

# CONTAMINACIÓN POR METALES PESADOS EN SEDIMENTOS DE QUEBRADA AZUL (RÍO AZUL, COSTA RICA)

## RESUMEN

Se realizó un muestreo de sedimentos fluviales en la quebrada Azul, que drena directamente el Relleno Sanitario de Río Azul, recogiendo la mayor parte de sus lixiviados. Las muestras se ensayaron por medio de fluorescencia de rayos x, con el objetivo de determinar la concentración de algunos metales pesados y establecer el nivel de contaminación que presentan los sedimentos. La fracción fina de los sedimentos presenta las mayores concentraciones de metales pesados, por lo que puede considerarse como una guía y se sugiere su utilización en este tipo de estudios, pues así puede obtenerse ahorros significativos de recursos y tiempo. Se utilizaron los procedimientos establecidos por la Swedish Environmental Protection Agency para establecer los niveles de contaminación de la quebrada, encontrándose que no existe contaminación por cobre, rubidio ni estroncio; la contaminación por vanadio y manganeso es moderada y la contaminación por zinc es seria. El plomo y el mercurio no alcanzan aún las corrientes superficiales y se estima que se están manteniendo dentro de los límites del Relleno. Se estima que el cadmio, que no fue medido por la configuración del equipo, puede tener un comportamiento similar al del zinc.

*Fluvial sediment samples were taken from Azul creek, which directly drains Rio Azul Sanitary Landfill and collects the main part of its leachate. The samples were tested by X ray fluorescence in order to determine the concentration of some heavy metals and to establish the levels of pollution of the sediments. Sediments fine fraction shows the highest concentrations of heavy metals, for that reason it can be considered as a guide and its use is suggested in this type of studies due to the important savings in time and resources that can be reached. The Swedish Environmental Protection Agency has established the procedures used to determine the levels of pollution. Some findings include that there is no pollution due to copper, rubidium and strontium, pollution due to vanadium and manganese is moderate and the pollution due to zinc is serious. Lead and mercury are not reaching the superficial streams yet, they are been kept inside the limits of the landfill. With respect to cadmium, which was not detected due to the configuration of equipment, it could have a behavior very similar to zinc.*

Rolando Mora Chinchilla y Raúl Mora Amador, geólogos, son investigadores en la Universidad de Costa Rica (rmorach@geologia.ucr.ac.cr).

por ROLANDO MORA Y RAÚL MORA

En Costa Rica no se dispone de estudios que hayan documentado concentraciones de metales pesados en sedimentos fluviales causadas por fuentes puntuales de contaminantes, como son los sitios de depósito de desechos sólidos. En Estados Unidos, Mantei & Sappington (1994), Mantei & Coonrod (1989) y Mantei & Foster (1991) han estudiado el enriquecimiento de metales pesados en sedimentos fluviales influenciados por rellenos sanitarios adyacentes.

Los metales pesados tienen concentraciones aceptables muy bajas en los estándares de agua potable, pero algunos de ellos, como el cadmio, el cromo, el mercurio, el plomo, el arsénico y el antimonio, constituyen una preocupación especial en los sistemas de aguas superficiales (Fetter 1988). (En cuadro 1 se aprecia la clasificación de los metales de acuerdo con su toxicidad y disponibilidad en el ambiente hidrológico [Wood 1974]).

Los metales pesados en los sistemas de aguas superficiales pueden provenir de fuentes naturales o antropogénicas; por lo general, los aportes de las fuentes antropogénicas exceden a los de las naturales (NCSU 2001). Las concentraciones de metales pesados en aguas superficiales pueden fluctuar por órdenes de magnitud en tiempos cortos dependiendo de las condiciones hidrogeoquímicas vigentes (Kominar 2001).

Los sedimentos fluviales se utilizan para analizar la calidad de los sistemas de agua, pues las concentraciones de metales pesados se integran selectivamente en fases geoquímicas en los sedimentos (Schlomer 2001) y sus concentraciones no fluctúan de la misma manera que en las aguas superficiales (Kominar 2001).

La fuente potencial de concentraciones de metales pesados en el área de estudio es un relleno sanitario activo conocido como Relleno Sanitario de Río Azul,

**Cuadro 1. Metales según toxicidad y disponibilidad en el ambiente hidrológico (Wood 1974).**

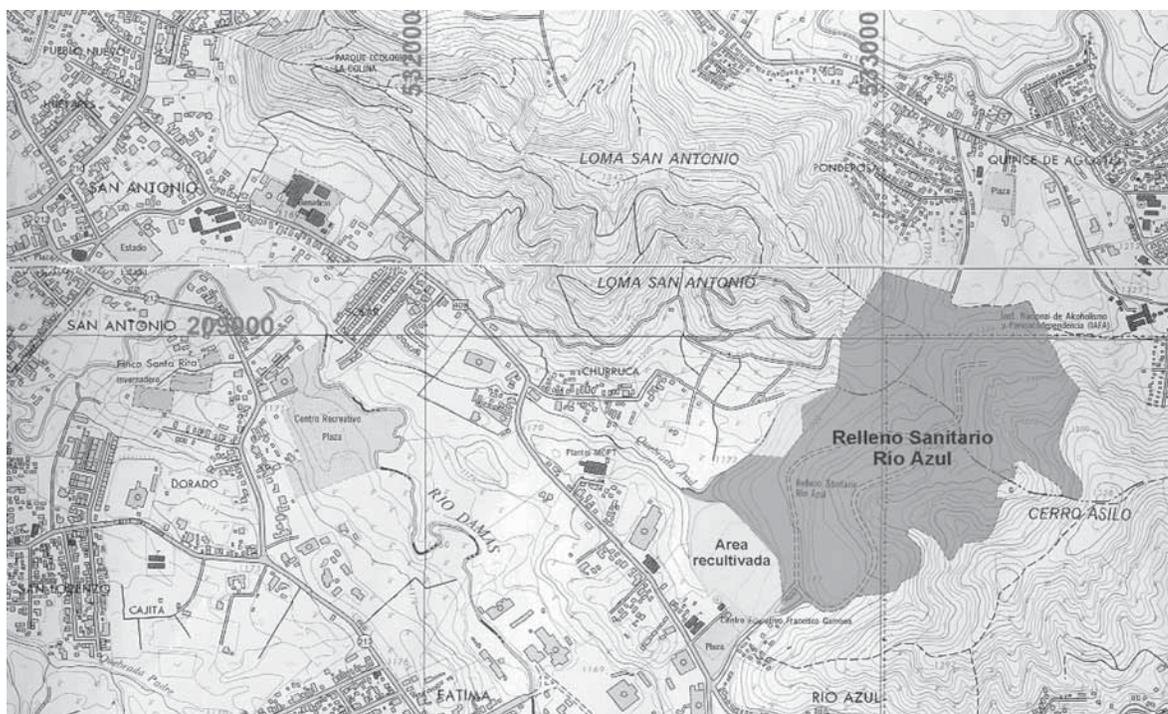
No tóxico		Toxicidad baja		Toxicidad de moderada a alta		
Aluminio	Magnesio	Bario	<i>Praseodimio</i>	<i>Actino</i>	Plomo	<i>Tantalo</i>
Bismuto	Manganeso	<i>Cerio*</i>	<i>Prometeo</i>	Antimonio	Mercurio	Talio
Calcio	Molibdeno	<i>Disprosio</i>	<i>Renio</i>	Berilio	Níquel	Torio
Cesio	Potasio	<i>Erbio</i>	<i>Rodio</i>	Boro	<i>Niobio</i>	Titanio
Hierro	Estroncio	<i>Europio</i>	<i>Samario</i>	Cadmio	<i>Osmio</i>	Tungsteno
Litio	Rubidio	<i>Gadolinio</i>	Escandio	Cromo	Paladio	Uranio
	Sodio	<i>Galio</i>	<i>Terbio</i>	Cobalto	Platino	Vanadio
		<i>Germanio</i>	Tulio	Cobre	Polonio	Zinc
		<i>Oro</i>	<i>Estaño</i>	Hafnio	<i>Radio</i>	Zirconio
		<i>Holmio</i>	<i>Iterbio</i>	Indio	<i>Rutenio</i>	
		<i>Neodimio</i>	Itrio	<i>Iridio</i>	Plata	

\* En cursivas los metales que no existen como especies disueltas en las aguas naturales o que son muy raros en las rocas de la corteza terrestre.

localizado al sureste de la ciudad de San José, en el distrito Río Azul, cantón La Unión (figura 1). La ausencia de selección de los desechos sólidos que ingresan al Relleno Río Azul ha implicado que se hayan depositado grandes cantidades de desechos fotográficos, baterías, pilas y desechos electrónicos. Metales como plata (Ag), zinc

(Zn), cobre (Cu), cadmio (Cd), mercurio (Hg) y plomo (Pb), pueden encontrarse en estos desechos y, por lo tanto, pueden ser emitidos desde el relleno a las aguas de ríos y quebradas, concentrándose en los sedimentos por adsorción o precipitación. Mora y Mora (2003) establecieron que la masa de metales acumulada en el Relleno

**Figura 1. Localización del Relleno Sanitario de Río Azul, en San José.**



R. Mora

Sanitario de Río Azul oscila entre 70.000 y 100.000 tm.

El relleno de Río Azul se ubica en un terreno formado por materiales de origen volcánico, dentro de los que predominan piroclastos de caída y lavas. Es importante notar que Franco (1977) infiere la presencia de una falla que atraviesa el relleno y que puede representar un medio muy permeable, y que podría poner en contacto las aguas subterráneas con sustancias contaminantes.

### Comportamiento de los metales en aguas naturales

Todos los metales pesados existen en las aguas superficiales en fases coloidales, particuladas y disueltas (Kennish 1992 en NCSU 2001). El metal coloidal y particulado puede encontrarse en forma de (NCSU 2001) (1) hidróxidos, óxidos, silicatos o sulfuros o (2) adsorbido a arcilla, sílice o materia orgánica.

Las formas solubles de los metales pesados generalmente son iones o compuestos organometálicos no ionizados. En las aguas superficiales la solubilidad de los metales está predominantemente controlada por el pH del agua, el tipo y concentración

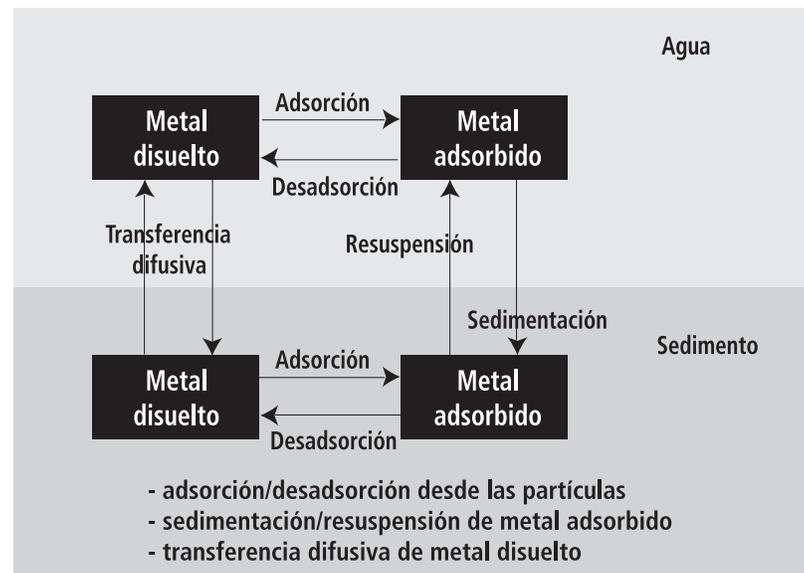
de agentes ligantes (a los que el metal se puede adsorber), el estado de oxidación de los componentes minerales y el ambiente redox del sistema (Cornnell *et al.* 1984 en NCSU 2001).

El comportamiento de los metales en las aguas naturales es una función de la composición del sedimento del substrato, la composición del sedimento en suspensión y la química del agua; sedimentos compuestos de arena fina y limo generalmente tendrán niveles más altos de metales adsorbidos que sedimentos ricos en cuarzo, feldespato y carbonato detrítico (NCSU 2001). Los metales también tienen una gran afinidad con los ácidos húmicos, arcillas orgánicas y óxidos revestidos con materia orgánica (Cornnell *et al.* 1984 en NCSU 2001).

La hidrogeoquímica del sistema controla la tasa de adsorción y desorción de los metales

hacia y desde el sedimento (NCSU 2001) (figura 2). El proceso de adsorción involucra el particionamiento preferencial de los metales pesados de la fase líquida en la superficie del sedimento, es decir, la adsorción remueve el metal de la columna de agua y lo almacena en el substrato. La fase que adsorbe se conoce como el adsorbente y el material concentrado o adsorbido en la superficie de dicha fase es el adsorbato (IAS 2001). El proceso de adsorción es diferente del de absorción: en este último el material transferido de una fase a la otra interpenetra la segunda fase para formar una "solución" (IAS 2001).

Figura 2 Procesos químicos por los que atraviesan los metales pesados en aguas naturales (modificado de DHI 2001).



La desadsorción es el proceso opuesto de la adsorción: se trata de la liberación del material adsorbido en el medio circundante (PharmaPortal 2001), es decir, el metal retorna a la columna de agua, donde puede darse recirculación y bio-similación. El proceso de desadsorción se da si el agua experimenta incrementos en su salinidad, decrece el potencial redox o baja el pH (NCSU 2001).

### Fraciones utilizadas y recolección de muestras

Concentraciones altas de metales pesados se asocian generalmente a los granos pequeños de sedimentos, debido al elevado valor de la relación entre la superficie específica y el tamaño de grano (Schlomer 2001). Es decir, cuanto

menor sea el tamaño del grano, mayor será la concentración de metales pesados, debido a que la superficie específica aumenta. La fracción más móvil del sedimento es la de tamaño de grano menor a 0,063 mm; debido a su gran superficie específica esta fracción proporcionalmente contiene más metal adsorbido por gramo de sedimento (Kominar 2001).

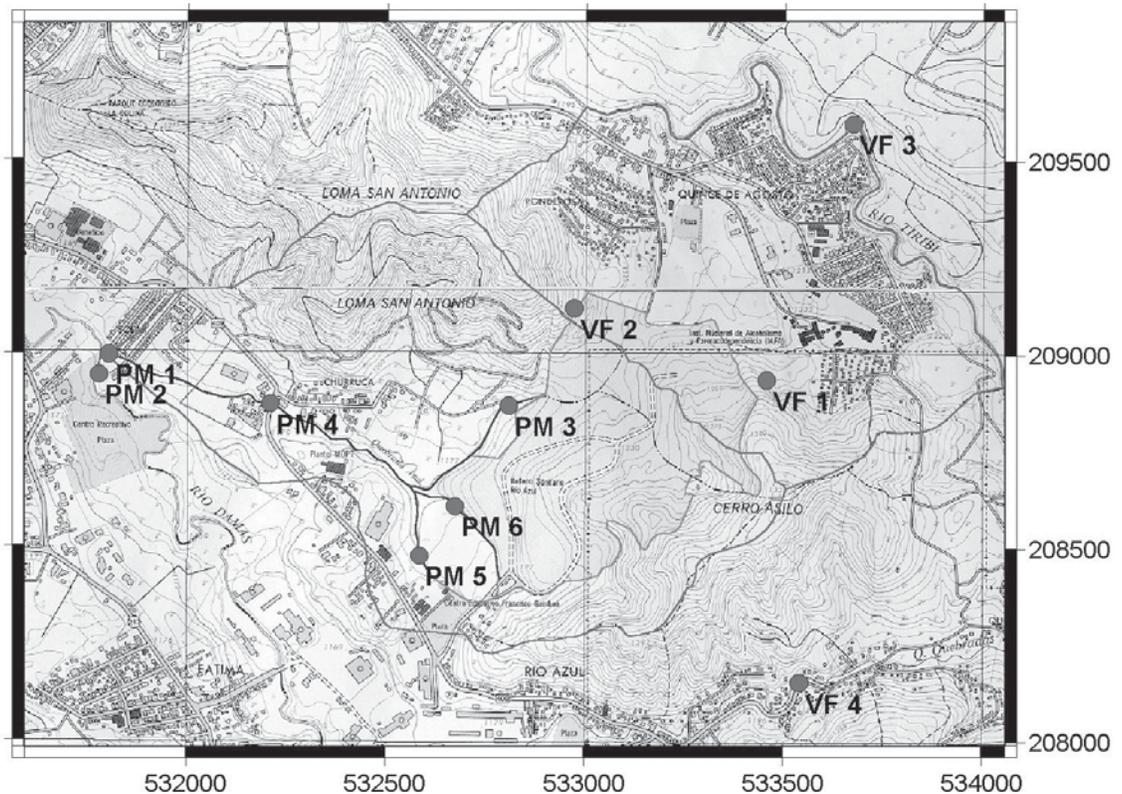
La única campaña de muestreo realizada se ejecutó durante el primer semestre de 2001. Se han seleccionado cinco sitios de muestreo de sedimentos en la quebrada Azul (PM1, PM3, PM4, PM5 y PM6), la cual drena directamente el Relleno Sanitario (figura 3). Para el control de los valores de fondo se han seleccionado los siguientes sitios: PM2 en el río Damas, VF1 en la Unidad Asilo, VF2 en la Unidad San Antonio, VF3 en el río Tiribí y VF4 en la quebrada Quebradas (figura 3). Las muestras VF1 y VF2 se han tomado de suelos residuales, y todas las muestras restantes son sedimentos de ríos y quebradas. Los suelos residuales se han muestreado con el objetivo de descartar la presencia, en concentraciones importantes o anómalas, de metales pesados en las unidades geológicas. Los sedimentos de los ríos y quebradas adyacentes

se han muestreado para compararlos con los de la quebrada Azul, pues los mismos no reciben la influencia directa de la fuente puntual de contaminación.

Se obtuvieron muestras de los primeros 15 cm de sedimentos y suelos residuales en varios lugares de los alrededores de cada sitio que fueron depositadas en bolsas plásticas dobles, debidamente etiquetadas con el código utilizado durante todo el estudio. En el laboratorio las muestras se secaron en un horno a temperatura de 60 °C durante 24 horas, luego fueron cuarteadas y posteriormente se procedió a tamizarlas para así obtener tres fracciones diferentes. Se utilizaron los tamices número 60, 100, 270, y el fondo, para obtener las tres fracciones de partículas y estudiar más adelante las diferencias de concentración de metales pesados en cada una de ellas.

Los análisis de fluorescencia de rayos X se aplicaron a las fracciones comprendidas entre 0,25 mm y 0,15 mm (mallas 60 y 100), 0,15 mm y 0,053 mm (mallas 100 y 270), y menor de 0,053 mm (menor que malla 270); mientras que los materiales mayores de 0,25 mm (malla 60) se han guardado en bolsas para futuros análisis

**Figura 3. Puntos de muestreo de sedimentos y suelos residuales para detección de metales pesados por fluorescencia de rayos X.**



de radioactividad (pruebas de bajo nivel), según las recomendaciones del Laboratorio de Física Nuclear Aplicada de la Universidad de Costa Rica.

En el Laboratorio de Física Nuclear Aplicada se trabajó cada fracción de sedimento mediante el proceso que se conoce como "prensado de pastilla", que consiste en colocar un poco de muestra en un recipiente pequeño y cilíndrico (troquel) que tiene un área de 1,3273 cm<sup>2</sup>; luego se le aplica carga (5 t) hasta el punto de compactarlas en una pequeña pastilla, la cual debe tener una masa de un gramo aproximadamente y una densidad de alrededor de 1g/cm<sup>3</sup>. Esto es necesario para que el proceso de irradiación tenga el efecto deseado. Una vez lista, la pastilla es pesada en una balanza electrónica para comprobar que cumple con los requerimientos arriba indicados y, finalmente, se codifican. Cada muestra de campo está compuesta por tres diferentes fracciones, y de cada fracción se confeccionan tres pastillas, lo que significa que para cada punto muestreado en el campo se hacen nueve pastillas con diferentes tamaños de partículas. Luego de tener las pastillas listas, se prosigue con la sección de irradiación de rayos X de las muestras.

## Resultados

### Muestras de sedimentos de quebrada Azul

Los resultados de la irradiación muestran la presencia de metales como vanadio, cromo, manganeso, cobre, zinc, rubidio, estroncio, potasio, calcio, hierro, titanio e itrio. Las figuras 4, 5, 6, 7 y 8 muestran los resultados obtenidos. En estas figuras no se han incluido los metales potasio, hierro y calcio, pues los mismos no se consideran como tóxicos; tampoco se ha incluido el titanio, ya que éste es un metal muy abundante en la corteza terrestre. Las flechas indican que la concentración del metal se encuentra bajo el límite de detección del instrumento. En los párrafos siguientes se utilizarán los términos concentración alta, concentración importante y concentración baja, que hacen referencia a la concentración relativa a cada fracción de la muestra analizada.

La muestra PM1 (figura 4) presenta una concentración de zinc muy elevada en la fracción fina ( $d <= 0,053$  mm), así como una concentración importante de manganeso y cobre en

la misma fracción, de vanadio y estroncio en la fracción gruesa ( $0,15 \text{ mm} < d <= 0,25$  mm) y de rubidio en las fracciones gruesa y fina. En esta muestra se observa la tendencia de los metales a concentrarse en la fracción fina del sedimento. El cromo y el itrio deben analizarse con otro procedimiento para establecer su concentración.

La muestra PM3 (figura 5) presenta concentraciones de vanadio y manganeso importantes en la fracción media ( $0,053 \text{ mm} < d <= 0,15$  mm), de cobre en la fracción fina y de rubidio y estroncio en las tres fracciones. El zinc se muestra con una concentración sumamente baja. En esta muestra no se nota una tendencia de los metales a concentrarse en la fracción fina de los sedimentos. Al igual que con la muestra anterior, el cromo y el itrio deben analizarse con otro procedimiento para establecer su concentración.

En la muestra PM4 (figura 6) se aprecia una concentración alta de zinc en la fracción fina, así como una concentración importante de vanadio, manganeso, cobre y rubidio en la fracción fina y de estroncio en la fracción gruesa. En esta muestra es clara la tendencia de los metales a acumularse en la fracción fina del sedimento. Al igual que con las muestras anteriores, el cromo y el itrio deben analizarse con otro procedimiento para establecer su concentración.

En la muestra PM5 (figura 7) se presenta una concentración alta de zinc en la fracción fina y una concentración importante de manganeso en la misma fracción. En la fracción gruesa el vanadio y el estroncio presentan concentraciones importantes. La fracción media de la muestra no fue irradiada.

En el caso de la muestra PM6 (figura 8) solamente se irradió la fracción fina y en ella se destaca una concentración importante de manganeso. No se detectaron concentraciones de vanadio, cromo e itrio.

### Muestras para valores de fondo

La muestra PM2 está compuesta por sedimentos del río Damas y muestra una concentración importante de manganeso (figura 9), el resto de los metales no indican concentraciones significativas, pero sí se encuentran presentes todos los metales detectados en las muestras de la quebrada Azul.

La muestra VF1 fue tomada de las lavas meteorizadas de la Unidad Asilo y muestra concentraciones importantes de manganeso y en

menor grado de vanadio (figura 10), el resto de los metales no aparecen en concentraciones que se puedan considerar como significativas; incluso no se detectó la presencia de cromo e itrio. La fracción fina de esta muestra no fue irradiada.

La muestra VF2 proviene de las tobas de la Unidad San Antonio y muestra un comportamiento similar al de la muestra VF1 (figura 11), pero con una concentración un poco más significativa de zinc en la fracción fina, la cual está muy lejos del valor detectado en la muestra de sedimentos de la quebrada Azul (PM1).

La muestra VF3 se tomó de los sedimentos del río Tiribí y presenta una concentración extremadamente elevada de manganeso (3467 ppm) (figura 12). Esta concentración del manganeso tiene origen en los aluviones depositados por el río Tiribí a lo largo de su cauce (el Mn y el Fe se concentran en estos tipos de depósitos) y este río drena una cuenca sensiblemente más grande que la del río Damas y las quebradas Azul y Quebradas; además, la cuenca alta del Tiribí en su totalidad está compuesta por materiales de origen volcánico.

La muestra VF4 se tomó de los sedimentos de la quebrada Quebradas; allí las concentraciones de los metales siguen el comportamiento normal para los valores de fondo del sitio de estudio (figura 13), excepto para el caso del estroncio, cuya concentración es significativamente alta comparada con todas las muestras analizadas. Esta concentración de estroncio debería provenir de la meteorización de las rocas de la Formación Coris; sin embargo, la anterior aseveración debe ser corroborada con la realización de ensayos de laboratorio, pues los suelos residuales de esta formación no fueron analizados.

### Contaminación en quebrada Azul

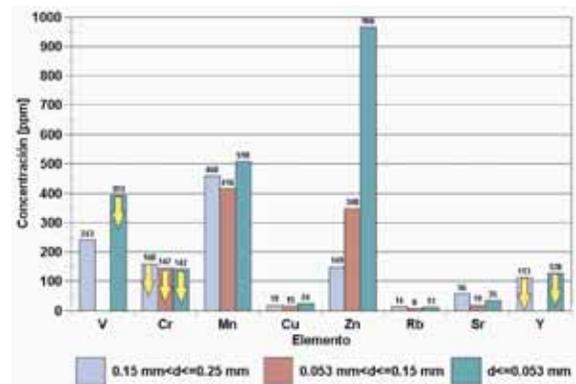
En este apartado los resultados de los análisis se comparan con la concentración media de cada metal en la corteza terrestre, también con algunas normas internacionales, y se definen los niveles de contaminación de acuerdo con la guía para evaluar las condiciones actuales de contaminación de la Agencia Sueca para la Protección Ambiental, según la cual (2002) la evaluación de los niveles de contaminación se basa en la comparación con algún valor guía, por ejemplo el nivel que no debe ser excedido por ser perjudicial para la salud o el ambiente;

cuanto más sea excedido el umbral más sería la amenaza (cuadro 2). En ausencia de valores guía apropiados se puede utilizar otros umbrales de concentración (Sepa 2002), como la concentración media en la corteza terrestre (*cmct*) o los valores de fondo medidos.

**Cuadro 2. Influencia del Relleno de Río Azul y su representación gráfica.**

Concentración/ nivel guía	Nivel de influencia	Nivel de contaminación
< 1	Poca o ninguna	No existente
< 3	Probable	Moderada
< 10	Grande	Severa
>= 10	Muy grande	Muy severa

**Fig. 4. Concentración de metales. Muestra PM1.**



**Fig. 5. Concentración de metales. Muestra PM3.**

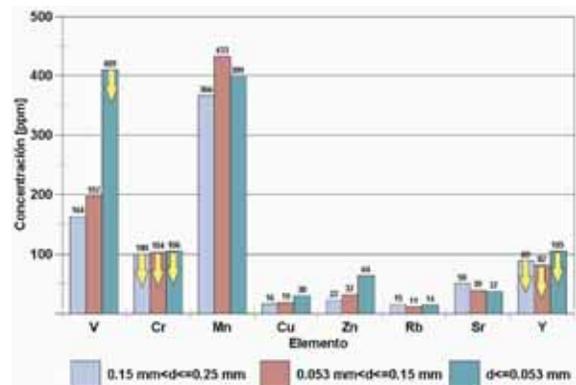


Fig. 6. Concentración de metales. Muestra PM4.

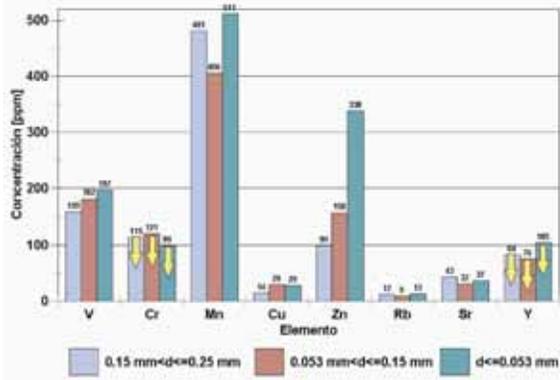


Fig. 10. Concentración de metales Muestra VF1.

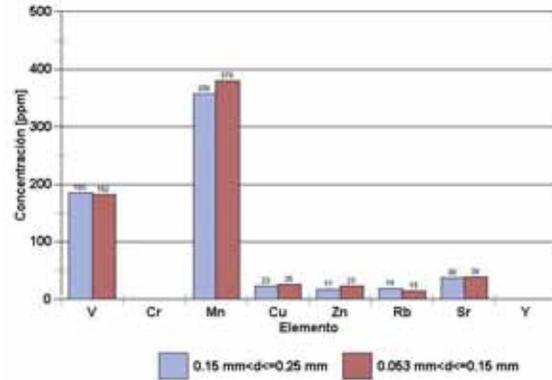


Fig. 7. Concentración de metales. Muestra PM5.

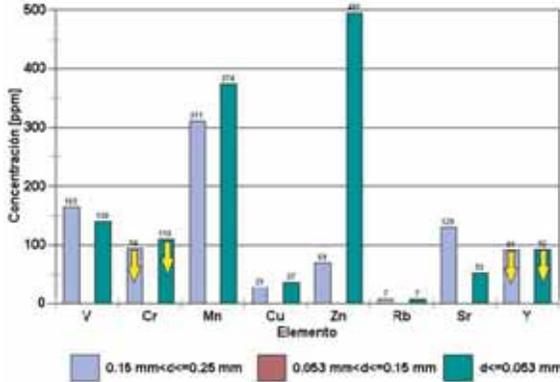


Fig. 11. Concentración de metales Muestra VF2.

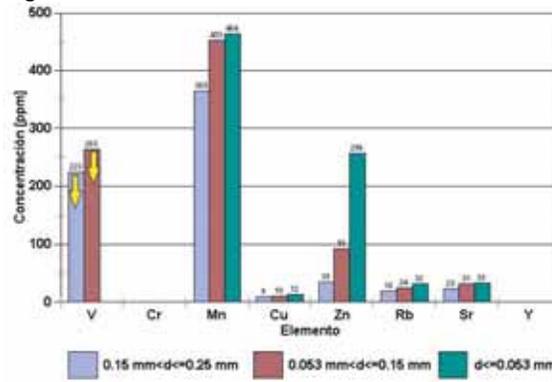


Fig. 8. Concentración de metales. Muestra PM6.

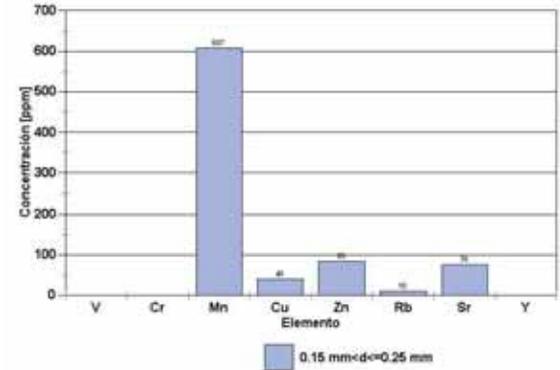


Fig. 12. Concentración de metales. Muestra VF3.

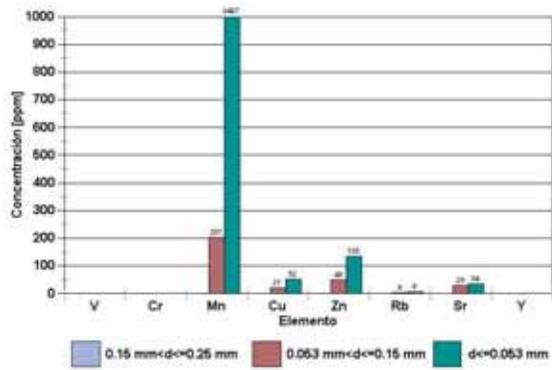


Fig. 9. Concentración de metales. Muestra PM2.

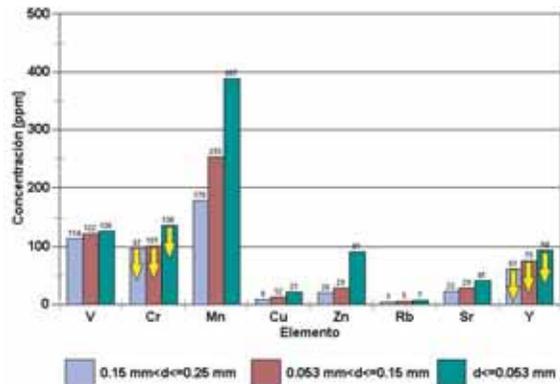
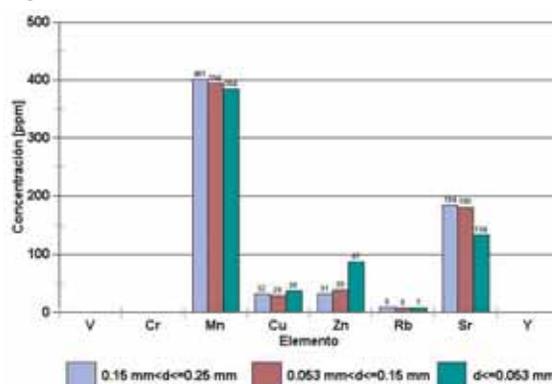


Fig. 13. Concentración de metales Muestra VF4.



## Vanadio

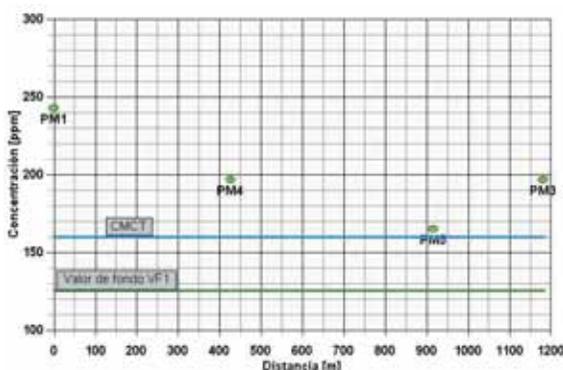
Debido a la ausencia de normas y valores guía para este elemento, se ha utilizado su concentración media en la *cmct* y el valor de fondo del punto PM2. La concentración media de vanadio en la corteza terrestre es de 160 ppm (Emsley, 1999) y su valor de fondo es de 185 ppm. Con esta información se han confeccionado el cuadro 3 y la figura 14, en la que se aprecian las concentraciones de vanadio y la influencia del relleno en comparación con el valor de fondo medido. En las figuras siguientes la distancia se considera desde la confluencia de la quebrada Azul con el río Damas hacia aguas arriba de la quebrada.

**Cuadro 3. Influencia del Relleno de Río Azul en las concentraciones de vanadio en sedimentos de quebrada Azul.**

Muestra	Vanadio [ppm]	Valor de fondo [ppm]	CMCT [ppm]	V/fondo	Influencia del relleno
PM1	243	126	160	1,9	Probable
PM4	197			1,6	Probable
PM5	165			1,3	Probable
PM6	0			0,0	Poca o ninguna
PM3	197			1,6	Probable

Cuatro resultados se encuentran por encima de la *cmct* y una de ellas bajo el valor de fondo, lo cual indica que en los puntos de muestreo PM1, PM4, PM5 y PM3 es probable la influencia del relleno, y en el punto PM6 se da poca influencia o del todo no existe. Se puede establecer que las cabeceras norte y sur de la quebrada Azul se encuentran bajo un nivel de contami-

**Figura 14. Concentraciones de vanadio en sedimentos de quebrada Azul y comparación con valores guía.**



nación moderada por vanadio, la otra cabecera (centro) no presenta contaminación, luego de la confluencia de las tres cabeceras el nivel de contaminación de la quebrada Azul se mantiene moderada hasta antes de su confluencia con el río Damas.

El origen de la contaminación moderada por vanadio de la quebrada Azul puede establecerse en los combustibles fósiles y sus derivados depositados en el relleno, pues en nuestro país los mismos proceden de Venezuela, donde el petróleo presenta los contenidos de vanadio más altos a escala mundial (de 0,6 ppm a 1400 ppm) (Byerrum *et al.* 1974, en ATSDR 2001a). Otro posible origen es la localización de un taller de reparación automotriz a 25 m aguas arriba del punto de muestreo PM4.

## Cromo

Todos los análisis, tanto de muestras de sedimentos, como de muestras para valores de fondo, se encuentran bajo el límite de detección del equipo, por lo tanto se requiere realizar análisis con otras técnicas para establecer la concentración de este elemento. De los resultados se puede inferir que la concentración de cromo en los sedimentos debe ser inferior a 125 ppm y que los valores de fondo deben ser inferiores a 136 ppm. El CCME (1999) presenta dos valores guía para el cromo, uno es el *isqg* (interim freshwater sediment quality guidelines) de 37,3 ppm, y el otro es el *pel* (probable effect level) de 90 ppm. Sepa (2002) propone un valor de referencia para sedimentos en agua dulce de 160 ppm y la *cmct* del cromo es de 100 ppm (Emsley 1999). Por lo tanto, la realización de análisis con técnicas que permitan determinar su concentración de manera precisa es imprescindible para determinar la influencia del relleno y los niveles de contaminación de la quebrada Azul con respecto al cromo.

## Manganeso

La *cmct* del manganeso es de 950 ppm (Emsley 1999), su valor de fondo en el área de estudio se ha establecido en 464 ppm y el nivel guía propuesto por el Ministerio del Ambiente de Ontario, Canadá (MFE 2002) es de 460 ppm. Comparando el nivel guía y el valor de fondo se establece que existe contaminación natural en el área de estudio, pues el valor de fondo es superior al nivel guía, por lo que la determinación

de los niveles de contaminación, por influencia del relleno, se realiza únicamente tomando en consideración el valor de fondo.

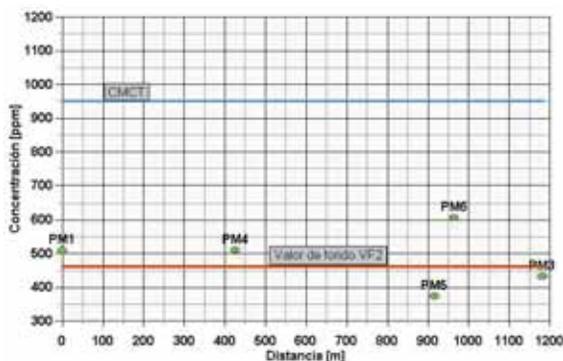
El cuadro 4 y la figura 15 muestran las concentraciones de manganeso y su comparación con el valor de fondo. Se evidencia una influencia probable del relleno en los puntos de muestreo PM1, PM4 y PM6; asimismo, no existe influencia en los puntos PM5 y PM3.

**Cuadro 4. Influencia del Relleno de Río Azul en las concentraciones de manganeso de los sedimentos de quebrada Azul.**

Muestra	Mn [ppm]	Mn/fondo	Influencia del relleno	Nivel de contaminación
PM1	510	1,1	Probable	Moderada
PM4	511	1,1	Probable	Moderada
PM5	374	0,8	Poca o ninguna	No existente
PM6	607	1,3	Probable	Moderada
PM3	433	0,9	Poca o ninguna	No existente

De las tres cabeceras solamente la central presenta contaminación moderada, que se mantiene hasta la salida de la microcuenca, con una tendencia hacia la disminución de la concentración de manganeso. Una posible interpretación de estos resultados sería que el Mn se ha lixiviado por debajo del valor guía en la sección más antigua del área recultivada (cabecera sur), mientras que la sección más reciente de esa misma área (cabecera central) aún se encuentra emitiendo este elemento. Por otro lado, la parte activa del relleno (cabecera norte) aún no supera el valor guía, pero no se descarta que lo haga en el futuro.

**Figura 15. Concentraciones de manganeso en los sedimentos de quebrada Azul y comparación con valores guía.**



El manganeso es uno de los elementos más abundantes en la corteza terrestre y se encuentra ampliamente distribuido en suelos, sedimentos, rocas, agua y materiales biológicos (WHO 1981); sin embargo, el vertido de aleaciones metálicas, acero, productos de hierro y baterías puede ser la causa de la contaminación moderada de la quebrada Azul.

#### Cobre

La *cmct* del cobre es de 50 ppm (Emsley 1999), su valor de fondo en el área de estudio es de 52 ppm y el nivel guía utilizado es el *isqg* de 35,7 ppm (CCME 1999). Comparando el nivel guía y el valor de fondo se establece que el segundo es superior al primero, por lo que la determinación de los niveles de contaminación por influencia del relleno se realiza únicamente tomando en consideración el valor de fondo. El cuadro 5 y la figura 16 muestran las concentraciones de cobre y su comparación con el valor de fondo.

**Cuadro 5. Influencia del Relleno de Río Azul en las concentraciones de cobre de los sedimentos de quebrada Azul.**

Muestra	Cu [ppm]	Cu/fondo	Influencia del relleno	Nivel de contaminación
PM1	24	0,5	Poca o ninguna	No existente
PM4	29	0,6	Poca o ninguna	No existente
PM5	37	0,7	Poca o ninguna	No existente
PM6	40	0,8	Poca o ninguna	No existente
PM3	30	0,6	Poca o ninguna	No existente

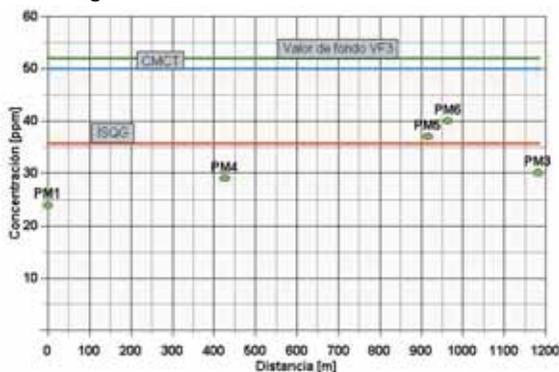
Todas las muestras de sedimentos presentan concentraciones inferiores al valor de fondo, por lo que el relleno no tiene ninguna influencia ni provoca contaminación por cobre. Si se considera el nivel guía, se establece que existe contaminación natural moderada en los puntos de muestreo PM5 y PM6, el resto de los puntos no presenta contaminación natural alguna.

#### Zinc

La *cmct* del zinc es de 75 ppm (Emsley 1999), su valor de fondo en el área de estudio es de 256 ppm. CCME (1999) presenta dos valores guía para el zinc: el *isqg*, de 123 ppm, y el *pel*, de 315 ppm. En el cuadro 6 y la figura 17 se aprecian los

resultados obtenidos. Es clara la gran influencia del relleno en el punto de muestreo PM1; en los puntos PM4 y PM5 se tiene una influencia probable, y en los puntos PM3 y PM 6 no se da influencia alguna.

Figura 16. Concentraciones de cobre en los sedimentos de quebrada Azul y comparación con valores guía.



Cuadro 6. Influencia del Relleno de Río Azul en las concentraciones de zinc de los sedimentos de quebrada Azul.

Muestra	Zn [ppm]	Zn/fondo	Influencia del relleno
PM1	966	3,8	Grande
PM4	338	1,3	Probable
PM5	495	1,9	Probable
PM6	83	0,3	Poca o ninguna
PM3	64	0,3	Poca o ninguna

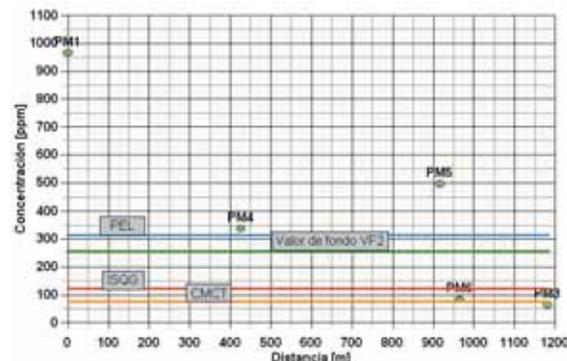
Muestra	Zn [ppm]	Zn/ISQG	Nivel de contaminación
PM1	966	7,85	Seria
PM4	338	2,75	Moderada
PM5	495	4,02	Seria
PM6	83	0,67	No existente
PM3	64	0,52	No existente

Muestra	Zn [ppm]	Zn/PEL	Nivel de contaminación
PM1	966	3,07	Seria
PM4	338	1,07	Moderada
PM5	495	1,57	Moderada
PM6	83	0,26	No existente
PM3	64	0,20	No existente

Según el nivel guía *isqg*, el punto PM1 presenta un nivel de contaminación seria, lo mismo que el punto PM5. La contaminación es moderada para el punto PM4 y no existe

contaminación en los puntos PM6 y PM3. Si se considera el nivel guía *pel* se obtiene casi los mismos resultados, con la excepción del punto PM5 que presenta una contaminación moderada. Este nivel guía se ha utilizado debido a que define el límite inferior del rango de concentraciones del contaminante, que es usualmente asociado con efectos biológicos adversos (CCME 1999).

Figura 17. Concentraciones de zinc en los sedimentos de quebrada Azul y comparación con valores guía.



El nivel guía *pel* se ha tomado como referencia pues el valor de fondo del área de estudio supera el valor guía *isqg*. La sección más antigua del área recultivada (cabecera sur) presenta un nivel de contaminación moderada, las cabeceras restantes no presentan contaminación por zinc. La quebrada Azul se mantiene con un nivel de contaminación moderada hasta antes del punto de muestreo PM1, donde el nivel de contaminación se torna serio. Es claro, entonces, que la contaminación procede de la sección más antigua del relleno, por lo que no se descarta la posibilidad de que en el futuro las otras cabeceras alcancen niveles de contaminación más altos que los actuales.

El zinc es uno de los elementos más comunes en la corteza terrestre, encontrándose en el aire, el suelo y el agua, y está presente en todos los alimentos (ATSDR 2001b). El origen del zinc en el área de estudio está asociado a la disposición de latas de zinc, baterías, pilas, anticorrosivos, aleaciones (bronce, latón), pinturas, hules, selladores de madera, pomadas, etcétera, en el relleno.

#### Rubidio y estroncio

En el cuadro 7 se resumen los resultados de las mediciones. La *cmct* del rubidio es de 90 ppm y la del estroncio de 370 ppm. Los valores

de fondo para el área de estudio son de 32 ppm en el caso del rubidio y de 184 ppm en el del estroncio. No se han identificado otros niveles guía para estos elementos.

Se establece, entonces, que no existe influencia del relleno en las concentraciones de rubidio y estroncio de los sedimentos de la quebrada Azul; además, las concentraciones se encuentran bajo los niveles de fondo, por lo que se puede decir que no existe contaminación asociada a estos elementos.

### Itrio

Todos los análisis, tanto de muestras de sedimentos como de muestras para valores de fondo, se encuentran bajo el límite de detección del equipo, por lo que se requiere realizar análisis con otras técnicas para establecer la concentración de este elemento. De los resultados se puede inferir que la concentración de itrio en los sedimentos debe ser inferior a 108 ppm y que los valores de fondo deben ser inferiores a 94 ppm. La *cmct* del itrio es de 30 ppm (Emsley 1999). Por lo tanto, la realización de análisis con técnicas que permitan determinar su concentración de manera precisa es imprescindible para determinar la influencia del relleno y los niveles de contaminación de la quebrada Azul con respecto al itrio.

**Cuadro 7. Influencia del Relleno de Río Azul en las concentraciones de rubidio y estroncio en los sedimentos de quebrada Azul.**

Muestra	Rb [ppm]	Rb/ fondo	Influencia del relleno	Nivel de contaminación
PM1	13	0,4	Poca o ninguna	No existente
PM4	13	0,4	Poca o ninguna	No existente
PM5	7	0,2	Poca o ninguna	No existente
PM6	10	0,3	Poca o ninguna	No existente
PM3	15	0,5	Poca o ninguna	No existente

Muestra	Sr [ppm]	SR/ fondo	Influencia del relleno	Nivel de contaminación
PM1	56	0,3	Poca o ninguna	No existente
PM4	43	0,2	Poca o ninguna	No existente
PM5	129	0,7	Poca o ninguna	No existente

### Razones de no-detección de cadmio, plomo y mercurio

En los resultados recién mostrados resalta que no se consigne la presencia de tres de los más importantes metales pesados: cadmio, plomo y



R. Mora

mercurio. El cadmio no se ha detectado debido a la configuración del equipo de fluorescencia de rayos X; es decir, con la configuración utilizada no se esperaba detectar este metal (Salazar 2003). Por otra parte, cuando cationes son introducidos en el ambiente subterráneo, como consecuencia de la disposición de desechos sólidos, su migración posterior está fuertemente influenciada por los procesos de intercambio catiónico (Drever 1982).

Los coeficientes de distribución reflejan la relación entre las concentraciones de un químico dado, en la fase sólida (desechos), con respecto a su concentración en la fase líquida (lixiviados); estos coeficientes son esenciales en los intentos de predecir el transporte de contaminantes en los suelos, pues los mismos determinan el factor de retardo, el cual determina cuánto más lento es el transporte del contaminante comparado con el movimiento del agua (Smolders 2001). La expresión utilizada para calcular el factor de retardo y estimar cuán rápido puede migrar un contaminante es (Drever 1982):

$$R_r = [1 + (\Delta / N)K_d]$$

donde:  $\Delta$  es la densidad seca del suelo [ $g/cm^3$ ],  $N$  es la porosidad del suelo y  $K_d$  es el coeficiente de distribución [ $cm^3/g$ ].

Debido a que el coeficiente de distribución depende de varias propiedades del suelo (textura, contenido de materia orgánica, pH, etcétera), su valor para un químico puede variar en un rango de varios órdenes de magnitud bajo condiciones diferentes (Yu *et al.* 1993). Algunos valores de referencia de  $K_d$  (cuadro 8) se han tomado de Ambrose (1999), pues para el sitio estudiado no se cuenta con valores específicos del coeficiente.

**Cuadro 8. Valores de referencia de  $K_d$  (según Ambrose [1999]).**

Elemento	$K_d$ [ $\text{cm}^3/\text{g}$ ]
Cadmio	501
Zinc	501
Plomo	5011
Mercurio	3981
Cobre	316
Vanadio	50

El suelo residual donde se encuentra el Relleno de Río Azul se ha caracterizado de acuerdo con sus propiedades físicas (cuadro 9), las cuales se han utilizado para estimar el factor de retardo (cuadro 10) con el uso de los valores de  $K_d$  del cuadro 8. En el cuadro 10 también se compara

**Cuadro 9. Propiedades físicas de los suelos del Relleno de Río Azul.**

Propiedad	Resultado
Gravedad específica de los sólidos	2,18
Contenido de humedad	24%
Peso unitario húmedo	16,2 $\text{kN}/\text{m}^3$
Peso unitario saturado	16,9 $\text{kN}/\text{m}^3$
Peso unitario seco	13,01 $\text{kN}/\text{m}^3$
Peso unitario de los sólidos	21,4 $\text{kN}/\text{m}^3$
Relación de vacíos	0,64
Porosidad	39,2%
Grado de saturación	82%
Porcentaje de arena gruesa	1,3%
Porcentaje de arena media	48,4%
Porcentaje de arena fina	18,4
Porcentaje de finos	31,9%
Clasificación	Arena limosa sin plasticidad

**Cuadro 10. Factor de retardo para los suelos del Relleno de Río Azul.**

Elemento	Factor de retardo	$R_f(\text{elemento})/R_f(\text{V})$
Cadmio	1704	~ 10
Zinc	1704	~ 10
Plomo	17038	~ 100
Mercurio	13533	~ 80
Cobre	1075	~ 6
Vanadio	171	1

el factor de retardo del vanadio con el del resto de elementos. Del cuadro 10 se desprende que el cadmio tiene un factor de retardo similar al del zinc, por lo cual es de esperar que se encuentre presente en los sedimentos de quebrada Azul. Los elementos mercurio y plomo son de 80 a 100 veces menos móviles que el vanadio, y de 8 a 10 veces menos móviles que el zinc, por lo que se plantea la posibilidad de que los mismos se puedan encontrar dentro de los límites del relleno.



R. Mora

## Conclusiones

El sitio donde se localiza el Relleno de Río Azul está compuesto por una secuencia de origen volcánico que podría haber sido afectada por

fallamiento local, lo que significaría una seria amenaza de contaminación de las aguas subterráneas de la región, pues las fallas geológicas constituyen un medio muy permeable capaz de poner en contacto los contaminantes del relleno con los acuíferos subterráneos.

Los resultados de la fluorescencia de rayos X muestran la presencia de elementos como vanadio, cromo, manganeso, cobre, zinc, rubidio, estroncio, potasio, calcio, hierro, titanio e itrio, que tienen una tendencia a presentar concentraciones más elevadas en la fracción fina ( $d < 0,053$  mm) de los sedimentos de ríos y quebradas y de los suelos residuales. Por lo tanto, la fracción fina puede ser utilizada en futuros estudios para determinar la presencia de metales pesados sin necesidad de ensayar muestras de fracciones de mayor tamaño, con que se podría ahorrar significativamente tiempo y recursos.

Las concentraciones de metales pesados en los sedimentos de la quebrada Azul indican que no existe contaminación por cobre, rubidio y estroncio. Sí hay contaminación moderada por vanadio y manganeso. La contaminación por zinc es seria. Se requiere realizar otro tipo de análisis para determinar la situación correspondiente al cromo y al itrio.

El plomo y el mercurio, dadas las características físicas de los materiales donde se encuentra el Relleno, se estarían manteniendo dentro de los límites de éste sin alcanzar las corrientes superficiales que drenan el sitio. El cadmio no se ha detectado por la configuración del equipo, sin embargo se estima que puede presentar un comportamiento similar al del zinc.

## Referencias bibliográficas

Ambrose, R. B. 1999. *Partition Coefficients for Metals in Surface Water, Soil, and Waste. Draft*. U.S. Environmental Protection Agency, Office of Solid Waste. Washington, DC.

ATSDR. 2001a. *Toxicological Profile for Vanadium. Agency for Toxic Substances and Disease Registry*. <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp58.html>

ATSDR. 2001b. *Toxicological Profile for Zinc. Agency for Toxic Substances and Disease Registry*. <http://www.atsdr.cdc.gov/tfacts60.html>

CCME. "Canadian sediment quality guidelines for the protection of aquatic life: Summary, tables", en *Canadian environmental quality guidelines, 1999*. Canadian Council of Ministers of the Environment. Winnipeg.

Drever, J. I. 1982. *The Geochemistry of Natural Waters*. Prentice-Hall, Inc. Englewood Cliffs.

Emsley, J. 1999. *The Elements*. <http://www.ch.cam.ac.uk/misc/weii/index.html>

Fetter, C. W. 1988. *Applied Hydrogeology*. Macmillan Publishing Company. New York.

Franco, A. 1977. *Geología de la zona norte de Quebrada Honda, Patarrá, San José, Costa Rica. Campaña Geológica, Escuela Centroamericana de Geología, Universidad de Costa Rica*.

IAS. 2001. *Adsorption Phenomena*. International Adsorption Society. <http://ias.vub.ac.be/General/Adsorption.html>

Kominar, R. J. 2001. *Bioavailable Heavy Metal Sediment Loading In Laurel Creek*. Department of Chemistry, Wilfrid Laurier University. Waterloo. <http://www.adm.uwaterloo.ca/infowast/watgreen/laurelcreek/17.html>

Mantei, E. J. y E. J. Sappington. "Heavy metal concentrations in sediments of streams affected by a sanitary landfill: A comparison of metal enrichment in two size sediment fractions", en *Environmental Geology*, 24, 1994.

Mantei, E. J. y M. V. Foster. "Heavy metals in stream sediments: Effects of human activities", en *Environmental Geology and Water Sciences*, 18, 1991.

Mantei, E. J. y D. D. Coonrod. "Heavy metal content in the stream sediments adjacent to a sanitary landfill", en *Environmental Geology and Water Sciences*, 13, 1989.

MFE. 2002. *8.4 ANZECC water quality guidelines. Sediment quality guidelines*. Ministry for Environment. New Zealand. <http://www.ea.gov.au/water/quality/nwqms/pubs/volume2-8-4>.

Mora, R. y R. Mora. 2003. *Contenido de metales pesados en los sedimentos de los ríos y quebradas adyacentes al Relleno de Río Azul, Río Azul, La Unión, Cartago, Costa Rica. Informe final de Proyecto de investigación N° 113-A1-050, Escuela Centroamericana de Geología, Universidad de Costa Rica*.

NCSU. 2001. *Water, Soil, and Hydro-Environmental Decision Support System*. NCSU Water Quality Group - North Carolina State University. <http://h2osparc.wq.ncsu.edu/index.html>.

PharmaPortal. 2001. *Glossary*. PharmaPortal.com. <http://www.pharmaportal.com/glossary/index.cfm?alpha=D&termid=793>

Schlomer, W. J. 2001. *Heavy Metal Concentrations in Stream Sediments of the South Dry Sac River*. <http://courses.smsu.edu/ejm893f/Geochem%20projects/Fullbright.htm>.

Salazar, A. 2003. *Comunicación personal*.

Sepa. 2002. *Assessment of Contamination Level. Assessment of current conditions*. [http://www.Swedish Environmental Protection Agency.htm](http://www.SwedishEnvironmentalProtectionAgency.htm).

Smolders, E. 2001. *Determination of in situ distribution coefficient for simulation modelling of heavy metal mobility in contaminated soils. Research project 3E980442*. Katholieke Universiteit Leuven. <http://www.kuleuven.ac.be>

WHO. 1981. *Environmental health criteria 17, Manganese*. World Health Organization (WHO). Geneva. Swissterland. <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc017.htm#SubSectionNumber:1.1.2>.

Wood, J. M. "Biological cycles for toxic elements in the environment", en *Science*, v. 183, 1974.

Yu, C. et al. 1993. *Data collection handbook to support modeling impacts of radioactive material in soil*. Environmental Assessment and Information Sciences Division, Argonne National Laboratory, Argonne, Illinois. <http://web.ead.anl.gov/resrad/datacoll/dcall.htm>