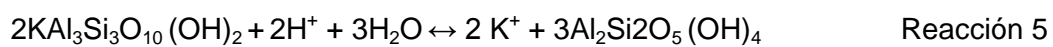
En la segunda muestra (Lix 2), la humedad en la celda, la oxidación y la acidez, permiten que el  $\text{Fe}^{2+}$  como ion continúe oxidándose hasta  $\text{Fe}^{3+}$  (Reacción 2). Debido al proceso de amortiguamiento de la acidez que se da por la presencia de minerales neutralizantes en las lamas, la condición del pH podría permitir que cierta cantidad de  $\text{Fe}^{3+}$  precipite produciendo hidróxido férrico sólido (Reacción 4), lo que ocurre a  $\text{pH} > 4$  (tabla 19). Los minerales neutralizantes presentes se disuelven bajo estas condiciones y reaccionan con la pirita, lo que aumenta un poco el pH (tabla 19), disminuye el potencial Redox (tabla 19) y la solubilidad de los sulfatos permitiendo la formación de yeso, por lo tanto, la conductividad del lixiviado (tabla 19).



La condición del pH de las lamas permite la disolución del hierro ( $\text{Fe}^{2+}$ ) (Rose y Cravotta, 1998, citado por González *et al.*, 2008) y consecuentemente sea este el que se encuentre en mayor concentración en el material que es transportado por lixiviación o escorrentía hacia el río San José.

La acidez producida por el ácido sulfúrico en las reacciones de oxidación de la pirita, es inversamente proporcional a la conductividad, según como se observa en la tabla 19, esto es debido a que los pHs más ácidos contribuyen a disolver mayor cantidad de minerales aumentando de esta forma la conductividad del agua que precipita e interactúa con las lamas. A su vez, las conductividades se relacionan con las concentraciones de sulfatos, cuanto mayor sean éstas, mayores son las conductividades.

El ácido sulfúrico liberado en la reacción de oxidación de la pirita (Reacción 5), también solubiliza la illita y la clorita permitiendo la neutralización de las lamas. Este proceso, aporta algunos aluminosilicatos, precipitan los sulfatos como yeso, liberan al medio iones de  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$  y  $\text{HCO}_3^-$  y contribuyen a subir los valores de pH (Langmuir, 1997, citado por Ramos *et al.*, 2004), situación que favorece la adsorción de los iones metálicos en las superficies de óxidos de hierro presentes formando oxihidróxidos metálicos y evitando su liberación al medio ambiente (Corrales y Martin, 2013). Sin embargo, la capacidad de neutralización de estos minerales (aluminosilicatos) es de menor intensidad debido a su baja tasa de intemperismo respecto a los carbonatos (Plumlee, 1999, Ramos *et al.*, 2004).



A como se ha declarado previamente, las lamas fueron tratadas con Cal (CaO) para eliminar el cianuro (NaCN) y amortiguar la acidez por oxidación (Castillo, 2015 y Madrigal, 2015). Sin embargo, la oxidación de la pirita por oxígeno y agua genera 4 moles de protones de hidrógeno ( $\text{H}^+$ ), por lo que ni la cal ni los minerales neutralizantes naturales presentes son suficientes para precipitar completamente el ácido sulfúrico en forma de yeso y neutralizar los procesos de oxidación superficial que han continuado por años (Dold, 1999, citado por Ramos *et al.*, 2004). A pHs bajos los metales son desplazados de los óxidos por los cationes de hidrógeno ( $\text{H}^+$ ) (Triverdi *et al.*, 2000, citado por Peluso, 2011), de esta forma son liberados en el agua que precipita involucrándose en asociaciones químicas y los procesos de transporte como la lixiviación y la escorrentía, lo que sugiere que esta zona sea considerada la principal fuente de contaminación por metales en los ríos San José y posteriormente Cañas.

Las concentraciones de metales presentes en la muestra compuesta por la mezcla de Lix 1 y Lix 2, se presentan en la tabla 20:

Tabla 20.

*Concentraciones de metales (mg/l) en lixiviado de muestras compuestas (Lix 1 + Lix 2).*

Metal	Concentración (mg/l)
Aluminio (Al)	75,880
Arsénico (As)	0,411
Bario (Ba)	0,346
Cadmio(Cd)	1,230
Cobre (Cu)	3,853
Cromo (Cr)	0,019
Hierro (Fe)	44,046
Magnesio (Mg)	107,455
Manganeso (Mn)	21,827
Mercurio (Hg)	< LD
Níquel(Ni)	1,365
Plata (Ag)	0,101
Plomo (Pb)	1,026
Zinc (Zn)	126,913
Vanadio (V)	0,100

<LD: Menor que el límite de detección del método de mercurio (0,005 mg/l)

Las concentraciones mayores (tabla 20) indican una lixiviación con mayor facilidad (más lábiles) de esos metales y/o una mayor cantidad de estos en las lamas. Contario a esto, las bajas concentraciones indican la presencia de metales con poca movilidad (más estables) y/o que estos se encuentran en menor cantidad en las lamas. Sin embargo, al juzgar por sus concentraciones en los lixiviados (ver tabla 20) y las condiciones en que éstos se producen, el orden de menor a mayor estabilidad de los metales en las lamas es el siguiente: Zn>Mg>Al>Fe>Mn>Cu>Ni>Cd>Pb>As>Ba>Ag>V>Cr. El contenido de algunos metales en las lamas no se relaciona con su concentración en los lixiviados, ya que, si, por ejemplo, se compara el cromo con el cadmio, se puede observar que la concentración del cromo en el lixiviado es un poco más de 60 veces inferior a la del cadmio, aun cuando las toneladas de cromo en las lamas son 6 veces mayores a las del cadmio. El arsénico por su parte, tiene una concentración 9 veces menor a la del cobre en el lixiviado compuesto, pero su contenido en toneladas en las lamas es más de 2 veces mayor a la del cobre.

El aluminio y el manganeso son metales que se encuentran en grandes cantidades en las lamas y también son mayormente lixiviados. Esta condición puede deberse a que, al formar parte de la estructura química de las arcillas o minerales neutralizantes, y éstos sean disueltos en los procesos de oxidación de la pirita, sean más fácilmente liberados. Además, el yeso presente en las lamas puede reaccionar con el  $Al^{+3}$  soluble contribuyendo a su liberación desde el suelo (Chen y Dick, 2011).

El yeso presente en las lamas puede estar contribuyendo a reducir la dispersión de las arcillas originada por la repulsión mutua entre iones altamente hidratados, tales como  $Na^{2+}$  y  $Mg^{2+}$ . Estos iones son atraídos a la superficie de las partículas de arcilla promoviendo la floculación de los suelos, lo cual está dando lugar a la formación y estabilización de la estructura de las lamas. Esto permite una mayor infiltración y percolación del agua y el aire (Norton *et al.*, 1993; Norton y Rhoton, 2007, citado por Chen y Dick, 2011).

La prueba de infiltración en las lamas dio como resultado una capacidad de infiltración (f) de 239 mm/día en esta zona, lo que se relaciona con la permeabilidad del terreno, visiblemente mayor en la superficie donde los poros del suelo no se encuentran saturados, tal como si ocurre en las partes inferiores de este depósito de minerales. Sin embargo, tomando en cuenta que: a) en esta zona no hay vegetación que intervenga con la infiltración, b) que es un suelo desnudo y por lo tanto con una superficie permanentemente expuesta al impacto físico directo de las lluvias que lo compactan destruyendo su estructura, y c) que además las partículas finas de las arcillas que son removidas desde la superficie hacia el interior de las lamas llenando los poros y las grietas, existe un retardo de la infiltración (Custodio y Llamas, 2001) dando lugar a la escorrentía y/o evaporación del agua, aunque en menor medida, tal como se puede observar en la figura 36.

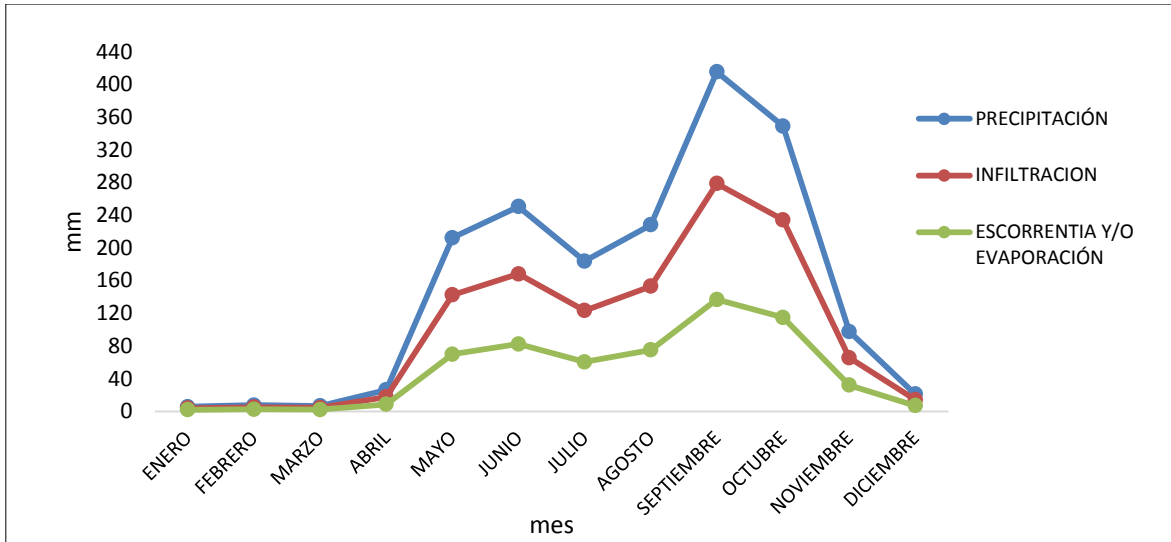


Figura 36. Comportamiento de las aguas que precipitan sobre las lamas y que posteriormente se infiltran y que forma escorrentías superficiales (2001-2015)

El periodo de precipitaciones (abril a diciembre) alcanza su punto máximo en el mes de septiembre (figura 36), en el cual se da la mayor infiltración (278,90 mm) y la mayor escorrentía superficial/evaporación (136,80 mm). Durante este mes, el agua que precipita en la montaña contigua a la zona de lamas (corta aguas de la cuenca del río San José), también forma parte del volumen que se lixivia o escurre desde esta zona. En los meses con menores precipitaciones (diciembre a marzo), la mayoría del agua que precipita se infiltra y la cantidad restante se evapora. Estos procesos ocurren principalmente a nivel de superficie, debido a que el agua de lluvia no puede penetrar las capas más internas de las lamas donde hay saturación, por lo tanto, el agua que se infiltra viaja de acuerdo a la pendiente del terreno saturando las partes más bajas de la zona de lamas hasta llegar al río San José con la carga de contaminantes. De acuerdo con lo observado durante la prueba de infiltración, en los sitios más altos y planos en el área de las lamas, el agua se infiltra rápidamente hasta alcanzar la saturación en un tiempo mayor a 2 h. En los sitios ubicados en la parte media donde además se observa una mayor inclinación, el agua se infiltra con menor velocidad alcanzado la saturación en 1h, y en los sitios más bajos, donde además se observa mayor erosión (figura 37), la saturación se obtiene en menos de 1h.



*Figura 37.* Procesos de erosión observados en las lamas (2016)

Los metales que son solubilizados son transportados desde las lamas hacia el río por medio del agua que se infiltra, así como probablemente del agua que escurre superficialmente. Por otro lado, el yeso no contribuye con la acidez en el medio y su presencia está asociada a la ubicuidad del calcio y el sulfato, sin embargo, éste es altamente soluble (241 g/l), por lo que se disuelve fácilmente durante las precipitaciones contribuyendo con el arrastre de materiales desde las superficies de las lamas al río (Weast, 1986, citado por Seal II y Foley, 2002).

En la figura 38 se puede observar la carga estimada de contaminantes metálicos (Cu>Cd>Pb>As>Cr) transportados mensualmente por el lixiviado de las lamas hacia el río. La estimación de la carga de contaminantes para todos los metales analizados en el lixiviado de las lamas se puede observar en el anexo 5.

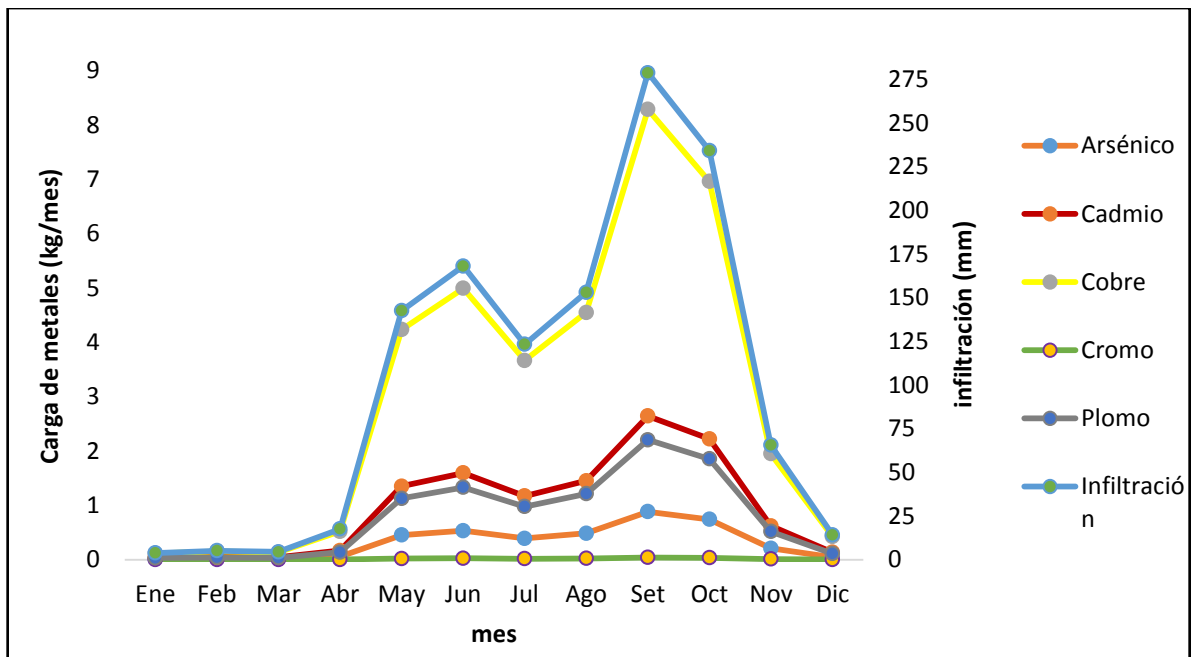


Figura 38. Carga de contaminantes (CC) metálicos (kg/mes) en el lixiviado del área de lamas (2001-2015).

La presencia de calcio en las lamas podría estar contribuyendo a que la movilización del cadmio sea más rápida, debido a las reacciones de intercambio iónico (Oyarzun *et al.*, 2011).

En los meses con mayores precipitaciones (septiembre, octubre y junio) se producen más lixiviados con mayor carga de contaminantes metálicos desde las capas superficiales de las lamas, por lo que existe una mayor probabilidad de que los contaminantes lixiviados lleguen hasta el río San José a través de la pendiente del terreno.

#### 4.1.2 Distribución espacial y presencia estacional de metales en aguas y sedimentos

Durante la época lluviosa los metales que forman parte de la composición de las lamas oxidadas se incorporan al río a través de dos mecanismos: a) en los lixiviados que alcanzan las aguas de los ríos; en forma disuelta asociados a las diferentes especies químicas, así como en forma particulada asociados a las partículas minerales y coloidales y b) la erosión hídrica de las lamas que transporta a través de las escorrentías superficiales a los metales asociados al material particulado con un tamaño de grano relativamente mayor, que posteriormente forma parte de los sedimentos. Dependiendo de las condiciones físicas y químicas naturales de las aguas de los ríos San José y Cañas, los metales que son transportados desde las lamas, se particionan entre la fase acuosa y la fase particulada. Los metales asociados a la fase particulada posteriormente sedimentan formando parte del lecho del río (Rand *et al.*, 1995; Walker *et al.*, 2006, citado por Peluso, 2011), a como lo sugieren las concentraciones cuantificadas en los sedimentos, en donde se convierten en compuestos con mayor o menor estabilidad, toxicidad y biodisponibilidad (Oyarzun *et al.*, 2011). La composición física y química de las aguas de los ríos San José y Cañas en las épocas lluviosa y seca, se presentan en la tabla 21:

Tabla 21.  
Concentraciones (mg/l) y valores de parámetros fisicoquímicos en las aguas de los ríos San José y Cañas (2015-2016).

Parámetro	Época lluviosa 2015			Época seca 2016		
	FQ - 1	FQ - 2	FQ - 3	FQ - 1	FQ - 2	FQ - 3
pH (unidades de pH)	8,01	7,96	8,00	8,52	8,6	8,7
Conductividad ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	212,1	226,7	131,8	189	185	123
Sodio	8,71	11,64	6,15	8,7	8,9	6,4
Potasio	3,28	3,33	1,06	3,1	3,1	1,5
Calcio	17,87	18,5	11,09	18,2	18,5	13
Magnesio	6,7	7,2	3,9	6,4	6,6	4
Hierro	0,26	0,23	<0,07	<0,07	<0,07	<0,07
Cloruro	4,63	4,8	3,65	3,05	3,57	3,98
Sulfato	14,4	16,6	5,99	6,9	7,8	4,53
Bicarbonato	114,5	119	76	116,5	117,5	78
Amoniaco	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
Dureza de Calcio y Magnesio	61,6	64,6	37,7	61,9	63,1	42,7



Las concentraciones de hierro cuantificadas en las aguas del río San José, durante la época lluviosa (tabla 21), no tienen relación con la presencia de las lamas, ya que las concentraciones de hierro son mayores en el sitio FQ-1 (antes de las lamas), por lo que posiblemente el hierro provenga de los suelos erosionados a través de la escorrentía superficial.

En la tabla 21 y en el anexo 6 (Diagrama de Piper) se observa que la clasificación hidroquímica del agua en los ríos San José y Cañas, es bicarbonatada cálcica magnésica y no se observó cambio estacional en la hidroquímica, e indica que estas sales originan un pH alcalino para el agua de estos ecosistemas. Aun cuando el carácter hidroquímico no varió entre muestreo, las concentraciones de las sales son relativamente mayores en las aguas colectadas en la época lluviosa. También se observó una variación espacial indicada por el aumento en las concentraciones de algunos parámetros medidos en el sitio FQ-2 (después de lamas) en comparación con el sitio FQ-1 (antes de las lamas), lo que está relacionado con la presencia de las lamas y el aporte de materiales provenientes de esta zona.

En época lluviosa el caudal del río San José fue de 0,24 m<sup>3</sup>/s (transecto desde el sitio FQ-1 a FQ-2), y durante la época seca el caudal resultó ser 8 veces menor (0,03 m<sup>3</sup>/s), por lo tanto la CC es prominente en el período de precipitaciones (tabla 22) y acertadamente su fuente son las lamas mineras.

Tabla 22.

*Carga de contaminantes (CC) (kg/día) en el río San José*

Parámetro	Carga de contaminantes (CC). Muestreo en época lluviosa, 2015	Carga de contaminantes (CC). Muestreo en época seca, 2016
Sodio	60,4	0,6
Potasio	1,0	<LC
Calcio	13,0	0,9
Magnesio	10,3	0,6
Hierro	<LC	<LC
Cloruro	3,5	1,5
Sulfato	45,4	2,7
Bicarbonato	92,8	3,0

<LC: Menor que el límite de cuantificación del método de hierro (0,07 mg/l)

Por un lado, los altos contenidos de sodio observados en el río San José (tabla 22) podrían ser producto de su liberación desde las lamas debido al intercambio catiónico que se da con el calcio asociado al yeso, en presencia del agua de lluvia (Chen y Dick, 2011). Por otro lado, los aportes de magnesio, potasio y bicarbonatos podrían provenir de la disolución de las arcillas neutralizantes en los procesos de oxidación de la pirita. En los casos del sulfato y el calcio podrían estar asociados a las cantidades de yeso en las lamas.

En general, en la época seca se observó una disminución de la CC, sin embargo, las lamas continúan aportando contaminantes químicos, por su cercanía al río, y, en consecuencia, existe un arrastre continuo de materiales facilitado por la alta solubilidad del yeso.

A pesar de que la precipitación y la disolución de los metales no ocurren de forma instantánea debido a la cinética de las reacciones ocurridas en el agua (Oyarzun *et al.*, 2011), las concentraciones de metales como el cromo, cobre, plomo y arsénico en las aguas colectadas en época lluviosa 2015 y la de esos mismos metales más el cadmio en las aguas colectadas en la época seca 2016 en los ríos estudiados, estuvieron por debajo del límite de cuantificación del método análisis del laboratorio químico. Probablemente la carga de metales que llega al agua del río en época de lluvia, pueda ser diluida por el aumento del caudal del mismo, y consecuentemente, la biodisponibilidad de estas sustancias se vea reducida en dependencia de sus concentraciones trazas en el agua.

La calidad química en cuanto al contenido de metales en el agua se encuentra dentro del límite aceptable para el consumo humano, protección de la vida acuática y uso agrícola en cualquier tipo de suelo, según el Reglamento para la Evaluación y Clasificación de la Calidad de Cuerpos de Agua Superficiales, en Costa Rica (Nº 33903-MINAE-S, 2007).

Los valores de los parámetros como pH, conductividad, salinidad, potencial Redox, temperatura y oxígeno disuelto de las aguas de los ríos San José y Cañas, están relacionadas con su condición física y química, y al mismo tiempo son controladores del particionamiento de los metales entre la columna de agua y los sedimentos.

Los resultados de los parámetros fisicoquímicos medidos en el campo durante los muestreos de agua superficial y sedimentos, en cada campaña muestreo (época lluviosa y seca), se exponen en las tablas 23 y 24:

Tabla 23.

*Parámetros fisicoquímicos de las aguas de los ríos San José y Cañas, medidos en campo durante la época lluviosa, 2015.*

# Punto de Muestreo	Parámetros de Campo							
	pH	(CE) (μS/c)	OD (mg/L)	T (C°)	% Oxígeno	Salinidad (mg/L)	STD (ppm)	(Eh) (mV)
1	8,08	197,5	7,97	23,2	94,5	98,26	99,70	273,3
2	8,10	222,9	8,00	24,8	95,7	112,2	113,80	108,5
3	7,84	139,9	8,30	23,0	97,5	72,18	72,04	143,7
4	7,80	142,2	8,07	24,0	95,5	72,45	72,83	103,8
5	7,75	144,3	8,20	24,8	98,7	74,4	74,00	115,7
6	8,00	141,2	8,40	23,5	97,0	73,03	73,27	144,0
Margen de Error (E)	7,93 ± 0,16	164,7 ± 38,0	8,19 ± 3,31	23,9±0,8	96,5 ± 1,6	68,9 ± 34,8	84,3 ± 18,9	148,2 ± 66,9

CE: Conductividad Eléctrica; OD: Oxígeno Disuelto; T: temperatura; STD: Sólidos totales disueltos; Eh: potencial Redox.

Tabla 24.

*Parámetros fisicoquímicos de las aguas de los ríos San José y Cañas, medidos en campo durante la época seca, 2016.*

# Punto de Muestreo	Parámetros de Campo							
	pH	(CE) (μS/c)	OD (mg/l)	T (C°)	% Oxígeno	Salinidad (mg/l)	STD (ppm)	(Eh) (mV)
2	7,84	203,4	8,14	23,6	92,6	100,2	102,0	117,4
3	8,26	145,0	8,13	23,7	98,1	71,00	71,43	107,0
4	8,34	146,5	7,94	26,1	97,5	72,0	72,04	96,7
5	8,39	148,6	7,89	27,8	98,6	74,1	73,22	93,3
6	8,14	151,2	8,63	23,0	100,4	74,95	76,12	93,8
7	8,36	148,7	8,53	25,4	103,1	74,55	74,74	83,5
Margen de Error (E)	8,22 ± 0,22	157,2 ± 23,8	8,21 ± 0,32	24,9±1,9	98,4±3,7	77,8 ± 11,6	78,3±12,3	98,6 ± 12,5

CE: Conductividad Eléctrica; OD: Oxígeno Disuelto; T: temperatura; STD: Sólidos totales disueltos; Eh: potencial Redox.

A través de la prueba de distribución t de Student utilizada para calcular el error estándar  $E$ , asociado al promedio de cada parámetro fisicoquímico registrado en campo durante época lluviosa y época seca (tablas 23 y 24), con un nivel de confianza de  $p \leq 0,05$ , se observa que existen diferencias significativas especialmente entre los parámetros de CE, Salinidad y STD medidos en el punto 2 durante las dos épocas, en relación con los otros puntos estudiados. Lo que sugiere que esta variación específica se deba a la cercanía de las lamas con el punto 2 en el río San José, y que las aguas del río Cañas es fisicoquímicamente estable en cada época del año, contribuyendo a que los compuestos metálicos formados bajo estas condiciones, no cambien.

El pH de las aguas del río San José (a partir del punto 2) y el del río Cañas, es superior a 7,7 (tablas 23 y 24). Esta condición alcalina podría permitir que algunos metales precipiten desde la columna del agua a través de la formación de complejos con los sulfatos, carbonatos o aluminosilicatos y/o a través de la absorción por óxidos de hierro, aluminio y manganeso, o por la formación de complejos orgánicos cuyo destino es la fase sedimentaria (Triverdi *et al.*, 2000, citado por Peluso, 2011), permitiendo a éstos actuar como eficientes receptores de metales.

Los valores positivos del potencial Redox (Eh) indican que la condición alcalina del agua de ambos ríos permite que una mayor cantidad de electrones pueda ser cedida a sustancias oxidantes promoviendo en cierta forma su estabilidad (Kuprat, 2016). Así, por ejemplo, cuando las sales ferrosas ( $Fe^{+2}$ ) que son transportadas en condiciones ácidas desde las lamas, entran en contacto con el oxígeno disuelto en el agua, se convierten en férricas por oxidación y se precipitan en forma de  $Fe(OH)_3$  en los sedimentos, manteniéndose insoluble en esas condiciones (CEPIS/OPS, 2004), y por lo cual no se cuantifica una carga de contaminantes de hierro en el agua del río San José (tabla 22).

En el caso de los sedimentos, los valores de pH (tabla 25) son menores que los registrados en el agua (tablas 23 y 24), lo cual se debe a que los sedimentos además de estar conformados por compuestos alcalinos precipitados durante las reacciones químicas en el agua, también contienen el agua intersticial, fragmentos de rocas y minerales inorgánicos provenientes del suelo erosionado (arcillas), la materia orgánica (mezclas de proteínas, carbohidratos, lípidos y sustancias húmicas), y desechos celulares de la actividad bacteriana, producidos en la oxidación de compuestos orgánicos biodegradables provenientes de aguas domésticas y escorrentía superficial (Del Castillo, 2008, citado por Herrera, Rodríguez, Coto, Salgado y Borbón, 2013 y Peluso, 2011). La presencia de estos componentes en los sedimentos, especialmente los orgánicos y las arcillas naturales, permiten que las concentraciones de algunos metales aumenten en esta fase (Ramírez, 2009).

Tabla 25.

*Valores de pH medidos en los sedimentos de los ríos San José y Cañas en épocas lluviosa y seca (2015-2016)*

# Punto de muestreo	pH sedimento-época lluviosa	pH sedimento-época seca
1	6,35	*
2	7,24	7,10
3	7,31	7,03
4	7,21	7,19
5	7,46	6,65
6	7,23	6,97
7	*	6,70

\* no se realizaron muestreos de sedimento.

La distribución espacial de las concentraciones de los metales en los sedimentos se puede observar en los Gráficos de las figuras 39 y 40.

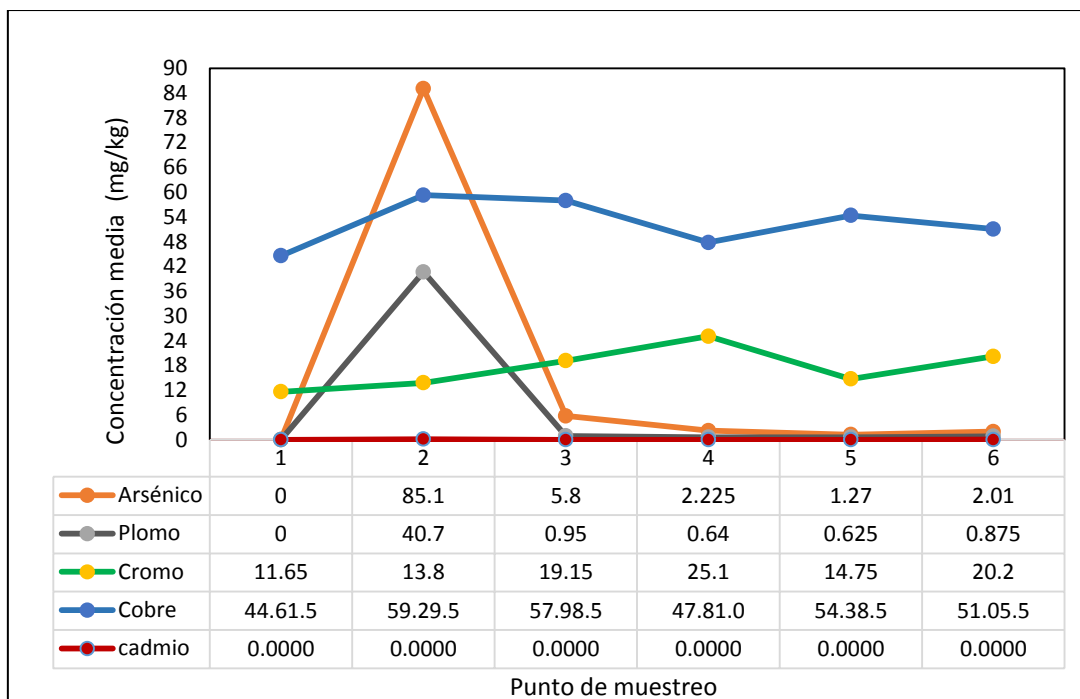


Figura 39. Distribución espacial de las concentraciones (mg/kg, peso seco) medias (n = 2) de metales en los sedimentos de los ríos San José y Cañas, muestreo en la época lluviosa 2015.

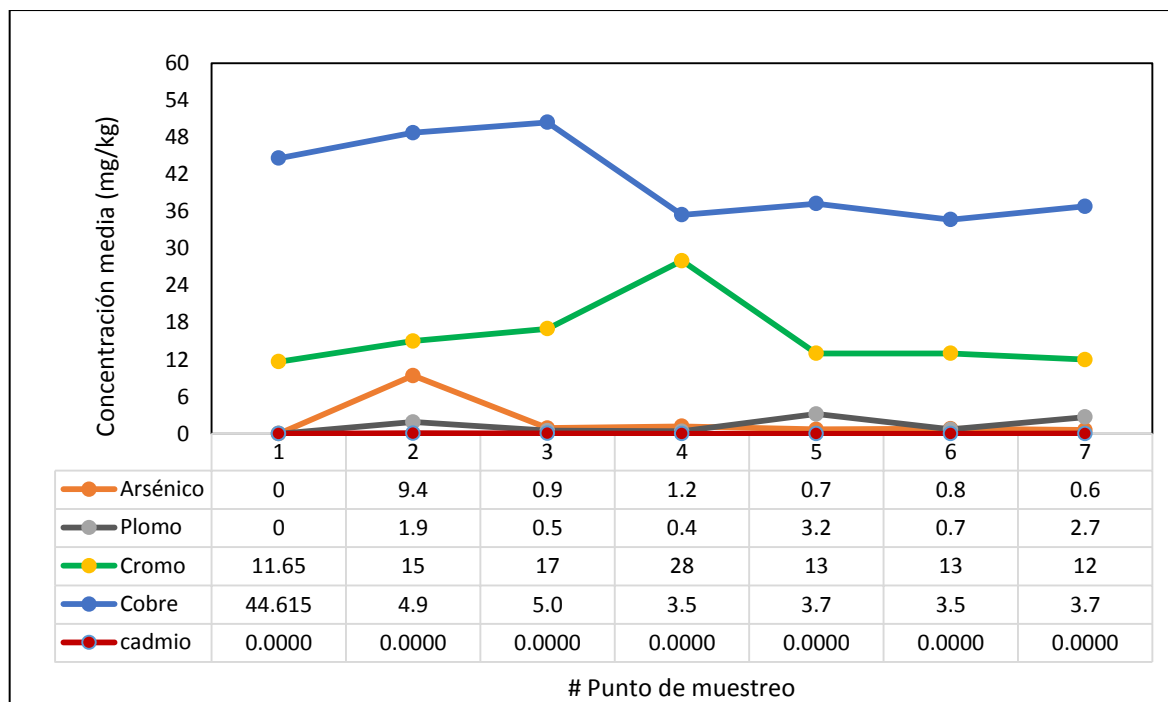


Figura 40. Distribución espacial de las concentraciones (mg/kg, peso seco) medias (n = 2) de los metales en los sedimentos de los ríos San José y Cañas, muestreo en la época seca 2016.

En las figuras 39 y 40 se puede observar que, tanto en las muestras recolectadas en época seca como en época lluviosa, únicamente el cromo y el cobre tienen concentraciones relativamente altas en los sedimentos del punto 1 (punto de referencia). Las concentraciones registradas podrían tener procedencia desde un origen natural relacionado con la taxonomía de la subcuenca, compuesta por dos órdenes de suelos, los andisoles en la cuenca media y alta, y los ultisoles en la cuenca baja y media (CIA, 2010), cuya procedencia es volcánica (Wilcke *et al.*, 2000, citado por Herrera *et al.*, 2013).

Durante la época lluviosa (figura 41), el aumento en los caudales produce cambios en la dinámica fluvial de los ríos (ver figuras 41, 42 y 43) dando lugar a una nueva distribución espacial del sedimento a lo largo de su cauce (Ruiz, Echenandía y Romero, 1996, citado por Herrera *et al.*, 2013). Esta situación implica que las concentraciones de los metales que provienen de las lamas y se depositan en los sedimentos, se distribuyan espacialmente en dependencia de estos cambios, acumulándose inicialmente en el punto 2 y distribuyéndose heterogéneamente desde allí hacia los sedimentos del río Cañas.

Durante la época seca, a diferencia de la época lluviosa, la distribución espacial de los metales, según el patrón de concentraciones observado, es más homogénea, y es posible que estas sean concentraciones residuales de las concentraciones observadas en época lluviosa, sumados a los contaminantes que provienen del material de lamas del paredón cercano al río.

En las figuras 41, 42 y 43 se observa el comportamiento del caudal, la velocidad promedio y la profundidad promedio de agua de los ríos en cada punto de muestreo durante las épocas lluviosa y seca.

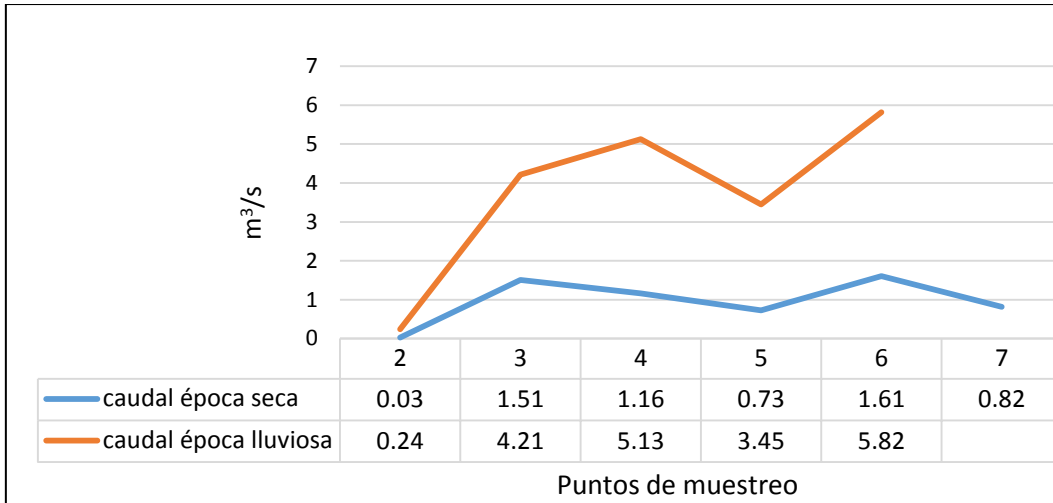


Figura 41. Caudales en los puntos de muestreo de los ríos San José y Cañas, época lluviosa y seca (2015-2016)

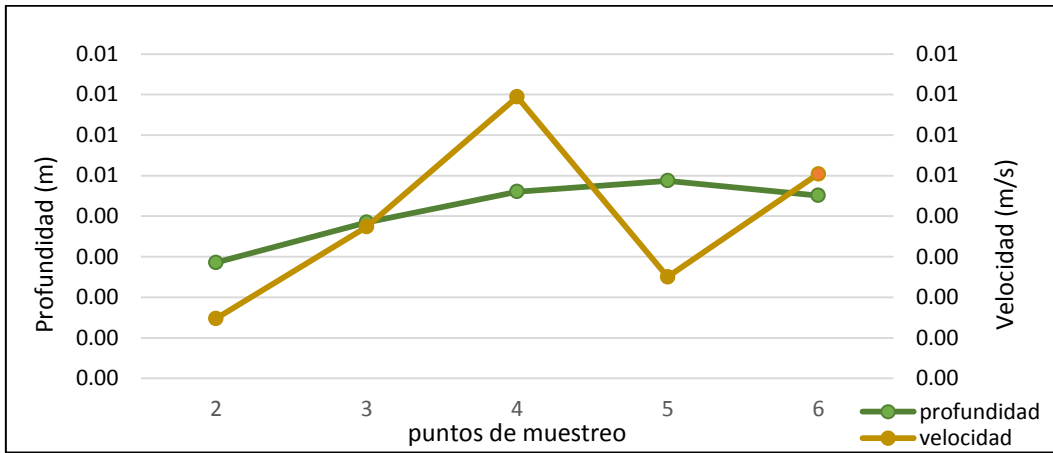


Figura 42. Profundidad y velocidad promedio de la corriente en cada punto de muestreo. Ríos San José y Cañas. Mediciones en época lluviosa 2015.

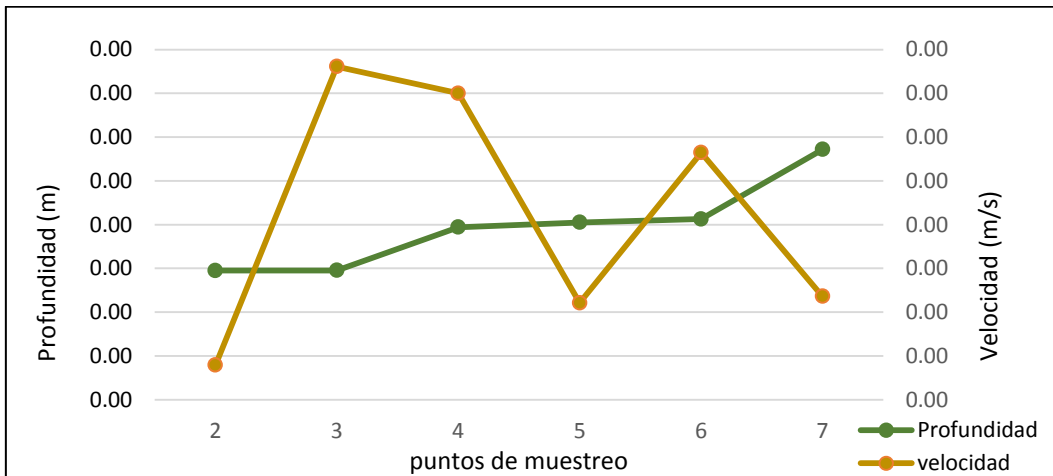


Figura 43. Profundidad y velocidad promedio de la corriente en cada punto de muestreo. Ríos San José y Cañas. Mediciones en época seca 2016.



En las tablas 26 y 27 se presentan las matrices de correlación entre las concentraciones de los metales y el caudal, velocidad y profundidad del agua de los ríos.

Tabla 26.

*Correlación (R) entre concentraciones de los metales en los sedimentos, el pH de los sedimentos, profundidad, velocidad y caudal de los ríos San José y Cañas Mediciones época lluviosa 2015.*

<b>Metal</b>	cobre	cadmio	arsénico	plomo	Cromo
cadmio	0,619	-	-	-	-
arsénico	0,632	0,969	-	-	-
plomo	0,612	0,973	0,999	-	-
cromo	-0,802	-0,656	-0,585	-0,589	-
pH sedimento	0,385	-0,008	0,181	0,168	-0,293
profundidad	-0,754	-0,851	-0,906	-0,888	0,461
velocidad	-0,885	-0,686	-0,645	-0,643	0,986
caudal	-0,762	-0,854	-0,911	-0,909	0,773

Tabla 27.

*Correlación (R) entre concentraciones de los metales en los sedimentos, el pH de los sedimentos, profundidad, velocidad y caudal de los ríos San José y Cañas. Mediciones época seca 2016.*

<b>Metal</b>	cobre	cadmio	arsénico	plomo	Cromo
cadmio	0,860	-	-	-	-
arsénico	0,568	0,853	-	-	-
plomo	-0,149	0,051	0,090	-	-
cromo	-0,081	-0,126	-0,053	-0,614	-
pH sedimento	0,336	0,331	0,408	-0,837	0,714
profundidad	-0,723	-0,512	-0,513	0,449	-0,264
velocidad	-0,036	-0,402	-0,561	-0,850	0,578
caudal	-0,278	-0,641	-0,780	-0,632	0,180

En la tabla 26 se observa que las concentraciones de arsénico, cadmio y plomo observadas en época lluviosa están significativamente correlacionadas entre sí, de manera que estos metales tienen un patrón de distribución espacial aguas abajo de forma similar. En la tabla 27 por el contrario, se observa un valor de correlación menor, por lo que se asume que la distribución de los metales en época seca no sigue un patrón.

## **Cobre**

Las condiciones fisicoquímicas del agua (tablas 23 y 24) y el pH de los sedimentos (tabla 25) permiten que el cobre proveniente de las lamas y el que tiene un origen natural, pueda encontrarse en los sedimentos en dos fracciones, probablemente como iones intercambiables y como carbonatos, pero principalmente en complejos de baja solubilidad (Forstner y Wittmann, 1983; Johes, 1991; Singh *et al.*, 1999, citados Rosas, 2001) que lo mantienen estable en esta fase, pudiendo considerarse un metal con baja biodisponibilidad.

A través de la comparación de las figuras 39 y 40 con las figuras 42 y 43, se observa que en los puntos 4 y 6, cuando hay un aumento en la velocidad de la corriente y una leve disminución en la profundidad de la columna de agua, las concentraciones de cobre son menores. Esta condición sugiere que los procesos de remoción de los sedimentos junto al aumento en la velocidad de la corriente, provocan que el cobre sea liberado a la columna de agua, principalmente sus fracciones en iones intercambiables y carbonatados.

Los sedimentos recolectados durante la época lluviosa (figura 39) y la época seca (figura 40) presentan concentraciones de cobre superiores al nivel umbral del cual no se esperan efectos biológicos adversos (35,7 mg/kg) (CCME, 2002) en todos los puntos.

## **Cromo**

El cromo es un metal que puede acomplejarse fácilmente con la materia orgánica en el sedimento (Rubio *et al.*, 1991, citado por Rosas, 2001), por lo tanto, el cromo de origen natural y el atribuido a la carga de contaminantes provenientes de las lamas, depende de los contenidos de materia orgánica, como también de óxidos de Fe-Mn que contribuyen a la adsorción de este metal en los sedimentos (Rosas, 2001). Es considerado al igual que el cobre, como un metal de baja biodisponibilidad.

El cromo presenta una correlación importante con respecto a la velocidad de la corriente de agua y el caudal (tabla 26). Entre más rápida sea la corriente del agua, mayor es la concentración de cromo en los sedimentos, condición que puede ser explicada a través de dos situaciones: la primera es que a como se observó en el punto 4 y 6, principalmente en época lluviosa (figura 39), las concentraciones altas de cromo en los sedimentos puede deberse al arrastre de sedimentos enriquecidos con este metal que provienen de otros tributarios del río Cañas, (figura 41); la segunda podría deberse a que este metal es estable en la fase sedimentaria (tabla 20, sección 4.1.2), por lo que es difícilmente movilizado, principalmente en los sitios donde hayan cantidades importantes de materia orgánica, donde el cromo podría reducirse del  $\text{Cr}^{+6}$  a  $\text{Cr}^{+3}$  formando complejos insolubles que permanecen suspendidos o incorporados a los sedimentos (CEPIS/OPS, 2004).

El pH alcalino de las aguas de los ríos permite que el  $\text{Cr}^{+3}$  que proviene de las lamas se oxide a  $\text{Cr}^{+6}$ , siendo esta la forma lábil del cromo, ya que es un ion intercambiable (Oyarzun et al., 2011), por lo que podrían existir concentraciones traza de  $\text{Cr}^{+6}$  en el agua donde el contenido de materia orgánica sea poco.

### **Arsénico**

El arsénico se encuentra mayormente en los sedimentos del punto 2, lo que se debe, al igual que en el caso de los demás metales estudiados, a que una fracción importante del lecho del río está compuesta por el material de las lamas que fue arrastrado por escorrentía co-transportando los metales, principalmente durante la época lluviosa.

Debido a que las determinaciones en este estudio se realizaron para arsénico total, no es posible conocer específicamente la especie química en la que se encuentra este metal en los sedimentos. Sin embargo, bajo las condiciones de pH alcalino y oxidación en las que se encuentran las aguas de los ríos (tablas 23 y 24), el arsénico puede encontrarse co-precipitando con el hierro en forma de arseniato de hierro ( $\text{FeAsO}_4$ ) (Dojlido y Bets, 1993; Doménech, 1995, citados por Rosas, 2001). Como arseniato, el arsénico tiene forma pentavalente y, por lo tanto, una menor toxicidad. Sin embargo, los cambios en la hidrodinámica de los ríos y sus condiciones fisicoquímicas, podrían permitir que el arsénico transportado en los sedimentos sea disuelto y re-adsorbido/absorbido por las arcillas y la materia orgánica presentes (Higueras y Oyarzun, 2005). Además, la materia orgánica en los sedimentos puede mediar procesos que modifiquen la condición del arsénico, convirtiéndolo en compuestos más tóxicos y biodisponibles.

Las concentraciones de arsénico observada en la época seca en los sedimentos de los puntos 2, 4 y 6 (figura 40) son más altas en comparación con los puntos 5 y 7, lo que está relacionado principalmente con la dispersión espacial de los sedimentos provocada por las variaciones en la velocidad de la corriente; en los sitios donde las corrientes son menores, las condiciones físicas, químicas y biológicas alcanzan mayor estabilización permitiendo que el arsénico precipite en los sedimentos (puntos 2, 5 y 7), pero en los sitios donde las corrientes de agua tienen mayor velocidad, además de haber un mayor arrastre de los materiales de lama contaminados que se acumulan en el punto 2, el arsénico de los sedimentos puede ser removido desde mayores profundidades.

Según los valores guía de calidad del sedimento para protección de la vida acuática (CCME, 2002), los sedimentos recolectados durante la época lluviosa (figura 39) y la época seca (figura 40), en el punto 2 (río San José), tienen concentraciones de arsénico superiores al nivel umbral del cual no se esperan efectos biológicos adversos (5,9 mg/kg), y concentraciones superiores al nivel de efecto probable (17 mg/kg) durante la época lluviosa (figura 39).

## Plomo

Los valores de pH en los sedimentos, de los ríos estudiados, son cercanos a 7 (tabla 25) y podrían permitir que el plomo, bajo condiciones anaerobias, pueda asociarse a los óxidos de Fe-Mn, formar complejos con ligandos orgánicos y arcillas y co-precipitar con hidratos de hierro en esta fase (Kent *et al.*, 1999, citado por Rosas, 2001), lo cual explicaría la acumulación de plomo en los sedimentos del sitio 2 en ambas épocas del año. En el caso de que el plomo se encuentre asociado a la materia orgánica, ésta a pesar de su alta capacidad de adsorción de cationes metálicos, tiene una carga de superficie variable y dependiente del pH, de manera que un descenso o aumento en el pH puede provocar la desorción del plomo por intercambio iónico (Oyarzun *et al.*, 2011).

Según estudios de Ibrahim y Jurdi (2011), las condiciones alcalinas de agua (tablas 23 y 24) debidas a las especies de carbonatos, podrían permitir que el plomo se especie en la fracción de carbonato en el sedimento, donde tiene una correlación lineal con el pH del sedimento ( $R^2=0,8493$ ), cuanto más alto sea éste, mayor es el contenido de plomo en fracción carbonato.

Según los resultados de este estudio en la época seca, una disminución en el pH de los sedimentos en el rango de 6,6 a 7,3, corresponde a una mayor concentración de plomo en los mismos ( $R =0,837$ ) (tabla 27). Un pH mayor indica que el plomo se puede encontrar en la fracción de carbonato, quedando de esta forma mayormente biodisponible. En la figura 40 se observa cómo la distribución del plomo en época seca depende del pH en el sedimento. En el punto 5 se encontró la mayor concentración de plomo y se registró el pH más bajo; caso contrario, en el punto 4 se encontró la menor concentración y se registró el pH más alto (tabla 25).

A través de la comparación de la figura 40 con la figura 43, se puede observar la correlación que existe entre las concentraciones de plomo y la velocidad de la corriente. Por tanto, un aumento en la corriente del agua ocasiona la remoción de los sedimentos, así como un aumento en el pH producto de la mezcla de la fase sedimentaria con la fase acuosa, permitiendo la liberación del plomo hacia la columna de agua, por lo que en los sedimentos de los puntos 3, 4 y 6 es donde se observó las menores concentraciones de plomo y los valores más altos de pH (tabla 25). En los puntos 5 y 7 al disminuir la velocidad y aumentar la profundidad, la estabilidad en las condiciones fisicoquímicas e hidrológicas de los ríos, dan paso a la formación de meandros y sitios con sedimentos más finos por el ambiente hidrodinámicamente estable, lo que permite que el plomo se concentre en los sedimentos (Calderón y Valdés, 2012).

Los sedimentos recolectados durante la época lluviosa (figura 39), en el punto 2 (río San José), tienen concentraciones plomo superiores al nivel umbral del cual no se esperan efectos biológicos adversos (35 mg/kg) (CCME, 2002). Situación que ocurre debido a la cercanía de este punto con el depósito de lamas, de donde son lixiviadas y arrastradas mayores cantidades de material contaminante durante esta época.

## Cadmio

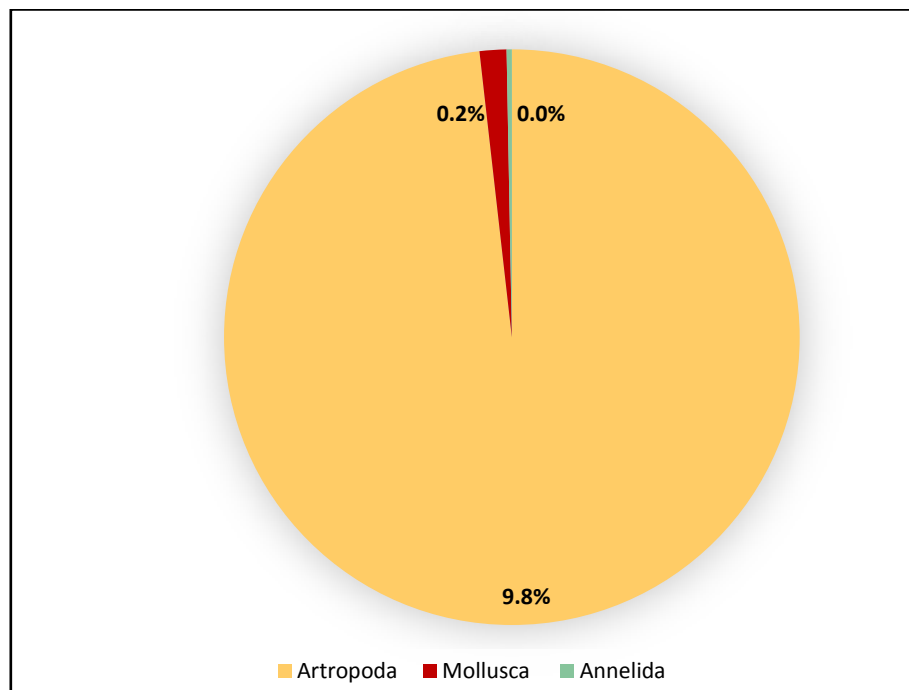
Las concentraciones de cadmio en los sedimentos (figuras 39 y 40) están estrechamente relacionados con las condiciones fisicoquímicas del agua (tablas 23 y 24) y el pH en los sedimentos (tabla 25) de los ríos estudiados, ya que el agua alcalina principalmente debido a la presencia de especies de carbonato, como las sales de bicarbonato aunada a la hidrogeoquímica del agua, y en condición oxidante, podría permitir que algunos metales se especien en la fracción de carbonato en el sedimento (Ibrahim y Jurdi, 2011). Esto sugiere que el cadmio se encuentra en forma de iones intercambiables y carbonatos en esta fase (Khalid *et al.*, 1981; Adriano, 1986, citados por Rosas, 2001). Debido a los enlaces débiles que mantienen estas fracciones asociadas a los sedimentos, cualquier cambio en las condiciones del sistema acuático, tales como el aumento del caudal, la bioturbación por organismos y la actividad humana en el río, pueden aumentar las concentraciones acuosas de los metales (Peluso, 2011 y Rosas, 2011). Además, tal como se demostró con los resultados de la prueba cinética (tabla 20, sección 4.1.2), el cadmio es un metal con alta movilidad en el agua. Condición que puede dar explicación a las bajas concentraciones de cadmio registradas en los sedimentos, a pesar de encontrarse en grandes cantidades en las lamas.

Una pequeña fracción de cadmio también podría encontrarse asociada a la materia orgánica del sedimento, formando complejos con ligandos orgánicos e inorgánicos (Tessier *et al.*, 1985; Moalla *et al.*, 1998, citados por Rosas, 2001), por lo que posiblemente esta sea la fracción que se logró cuantificar en este estudio. Como se observa en la figura 40, la concentración más alto de cadmio corresponde al punto 7, sitio donde se registró una disminución de la velocidad de la corriente y un aumento en la profundidad de la columna de agua (figuras 42 y 43), lo cual contribuye, según lo observado en campo, a que una mayor cantidad de materia orgánica se acumule en el sedimento permitiendo retener el cadmio en esta fase.

### 4.3 Estado de contaminación de los ríos San José y Cañas

#### 4.3.1 Composición y abundancia de organismos en el área de estudio

En los 7 puntos muestreados en la subcuenca del río Cañas, fue contabilizado un total de 2 390 individuos; se identificaron 3 Filas, 12 órdenes y 35 familias. El Phylum más abundante de organismos fue Artropoda con 98% (2 347 individuos) y en menor abundancia se encontró Annelida con 7 individuos (figura 44).



*Figura 44.* Abundancia relativa de los Phylum de macroinvertebrados bentónicos registrados en el área de estudio de la subcuenca del río Cañas durante abril y marzo 2016.

Los principales taxones de organismos acuáticos encontrados fueron los órdenes Ephemeroptera con 1 101 individuos, Díptera con 741 individuos, Trichoptera con 225 individuos, Coleóptera con 122 individuos y Odonata con 61 individuos. Todos insectos pertenecientes al Phylum Artropoda (figura 45).



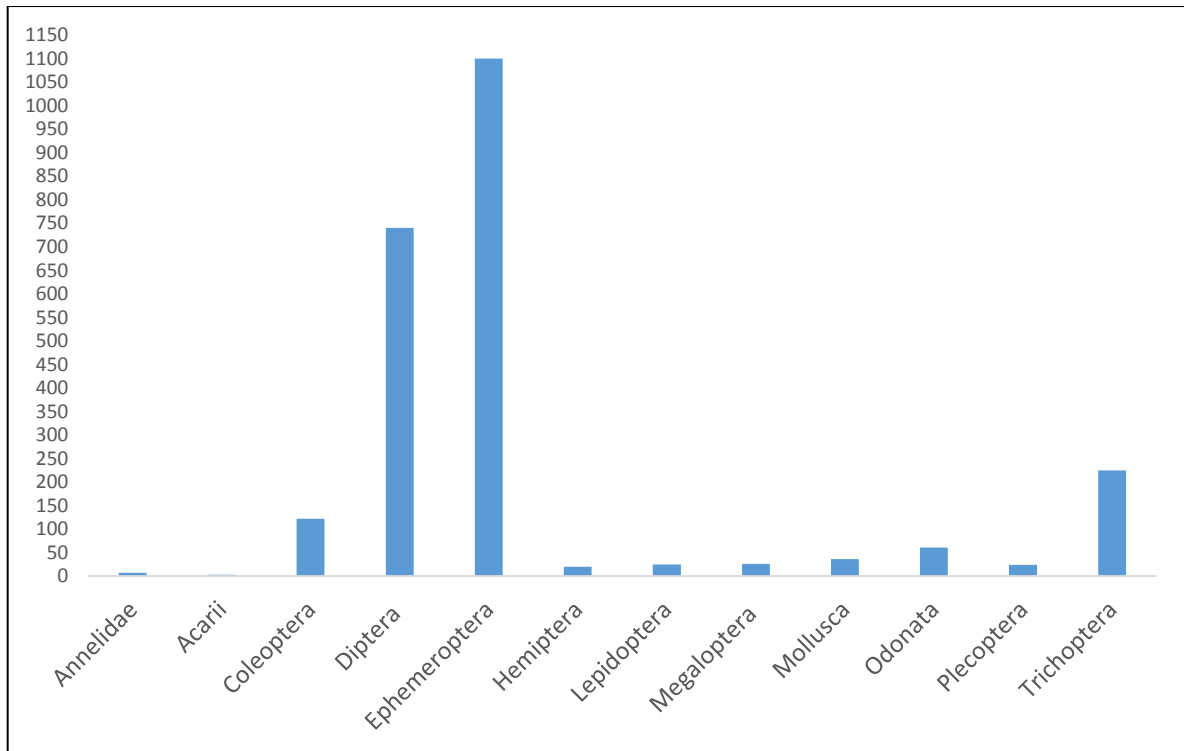


Figura 45. Cantidad de macroinvertebrados bentónicos por órdenes registrados en el área de estudio de la subcuenca del río Cañas durante abril y marzo 2016.

En el orden Ephemeroptera las familias con mayor abundancia registrada fueron Leptohiphidae (743 individuos), seguida de Baetidae (255 individuos) y en tercer lugar Leptophlebiidae (98 individuos) (figura 46).

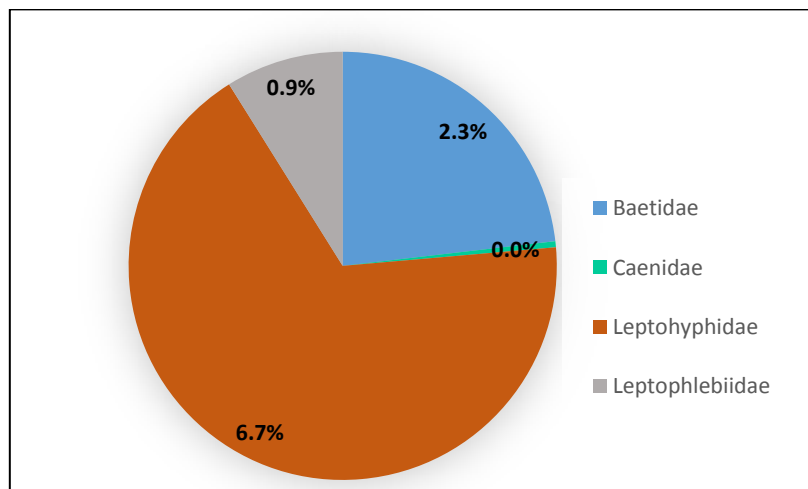


Figura 46. Abundancia relativa de las familias de Ephemeroptera registradas en el área de estudio de la subcuenca del río Cañas durante abril y marzo 2016.

La familia Leptohiphidae estuvo representada por los géneros *Lepthyphes* con 115 individuos, *Tricorythodes* con 549 individuos y *Vacupernius* con 67 individuos. Además 12 individuos fueron identificados sólo a nivel de familia debido a que las estructuras corporales estuvieron incompletas.



Figura 47. Baetodes sp.  
Tomada de Cárdenas, 2013

La familia Baetidae estuvo representada principalmente por los géneros *Camelobaetidius* con 104 individuos y *Baetodes* (figura 47) con 95 individuos. También se encontraron en menor abundancia *Cloeodes* con 4 individuos, *Paracloeodes* con 3 individuos y *Guajirolis* con 1 individuo. Además, se registraron 48 individuos identificados sólo a nivel de familia.

La familia Leptophlebiidae estuvo representada por el género *Thraulodes*, encontrado en todos los puntos muestreados del área de estudio, con un total de 75 individuos. También se registraron en menor abundancia el *Hagenulopsis* con 17 individuos, *Traverella* con 5 individuos y *Ulmeritoides* con 1 individuo.

La familia Caenidae es la menos abundante en el área de estudio, representada por el género *Caenis* con 5 individuos.

En el orden Díptera la familia con mayor abundancia registrada fue Chironomidae con 98% (722 individuos), seguida por la familia Simuliidae con 2% (14 individuos) (figura 48).

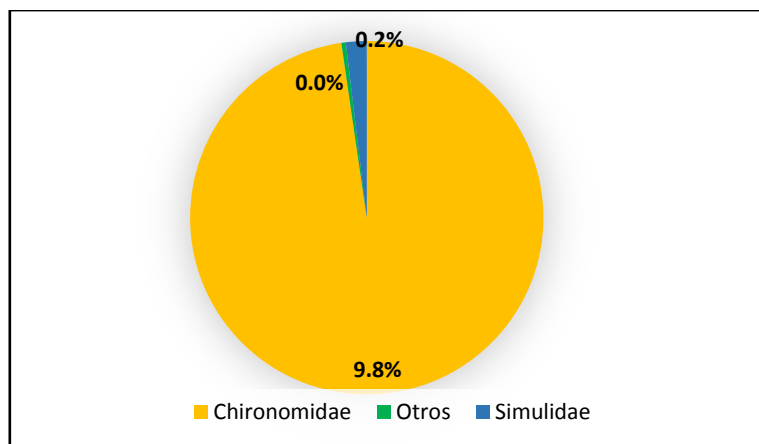


Figura 48. Abundancia relativa de las familias de Díptera registradas en el área de estudio de la subcuenca del río Cañas durante abril y marzo 2016.

En las familias de Chironomidae y Simulidae no fue posible identificar los géneros.

En el orden Trichoptera la familia con mayor abundancia registrada fue Hydropsychidae con 67% (151 individuos), seguida de la familia Glossosomatidae con 18% (41 individuos) y en tercer lugar de abundancia Philopotamidae con 8% (17 individuos). También se registró un importante 5% para la familia Hydroptilidae (11 individuos) (figura 49).

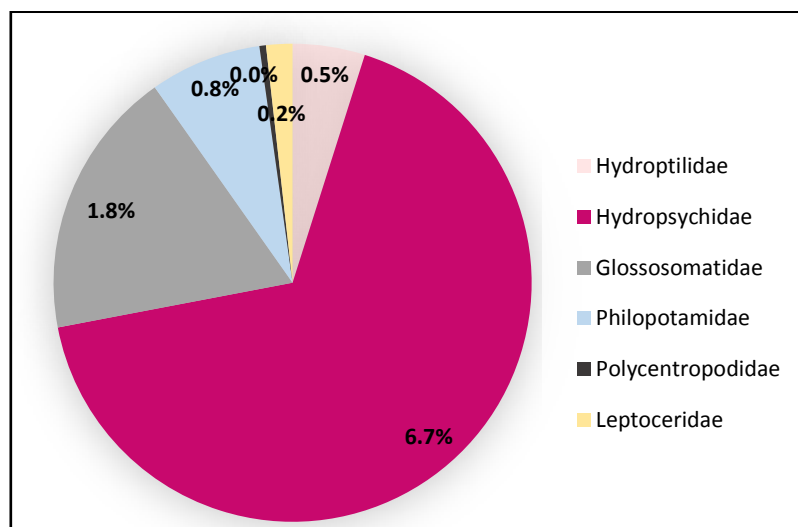


Figura 49. Abundancia relativa de las familias de Trichoptera registradas en el área de estudio de la subcuenca del río Cañas durante abril y marzo 2016.

La familia Hydropsychidae estuvo representada únicamente por el género *Leptonema* con 151 individuos.

Los 41 individuos registrados para la familia Glossosomatidae, no fue posible identificarlos a nivel de género.

A la familia Philopotamidae el género que la representa es *Chimarra* con 17 individuos.

En menor abundancia, la familia Hydroptilidae representada por el género *Hydroptila* (11 individuos), la familia Polycentropodidae representada por el género *Cernotina* (1 individuo) y la familia Leptoceridae representada por el género *Nectopsyche* (4 individuos)

En el orden Coleóptera la familia con mayor abundancia registrada fue Elmidae con 90% (110 individuos), seguida de la familia Psephenidae con 8% (10 individuos). Las familias con menor abundancia fueron Gyrinidae y Hydroscaphidae cada una con 1% y representada por un sólo individuo (figura 50).

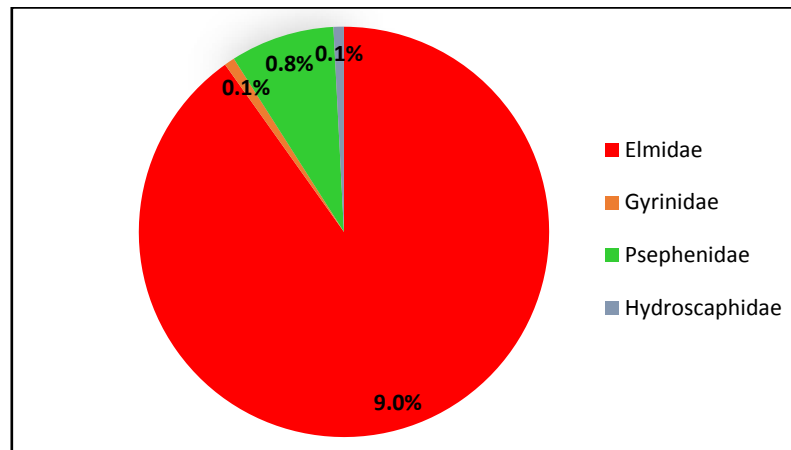


Figura 50. Abundancia relativa de las familias de Coleóptera registradas en el área de estudio de la subcuenca del río Cañas durante abril y marzo 2016.

Los individuos registrados para las familias del orden Coleóptera no fue posible identificarlos hasta el nivel de género.

En el orden Odonata la familia con mayor abundancia registrada fue Coenagrionidae con 61% (37 individuos), seguida de la familia Gomphidae con 18% (11 individuos) y en un tercer lugar la familia Calopterygidae con 10% (6 individuos) (figura 51).

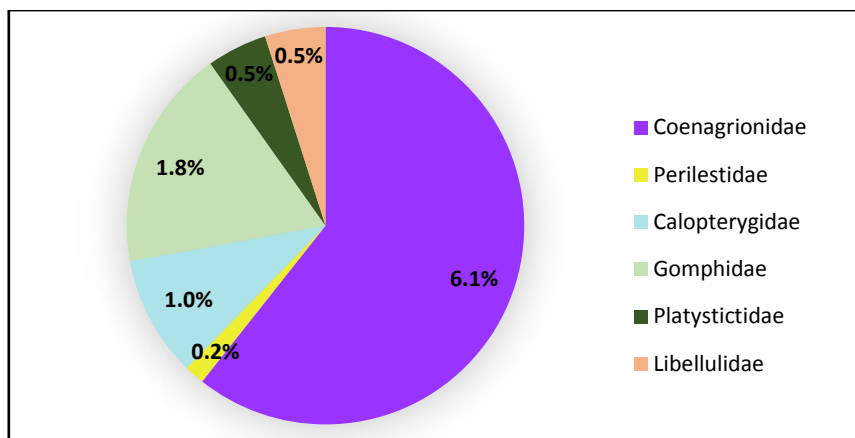


Figura 51. Abundancia relativa de las familias de Odonata registradas en el área de estudio de la subcuenca del río Cañas durante abril y marzo 2016.

La familia Coenagrionidae está representada únicamente por el género *Argia*, por lo que a éste pertenecen los 37 individuos registrados.

En la familia Gomphidae únicamente se registró el género *Erpetogomphus*, y en la familia Calopterygidae el género *Haetaerina*.

Con menor abundancia, las familias Libellulidae representada por el género *Tholymis* (3 individuos), Platystictidae representada por el género *Palaemnema* (3 individuos) y la familia Perilestidae representada por el género *Perissolestes* (1 individuo).

#### 4.3.2 Evaluación de la calidad del agua basada en índices biológicos

El punto de muestreo con mayor cantidad de organismos fue el punto 3 (713 individuos), en este punto también se registró un mayor número de familias (20 familias). El punto con menor cantidad de organismos fue el punto 2 (50 individuos), con un menor número de familias (12 familias) (figura 52).

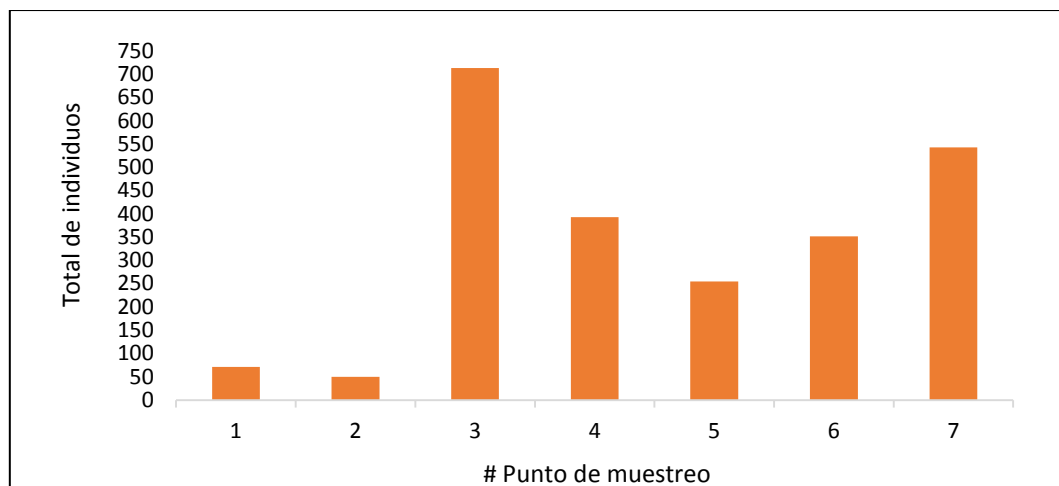


Figura 52. Cantidad de organismos registrados en los 7 puntos muestreados en el área de estudio de la subcuenca del río Cañas durante abril y marzo 2016.

En el punto 1 de muestreo, la familia Baetidae fue la más abundante con 24% (16 individuos) representada por el género *Baetodes*, seguida por la familia Simulidae con 14% (10 individuos) y las familias Leptophlebiidae, Coenagrionidae y Philopotamidae, cada una con 10% (7 individuos) (figura 53).

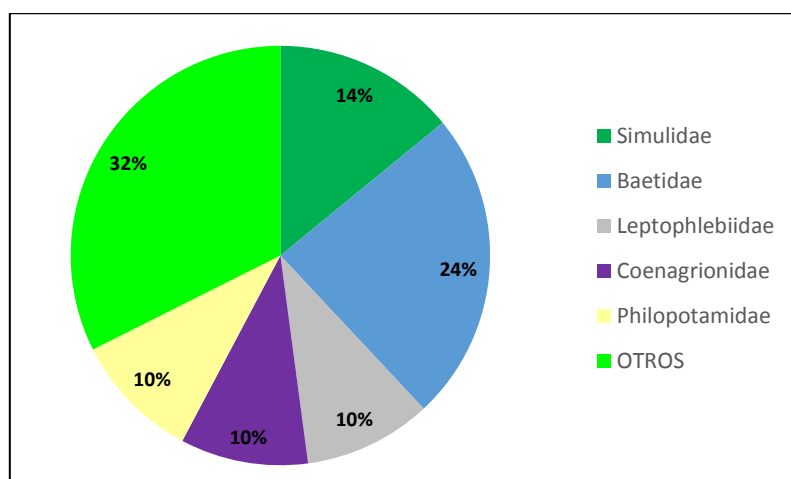


Figura 53. Abundancia relativa en punto de muestreo 1. Área de estudio de la subcuenca del río Cañas durante abril y marzo 2016.

En el punto 2 de muestreo, la familia Leptohyphidae fue la más abundante con 34% (17 individuos) representada por los géneros *Leptohyphes*, *Tricorythodes* y *Vacupernius*, seguida por la familia Hydropsychidae con 14% (7 individuos), la familia Corydalidae con 10% (5 individuos) y las familias, Chironomidae y Gomphidae, cada una con 8% (4 individuos) (figura 54).

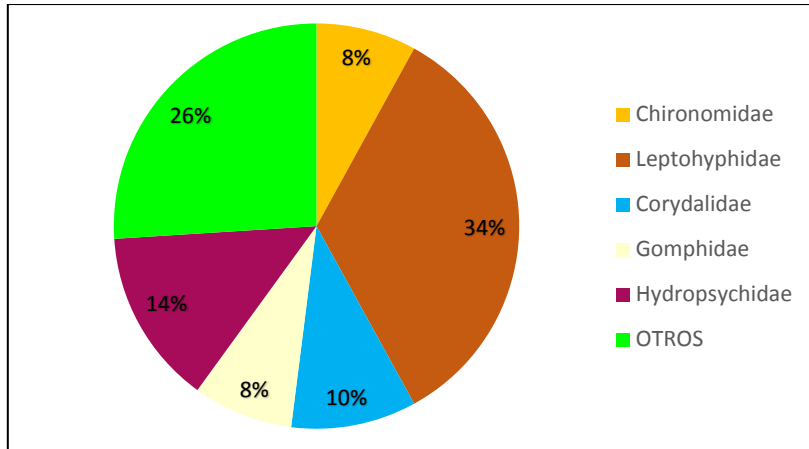


Figura 54. Abundancia relativa en punto de muestreo 2. Área de estudio de la subcuenca del río Cañas durante abril y marzo 2016.

En el punto 3 de muestreo, la familia Leptohiphidae fue la más abundante con 57% (404 individuos) representada por los géneros *Leptohiphes*, *Tricorythodes* y *Vacupernius*, seguida por la familia Baetidae con 12% (84 individuos), la familia Chironomidae con 10% (71 individuos), la familia Hydropsychidae con 8% (61 individuos) y por último la familia Leptophlebiidae con 4% (29 individuos) (figura 55).

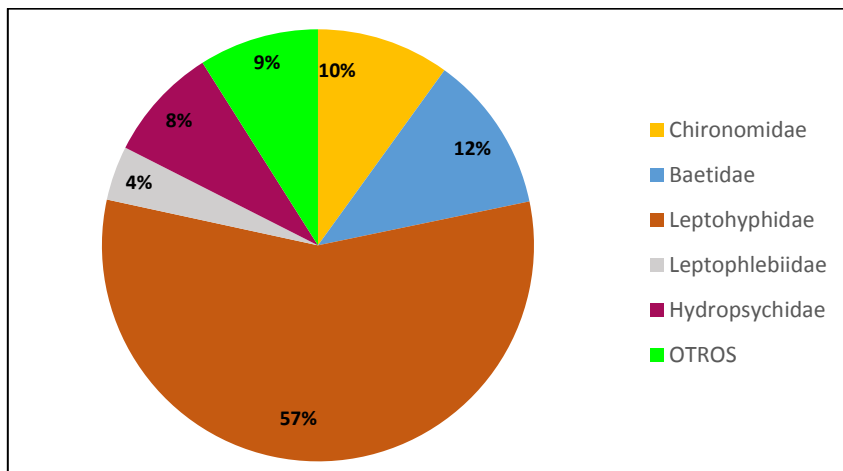


Figura 55. Abundancia relativa en punto de muestreo 3. Área de estudio de la subcuenca del río Cañas durante abril y marzo 2016.

En el punto 4 de muestreo, la familia Baetidae fue la más abundante con 34% (134 individuos) representada por los géneros *Camelobaetidius*, *Baetodes*, *Guajirolis* y otro grupo indeterminado por falta de estructuras en los individuos, seguida por la familia Leptohyphidae con 17% (66 individuos), la familia Leptophlebiidae con 11% (44 individuos), la familia Hydropsychidae con 9% (36 individuos) y por último la familia Chironomidae con 6% (24 individuos) (figura 56).

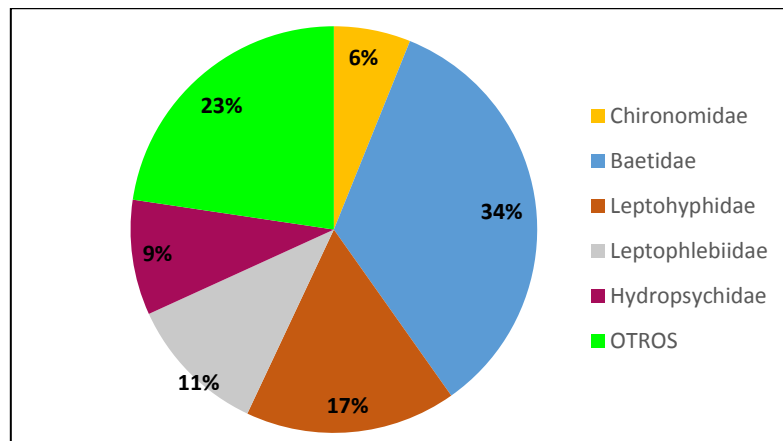


Figura 56. Abundancia relativa en punto de muestreo 4. Área de estudio de la subcuenca del río Cañas durante abril y marzo 2016.

En el punto 5 de muestreo, la familia Leptohyphidae fue la más abundante con 56% (142 individuos) representada por los géneros *Leptohyphes*, *Tricorythodes* y *Vacupernius*, seguida por la familia Elmidae con 13% (33 individuos), la familia Coenagrionidae con 7% (18 individuos), la familia Chironomidae con 6% (17 individuos) y por último la familia Psephenidae con 3% (7 individuos) (figura 57).

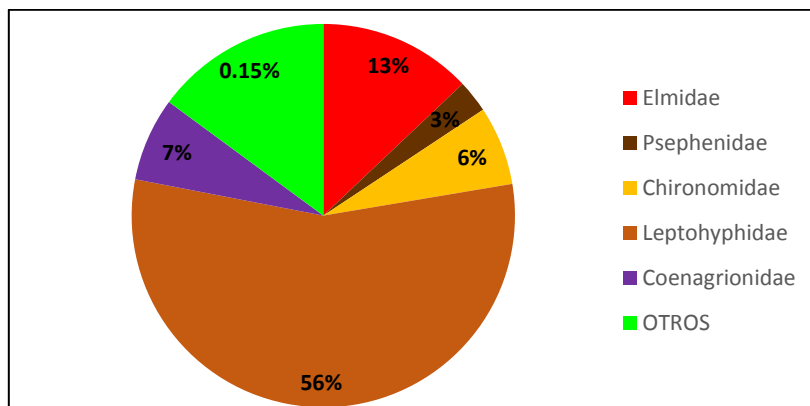




Figura 57. Abundancia relativa en punto de muestreo 5. Área de estudio de la subcuenca del río Cañas durante abril y marzo 2016.

En el punto 6 de muestreo, la familia Chironomidae fue la más abundante con 49% (172 individuos), seguida por la familia Leptohiphidae con 13% (45 individuos), la familia Hydropsychidae con 11% (38 individuos), la familia Elmidae con 9% (33 individuos) y la familia Leptophlebiidae con 3% (12 individuos) (figura 58).

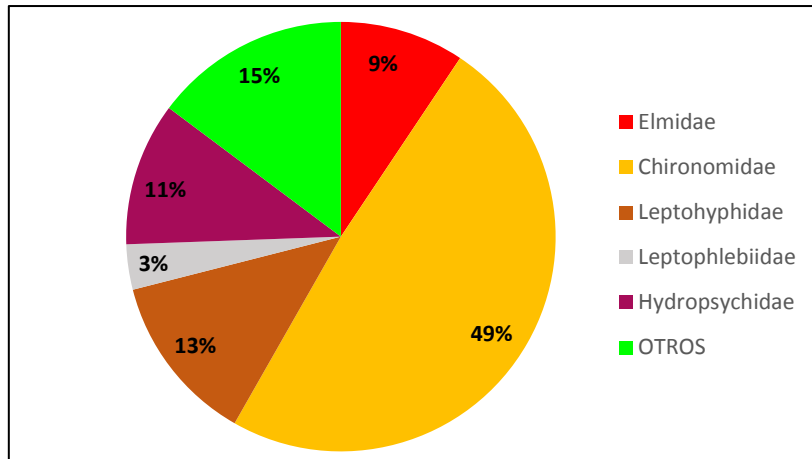
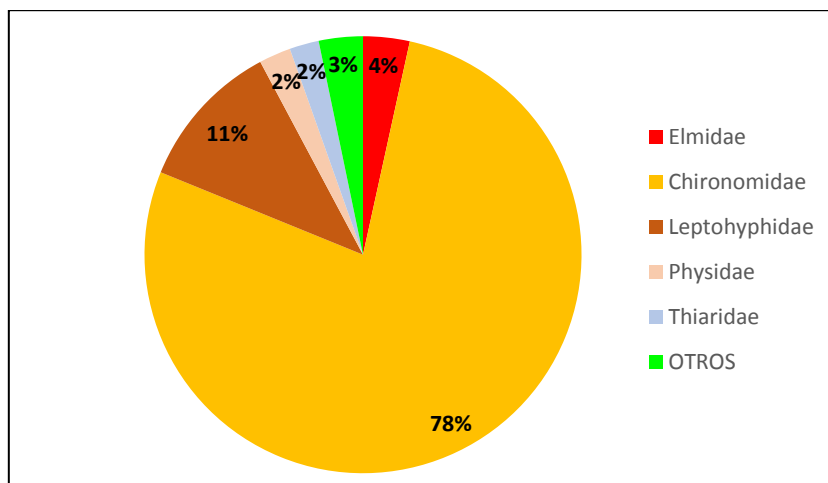


Figura 58. Abundancia relativa en punto de muestreo 6. Área de estudio de la subcuenca del río Cañas durante abril y marzo 2016.

En el punto 7 de muestreo, la familia Chironomidae fue la más abundante con 78% (429 individuos), seguida por la familia Leptohiphidae con 11% (61 individuos), la familia Elmidae con 4% (19 individuos) y las familias Physidae y Thiaridae cada una con 2% (13 y 12 individuos) (figura 59).



*Figura 59.* Abundancia relativa en punto de muestreo 7. Área de estudio de la subcuenca del río Cañas durante abril y marzo 2016.

El análisis del índice biológico BMWP modificado para Costa Rica, indica que en la mayoría de los puntos muestreados existe contaminación orgánica y/o debida a la presencia de metales en concentraciones anómalas, en menor o mayor grado; por lo que se establecieron dos niveles de calidad de agua principalmente: Aguas de calidad regular, eutrófia, contaminación moderada y Aguas de calidad mala, contaminadas. Únicamente se registró al punto 3 como Aguas de calidad buena, no contaminadas o no alteradas de manera sensible (tabla 28).

Tabla 28.

*Calidad del agua de los 7 puntos muestreados durante marzo y abril de 2016 en el área de estudio de la subcuenca del río Cañas.*

# Punto de muestreo	Sitio	Puntaje <b>BMWP</b>	Nivel de Calidad del agua
1	Río San José	79	Calidad regular, eutrófia, contaminación moderada
2	Río San José	58	Aguas de calidad mala, contaminadas.
3	Río Cañas	112	Aguas de calidad buena, no contaminadas o no alteradas de manera sensible.
4	Río Cañas	90	Calidad regular, eutrófia, contaminación moderada
5	Río Cañas	90	Calidad regular, eutrófia, contaminación moderada
6	Río Cañas	98	Calidad regular, eutrófia, contaminación moderada
7	Río Cañas	60	Aguas de calidad mala, contaminadas.

El punto 1 (río San José) corresponde al punto de referencia del estudio, donde se demostró que no hay contaminación por metales asociada a la presencia de las lamas. Sin embargo, la calidad de las aguas en este sitio tiene un nivel regular, eutrófia y contaminación moderada, posiblemente debida a la contaminación de tipo orgánica, originada por la actividad agropecuaria de las fincas ganaderas cercanas al río.

En el punto 2 (río San José), donde están ubicadas las lamas mineras, se ha demostrado que en época lluviosa las concentraciones observadas de arsénico y plomo en los sedimentos son superiores al nivel umbral del cual no se esperan efectos biológicos adversos (sección 4.2): En tanto en época seca fueron cuantificadas concentraciones de arsénico superiores al nivel umbral del cual no se esperan efectos biológicos adversos, sin embargo estas concentraciones son menores al nivel de efecto probable. En este sitio la calidad del agua se ha clasificado como de calidad mala y contaminada, principalmente debido a la poca cantidad de organismos registrada. Los organismos registrados pertenecientes a las familias Leptohiphidae, Hydropsychidae, Corydalidae, Chironomidae y Gomphidae, son los que muestran mayor resistencia a las condiciones de este tipo de contaminación. La contaminación orgánica en este punto es poca, ya que a pesar de que se ubica en las cercanías del pueblo de Líbano, en la vivienda más cercana al río se procesan los desechos orgánicos en una fosa.

La calidad del agua en el punto 3 es buena, no contaminada o no alterada de manera sensible. Esta condición se debe a que este sitio se ubica después de la confluencia de los ríos San José y Cañas, por lo que es un sector en el río Cañas donde hay un aumento en el caudal y la diversidad de organismos, siendo este punto donde se registró la mayor cantidad de organismos. Además, es una zona con vegetación densa, donde no se cultiva, no hay ganadería cercana y tampoco urbanizaciones, por lo que la contaminación orgánica es mínima.

En este punto, el río Cañas tiene muchas piedras y arena, por lo que los organismos fueron muestreados principalmente en canto rodado. Se utilizó la red tipo D en las pocas zonas donde se observaba hojarasca y sedimento.

Los puntos 4, 5 y 6, al igual que el punto 1, tienen aguas con calidad regular, eutrofia y contaminación moderada. Representan sitios ubicados de forma consecutiva en el río Cañas, por lo que es posible que las condiciones ambientales y físicas no tengan muchas variaciones de uno a otro. El punto 4 se ubica cerca de 3 viviendas en una zona donde se practica la ganadería a pequeña escala. Además, durante la época seca, en esta sección del río Cañas la columna de agua presentaba una mayor profundidad (0,20 m) en comparación con el punto 3 (0,15 m), generando un aumento en el caudal, por lo que los muestreos principalmente se realizaron con la técnica de canto rodado.

En el punto 5 no se observaron viviendas, ganadería o cultivos y es una zona un poco más deforestada. Los organismos se muestrearon siguiendo las mismas técnicas usadas en los puntos anteriores, pero en este sector del río al encontrarse mucho más sedimento en las orillas del cauce debido a que la velocidad del agua y el caudal bajan (figura 41, sección 4.1.2), se utilizó principalmente la red tipo D. La cantidad de sedimento en este punto permite que el río forme una isla en el centro del cauce principal.

El punto 6 se ubica en el sector del río Cañas cercano al pueblo de Vergel, y a pesar de que en este sitio hay contaminación orgánica, representada principalmente por la presencia de gran cantidad de organismos de la familia Chironomidae asociada con las actividades domésticas practicadas por los pobladores, el aumento en el caudal el río contribuye a disminuir la carga orgánica. Sin embargo, se encontraron sitios con grandes cantidades de sedimentos y hojarasca, por lo que fue posible muestrear los organismos con la red tipo D.

El punto 7 se ubica cerca del cantón de Cañas, en este sitio se logró observar mayor contaminación orgánica y desechos sólidos, principalmente desechos domésticos y aguas de lavado. Además, el sedimento tenía un singular olor a azufre (H<sub>2</sub>S) debido a las reacciones de descomposición de la materia orgánica propiciadas por la disminución del caudal. En este punto el agua tiene una calidad mala, contaminada, reflejada principalmente por la presencia de gran cantidad de organismos de la familia *Chironomidae*, los cuales son indicadores de esta condición.

Comparando el índice biológico BMWP modificado para Costa Rica con los valores del índice biológico de riqueza Margalef y el índice biológico de dominancia Berger-Parker, presentados en la tabla 29, se puede observar que en el punto 7 hay una menor riqueza relacionada con una mayor dominancia de organismos de la misma familia, que en este caso corresponde principalmente a *Chironomidae*, asociada a la contaminación orgánica en el sitio cercano a Cañas.

Tabla 29.

*Valores de los índices biológicos Margalef y Beger – Parker aplicados en macroinvertebrados muestreados durante marzo y abril de 2016 en el área de estudio de la subcuenca del río Cañas.*

# Punto de muestreo	Índice Biológico	
	Diversidad	Dominancia
	Margalef	Berger – Parker
1	3,05	0,24
2	2,81	0,34
3	2,89	0,57
4	2,85	0,34
5	3,25	0,56
6	2,90	0,49
7	1,90	0,77

En el punto 2 se encontró el segundo valor que indica una baja riqueza, esto a pensar que la dominancia de organismos también es baja. En este sitio se registró la menor cantidad de organismos (figura 52), pero se identificaron 5 importantes familias.

### **4.3.3 Biodisponibilidad y Concentraciones de As, Pb y Cd en macroinvertebrados bentónicos colectores-recolectores, raspadores y depredadores**

Los metales encontrados en los ríos San José y Cañas pueden estar distribuidos en distintas fracciones (Fuentes, Rojas, Rojas, Bucarito y Prin, 2011 y De Paiva, Da Costa & Baptista, 2015): disueltos en el agua de los poros de los sedimentos o subyacente en forma de coloides y adsorbidos en el sedimento. La forma disuelta es la más móvil y biodisponible química y biológicamente, por lo que posiblemente la más acumulable y tóxica para los macroinvertebrados bentónicos.

Las concentraciones de arsénico, plomo y cadmio cuantificadas en macroinvertebrados bentónicos de las familias *Leptohyphidae* y *Gomphidae*, podrían estar asociadas a su dieta y en menor grado a la difusión por contacto desde el medio hacia el organismo, tal como lo han reportado para otros metales (Picado *et al*, 2010) pudiendo dar lugar a su bioacumulación.

Las ninfas de los géneros *Leptohyphes*, *Tricorythodes* y *Vacupernius*, insectos de la familia *Leptohyphidae*, orden Ephemeroptera, fueron encontradas adheridas a las rocas, arena y hojarasca sumergida, refugiándose de las corrientes fuertes. Según Flowers y De la Rosa (2010), las ninfas de *Tricorythodes* son tolerantes a niveles altos de contaminación orgánica y su hábitat es en corrientes lentas a moderadas, al igual el género *Vacupernius*, mientras que el género *Leptohyphes* resiste mayores corrientes de agua en arroyos o ríos.

Según estudios realizados por Rodríguez *et al.*, (2015) sobre la morfología, comportamiento alimenticio y el tipo de alimento de las ninfas de estos tres géneros, son consideradas primeramente como colectores recolectores, ya que se alimentan de partículas finas de materia orgánica triturada sobre el sedimento que proviene de los procesos de descomposición o excrementos desechados por los organismos trituradores, y en segundo lugar como raspadores, ya que forrajean, pastan o raspan materiales como el perifiton, algas pegadas y la microbiota asociada al limo que se genera en sustratos minerales u orgánicos, como rocas o madera (Grimaldo, 2004 y Cummins *et al.*, 2008, citada por Rodríguez *et al.*, 2015).

En las figuras 60, 61 y 62 se presentan las concentraciones de arsénico, plomo y cadmio encontradas en los organismos de los géneros *Leptohyphes*, *Tricorythodes* y *Vacupernius*, y asociadas a la disponibilidad de estos metales en los sedimentos durante la época seca.

### Arsénico

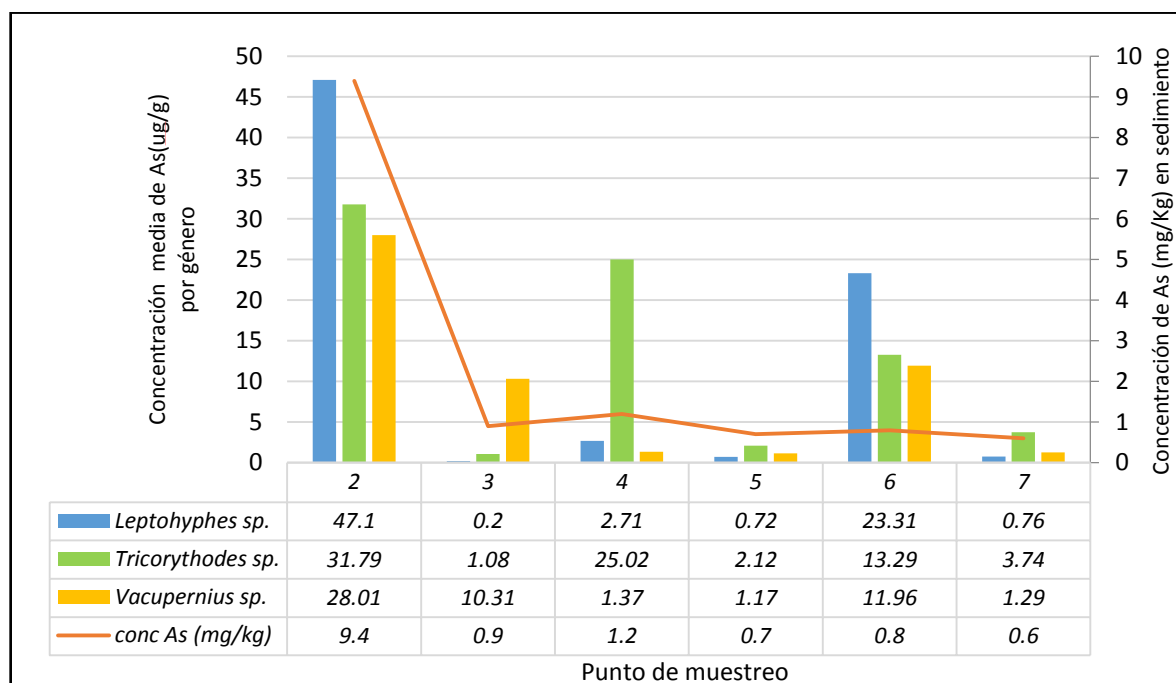


Figura 60. Concentraciones de Arsénico (ug/g, peso seco) medias (n=2 o 3) en los géneros *Leptohyphes*, *Tricorythodes* y *Vacupernius*, organismos colectores-raspadores de la familia *Leptohyphidae* muestreados en los ríos San José y Cañas durante marzo y abril, 2016.

Las concentraciones de metales en los sedimentos del punto 2, son mayores en comparación con el resto de puntos debido a su cercanía con las lamas mineras. El arsénico es el metal con mayores concentraciones en el sedimento y en los organismos muestreados en este punto. En comparación con el plomo, la concentración más alta de arsénico en el género *Tricorythodes*, es 7 veces mayor, y en comparación con el cadmio, es 9 veces mayor (figura 60).

Los organismos del género *Tricorythodes* muestreados, contienen altas concentraciones de arsénico en comparación con las determinadas en los otros dos géneros, las que se observan principalmente en los puntos 2, 4 y 6. Sin embargo, en los puntos donde los tres géneros presentan mayores concentraciones (2 y 6), el género *Leptohyphes* es el que domina. La distribución de las concentraciones de arsénico en los organismos del género *Leptohyphes* presenta un comportamiento similar a los del género *Vacupernius* (figura 60).

Las concentraciones de arsénico en los organismos son mayores en los puntos donde durante la época seca, las concentraciones de arsénico en los sedimentos también son más altas, lo que se observa principalmente en los puntos 2, 4 y 6 (figura 60). Como se ha mencionado, esta condición puede estar relacionada con la dinámica del sistema acuático; en los sitios donde las corrientes son menores, las condiciones físicas, químicas y biológicas alcanzan mayor estabilización permitiendo que el arsénico precipite en los sedimentos (puntos 2, 5 y 7), pero en los sitios del río donde las corrientes tienen mayor velocidad hay un mayor arrastre de los materiales de la lama acumulados en el punto 2 y el arsénico presente en los sedimentos es removido desde mayores profundidades, estando más biodisponible.

En época seca, los sedimentos recolectados en el punto 2 (figura 60) cerca de los depósitos de las lamas, presentan concentraciones de arsénico superiores al nivel umbral (5,9 mg/kg) (CCME, 2014) del cual no se esperan efectos biológicos adversos, pero menores al nivel de efecto probable. Situación que podría justificar que en este punto se registró la población más baja de organismos de toda el área de estudio.



Las actividades de recolección de estos organismos, principalmente *Tricorythodes* y *Vacupernius* que poseen mayor capacidad para habitar en los sedimentos, pueden influir en las concentraciones de arsénico encontradas en éstos, al alimentarse de materia detrítica contaminada con material de lama.

En los puntos 2, 3 y 5, la mayoría de los organismos fueron muestreados principalmente a través de la técnica de canto rodado, cepillando la biopelícula que cubría a las rocas sumergidas en el río. Donde los organismos como raspadores de superficies minerales y orgánicas, se alimentan de la biopelícula de composición es biótica (algas y bacterias) y abiótica, que está asociada al material detrítico adherido a las rocas y otros sustratos en los ríos (Ruttner, 1968, citado por Farag, Woodward, Goldstein, Brumbaugh & Meyer, 1998), ingiriendo de esta forma partículas de tamaño coloidal y algas ligadas a los metales (Kimball *et al.* 1995, citado por Farag *et al.*, 1998). Por lo tanto, la muestra de organismos analizada estuvo expuesta a una fuente importante de metales, ya que se ha demostrado que las concentraciones de metales en la biopelícula podrían ser similares a las medidas en los sedimentos de los ríos, porque los metales están asociados tanto con los componentes abióticos como los bióticos de la biopelícula (Newman *et al.* 1983, 1985, citado por Farag *et al.*, 1998).

## Plomo

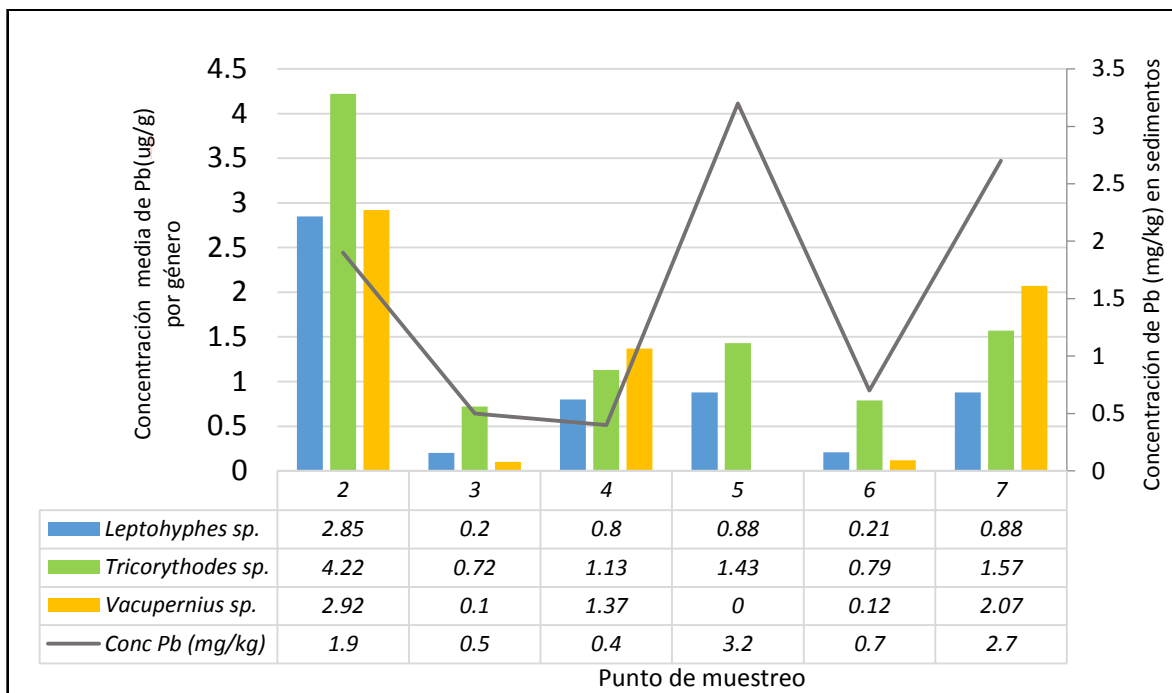


Figura 61. Concentraciones de Plomo (ug/g, peso seco) medias (n=2 o 3) en los géneros *Leptohyphes*, *Tricorythodes* y *Vacupernius*, organismos colectores-raspadores de la familia *Leptoxyphidae* muestreados en los ríos San José y Cañas durante marzo y abril, 2016.

En los puntos 2, 5 y 7 se encontraron mayores concentraciones de plomo en los organismos del género *Tricorythodes*, coincidiendo con las concentraciones de plomo más altas determinadas en los sedimentos (figura 61) y los caudales más bajos (figura 41, sección 4.2). La distribución de las concentraciones de plomo en los géneros *Leptohyphes* y *Vacupernius* tiene un patrón similar a las encontradas en los organismos del género *Tricorythodes*.

Como se ha dilucidado previamente, durante la época seca, el contenido de plomo en los sedimentos está relacionado con las condiciones de pH, las condiciones hidráulicas y con las condiciones físicas, químicas y biológicas de los ríos, las cuales dan lugar al confinamiento del plomo en los sedimentos. Este confinamiento también es favorecido por el contenido de materia orgánica de los sedimentos. En el río Cañas se encontraron zonas donde la presencia de materia orgánica en los sedimentos, era visiblemente mayor, tales como el punto 5 y 7, coincidiendo con las concentraciones más altas observadas en los sedimentos. Sin embargo, aunque la asociación del plomo con la matriz sedimento reducen su biodisponibilidad (Bezerra *et al.* 2009, citado por De Paiva *et al.*, 2015) y da lugar a que los complejos formados tengan una probabilidad limitada de atravesar las membranas biológicas de los organismos acuáticos, debido a su tamaño molecular (Fuentes *et al.*, 2011 y de Paiva *et al.*, 2015), otras condiciones como el oxígeno disuelto y el pH alcalino del agua de los ríos (tablas 22 y 23, sección 4.2), pueden llegar a contribuir a aumentar la biodisponibilidad del plomo ya que promueven las reacciones de oxidación y reducción (Martínez, 2006<sup>a</sup>, citado por Ramírez, 2009).

Las condiciones óxicas del sedimento permiten que una fracción significativa de plomo se incorpore a la columna de agua debido a la mineralización del material orgánico hospedero que están en la superficie y la capa óxica superior de los sedimentos (Ibrahim y Jurdi, 2010), sin embargo, este proceso es limitado por la capacidad que tenga la materia orgánica de formar sulfuros con el plomo que son compuestos menos solubles (Peluso, 2011 y De Paiva *et al.*, 2015).

Los hábitos alimenticios de los organismos de los géneros estudiados, no contribuyen con la descomposición de la materia orgánica en los sedimentos, sin embargo, otras familias de organismos con metabolismo alto y eficiente degradan la materia orgánica y provocan la liberación del plomo asociado a lípidos y/o proteínas hacia el agua de los poros, aumentando de esta forma la disponibilidad (Ponce *et al.*, 2000 y Man *et al.*, 2004, citados por Fuentes *et al.*, 2011) del plomo para los organismos estudiados.

## Cadmio

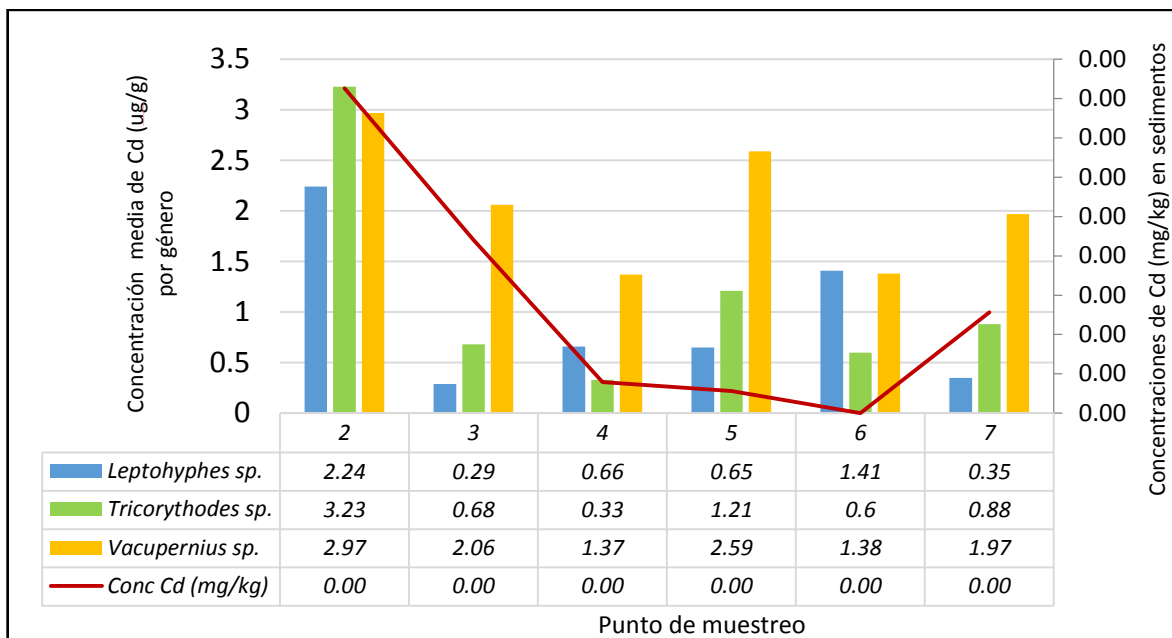


Figura 62. Concentraciones de Cadmio (ug/g, peso seco) medias (n=2 o 3) en los géneros *Leptohyphes*, *Tricorythodes* y *Vacupernius*, organismos colectores-raspadores de la familia *Leptohyphidae* muestreados en los ríos San José y Cañas durante marzo y abril, 2016.

Los organismos del género *Vacupernius* presentan las concentraciones más altas de cadmio observadas en la mayoría de los puntos muestreados. Sin embargo, hay concentraciones importantes de cadmio en los organismos del género *Tricorythodes* del punto 2. La distribución de las concentraciones de cadmio en los organismos del género *Tricorythodes* presenta un comportamiento similar a los del género *Vacupernius* (figura 62).

El cadmio tiene un comportamiento inverso a los caudales de los ríos (figura 41, sección 4.2), por lo que en los sitios donde hay mayor caudal hay menor concentración de cadmio en los sedimentos y en los organismos (puntos 4 y 6). Este comportamiento está relacionado con la condición hidrogeoquímica del agua de los ríos San José y Cañas, cuya composición es bicarbonatada cálcica magnésica, ya que puede contribuir a disminuir naturalmente la biodisponibilidad de los metales encontrados en los sedimentos, debido a que los niveles de alcalinidad en el agua asociada a la presencia de carbonatos, bicarbonatos o hidróxidos, ayudan a disminuir la biodisponibilidad de los metales mediante la reducción de su concentración a través de la formación de precipitados insolubles (De Paiva *et al.*, 2015). La presencia de los iones de  $\text{Ca}^{+2}$  y  $\text{Mg}^{+2}$  asociados a carbonatos, compiten por los sitios de unión en los organismos con metales tales como el  $\text{Cd}^{+2}$  y el  $\text{Pb}^{+2}$ , por ejemplo, en las células branquiales, bloquean la entrada de los metales y repelen con carga positiva otros cationes (Kozlova *et al.*, 2009; McWilliams y Potts 1978, citado por de Paiva *et al.*, 2015). Sin embargo, debido a que el cadmio y el calcio tienen similar radio iónico, el cadmio puede sustituir al calcio, y estando la fracción de carbonatos débilmente asociada a los sedimentos, un cambio pequeño en las condiciones físicas y químicas del ecosistema acuático puede provocar que el cadmio se resolubilice generando una mayor biodisponibilidad (Rosas, 2001).

La salinidad que posee el agua de estos ríos también podría actuar interfiriendo con la estabilización de iones metálicos a través de la formación de complejos de metal con aniones de menor disponibilidad y toxicidad, tales como  $\text{CdCl}^+$  o  $\text{CdCl}_3$  (Cornelis y Nordberg 2007, citado por De Paiva *et al.*, 2015). Sin embargo, igual que en la fracción de carbonatos, esta fracción de iones intercambiables puede ser fácilmente re solubilizada y ofrecer una explicación a las concentraciones observadas en los organismos estudiados (figura 62).

En las figuras 63 y 64, se puede observar cómo varían las concentraciones de los metales de acuerdo con el tamaño de los organismos, que en este caso está relacionado con los pesos secos de los individuos analizados.

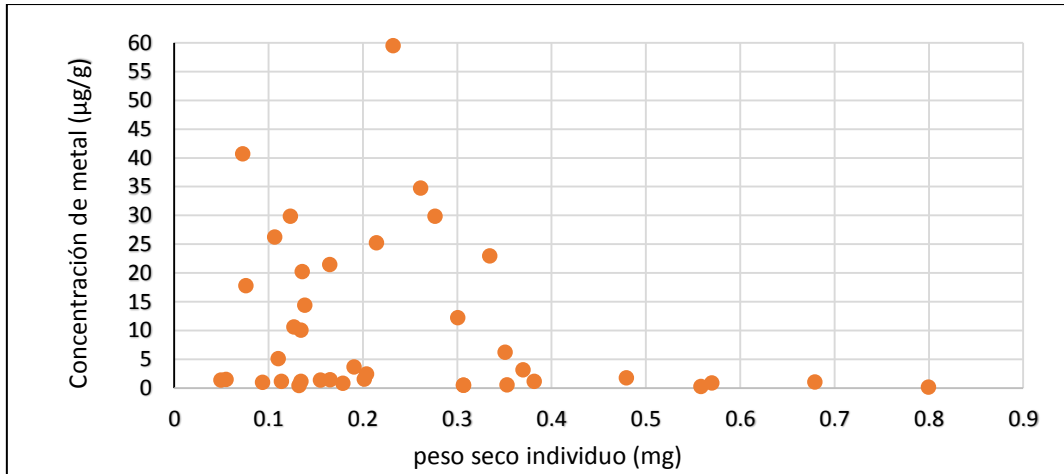


Figura 63. Concentraciones de Arsénico ( $\mu\text{g/g}$ , peso seco) en organismos de los géneros *Leptohyphes*, *Tricorythodes* y *Vacupernius*, relacionadas con el peso (mg, peso seco) de cada individuo analizado de las muestras tomadas en ríos San José y Cañas durante marzo y abril, 2016.

En la figura 63 se observa que los individuos con pesos inferiores a 0,4 mg, principalmente los del género *Tricorythodes*, contienen las mayores concentraciones de arsénico acumulado, algunos con valores por arriba de 5  $\mu\text{g/g}$ .

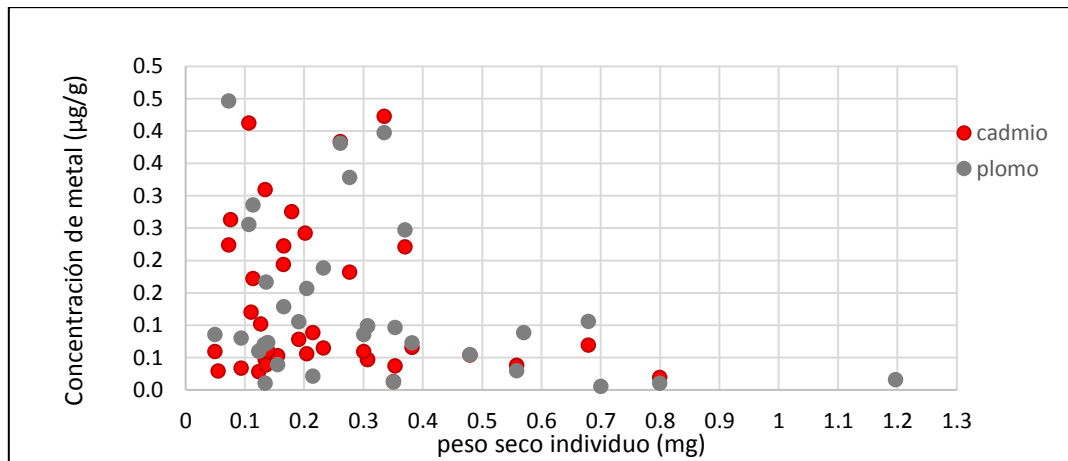


Figura 64. Concentraciones de Plomo y Cadmio ( $\mu\text{g/g}$ , peso seco) en organismos de los géneros *Leptohyphes*, *Tricorythodes* y *Vacupernius*, relacionadas con el peso (mg, peso seco) de cada individuo analizado de las muestras tomadas en ríos San José y Cañas durante marzo y abril, 2016.

En la figura 64 se observa que los individuos con pesos inferiores a 0,4 mg, por lo tanto, individuos más pequeños, contienen mayores concentraciones de plomo y cadmio, por arriba de aproximadamente 1,0 µg/g, patrón que se repite nuevamente en comparación con las concentraciones de arsénico anteriormente observadas (figura 63). Las mayores concentraciones de plomo y cadmio encontradas en los organismos, de forma general, son representadas por los géneros *Tricorythodes* y *Vacupernius*, respectivamente.

Según estudios realizados por van Hattum *et al.* 1991, citado por Farag *et al.*, (1998), el tamaño de los organismos influye en la bioacumulación de metales, por lo tanto, los organismos más pequeños y con menor peso, pueden acumular mayores concentraciones de metales que los más grandes, aunque ambos se alimenten de lo mismo en el mismo hábitat, debido a las diferencias en las proporciones del cuerpo y tamaño del área de la superficie. Esto se refiere a que en los organismos pequeños su relación superficie/volumen es mayor, debido a que hay un área superficial más alta en relación con su volumen o masa corporal, y esto en cualquier caso puede conducir a una captación más rápida.

Por otro lado, estudios de Kiffney y Clements (1996), mencionan que los efectos de los metales sobre los efemerópteros dependen del tamaño, ya que existe una relación inversa entre el tamaño corporal y la supervivencia. Los resultados expuestos en las figuras 63 y 64, también comprueban estas aseveraciones, ya que como es posible observar, los individuos con pesos superiores a 0,4 mg, son más escasos, lo que podría estar relacionado con los efectos de los metales sobre éstos de mayor tamaño, los que tienen menores posibilidades de sobrevivir. Además, los organismos más pequeños generalmente tienden a tener un metabolismo más alto, por lo que consumen más energía por unidad de biomasa, por lo que también puede significar que comen más, y al comportarse como raspadores recolectores, pueden estar expuestos a concentraciones más altas por esa vía.

Las concentraciones de metales cuantificadas en los organismos de estos tres géneros pueden representar problemas de toxicidad en algunos peces en su vida temprana y otros organismos acuáticos más vulnerables a través de su dieta, ya que al alimentarse de los organismos estudiados pueden estar expuestos a mayores dosis (Farag *et al.*, 1998).

A través del estudio de los organismos del género *Herpetogomphus*, familia Gomphidae del Orden Odonata, se pudo obtener información sobre la concentración de metales en organismos que pertenecen al grupo funcional de depredadores. Las ninfas de organismos de este género se encontraron principalmente enterrados en la arena y el lodo del sedimento a las orillas de los ríos, donde la corriente es más lenta y poco profunda; se atraparon únicamente con la red tipo D y tienen diferente tamaño, asociados a sus distintas edades (Sermeño *et al.*, 2010). Estos organismos son escaladores (Sermeño *et al.*, 2010; Grimaldo, 2004), y se adhieren a las macrófitas sumergidas al mismo tiempo que se alimentan mientras se mantienen ascendiendo, en las zonas donde se encontraron habitando se observó abundante vegetación sumergida y emergente, principalmente en el punto 2.

En la tabla 30 se presentan los resultados de las concentraciones de arsénico, plomo y cadmio determinadas para los organismos depredadores del género *Herpetogomphus*, recolectados en los puntos de muestreo 2 y 6 durante la época seca, 2016.

Tabla 30.

*Concentraciones de Cd, As y Pb ( $\mu\text{g/g}$ ) en el género Herpetogomphus sp.*

# Punto de muestreo	Cadmio	Arsénico	Plomo
2	0,5	18,8	<LC
6	0,04	1,0	<LC

<LC: menor al valor del blanco de medición o límite de cuantificación (0,31  $\mu\text{g/g}$ )



Las concentraciones de cadmio y arsénico observadas en la tabla 30, están asociadas con el alimento de este organismo como depredador, principalmente al consumir individuos que habitan en los sedimentos donde estos metales podrán estar biodisponibles.

En la tabla 29 se observa que las concentraciones de arsénico son mayores a las de cadmio, y que no se logra cuantificar concentraciones de plomo en las ninfas de *Herpetogomphus*. Por lo que las concentraciones de plomo se consideran no biocumulables en estos organismos.

Todas las especies de la familia Gomphidae son capaces de capturar y devorar rotíferos, crustáceos, pequeños moluscos acuáticos, larvas de otras libélulas más pequeñas, larvas de mosquitos y otros insectos en la fase larvaria acuática, renacuajos, ranitas, pequeños alevines de peces, entre otros (Rodríguez y Aguilar, 2009, citado por Sermeño *et al.*, 2010), por lo que las concentraciones de arsénico y cadmio que posean estos organismos, tales como las determinadas en los géneros *Leptohyphes*, *Tricorythodes* y *Vacupernius* durante este estudio, pueden ser bioacumuladas por los *Herpetogomphus* al alimentarse de éstos.

Los organismos de la familia *Chironomidae* son otra importante fuente de alimento y contaminación por metales, debido a que según, en diversos estudios (Smolders, Lock, Van der Velde, Medina & Roelofs, 2002) se ha encontrado que las concentraciones de metales en los organismos de esta familia tienen niveles altos, relacionados con la actividad minera en las zonas donde habitan. La razón es debido a la relación que tienen los *Chironomidae* con los sedimentos superficiales contaminados, donde las partículas de metales trazas que están en el agua del poro o en partículas en el sedimento pueden ser ingeridos por estos organismos (Warren *et al.*, 1998; citado por Smolders *et al.*, 2002) o adsorbidos a la cutícula (Krantzberg y Stokes 1989, citado por Smolders *et al.*, 2002).

La mayor abundancia de *Chironomidae* y otros organismos fue encontrada en el punto 6, en comparación con el punto 2. Sin embargo, las concentraciones superiores de arsénico y cadmio en los sedimentos fueron registradas en el punto 2, debido a la presencia de las lamas en este sitio y la constante contaminación que recibe el sedimento con el material contaminado; razón por la cual las muestras del género *Herpetogomphus* recolectadas en este sitio, presentaron la mayor bioconcentración.

#### **4.4 Alternativas para el manejo de las lamas mineras**

Con el fin de disminuir la amenaza que representan las lamas mineras para la calidad de vida de la comunidad de Líbano de Tilarán, y a su vez reducir el deterioro de la calidad de las aguas, sedimentos y la comunidad de macroinvertebrados bentónicos de los ríos San José y Cañas, se debe tomar en cuenta inicialmente la condición actual de las lamas y los procesos responsables de la presencia de contaminantes en estos ríos.

En la figura 65 se observa gráficamente los procesos que ocurren en la zona de lamas durante las precipitaciones. Como ya se dilucidó en esta investigación, las lamas tienen una estructura inestable debido al tamaño de las partículas que la conforman, sin embargo, al estar compuestas de minerales como el yeso, cuyo origen es debido a la adición de cal para la eliminación del NaCN y la solubilización de minerales neutralizantes, tienen alta densidad, lo que les permite mantenerse consolidadas, pero fácilmente disueltas durante las precipitaciones.

La oxidación de la pirita presente en las lamas ocurre principalmente en la superficie; desde esta zona proviene toda la carga de contaminantes que llega hasta el río San José. Durante las precipitaciones, la mayoría del agua se infiltra superficialmente y fluye de acuerdo a la pendiente del terreno hasta llegar al río San José en forma de lixiviado, pero cuando el suelo está saturado, otro volumen fluye superficialmente generando escorrentía con un arrastre de materiales hacia el río.

Un efecto más de las lamas es debido al fino material particulado que las compone, el cual, al ser erosionado y liberado al ambiente por el viento, puede llegar a ser ingerido directamente por las personas que habitan las zonas adyacentes a este sector, provocando efectos en la salud relacionados con la carga de los distintos metales que las componen. Por lo que a pensar de que las lamas se mantienen consolidadas, no son estables, y no es conveniente que continúen en las mismas condiciones sin considerar los efectos a largo plazo sobre la salud, el ambiente y la seguridad ciudadana.

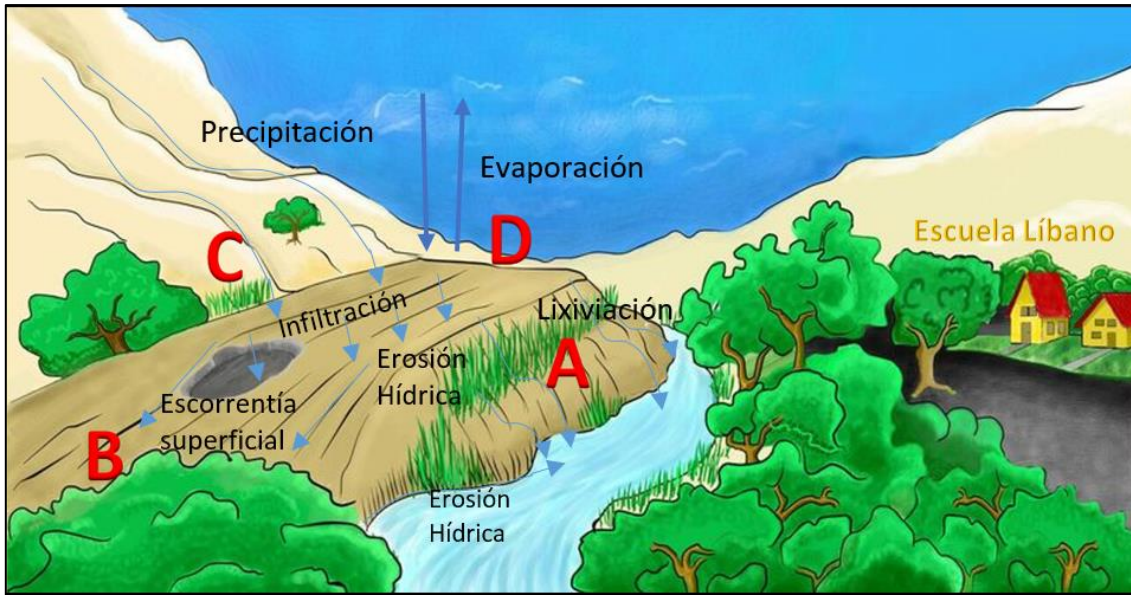


Figura 655. Zonas y procesos identificados en las lamas mineras (en el dibujo el área color café) de Líbano de Tilarán.

Otra forma en que los contaminantes también son arrastrados desde las lamas, es cuando las aguas del río San José que tocan directamente al paredón, disuelven el material y liberan los metales y otros compuestos químicos presentes, situación que ocurre principalmente en época lluviosa.

Una vez en el río San José, todos los contaminantes son transportados aguas abajo hacia el río Cañas, donde se distribuyen según las condiciones físicas, químicas y biológicas de las aguas y de los sedimentos, así como de acuerdo a las condiciones propias de la hidráulica de los ríos que condicionan la disponibilidad de los contaminantes para los organismos acuáticos.

Las alternativas de manejo de las lamas mineras se concretaron considerando la viabilidad económica, social y ambiental de estas, con el fin de obtener resultados óptimos en periodos de tiempo cortos; tomando en cuenta además, la importancia de mantener la estructura de las lamas libre de oxidación y estable. Por lo tanto, acatando las recomendaciones hechas por Cortez (2017), profesional en arquitectura, se han establecido las siguientes alternativas:

## **Alternativa 1**

Esta alternativa se expone tomando en cuenta que las lamas deben su peligrosidad no sólo a la cantidad de toneladas que las componen, la presencia de metales y su cercanía con el río San José, si no que además, a la variabilidad climática en la región y según lo reportó Arce (2004) en su informe, Líbano se encuentra en una zona sísmica afectada por la falla Cañas, con peligro de deslizamientos e inundaciones, condición que podría provocar que los depósitos de lamas puedan sufrir cambios en sus propiedades estructurales relacionadas con el comportamiento de sus características geotécnicas frente a la estabilidad, infiltración y deformación. Por lo tanto, se presenta una propuesta de diferentes estructuras que contribuirán a mantener estable, libre de oxidación y retener los metales desde la zona de lamas:

### ***1.1 Talud o muro de contención impermeable***

Esta estructura debe estar construida con cortes fabricados en hormigón armado e impermeabilizado o con varilas de hierro galvanizado y concreto impermeabilizado. Se debe construir en el sector A, desde la base del río San José con una altura de 3 metros, desde esta sección se anexa una malla de hierro galvanizada recubierta de concreto. El talud permitirá retener el arrastre de materiales desde las lamas evitando que el paredón vertical de este sector tenga contacto con las aguas del río San José.

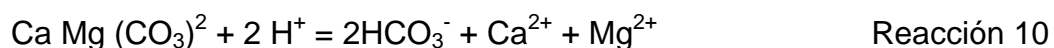
### ***1.2 Gaviones***

Estas estructuras pueden ser construidas con malla de hierro galvanizado o acero inoxidable rellenas con rocas de calcita, dolomita o cal. Deberán estar ubicadas en los sectores A, B y D de la zona de lamas (figura 65). La columna vertical de esta estructura debe tener al menos 1 metro de altura, de los cuales al menos 50 cm deben estar enterrados para retener el agua que lixivia superficialmente.

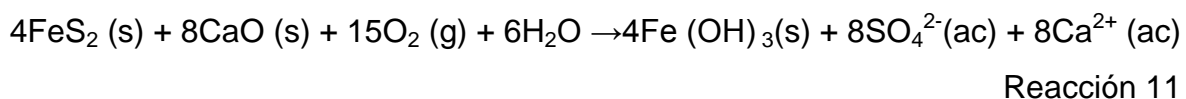
La utilización de rocas como la calcita y dolomita representan una alternativa eficiente para la neutralización y el control de elementos potencialmente tóxicos. La función que tendrían estas rocas es relativamente igual a lo que sucede en las lamas con la presencia de minerales neutralizantes como la illita y clorita (aluminosilicatos), disueltas durante la oxidación superficial de la pirita incrementando el pH, favoreciendo a la precipitación de los sulfatos como yeso y removiendo los metales a través de la formación de los respectivos oxihidróxidos metálicos. Sin embargo, como ya se ha mencionado en este estudio, los aluminosilicatos contribuyen con menor intensidad a la neutralización respecto a los carbonatos (Plumlee, 1999, citado por Ramos *et al.*, 2004).

Según los resultados del estudio comparativo realizado por Corrales y Martin (2013) en Nicaragua y México, la utilización de estas rocas y la moscovita para el tratamiento del drenaje ácido, es una alternativa efectiva porque incrementa significativamente el pH (hasta valores de 6.1 a 7.0) en los lixiviados tratados. Sin embargo, de utilizarse la calcita es necesario repetir el ciclo de aplicación cada cierto tiempo, ya que con la alcalinidad que genera, los precipitados de oxi-hidróxidos de hierro formados revisten los cristales de calcita de manera que inhiben su disolución, por lo que consecuentemente disminuye la alcalinidad y la eficiencia del proceso.

De acuerdo con las reacciones descritas (Reacciones 9 y 10), la disolución de la calcita ( $\text{CaCO}_3$ ) y la dolomita ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ) consume acidez ( $\text{H}^+$ ) de los lixiviados ácidos, lo que permitirá la liberación de iones de  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ , y  $\text{HCO}_3^-$  al río San José (Corrales y Martin, 2013).



La utilización de cal ( $\text{CaO}$ ) para la neutralización de las lamas, tal como se usó originalmente, es un proceso que podría volver a ser útil y más económico en comparación con la calcita.



Esta estructura contribuirá a que los metales permanezcan confinados por adhesión o adsorbidos a las rocas, reduciendo efectivamente su remoción por la lixiviación .

### ***1.3 Zanja o Canal colector de agua pluvial***

Es un sistema de recolección del agua pluvial que escurre desde el corta aguas de la cuenca del río San José en el sector C de las lamas (figura 65). El propósito de esta estructura es que el agua de escorrentía debe en lo posible, desviarse antes de que penetre el área de las lamas, para evitar que se contamine y disminuir la infiltración y escorrentía en esta zona. Esto puede lograrse con la construcción de una zanja o canal al pie de la montaña ubicada en el sector C de la zona de lamas, cuya descarga de agua limpia será en el río San José por el sector D. La estructura también evitará que el agua que precipita en las lamas fluya por el sector C mezclándose con el agua limpia, funcionando como una barrera.

### ***1.4 Nivelación de la zona de lamas***

En la zona de lamas se observan diferentes pendientes, por lo que es necesario nivelar el terreno a una pendiente general, la que permita que la mayor cantidad de agua de lluvia escurra superficialmente hacia un sólo sector (sector D), de esta forma habría un mayor control del drenaje de agua contaminada a través de la retención con la estructura de gaviones con roca alcalina.

## **Alternativa 2**

La alternativa se propone tomando en cuenta los efectos de la oxidación abiótica en la pirita de las lamas. Proteger la lama de la humedad y el oxígeno podría evitar la liberación de contaminantes metálicos disueltos a pHs ácidos desde esta zona.

### ***2.1 Recubrimiento superficial***

El recubrimiento de la zona de lamas se haría utilizando una geomembrana o cemento impermeable, esto evitaría el contacto del agua de lluvia con la zona contaminada.

Esta alternativa también implicaría la construcción de un talud de retención en sector A (río San José).

Además, se podría considerar colocar un depósito de tierra limpia sobre la geomembrana. Lo que permitiría que el terreno pueda ser aprovechado para otros fines que no impliquen riesgos en la salud de las personas y animales que visiten esta zona.

Las alternativas ya han sido propuestas a la comisión del CIDECAT (Comisión de Implementación y Desarrollo de la Cuenca Arenal Tempisque). Organización que vela por la protección del recurso hídrico en el sector de Arenal Tempisque, al que pertenece la subcuenca del río Cañas, área de estudio.

La CIDECAT preocupada por la afectación ambiental sobre el ríos y San José Cañas, debido a la presencia de las lamas en abandono, creó una subcomisión (Acuerdo 02-03-2017) integrada por la Municipalidad de Tilarán, Ministerio de Salud, Dirección de Aguas y la Comisión de Emergencias de Tilarán, cuyo objetivo es analizar la situación para informar a la población sobre los peligros de la lama ubicada en Líbano de Tilarán, como producto de antiguas actividades mineras en esta zona. Además, pretenden promover ante las instituciones competentes, la búsqueda e implementación de alternativas de solución a dicho problema. Esto a partir de las siguientes consideraciones tomadas bajo el acuerdo grupal:

1. CIDECAT debe hacer algo con el tema de la minería en el cantón, ya que también hubo en el sector de Río Chiquito.
2. Es necesario promover el muestreo de aguas cerca de los sitios en donde hubo actividad minera, y una vez que hayan solucionado el problema con la lama, se debe seguir con los monitoreos de calidad de aguas.
3. En cuanto a la lama en Líbano de Tilarán, se debe informar a la población que el material de la lama no es apto para ningún tipo de actividad.
4. Tampoco es recomendable pescar o camaronear, principalmente en el río San José, ya que inicialmente se debe realizar el análisis de metales en peces y camarones, con la finalidad de descartar contaminación en estos.



## CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES

Al juzgar por el contenido de metales de alta toxicidad en las lamas y por la presencia de estos metales en los sedimentos y algunos macroinvertebrados bentónicos de los ríos San José y Cañas, las lamas abandonadas en Líbano de Tilarán son una fuente potencial de contaminación que altera la calidad ambiental de estos ecosistemas.

Las altas concentraciones de Pb y As en las lamas imposibilitan que las mismas puedan ser utilizadas para fines agrícolas o residenciales, debido al riesgo para la salud de las personas y animales.

A pesar que la presencia de cuarzo, yeso, pirita y clorita en las lamas le confiere estabilidad estructural a las mismas, el intemperismo destruyen constantemente su estructura, así como también facilita la oxidación permanente de las capas superficiales y crea las condiciones de pH para la disolución y lixiviados de cationes como  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$  y  $\text{HCO}_3^-$  y metales como el Pb, As, Cu y Cd que se encuentran asociados químicamente a óxidos de Al, Mn y principalmente a la pirita.

Los metales que eventualmente son lixiviados y que llegan, desde las lamas, al río San José transportados por las escorrentías superficiales se encuentran con mayor frecuencia en el orden de mayor a menor concentración en la biota, los sedimentos y el agua.

En el período de lluvias, la carga de metales hacia los ríos aumenta y su distribución espacial en los sedimentos se vuelve más heterogénea, dando lugar a que en algunos sitios los sedimentos contengan metales como el Pb y el As en concentraciones superiores a los valores guías de concentración para la protección de la vida acuática.

La distribución espacial de las concentraciones de metales como el Pb, el As y el Cd en los sedimentos presenta la misma tendencia que las concentraciones de estos mismos metales cuantificadas en organismos acuáticos colectores, recolectores y raspadores, como las ninfas de los géneros *Leptohyphes*, *Tricorythodes* y *Vacupernius*.

La composición hidrogeoquímica de las aguas de los ríos San José y Caña, la cual es bicarbonatada cálcica magnésica, confiere valores de pH alcalinos que limitan las concentraciones acuosas de metales a niveles muy por debajo de los límites aceptables para el consumo humano, protección de la vida acuática, así como para el uso agrícola en cualquier tipo de suelo.

La contaminación orgánica y eventualmente la presencia de metales en concentraciones anómalas en los sedimentos, son los factores responsables de los niveles de calidad de agua determinados desde el punto de vista biológico, tales como aguas de calidad regular, eutrófia, contaminación moderada y aguas de calidad mala, contaminadas.

Las concentraciones de arsénico y plomo que fueron observadas en los organismos más pequeños del género *Tricorythodes*, y las de cadmio en los organismos más pequeños del género *Vacupernius*, representan una fuente de exposición para organismos superiores de la cadena trófica.

Las ninfas del género *Herpetogomphus* consideradas como depredadoras, podrían estar acumulando únicamente arsénico y cadmio, ya que el plomo no fue detectado en este género.

Mantener la estructura de las lamas física y químicamente estable y libre de oxidación superficial, es lo que se debe tomar en cuenta para ejecutar las medidas de manejo propuestas.

## **CAPÍTULO 6. RECOMENDACIONES**

Debido a las altas concentraciones de plomo y arsénico de las lamas, el terreno donde se ubican y ellas mismas, no deben ser utilizadas para fines agrícolas o residenciales. Esto evitaría la afectación en la salud de las personas y animales.

Debido a las altas concentraciones de plomo y arsénico en los sedimentos del río San José, principalmente en la zona cercana a las lamas, se recomienda al Ministerio de salud de la unidad de Tilarán tome acciones para evitar actividades recreativas que provocan la remoción física de los sedimentos contaminados liberándolos a la columna de agua, ya que esto podría aumentar su disponibilidad en este medio e implicar riesgos para la salud.

Es importante que se coordine con el Servicio Nacional de Salud Animal (SENASA) el monitoreo del contenido de metales en peces o camarones que comúnmente son extraídos de los ríos San José y Caña y que son aprovechados como alimento por los vecinos de las comunidades aledañas.

Realizar inspecciones, campañas de limpieza y aplicar sanciones, de ser necesario, por parte de la municipalidad o el Ministerio de Salud de Cañas, para detener la contaminación orgánica del río Cañas en la zona más cercana a la comunidad de Cañas, ya que según el resultado de la aplicación del índice biológico BMWP, en este sector del río las aguas son de calidad mala y contaminada.

Para el manejo de las lamas y en coordinación con la CIDECAT, se recomienda: i) la construcción de un muro de contención para contener y dar soporte a la estructura de las lamas, ii) la construcción de una canaleta para desviar el agua que escurre desde el corta agua de la montaña que colinda la zona de lamas, iii) la nivelación del terreno para crear un único drenaje del lixiviado y escorrentía superficial, iv) el recubrimiento de la zona de lamas con una geomembrana o cemento impermeable, con el interés de evitar la oxidación de la pirita en la superficie, y v) la colocación de gaviones con roca alcalina, para adsorber los contaminantes metálicos del lixiviado.

Una vez que se hayan aplicado las medidas propuestas en este estudio para el manejo adecuado de las lamas, se recomienda en coordinación con la CIDECAT realizar nuevamente los análisis en los sedimentos del río San José, con el fin de monitorear la efectividad del tratamiento aplicado.

Divulgar a través de las autoridades competentes (MINSA, MINAE), los resultados y las recomendaciones obtenidas en este estudio, para que, los vecinos de la comunidad de Líbano tomen las precauciones y eviten continuar con las actividades de recreación y pesca en el río San José, hasta que las lamas mineras sean tratadas

## CAPÍTULO 7. BIBLIOGRAFÍA

- Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos-EPA. 2000. *Estándares del Reglamento Nacional Primario de Agua Potable*. EPA 815-F-00-007.
- Agencia de Protección Ambiental de las Naciones Unidas-EPA. 1978. *In-depth Studies on Health and Environmental Impacts of Selected Water Pollutants*. EPA Contract 68-01-4646.
- Ahumada R. (1994). Nivel de concentración e índice de bioacumulación para metales pesados en tejidos de invertebrados marinos bénticos de Bahía San Vicente, Chile. *Revista de Biología Marina*, 29(1), 77-87.
- Alakangas, L., Andersson, E. & Mueller, S. (2013). Neutralización/Prevention of acid rock drainage using mixtures of alkaline by-products and sulfidic mine wastes (). *Environ Sci Pollut Res*, 20, 7907-7916.
- Amiard J, A Geffard, C Amiard-Triquet & C Crouzet. (2007). Relationship between the lability of sediment-bound metals (Cd, Cu, Zn) and their bioaccumulation in benthic invertebrates. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 72, 511-521.
- Arauz, A. (2014). Evolución e involución de la actividad minera aurífera en Costa Rica durante las pasadas tres décadas. *Rev. Geol. Amér. Central*, Número Especial 2014: 30 Aniversario: 29-37.
- Arce, R. 2004. *Resumen Diagnóstico Cuenca Cañas-Lajas*. Cañas, Guanacaste: Proyecto Redes Comunitarias para la Gestión del Riesgo en Costa Rica.
- Arnot J. A y Gobas F. (2006). A review of bioconcentration factor (BCF) and bioaccumulation factor (BAF) assessments for organic chemicals in aquatic organisms. *Environmental Reviews*, 14 (4), 257-297
- Astorga, Martínez, Springer y Flowers. Reglamento No. 33903 MINAE-S, La Gaceta No. 178 — lunes 17 de setiembre del 2007
- Baker, B. J. y Banfield, J.F. (2003). Microbial Communities in acid mine drainage:FEMS. *Microbiology Ecology*, 44, 139-152.
- Belzile, N., Chen, Yu-Wei, C., Mei-Fang, C. y Yuerong, L. (2004). A review on pyrrhotite oxidation. *Geochemical Exploration*, 84, 65-75.
- Bleeker, E. y Verweij, R. (2014). Procedimiento Estándar de Operación, número W0031, versión 2. Departamento de Ciencia Ecológica, Facultad de la Tierra y Ciencias de la Vida, de la Universidad Libre en Amsterdam, Países Bajos.
- Bullock, S.E.T. y Bell, F.G. (1994). "Ground and surface water pollution at a tin mine in Transvaal, South Africa". Proceedings of the First International Congress on Environmental Geotechnics. Edmonton, Alberta, Canadá.
- Calderón, C y Valdés, J. (2012). Contenido de metales en sedimentos y macroinvertebrados bentónicos de la bahía San Jorge, Antofagasta, Chile. *Revista de Biología Marina y Oceanografía*, 47(1), 121-133.
- Canadian Council of Ministers of the Environment (CCME). (2014). Canadian Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life. Recuperado de: [http://www.ccme.ca/en/resources/canadian\\_environmental\\_quality\\_guidelines/](http://www.ccme.ca/en/resources/canadian_environmental_quality_guidelines/)

- Canadian Council of Ministers of the Environment (CCME). 2014. Canadian Soil Quality Guidelines for the Protection of Environmental and Human Health. Recuperado de: [http://www.ccme.ca/en/resources/canadian\\_environmental\\_quality\\_guidelines/](http://www.ccme.ca/en/resources/canadian_environmental_quality_guidelines/)
- Camprubí, A., González-Partida, E., y Levresse, G. (2003). Depósitos Epidermales de alta y baja sulfuración: una tabla comparativa. *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana*, 56 (1), 10-18.
- Cárdenas, M. (2013). "Calidad de las aguas de los cuerpos hídricos de la provincia del guayas mediante el uso de macroinvertebrados acuáticos registrados durante noviembre de 2012 y marzo de 2013". Proyecto Sistema de Biomonitorio Acuático de los ríos de la Provincia del Guayas. Guayaquil-Ecuador.
- Castillo, R. (18 de diciembre de 2014). Antiguo trabajador de la mina La Esperanza. (J. Rojas, Entrevistador).
- Centro Panamericano de Ingeniería/Sanitaria y Ciencias del Ambiente. OPS/CEPIS/PUB/04.109. (2004). *Aspectos Físicoquímicos de la Calidad del Agua*. En A. B. Martel, Ingeniería Sanitaria. Lima, Perú. Recuperado de: [http://www.ingenieriasanitaria.com/web15/manual1/tomo2/ma1\\_tomo2\\_indice.swf](http://www.ingenieriasanitaria.com/web15/manual1/tomo2/ma1_tomo2_indice.swf). Fecha de consulta: 12-04-2015
- Chen, L., and W.A. Dick. (2011). Gypsum as an agricultural amendment: General use guidelines. The Ohio State University Extension, Columbus. <http://ohioline.osu.edu/b945/index.html> (Consultado el 15 de agosto del 2016).
- Clinton, E. I., Sunday, E.A., Nwabuko, C.G. (2013). Metal Loadings and Alkaline Mine Drainage from Active and Abandoned Mines in the Ivo River Basin Area of Southeastern Nigeria. *Mine Water Environ*, 32, 97-107.
- Consejo de Investigación Nacional de Canadá. Instituto de Estándares Nacionales de Medición. Certificado emitido en mayo, 2008. Ottawa, Ontario, Canadá.
- Corrales, P. D & Martín, R. F. (2013). Evaluación de la peligrosidad de jales de zonas mineras de Nicaragua y México y alternativas de solución. *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana*, 65 (3), 427-446.
- de Paiva, D., da Costa Marques, M. & Baptista, D. (2015). Metal bioavailability and toxicity in freshwaters. *Environ Chem Lett*. Switzerland, 13, 69–87.
- Farag, A. M., Woodward, D. F., Goldstein, J. N., Brumbaugh, W. & Meyer, J. S. (1998). Concentrations of Metals Associated with MiningWaste in Sediments, Biofilm, Benthic Macroinvertebrates, and Fish from the Coeur d'Alene River Basin, Idaho. *Arch. Environ. Contam. Toxicol*, 34, 119–127.
- Flowers, R.W. & De la Rosa, C. (2010). Ephemeroptera. *Rev. Biol. Trop. (Int. J. Trop. Biol. ISSN-0034-7744)*, 58 (4), 63-93.
- Fuentes, M.V, Rojas, B., Rojas, L., Bucarito, J. & Prin, J. (2011). Distribución, comportamiento y toxicidad de metales y azufre en el agua de poro de los sedimentos superficiales del saco del golfo de cariacó, estado sucre, Venezuela. *Rev. Int. Contam. Ambie. Venezuela*, 27 (1), 5-17.
- González, S. M.R., Sánchez, T.S.A., Márquez, H. C., Lizárraga, M. L.G y Durán, D. M.C. (2008). Oxidación de Jales ricos en pirita en un reactor a escala de banco. *Revista Latinoamericana de Recursos Naturales*, 4 (2),130-138.

- Grimaldo, W. Y. (2004). Aspectos tróficos y ecológicos de los macroinvertebrados acuáticos. *Ecological Explorers*, 1 (1).
- Health and Welfare Canada. (1978). Guidelines for Canadian Drinking Water Quality. Supply and Services. Canadá: Hull.
- Hedenquist, J.W. (1987). Mineralization associated with volcanic-related hydrothermal systems in the Circum-Pacific Basin. En: Transactions of the 4th Circum Pacific Energy and Mineral Resources Conference, Singapore, 1986, Oklahoma, *Circum Pacific Council for Energy and Mineral Resources*, 1-26.
- Herrera, J; Rodríguez, J; Coto, J; Salgado, V; Borbón, H. (2013). Evaluación de metales pesados en los sedimentos superficiales del río Pirro. *Tecnología en Marcha*, 26 (1), 27-36.
- Higueras, P. y Oyarzun, R. (2015). DIATRONIV. Recuperado de <http://es.scribd.com/doc/262806387/Mineria-y-Toxicologia-Pablo-Higueras-Roberto-Oyarzun#>. Fecha de consulta: 23-04-2015.
- Hurlbut, D. (1969). *Manual de Mineralogía*. México: REVERTÉ, S.A.
- Ibrahim, K.F. & Jurdi, M.S. (2010). Speciation of metals in bed sediments and water of Qaraaoun Reservoir, Lebanon. *Environmental monitoring Assess*, 178, 563-579.
- INEC. (2015). Instituto Nacional de Estadística y Censos de Costa Rica . Recuperado de: <http://www.inec.go.cr/>. Fecha de consulta: 10-02-2015.
- International Centre for Diffraction Data. (1997). Powder Diffraction File Sets 1-47.
- Jambor, J.L. (1994). Mineralogy of sulfide-rich tailings and their oxidation products. En: Jambor, J.L., y Blowes, D.W. (eds). *The environmental geochemistry of sulfide mine-wastes*. Mineralogical Association of Canada, Short Course Handbook, 22, 103-132.
- Kiffney, P. & Clements, W. (1996). Size-dependent response of macroinvertebrates to metals in experimental streams. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 15 (8), Pages 1352–1356.
- Kuprat, M. (2016). *Método para medir la calidad del agua*. Recuperado de: <http://www.marionkuprat.com/algunos-metodos-para-medir-la-calidad-del-agua/>. Fecha de consulta: 06-02-2016.
- Laboratorio Químico LAMBDA. (2010). *Resultados de análisis en aguas y lodos*, Líbano de Tilarán. San José, Costa Rica.
- Langmuir, D. (1997). *Aqueous Environmental Geochemistry*. New Jersey, Prentice Hall, p 590.
- León, A. (14 de diciembre de 2014). Ingeniero Forestal, Área de Conservación Arenal Tempisque. (J. Rojas, Entrevistador)
- Nesbitt, H.W.(1984). Equilibrium diagram displaying chemical speciation and mineral stabilities in aqueous solutions en *Environmental Geochemistry* (M.E. Fleet, ed.). Mineralogical Association of Canada, Ontario, pp 15-44.
- Nicholson, R.V.(1994). Iron-sulfide oxidation mechanisms: laboratory studies en *The Environmental Geochemistry of Sulfide Mine Wastes*. (D.W. Blowes y J.L. Jambor, eds). Mineralogical Association of Canada, Ontario, pp 163-183.

- Madrigal, O. (19 de Junio de 2015). Geólogo de la antigua mina La Esperanza . (J. Rojas, Entrevistador)
- Martínez, C., L. (2006<sup>a</sup>). *Ecología de los sistemas acuícolas*. AGT Editor, S.A. 21-132.
- MINAE, Dirección de Geología y Minas. 2010. *Memorando. Uso del mercurio en la minería artesanal aurífera*. Recuperado de: <http://www.unep.org/chemicalsandwaste/Portals/9/Mercury/Documents/INC2/CostaRica%20information.pdf>. Fecha de consulta: 06-08-2015.
- Morse, J.C. & R.W. Holzenthal. (1996). "Trichoptera genera". En: R.W. Merritt, K.W. Cummins (eds.). *Aquatic insects of North America*. EEUU: Kendall/Hunt. 350-386.
- OMS.1996. *Guidelines for Drinking-Water Quality*. Health criteria and other supporting information. 2ed. Volume 2. Ginebra.
- Oyarzun, R., y Cubas, P. (2007-2011). GEMM (Grupo de Estudios en Minería y Medioambiente). Recuperado de: [Aula2puntonet.: http://www.aulados.net/](http://www.aulados.net/). Fecha de consulta: 08-07-2015
- Oyarzun, R., Higuera, P., y Lillo, J. (2011). *Minería Ambiental: una Introducción a los Impactos y su Remediación*. Medellín, España: Consultado en: [GEMM-Aula2puntonet](http://www.aula2puntonet.net/). Fecha de consulta: 08-07-2015
- Peluso, M.L. (2011). *Evaluación de efectos biológicos y biodisponibilidad de contaminantes en sedimentos del Río de la Plata y afluentes* (Tesis doctoral inédita). Centro de Investigaciones del Medio Ambiente, CIMA, Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de la Plata.
- Petruk, W., Owens, D.R. (1974). Some mineralogical characteristics of the silver deposits in the Guanajuato mining district, Mexico. *Economic Geology*, 69, 1078–1085.
- Picado, F., Mendoza A., Cuadra S., Barmen G., Jakobsson K., and Bengtsson G. (2010). Ecological, Groundwater, and Human Health Risk Assessment in a Mining Region of Nicaragua. *Risk Analysis*. 30(6), 916-933.
- Picado, F. & Bengtson, G. (2012). Temporal and spatial distribution of waterborne mercury in a gold miner's river. *Environmental monitoring*, 14(10), 2746-54.
- Plumlee, G.S., Nash, J.T. (1995). "Geoenvironmental models of mineral deposits; fundamentals and applications". En: du Bray, E.A. (ed.). *Preliminary Descriptive Geoenvironmental Models of Mineral Deposits*.: U.S. Geological Survey, Open-File Report, 1–9.
- Ramírez, A. (2009). *Bioindicadores de la calidad del agua en la cuenca del río Tolantongo, Hidalgo* (Tesis profesional inédita). Ingeniería en Recursos Naturales y Renovables. Departamento de enseñanza, investigación y servicio en suelos. Universidad Autónoma Chapingo. Chapingo, México.
- Ramirez, O. (04 de mayo de 2016). Antiguo trabajador de la mina La Esperanza. (J. Rojas, Entrevistador).
- Ramos, A. Y.R., Prol, L. R.M y Siebe, G.C. (2004). Características geológicas y mineralógicas e historia de extracción del Distrito de Guanajuato, México. Posibles escenarios geoquímicos para los residuos mineros. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, 21(2), 268-284.



- Ritchie, A. I.(1994). Sulfide oxidation mechanisms: controls and rates of oxygen transport en *Environmental Geochemistry of Sulfide Mine Wastes* (D.W. Blowes y J. L. Jambor, eds). Mineralogical Association of Canada, Ontario, pp 201-245.
- Robertson, W.D.(1994). The physical hydrology of mill-tailings impoundments en *Environmental Geochemistry of Sulfide Mine Wastes* (D.W. Blowes y J.L. Jambor, eds). Mineralogical Association of Canada, Ontario, pp 1-17.
- Rodríguez, V., Duarte, G. & Fuentes, J. (2015). Familias y géneros de ninfas maduras de Ephemeroptera en los ríos de la provincia de Veraguas y su clasificación trófica en grupos alimenticios funcionales. *Tecnociencia*. Panamá, 17 (2).
- Roldán, G., y Ramirez, J. J., (2008). *Fundamentos de Limnología Neotropical*. Medellín: Universidad de Antioquia. Rosas R. H. (2001). *Estudio de la contaminación por metales pesados en la cuenca del Llobregat* (Tesis doctoral). Recuperado de <http://hdl.handle.net/10803/6978>.
- Rose, A. W., Cravotta, C. A. (1998). III. *Geochemistry of Coal Mine Drainage. En Coal Mine Drainage Prediction and Pollution Prevention in Pennsylvania*. Cap. 1. Pennsylvania Department of Environmental Protection. Recuperado de: <https://www.dep.state.pa.us/dep/deputate/minres/districts/CMDP/chap01.html>. Fecha de consulta: 23-09-2015.
- Rúa, C.A.F., Flórez, M. M.T. y Palacio, B.J. (2013). Variación espacial y temporal en los contenidos de mercurio, plomo, cromo y materia orgánica en sedimento del complejo de humedales de Ayapel, Córdoba, noroccidente colombiano. Facultad Ingeniería. Universidad de Antioquia, (69), 244-255.
- Seal II, R., & Foley, N. K. (2002). "Progress on Geoenvironmental Models for Selected Mineral Deposit Types". En: Younger, P. L., Banwart, S. A. y Hedin, R.S. (eds). *Mine Water, Hydrology, Pollution y Remediation*. Kluwer Academic Publishers. Bodmin, Cornwall, Reino Unido. P. 70.
- Seed, H., Tokimatsu, K., Harder, L., and Chung, R. (1985). Influence of SPT Procedures in Soil Liquefaction Resistance Evaluations. *Journ. Geotech. Eng., ASCE*, 111(12).
- Sermeño Chicas, J.M., Pérez D. y P.E. Gutiérrez Fonseca. (2010). Guía ilustrada para el estudio ecológico y taxonómico de los insectos acuáticos inmaduros del orden Odonata en El Salvador. En: Springer, M. (ed.). Formulación de una guía metodológica estandarizada para determinar la calidad ambiental de las aguas de los ríos de El Salvador, utilizando insectos acuáticos. Proyecto Universidad de El Salvador (UES)-Organización de los Estados Americanos (OEA). Editorial Universitaria UES, San Salvador, El Salvador. 38 pág.
- Singer, D.A., Norman J.P., Bagby, W.X., Cox, D.P y Ludington, S. (1990). Evaluación de los Recursos Minerales de Costa Rica. *Revista Geológica América Central*, 11, 1-25.
- Smolders, A. J. P., Lock, R. A. C., Van der Velde, G., Medina Hoyos, R. I. & Roelofs, J. G. M. (2003). Effects of Mining Activities on Heavy Metal Concentrations in Water, Sediment, and Macroinvertebrates in Different Reaches of the Pilcomayo River, South America. *Arch. Environ. Contam. Toxicol*, 44, 314–323.
- Sobek, A.A., Schuller, W.A., Freeman y J.R. Smith, R.M. (1978). Field and Laboratory Methods Applicable to Overburden and Minesoils. *EPA*, 600 (2):78-054.

- SMWW: Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, APHA- AWWA- WEF.(2005). 21va. Edición.
- Springer, M., Ramírez, A. y Hanson, P. (2010). Macroinvertebrados de agua dulce de Costa Rica. *Revista biológica tropical*, 58 (4).
- Verweij, R. 2014. Procedimiento Estándar de Operación, número W0011, versión 4. Departamento de Ciencia Ecológica, Facultad de la Tierra y Ciencias de la Vida, de la Universidad Libre en Amsterdam, Países Bajos.
- Villachica, C. y Sinche, C. (1984). "Reporte de Muestreo de Relaves El Molino - San Luis Gold Mines". C.M.A. El Molino S.A.
- White, D.S. y Brigham, W.U. (1996). "Aquatic Coleoptera". En: R.W. Merritt, K.W. Cummins (eds.). *Aquatic insects of North America*. EEUU: Kendall/Hunt. 399-473.

## CAPÍTULO 8. ANEXOS

### Anexo 1. Características de los depósitos epitermales de baja sulfuración

Características	Descripción
<i>Rocas volcánicas relacionadas</i>	Vulcanismo subaéreo, rocas ácidas a intermedias (andesita–riodacita– riolita).
<i>Alteración asociada</i>	Extensa alteración propilítica en zonas adyacentes con baja relación agua/roca. Gran cantidad de mica blanca en zonas con alta relación agua/roca. Alteración argílica dominante conforme disminuye la temperatura. Los gases escapados a partir de ebullición pueden originar alteración argílica o argílica avanzada en la periferia, o bien superpuesta a partir de fluidos profundos.
	Clorita: común.
	Generalización: alt. Sericítica → argílica.
<i>Minerales clave de alteración proximal</i>	Sericita o illita ± adularia; roscoelita (mica-V) en depósitos asociados a rocas alcalinas; a veces, clorita.
<i>Ganga de cuarzo</i>	Cuarzo y calcedonia dispuestos en todo tipo de texturas primarias, de recristalización o reemplazamiento de carbonatos.
<i>Otros minerales de la ganga</i>	Carbonatos: presentes, comúnmente calcita y rodocrosita.
	Adularia: diseminada y en vetas.
	Alunita y pirofilita: escasas.
	Barita y/o fluorita: presentes localmente; la barita se halla por lo común por encima de la mena.
	Azufre nativo: ausente.
<i>Abundancia de sulfuros</i>	Illita.
<i>Abundancia de sulfuros</i>	1–20% del volumen total, pero típicamente menos del 5%, pirita predominante. Contenido de azufre total típicamente bajo. Bajo contenido en metales base (Pb, Zn), aunque en numerosos depósitos son relativamente abundantes.
<i>Minerales metálicos clave</i>	Pirita, esfalerita, marcasita, galena, electrum, oro (sulfosales de Ag, arsenopirita, argentita, calcopirita, tetraedrita). Telururos: relativamente abundantes en algunos depósitos. Enargita: muy raramente. Seleniuros: poco comunes. Bismutinita: muy raramente.
<i>Profundidad de formación</i>	En su mayor parte, entre 0 y 1,000 m
<i>Rango de temp. de formación</i>	Generalmente, entre 100–320°C (la mayoría entre 150–250°C).
<i>Carácter de los fluidos</i>	Baja salinidad (0–15% en peso de NaCl eq.). Aguas meteóricas; posible interacción con fluidos de origen magmático. Reducidos. pH aproximadamente neutro; puede volverse alcalino debido a ebullición; los gases separados pueden ser oxidados y producir fluidos ácidos.
<i>Edad</i>	Por lo general, Terciaria o más reciente.
<i>Origen del plomo</i>	Rocas precámbricas o fanerozoicas en las que se emplaza el vulcanismo.
<i>Metales predominantes</i>	Au, Ag (Zn, Pb, Cu)
<i>Metales presentes localmente</i>	Mo, Sb, As (Te, Se, Hg)

**Nota.** Fuente: Modificado de Camprubí *et al.*, 2003.

## Anexo 2. Entrevista

### ENTREVISTA

1. **Interesado:** Licda Johanna Rojas C, estudiante de Maestría en Ciencias del Agua con Énfasis en Calidad del Agua, Centro para la Investigación en Recursos Acuáticos de Nicaragua, Universidad Autónoma de Nicaragua (CIRA/UNAN-Managua).
2. **Población a entrevistar:** 6 padres de familia de la comunidad de Líbano de Tilarán
3. **Objetivo de la Entrevista:** recoger información local sobre: la fuente de contaminación minera en la comunidad del Líbano, los usos del suelo en esta zona y del río circundante y las posibles situaciones de salud relacionadas con los contaminantes metálicos.

#### Questionario de Entrevista a padres de familia de la comunidad de Líbano

¿Cuántas personas viven en su casa, y desde hace cuánto viven ahí?

¿Cuál es la historia que usted conoce sobre de la mina La Esperanza de Líbano en la década de los 70 y 80s?

¿Cuáles eran los trabajos que se llevaban a cabo durante el funcionamiento de esta mina?

¿Dónde eran depositados los desechos mineros que se generaban?

¿Cómo se observaban las aguas del río San José antes y después de que fueran depositadas las lamas?

¿En época de invierno, ha observado usted alguna variación en el color de las aguas del río, o deposición de materiales provenientes de las lamas, deslizamientos? Si la respuesta es sí en ambos casos; ¿qué color presentan las aguas y hasta donde se extiende? Y ¿qué tipo de materiales son los depositados?

¿Para qué se utiliza el terreno de las lamas?

¿Cuáles son los usos que se les dan a los ríos San José y Cañas? Y ¿quiénes son sus usuarios?

¿Si existe consumo de peces y otros organismos capturados en estos ríos, mencione el nombre de los peces y el de esos otros organismos?

Si hay animales domésticos que ingieren aguas de los ríos, ¿conoce usted de algún caso de afectación en estos animales que haya sido asociado al consumo de esas aguas?

¿Cuándo es verano, han sido afectados por el levantamiento de polvo proveniente de las lamas?

¿Hay personas enfermas en este hogar, o que hayan estado enfermas anteriormente? ¿Qué tipo de enfermedades?

¿Conoce usted la ocurrencia de casos de muertes en la comunidad debido a cáncer u otras enfermedades? ¿En cuál sector han sido más frecuentes estos casos?

¿Conoce usted de algunos proyectos locales que estén relacionados con el cuidado de estos ríos?

### Anexo 3. Acreditación del Laboratorio de Análisis Ambiental, UNA

#### *Laboratorio de Ensayos Acreditado – N<sup>o</sup> LE-024*



El Ente Costarricense de Acreditación, en virtud de la autoridad que le otorga la ley 8279, declara que el

#### **Laboratorio de Análisis Ambiental, Universidad Nacional**

Ubicado en las instalaciones indicadas en el alcance de acreditación

Ha cumplido con el procedimiento de evaluación y acreditación, además de los requisitos correspondientes,

Conforme con la Norma INTE-ISO/IEC 17025:2005 Requisitos generales para la competencia de laboratorios de ensayo y de calibración, tal como se indica en el Alcance de la acreditación adjunto \*

#### **Acreditación inicial otorgada el 10 de Octubre del 2005.**

Vigencia por tiempo indefinido y está sujeta a las evaluaciones de seguimiento y reevaluación establecidos de acuerdo a los procedimientos del ECA y su reglamento de estructura interna y funcionamiento.

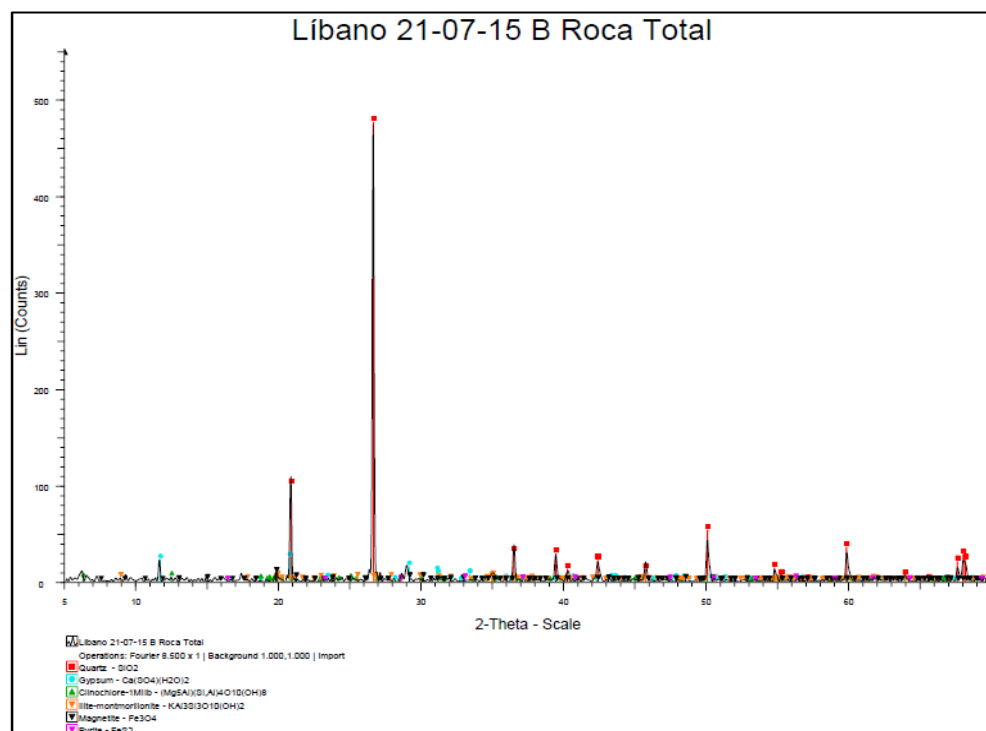
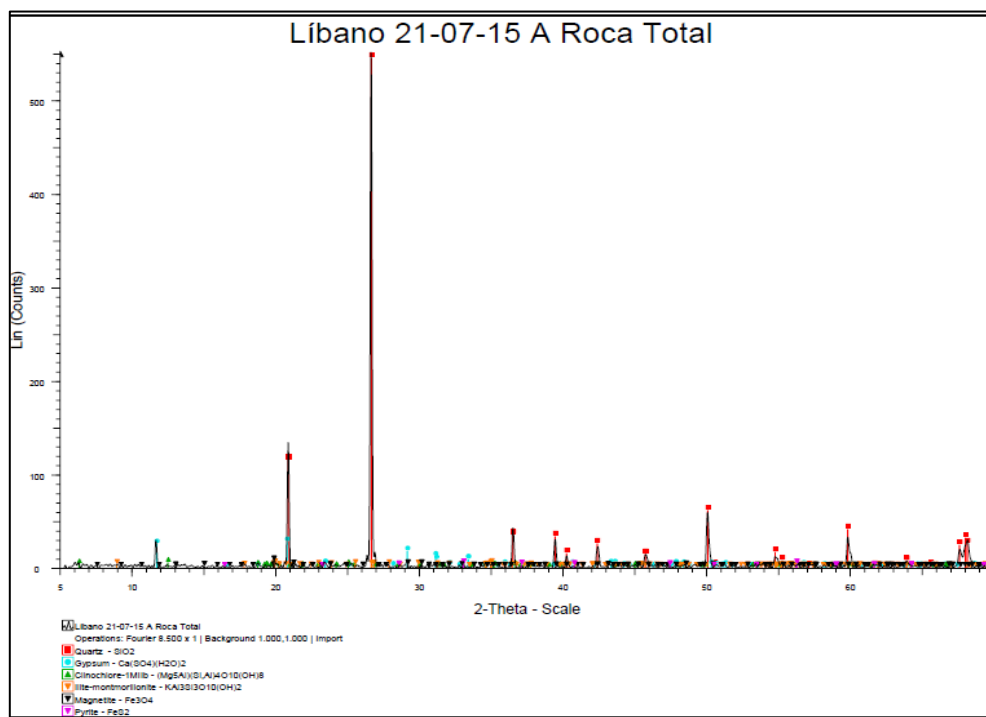
Para mayor información sobre la condición de acreditación informarse en [www.eca.or.cr](http://www.eca.or.cr)

\_\_\_\_\_  
MSc. Maritza Madriz Picado.  
Gerente

**Ente Costarricense de Acreditación**

\*El presente certificado tiene validez con su correspondiente alcance de la acreditación

## Anexo 4. Difractogramas de las muestras de lamas Lib A y Lib B



**Anexo 5. Cargas estimadas de metales producidos por los lixiviados del área de las lamas (kg/mes)**

<b>CARGAS ESTIMADAS DE METALES PRODUCIDOS POR LOS LIXIVIADOS DEL ÁREA DE LAS LAMAS (kg/mes)</b>													
Metal	Concentración en lixiviado de prueba cinética con celda húmeda (mg/l)	Ene	Feb	Mar	Abr	May	Jun	Jul	Ago	Sept	Oct	Nov	Dic
		Aluminio	75,880	2,29	3,04	2,66	10,42	84,58	99,76	73,20	90,88	165,49	139,04
Arsénico	0,411	0,01	0,02	0,01	0,06	0,46	0,54	0,40	0,49	0,90	0,75	0,21	0,05
Bario	0,346	0,01	0,01	0,01	0,05	0,39	0,45	0,33	0,41	0,75	0,63	0,18	0,04
Cadmio	1,230	0,04	0,05	0,04	0,17	1,37	1,62	1,19	1,47	2,68	2,25	0,63	0,14
Cobre	3,853	0,12	0,15	0,13	0,53	4,29	5,07	3,72	4,61	8,40	7,06	1,98	0,43
Cromo	0,019	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,02	0,02	0,02	0,04	0,03	0,01	0,00
Hierro	44,046	1,33	1,77	1,54	6,05	49,10	57,91	42,49	52,75	96,06	80,71	22,59	4,90
Magnesio	107,455	3,24	4,31	3,76	14,75	119,78	141,28	103,65	128,70	234,35	196,90	55,12	11,95
Manganeso	21,827	0,66	0,87	0,76	3,00	24,33	28,70	21,05	26,14	47,60	40,00	11,20	2,43
Níquel	1,365	0,04	0,05	0,05	0,19	1,52	1,79	1,32	1,63	2,98	2,50	0,70	0,15
Plata	0,101	0,00	0,00	0,00	0,01	0,11	0,13	0,10	0,12	0,22	0,19	0,05	0,01
Plomo	1,026	0,03	0,00	0,00	0,01	0,11	0,13	0,10	0,12	0,22	0,19	0,05	0,01
Zinc	126,913	3,83	5,09	4,44	17,42	141,47	166,86	122,42	152,00	276,79	232,56	65,10	14,11
Vanadio	0,100	0,00	0,00	0,00	0,01	0,11	0,13	0,10	0,12	0,22	0,18	0,05	0,01

**Anexo 6. Presentación de la calidad hidrogeológica de las aguas de los ríos San José (puntos 1 y 2) y Cañas (punto 3) en el Diagrama de Piper**

