



Ministerio de Ambiente y Energía (MINAE)
Dirección de Gestión de Calidad Ambiental (DIGECA)
Fondo para el Medio Ambiente Mundial (GEF)
Programa de las Naciones Unidas para el Desarrollo (PNUD)

MERCURIO en ÁREAS PRIORITARIAS de COSTA RICA





CONTENIDO

1. Introducción	5
2. Metodología	7
2.1 Métodos de Muestreo y Análisis	8
2.1.1 Aire	8
2.1.2 Aguas, biotas y sedimentos.....	8
2.1. Meteorología	9
3. Resultados por zona de muestreo	9
3.1 Zona de Las Juntas de Abangares, Guanacaste	9
3.1.1 Descripción del sitio de muestreo.....	9
3.1.2 Concentraciones de mercurio en aire.....	12
3.1.3 Concentraciones de mercurio total en desechos del proceso de extracción de oro por minería artesanal en la zona de Abangares.....	14
3.1.1 Concentraciones de mercurio en aguas y sedimentos de río	17
3.2 Zona de La Asunción, Belén	18
3.2.1 Descripción del sitio de muestreo.....	18
3.2.2 Concentraciones de mercurio en aire.....	19
3.3 Zona de Dulce Nombre-Aguas Calientes, Cartago	21
3.3.1 Descripción del sitio de muestreo: Dulce Nombre y Aguas Calientes, Cartago.....	21
3.3.2 Concentraciones de mercurio en aire.....	22
3.3.3 Concentraciones de mercurio en agua y sedimento de río.....	25
3.3.4 Concentraciones de mercurio en suelo	26
3.4 Zona de baja influencia antropogénica: Parque Nacional Cahuita, Limón	26
3.4.1 Descripción del sitio de muestreo.....	26
3.4.2 Concentraciones de mercurio en aire.....	27
3.5 Zona de influencia Volcánica: Irazú -Turrialba	29
3.5.1 Descripción del sitio de muestreo: Cercanías al Parque Nacional Volcán Turrialba	29
3.5.2 Concentraciones de mercurio en aire	33

3.5.4	Concentraciones de mercurio en suelo	35
3.5.5	Concentraciones de mercurio en aguas y sedimentos de río	36
3.5.3	Concentraciones de mercurio en biota.....	36
3.6	Comparación de resultados entre todas las zonas de muestreo	37
4.	Conclusiones y recomendaciones	39
5.	Referencias bibliográficas.....	41



1. INTRODUCCIÓN

Las especies más comunes de mercurio en aire son el mercurio elemental gaseoso (GEM o Hg(0)), el mercurio gaseoso reactivo (RGM o Hg(II)) y el mercurio particulado (Hg(p)). El GEM vaporiza fácilmente a partir de su estado líquido debido a la alta volatilidad (Kumar *et al.*, 2011). Otras especies presentes en la distribución de mercurio en el medio ambiente en general son el mercurio inorgánico divalente (Hg^{2+}), el monometil-mercurio (MeHg), el di-metil-mercurio (DMeHg) y el mono-etil-mercurio (EtHg) (Coulibaly *et al.*, 2016).

El ciclo global de mercurio atmosférico inicia con su liberación al ambiente de fuentes naturales y antropogénicas. Una vez en el medio ambiente, el mercurio circula entre el aire, la tierra y el agua hasta que eventualmente es removido del sistema quedando enterrado en sedimentos oceánicos y de lagos o quedando atrapado en compuestos minerales estables. En estos estados los procesos microbianos en los ambientes acuáticos poseen la capacidad de formar el metilmercurio. En la siguiente figura se resume la dinámica del mercurio en la atmósfera así como sus procesos de deposición y re-emisión (UNEP, 2013).

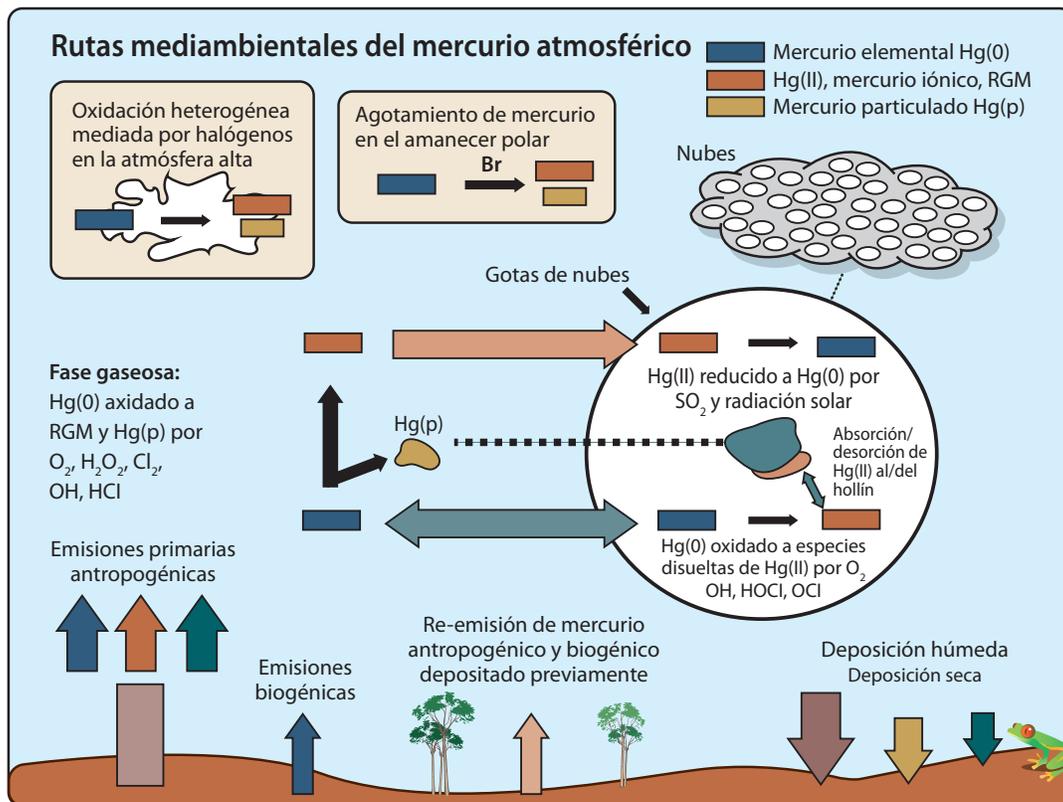


Figura 1. Ciclo del mercurio atmosférico, imagen traducida. (Fuente: NOAA, 2016).

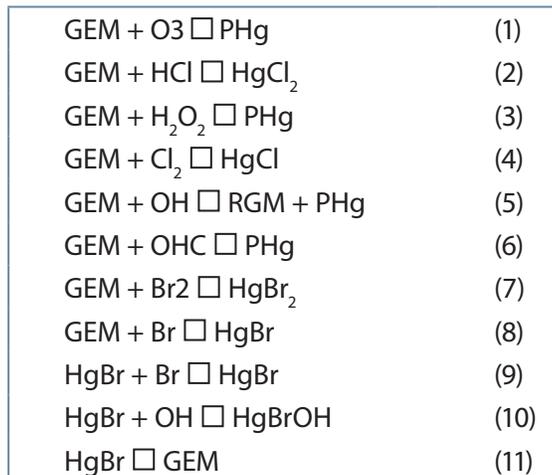
La atmósfera es la principal vía para el transporte del mercurio a partir de las fuentes de emisión. Este elemento puede existir en el ambiente en distintas formas físicas, dependiendo de la temperatura y la presión. Debido a su facilidad para presentar interacciones biológicas, el GEM sufre cambios complejos y difíciles de predecir en su concentración y formas químicas (Kumar *et al.*, 2011).

El GEM posee un tiempo de vida media atmosférica de seis meses a un año. Este componente se oxida a otros gases y compuestos particulados de Hg (II) que pueden someterse a deposición húmeda y seca. Estas especies oxidadas presentan un menor tiempo de vida en la atmósfera, siendo esta de varias horas a días (Weiss-Penzias *et al.*, 2016).

El GEM se convierte lentamente a Hg gaseoso oxidado (RGM) soluble a través de diversas reacciones fotoquímicas, incluyendo reacciones que pueden implicar ozono (O₃), radical hidroxilo (OH), nitrato (NO₃), peróxido de hidrógeno (H₂O₂), y/o bromo atómico (Br) (Yi Jiang y Cizdziel, 2013). El GEM es oxidado por el bromo (Br) para formar productos de Hg(II). La oxidación del GEM implica una reacción de dos pasos: (1) el GEM atmosférico reacciona con Br para formar HgBr inestable; (2) El HgBr puede disociarse o reaccionar con Br o radical hidroxilo (OH) para formar el producto final Hg(II). El Hg (II) gaseoso y particulado están sujetos a la deposición húmeda, que incluye el barrido en corrientes convectivas ascendentes, suspensión por lluvia y el lavado de las precipitaciones a gran escala (Zhang y Holmes, 2016).

La mayoría del Hg(p) se origina de forma antropogénica de emisiones directas, en particular de la calefacción y la producción de energía, mientras que la transformación de RGM es otra fuente importante (Qin *et al* 2016).

Según la literatura, algunas de las reacciones que sufre el mercurio en la atmósfera son las siguientes (de Foy *et al.*, 2016), (Cohen, 2004):



Además de las fuentes y los procesos atmosféricos que ocurren en tierra, el océano es también una fuente importante de GEM y sumidero de mercurio oxidado. Dado que el océano es también un sumidero importante de esta especie gaseosa debido a los procesos de deposición, el mercurio fluye de la superficie del océano incluyendo el previamente depositado procedente de fuentes naturales y antropogénicas. En adición el GEM, el RGM y el Hg(p) se pueden producir sobre el océano. Adicionalmente, los océanos son una fuente importante de bromo reactivo que puede potencialmente oxidar el Hg(0) a RGM. La afinidad del RGM al cloruro de sodio (NaCl) junto con la abundancia de aerosoles de sal marina en los océanos, son factores propicios para la partición del Hg reactivo a las partículas (Cheng *et al.*, 2014).

De forma general, el transporte del mercurio en el ambiente depende de la especiación, factores meteorológicos, y el medio ambiente local/regional. Cada especie exhibe características únicas de transporte que se ven afectadas por cambios en las condiciones tanto internas como externas. Se ha encontrado

que el Hg(0) es capaz de ser transportado por vía aérea a decenas de miles de kilómetros. Sin embargo, las especies de Hg (II) en fase gaseosa se pueden retirar en las proximidades de la fuente original debido a la alta reactividad o la inestabilidad. Es probable que el Hg particulado se deposite a distancias intermedias, en función del diámetro/masa del aerosol al que esté unido (Kim *et al.*, 2011).

2. METODOLOGÍA

Como parte del proyecto “Actividades Habilitantes para la Evaluación Inicial del Convenio de Minamata”, se realizó un diagnóstico base de la presencia de mercurio en distintas matrices ambientales en Costa Rica. Para ello se escogieron 5 zonas de muestreo que reflejaran la contribución de distintas fuentes potenciales de mercurio asociadas a su presencia en el medioambiente por causas naturales (biogénicas) o producidas por el ser humano (antropogénicas). En el siguiente cuadro se muestran los lugares escogidos con su debida justificación y ratificados durante las sesiones de la comisión interinstitucional creada para desarrollar dichas actividades.

Cuadro 1. Descripción de los sitios de muestreo seleccionados

No.	Fuente potencial	Zona	Justificación	Tipo de Sitio
1	Actividad ligada a la minería de oro	Las Juntas de Abangares, Guanacaste	Zona donde se lleva a cabo minería de oro artesanal.	Rural
2	Actividad volcánica	Alrededores del Parque Nacional Volcán Turrialba y Volcán Irazú	Fuente de emisión natural de mercurio.	Rural
3	Actividades industriales	La Asunción, Belén	Zona urbana mixta actividad residencial, comercial e industrial)	Residencial/ Comercial/ Industrial
4	Actividad industrial incluyendo industria cementera	Dulce Nombre – Aguas Calientes, Cartago	Influencia de actividad industrial cementera	Residencial/ Comercial
5	No hay actividad potencial antropogénica	Parque Nacional Cahuita, Limón	Sitio con mínima influencia humana en la entrada de vientos desde el Caribe.	Rural/ Remoto

En cada uno de los sitios de muestreo se escogieron las matrices de mayor importancia para el estudio base. En el cuadro 2 se resumen las matrices escogidas.

Cuadro 2. Matrices ambientales prioritarias para cada sitio de muestreo

No.	Lugar	Agua	Aire	Suelo/Sedimento	Biota
1	Las de Juntas de Abangares	Sí	Sí	Sí	No
2	Alrededores del Parque Nacional Volcán Turrialba	Sí	Sí	Sí	Sí
3	La Asunción, Belén	Sí	Sí	No	No
4	Dulce Nombre - Aguas Calientes, Cartago	Sí	Sí	Sí	No
5	Parque Nacional Cahuita, Limón	No	Sí	No	No

2.1 Métodos de Muestreo y Análisis

2.1.1 Aire

Para las mediciones en aire se utilizó un analizador TEKRAN modelo 2537X, adquirido por el Programa de las Naciones Unidas para el Desarrollo (PNUD). El equipo consiste en un espectrómetro de fluorescencia atómica que determina el contenido de vapor de mercurio elemental en aire de forma directa y en tiempo real. El equipo cuenta con un sistema de doble canal con cartuchos que contiene oro granulado como medio de absorción que permite concentrar el mercurio presente en el aire con el fin de lograr bajos niveles de detección ($< 0,1 \text{ ng/m}^3$).



Figura 2. Analizador de mercurio elemental en aire, marca Tekran 2537X.

El equipo cuenta con un generador de aire cero y una fuente de permeación interna de mercurio que calibra constantemente el equipo y garantiza un adecuado control de calidad sobre las mediciones continuas.

2.1.2 Aguas, biotas y sedimentos

El análisis de mercurio total en las muestras de agua, sedimentos, suelos y vegetación se realizaron utilizando un equipo Tekran 2600, el cual utiliza espectrometría de fluorescencia atómica y cartuchos de oro como medio de concentración. Este equipo posee un límite de detección de $< 0,02 \text{ ng/litro}$. Todas las muestras recolectadas siguieron un cuidadoso proceso de digestión y acondicionamiento basado en los lineamientos establecidos en el método 1631 de la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (USEPA) y sus respectivas variaciones para el caso de las muestras de sedimentos y biota. Las muestras fueron procesadas por el Laboratorio Ultralimpio de Elementos Traza de la Universidad de Manitoba en Canadá (Director: Dr. Feiyue Wang).

Según los parámetros de desempeño seleccionados en el desarrollo del método de análisis, todas las determinaciones analíticas de mercurio desarrolladas en este informe presentan una incertidumbre del 10% sobre el valor reportado.



Figura 3. Analizador de mercurio total, marca Tekran 2600.

2.1. Meteorología

En cada uno de los sitios donde se monitoreó el mercurio elemental presente en el aire, se colocó una estación meteorológica para medir de forma simultánea algunas variables como: temperatura, presión, humedad relativa, precipitación, dirección y velocidad del viento. Estos parámetros se miden para poder interpretar mejor los resultados obtenidos en cada sitio. En los sitios del Volcán Irazú y Belén, se utilizaron los datos de la estación meteorológica más cercana del Instituto Meteorológico Nacional (IMN).

3. RESULTADOS POR ZONA DE MUESTREO

3.1 Zona de Las Juntas de Abangares, Guanacaste

3.1.1 Descripción del sitio de muestreo

El monitoreo de mercurio gaseoso elemental (GEM) en el aire se llevó a cabo en las cercanías del Barrio San Francisco del 16 de marzo al 01 de abril del 2016. En la siguiente figura se observan las condiciones del muestreo.



Figura 4. Sitio de muestreo en la Escuela San Francisco.

Se visitaron 34 rastras para la toma de muestras de residuos del proceso de minería artesanal tanto de la salida de las rastras como en las lagunas de residuos (conocidas como lamas). También se recolectó una muestra de agua en la parte alta del Río Abangares donde se ubica la toma de agua del acueducto rural que opera en esta zona (ASADA).



Figura 5. Muestreo de sedimentos en las lagunas de residuos (“lamas”).

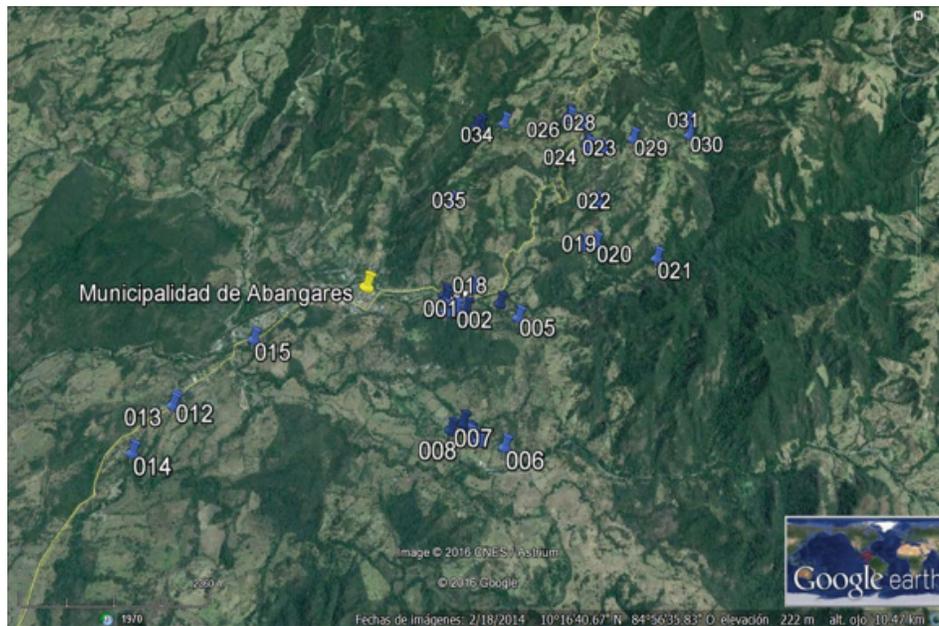


Figura 6. Puntos de muestreo para las rastras y el acueducto (Imagen de Google Earth).

Además, se recolectaron 3 muestras de agua y sedimentos de ríos cercanos a las Juntas de Abangares, a saber (figura 7):

- Río San Juan, Puente Marita Jenkins
- Río Abangares, Centro de Las Juntas
- Río Abangares, Puente de Limonal sobre la carretera Interamericana

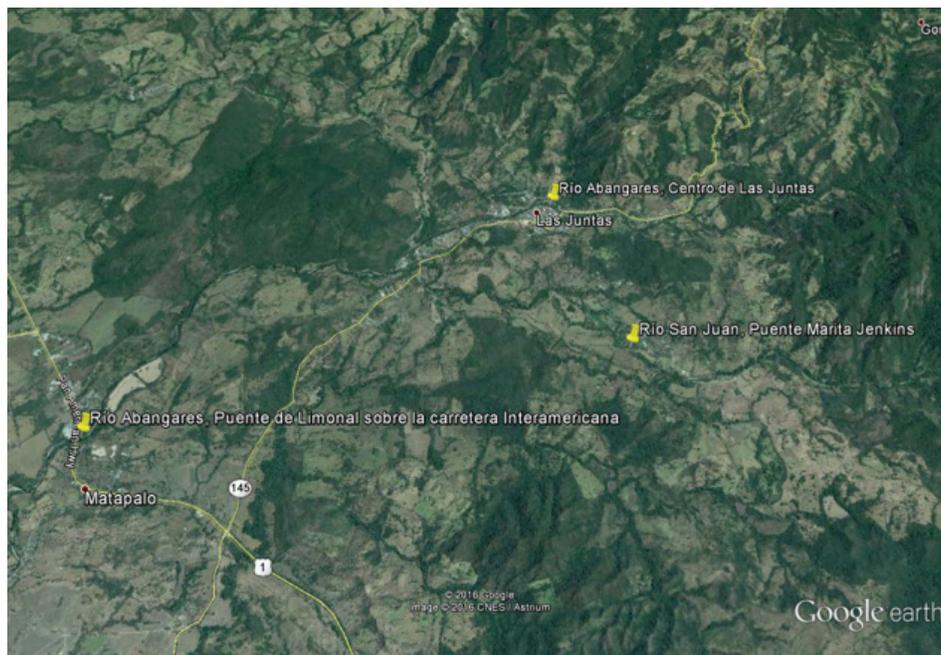


Figura 7. Puntos de muestreo sobre ríos de la zona de Abangares (Imagen de Google Earth).

3.1.2 Concentraciones de mercurio en aire

Los valores del mercurio gaseoso elemental (GEM) en la zona de Abangares se encontraron en el rango de 1,7 – 244 ng/m³ presentándose los valores más altos en episodios de algunos pocos minutos. Las muestras eran tomadas cada 5 minutos de manera continua por el equipo y el consecutivo de todas las mediciones se muestran en la figura 8.

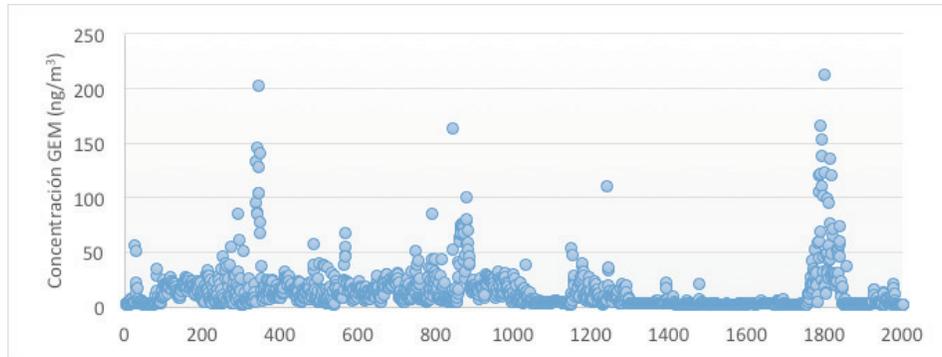


Figura 8. Consecutivo de las mediciones en la campaña Abangares

Los valores promedio diarios (24 horas) no sobrepasaron los 25 ng/m³ y el promedio de todos los valores obtenidos durante la campaña es de 11,007 ng/m³. Según la Comisión Europea la concentración promedio de mercurio en aire ambiente se encuentra en el rango de 1,2 – 3,7 ng/m³ aunque estos valores tienden a aumentar en las zonas urbanas e industriales a valores de hasta 5 ng/m³ y 20 ng/m³ respectivamente. Las concentraciones obtenidas durante la campaña de muestreo en Abangares muestra resultados que sobrepasan dichos valores.

En la figura 9 se observa un descenso en la concentración promedio de mercurio elemental en la semana del 21 al 25 de marzo, lo cual coincidió con la Semana Santa, donde aparentemente se da un descenso en la actividad minera de la zona. A pesar de esto se observó un pico importante el miércoles santo lo cual se atribuye a una mayor actividad con el fin de disminuir el trabajo el Jueves Santo y el Viernes Santos que normalmente son días de descanso y poca actividad laboral. Este comportamiento sugiere que los niveles observados de mercurio en el aire podrían estar relacionados más a la actividad humana que a fenómenos naturales de deposición y re-emisión.

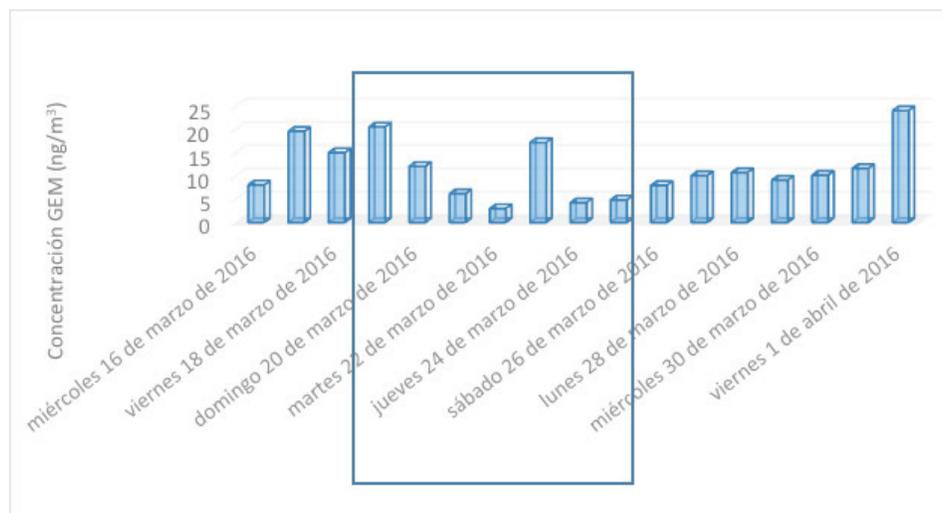


Figura 9. Concentración promedio diaria de GEM en Abangares

A nivel horario no se denota un ciclo diurno claro que pueda extraerse de la información obtenida (Figura 10). Lo que sí se pudo comprobar, posteriormente con el muestreo de sedimentos y aguas de proceso, es que cercano al punto de muestreo existen varios sitios con rastras dedicadas a la actividad de minería de oro de forma artesanal.

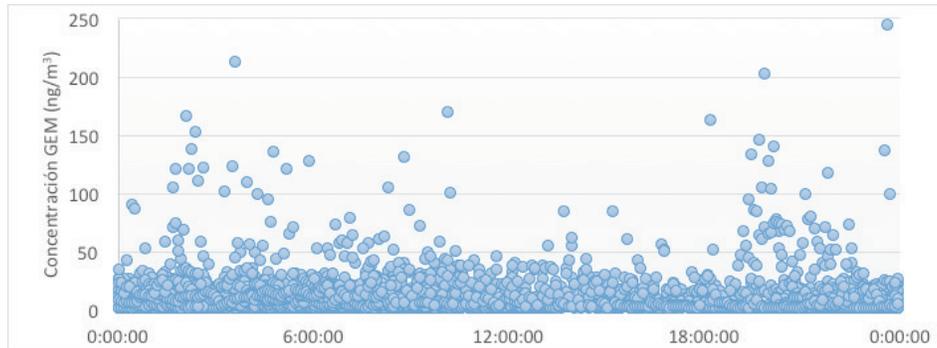


Figura 10. Ciclo diurno de las concentraciones de GEM de la campaña de muestreo en Abangares (GMT -6)

Al analizar la figura 11 se observa que la ubicación del punto de muestreo es un sitio ideal influenciado por las rastras ubicadas (puntos negros con amarillo en la figura) en sus cercanías. La dirección de los vientos predominantes durante la campaña de muestreo provenía del este. La influencia de las rastras identificadas de previo cercanas a la ubicación del sitio de muestreo en conjunto con la posibilidad de que existan otras no identificadas, determinan las altas concentraciones obtenidas.

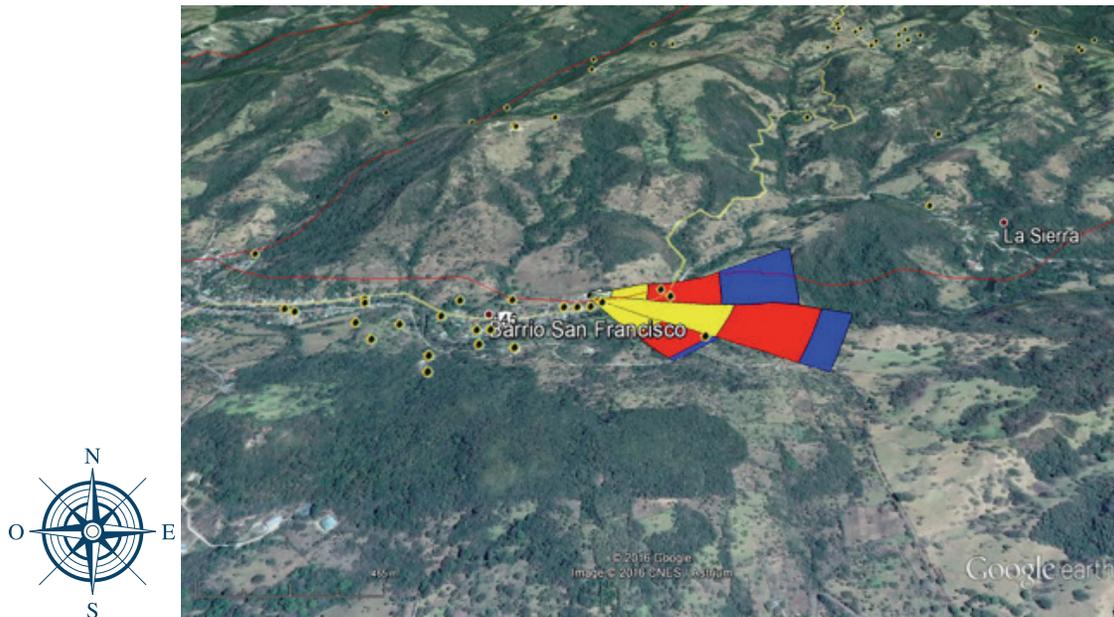


Figura 11. Punto de muestreo y comportamiento de los vientos durante la campaña de muestreo en Abangares. Los puntos negros con contorno amarillo corresponden a la ubicación de las rastras proporcionadas por la Dirección de Geología y Minas de Costa Rica (Imagen tomada de google Earth).

3.1.3 Concentraciones de mercurio total en desechos del proceso de extracción de oro por minería artesanal en la zona de Abangares

El proceso de extracción de oro por minería artesanal más comúnmente observado en la Zona de Abangares consiste en la utilización de rastras donde se adiciona el mineral junto con mercurio con el fin de formar una amalgama con el oro. De este proceso se produce una mezcla de sustancias desechadas que pasan primero a una pileta para posteriormente ser conducidas mediante un canal a las lagunas (conocidas como "lamas"), donde se acumulan los residuos finales. Estos desechos corresponden a material sólido (no amalgamado) junto con el agua de lavado utilizada en la rastra y que conforman un tipo de lodo.

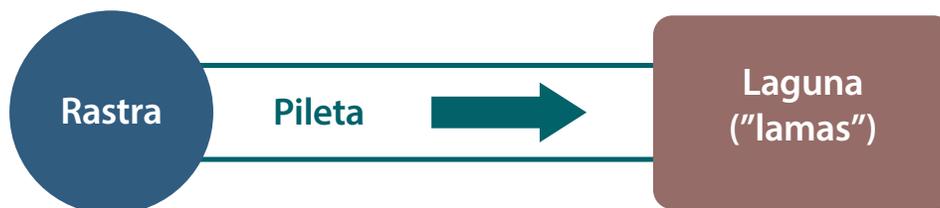


Figura 12. Diagrama de generación de residuos más común en la minería artesanal de oro en Abangares.

Los residuos que se direccionan por la pileta corresponden mayoritariamente a una fase acuosa del agua de lavado utilizada ampliamente en la operación de la rastra junto con los residuos sólidos del material procesado; mientras que las muestras de lodos de las lagunas son mayoritariamente sólidos con una alta humedad y en ciertos casos una pequeña fase acuosa con presencia de sólidos suspendidos (ver figura 13).



Figura 13. Tipos de muestras de residuos de la minería artesanal de oro tomadas en el estudio.

Se determinó la concentración del mercurio total en sedimentos obtenidos de las piletas presentando valores en el rango 10,8 – 153,3 mg/kg en base seca, es decir muestras sin presencia de humedad. Por otro lado, las concentraciones en las muestras de las lagunas presentaron valores en el rango 3,7 – 79,9 mg/kg. Las concentraciones promedio y las desviaciones estándar se presentan en el siguiente cuadro. Todas las muestras sólidas de este estudio se expresan en concentración de mercurio en base seca.

Cuadro 3. Concentración de mercurio total en sedimentos de piletas y lagunas

Tipo de muestra	Sedimentos Piletas (mg/kg)	Sedimentos Lagunas (mg/kg)
Promedio	62.2	42.9
Máximo	153.3	79.9
Mínimo	10.8	3.7
Desv. Est.	39.4	26.3
Datos	20	12

A modo de ejercicio, en una de las rastras muestreadas se tomó una muestra de agua de residuos en la salida de la pileta con el fin de determinar la concentración del mercurio total justo antes de pasar a la laguna.

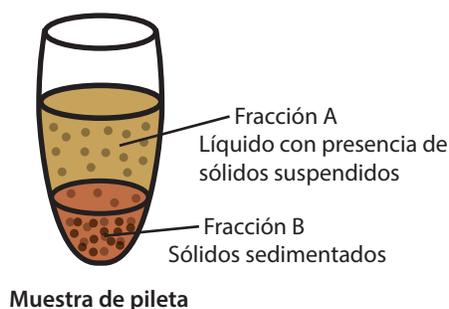


Figura 14. Tipos de muestras de residuos de la minería artesanal de oro tomadas en el estudio.

Se determinó la concentración por fracciones siendo la fracción A la fase líquida con presencia de sólidos. Dicha muestra se filtró para determinar la concentración de mercurio en los sólidos suspendidos. La fracción B corresponde a una fase sólida compuesta principalmente por los sólidos sedimentados con alta humedad. Los resultados se muestran en el siguiente cuadro.

Cuadro 4. Concentraciones de mercurio en diferentes fases de una misma rastra

Tipo de muestra	Concentración Hg (mg/kg)	Concentración Hg (ug/l)
Fracción A (filtrada)	No aplica	0,643
Fracción A (no filtrada)	No aplica	91,458
Fracción B	123,6	No aplica

La concentración del mercurio total de la fracción A no filtrada fue ampliamente superior a la concentración en la muestra filtrada (99,93%), por lo tanto, se observa que el mayor aporte a la concentración del mercurio encontrado en la muestra de agua provenía del mercurio enlazado a los sólidos de la muestra.

Esta alta concentración del mercurio total en los sólidos se fundamenta en los valores positivos del coeficiente de reparto (coeficiente octanol-agua) de la mayoría de especies de mercurio encontradas en el ambiente. Especies como el mercurio elemental, sulfuro de mercurio (II), cloruro de mercurio (II) y dimetil mercurio presentan valores positivos por lo cual tienden a adsorberse a los tejidos, suelos o sedimentos y pueden bioacumularse o bioconcentrarse.

Existen diversos estudios donde se analizaron las concentraciones de mercurio en diferentes matrices producidas en la minería de cinabrio principal mineral utilizado para la extracción de mercurio (ver tabla adjunta).

Dichos sitios se consideran entre los más contaminados con mercurio a nivel mundial como consecuencia de las antiguas actividades ligadas a la extracción del mercurio para uso industrial.

Cuadro 5. Concentraciones de mercurio total obtenidas en muestras de residuos de minería de cinabrio (extracción de mercurio)

Nº	Lugar	Actividad	Concentración de Hg total (mg/kg)	Referencia
1	Querétaro, México	Minería de Cinabrio	2,4 - 4 164	Martínez - Trinidad <i>et al.</i> (2013)
2	Almadén, España	Minería de Cinabrio	160 - 34 000	Higueras <i>et al.</i> (2003)
3	Idrija, Slovenia	Minería de Cinabrio	5 - 1 000	Lin <i>et al.</i> (2010)
4	Guizhou, China	Minería de Cinabrio	0,33 - 790	Qiu <i>et al.</i> (2006)
5	Abangares, Costa Rica	Minería artesanal de Oro	3,7 - 79,9	Este estudio

Si se comparan las concentraciones de mercurio total encontradas en las lamas asociadas a la extracción de oro artesanal en Abangares con las encontradas en la minería de extracción de mercurio se denota que las concentraciones encontradas en la minería artesanal de oro son más bajas. Cabe destacar que ambos procesos de minería son distintos pero los posibles impactos de las concentraciones de mercurio en los residuos al ambiente son los mismos.

En la entrada de una de las lagunas se tomó una muestra del agua de proceso, que trae consigo material sólido, para compararla con la concentración de los sedimentos acumulados propiamente dentro de la laguna. La concentración de los sólidos filtrados de la muestra acuosa fue de 149 mg/kg, mientras que la concentración encontrada en el sedimento de dicha laguna fue de 7,3 mg/kg. Esta concentración de mercurio en el sedimento de la laguna es una de las más bajas encontradas, tomando en cuenta que como se mencionó anteriormente el promedio de la concentración de mercurio en estas matrices fue de 42,9 mg/kg. Por otro lado, la concentración de 149 mg/kg en los sólidos filtrados del agua que ingresa a la laguna infiere que hay una alimentación constante de altas concentraciones de mercurio en las lagunas que posteriormente se diluyen en el volumen total de la laguna.

Actualmente, en el país no existe normativa específica para las lagunas de la actividad minera, esto por su carácter artesanal e informal, no obstante alguna normativa de referencia en cuanto a concentraciones de mercurio en el suelo, se puede mencionar el Reglamento sobre valores guía en suelos para descontaminación de sitios afectados por emergencias ambientales y derrames N° 37757-S, que establece un listado de sustancias químicas y los valores guía a partir de los cuales se podrían provocar alteraciones perjudiciales a la calidad del suelo, a fin de evitar daños a la salud pública y al ambiente; así como establecer los procedimientos administrativos para la gestión del riesgo en casos de contaminación de suelo y medios con los que éste tenga contacto. En dicho reglamento se establecen valores de intervención en zonas industriales, residenciales o agrícolas de 70, 36 y 12 mg/kg respectivamente; y un valor de prevención de 0,5 mg/kg de mercurio para suelo de cualquier tipo.

A nivel internacional, las concentraciones máximas de mercurio total en suelos establecidos en la guía estadounidense de la Agencia Ambiental de los Estados Unidos (US-EPA) y en la guía del Concejo Canadiense de Ministros del Medio Ambiente para calidad de suelos (CA-SQG) son de 23 mg/kg y 6,6 mg/kg respectivamente.

Si bien se trata de matrices diferentes (los lodos con respecto a los suelos), se puede denotar que un posible manejo inadecuado de los lodos de las lagunas podría generar una dispersión de altas concentraciones de mercurio y generar tanto la acumulación en suelos, así como el transporte a otras matrices por escorrentía o erosión provocando mayores impactos al ambiente.

3.1.1 Concentraciones de mercurio en aguas y sedimentos de río

Se analizaron cuatro muestras de aguas naturales en la zona de Abangares. Las concentraciones obtenidas se muestran en el siguiente cuadro.

Cuadro 6. Concentraciones de mercurio en aguas y sedimentos de río de la zona de Abangares

N°	Sitio de muestreo	Latitud (grados decimales)	Longitud (grados decimales)	Concentración de Hg en agua (ng/l)	Concentración de Hg en sedimento (mg/kg)
1	Toma de agua del Río Abangares	10,284919	-84,91934	15,195	3,3
2	Río San Juan en el puente Marita Jenckins	10,26309	-84,949047	38,120	5,3
3	Río Abangares en el centro de Las Juntas	10,282715	-84,957835	26,365	73,3
4	Río Abangares bajo el Puente Limonal (Sobre carretera Interamericana Norte)	10,252531	-85,012864	58,145	5,8

La ubicación de los sitios de muestreo seleccionados se muestra en la figura 15. Cabe destacar que la muestra #2 pertenece al cauce del Río San Juan mientras que las otras tres muestras pertenecen al Río Abangares. El Río San Juan se une al Río Abangares en un punto río abajo donde ya se han unido otros afluentes como el Río Zapote, Río Santa Lucía y Río Agua Caliente.

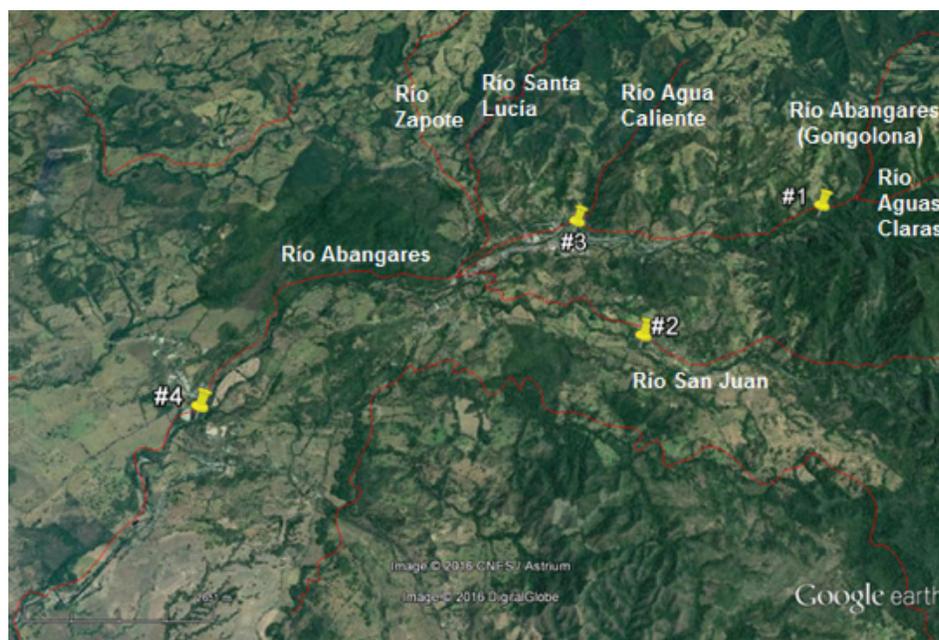


Figura 15. Muestras de agua de río tomadas en la zona de Abangares (Imagen de Google Earth con capa del río Abangares en proyección CRTM05).

La muestra #1 tomada río arriba cercana a la toma de agua del acueducto rural que opera en esta zona presentó una concentración de 15,195 ng/l de mercurio total. Esta muestra se toma en un punto

geográfico donde se presupone la calidad del río es la más alta ya que no se presenta mayor influencia antropogénica río arriba.

El valor máximo admisible de mercurio según el Reglamento para la Calidad del Agua Potable en Costa Rica (No 38924-S) es de 0,001 mg/l (1 000 ng/l), publicado en el 2015. Según este reglamento el valor obtenido en la toma del río presenta un valor muy por debajo del valor máximo admisible, el cual es coincidente con el límite estipulado para la Norma Oficial Mexicana (NOM), y es menor al valor estipulado por la Agencia Ambiental de los Estados Unidos (US-EPA) de 0,002 mg/l.

Las muestras #2 y #3 presentan concentraciones más altas de mercurio total (38,120 y 26,365 ng/l respectivamente). Este comportamiento es atribuible a la influencia de las actividades humanas que se presentan en la zona. Dicha situación se denota mayormente en el sitio #4 correspondiente al Río Abangares en su parte baja donde ya han convergido gran cantidad de afluentes y cuya concentración de mercurio total fue la más alta de los 4 sitios (58,145 ng/l). Sin embargo, todas las concentraciones encontradas son bajas si se comparan con otros estudios donde se analizaron corrientes de agua como quebradas o ríos en general con posible presencia de mercurio. Las concentraciones obtenidas en diversos estudios se muestran en el siguiente cuadro.

Cuadro 7. Concentraciones de mercurio total obtenidas en muestras de corrientes de agua en zonas de alta concentración de mercurio

N°	Lugar	Actividad	Concentración de Hg total (ng/l)	Referencia
1	Almadén, España	Minería de Cinabrio	7,6 – 20 300	Berzas Nevado <i>et al.</i> (2003)
2	Idrija, Slovenia	Minería de Cinabrio	2,8 – 322	Horvat <i>et al.</i> (2002)
3	Guizhou, China	Minería de Cinabrio	22 – 360	Qiu <i>et al.</i> (2006)
4	Querétaro, México	Minería de Cinabrio	10 – 170 (agua de consumo)	Martínez - Trinidad <i>et al.</i> (2013)
5	Abangares, Costa Rica	Minería artesanal de Oro	15,2 – 58,1	Este estudio.

Por otra parte, las concentraciones obtenidas en los sedimentos de los ríos son consistentes a las concentraciones encontradas en otros estudios. La concentración más alta de mercurio total en sedimentos de río fue de 73,3 mg/kg para la muestra tomada en el río Abangares cercano al centro de las Juntas de Abangares. Una posible causa es la mayor contribución de diferentes fuentes cercanas al sitio de muestreo, así como una mayor presencia de materia orgánica que promueve la acumulación del mercurio debido a su afinidad a este tipo de matriz. La granulometría así como la disponibilidad materia orgánica definen la posible acumulación del mercurio total en dicha matriz.

3.2 Zona de La Asunción, Belén

3.2.1 Descripción del sitio de muestreo

El punto de muestreo de aire ambiente se colocó en La Asunción de Belén, una zona urbana mixta donde convergen actividades urbanas, comerciales e industriales. El período de monitoreo comprendió del 26 de febrero al 07 de marzo del 2016.



Figura 16. La Asunción, Belén.

3.2.2 Concentraciones de mercurio en aire

En La Asunción de Belén se obtuvo un promedio bajo de concentraciones de GEM, a pesar de las diversas influencias cercanas, presentando un valor promedio de $1,0 \text{ ng/m}^3$ de mercurio elemental. Este valor se encuentra por debajo del rango ambiental promedio mencionado anteriormente de $1,2 - 3,7 \text{ ng/m}^3$, e inclusive este valor está por debajo de la concentración media urbana cercana a los 5 ng/m^3 según la Comisión Europea.

Como se observa en la figura 17, la mayoría de las mediciones se encontraron cercanas a un valor de $1,0 \text{ ng/m}^3$ con un solo dato atípico de $4,5 \text{ ng/m}^3$. Este dato corresponde a un solo valor en un período de 5 minutos que no aporta significancia al número total de mediciones (más de 2 800) durante la campaña de muestreo.

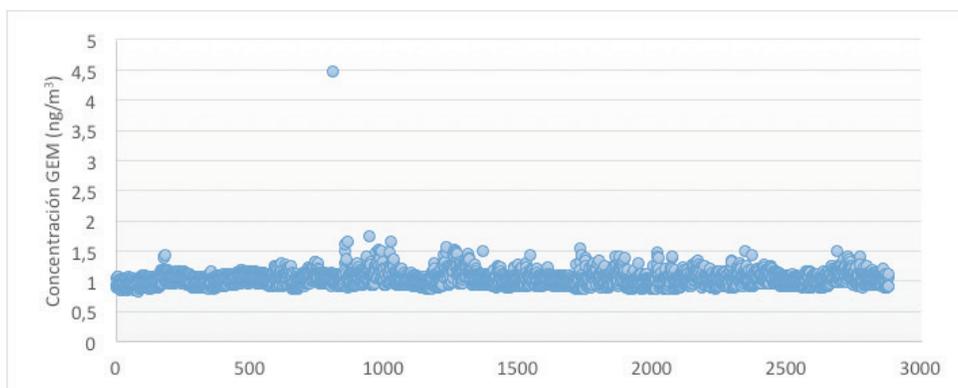


Figura 17. Consecutivo de las mediciones en la campaña en Belén

En la figura 18 se presentan las concentraciones promedio diarias de mercurio elemental obtenidas durante la campaña de muestreo en Belén. Como se puede observar los valores promedios obtenidos diariamente se encuentran aproximadamente entre $0,95$ y $1,1 \text{ ng/m}^3$ siendo consistente con el promedio total de la campaña de $1,0 \text{ ng/m}^3$. No se observa algún tipo de patrón asociable a alguna actividad humana ya que las concentraciones se mantienen constantes tanto en días laborales de alta influencia

vehicular e industrial en comparación con los datos obtenidos en fin de semana en los que se espera un descenso en dichas actividades.

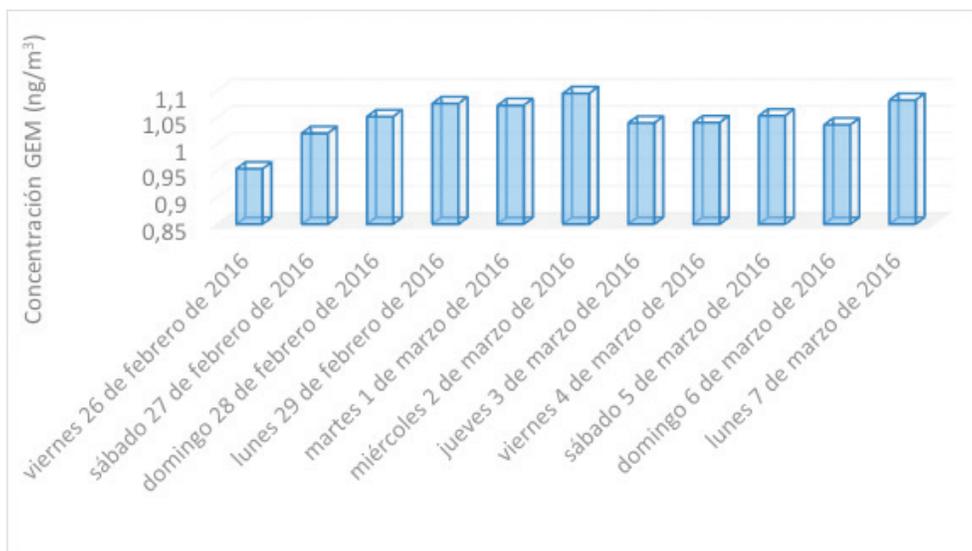


Figura 18. Concentración promedio diaria de GEM en la campaña de muestreo en Belén.

Al analizar el ciclo diurno (figura 19) tampoco se muestra algún claro comportamiento que pueda ser explicado por otros fenómenos. Las concentraciones se mantienen constantes indiferentemente de la hora de muestreo y de las condiciones ambientales cambiantes durante el día y la noche.

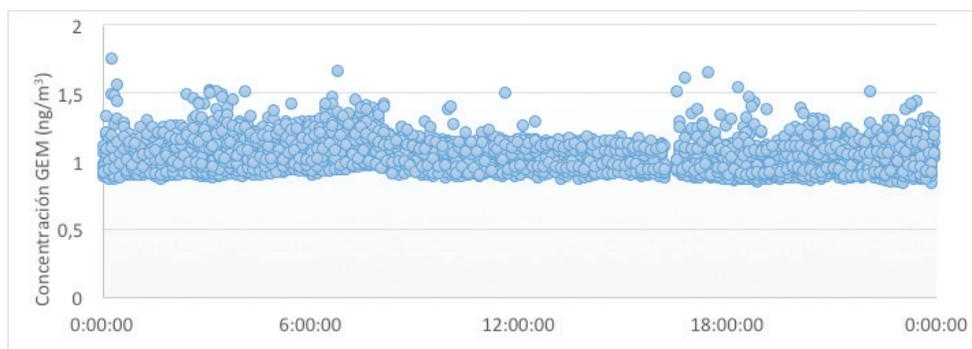


Figura 19. Ciclo diurno de las concentraciones de GEM en la campaña de muestreo en La Asunción de Belén (GMT -6)

Si se analiza la siguiente figura se puede observar que durante la campaña de muestreo en La Asunción los vientos predominantes fueron del sureste al noroeste.

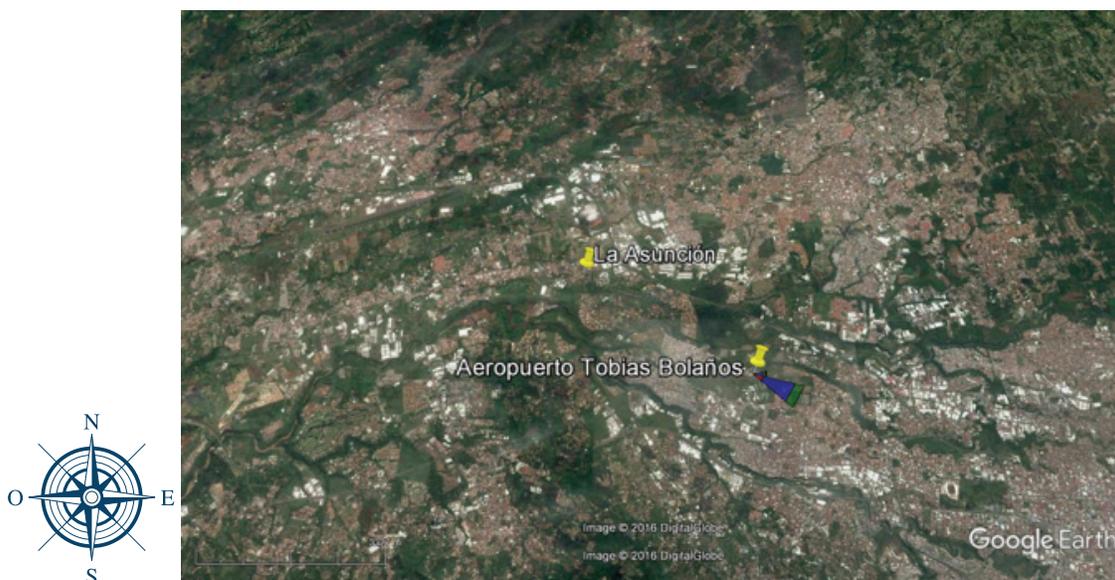


Figura 20. Punto de muestreo y comportamiento de los vientos desde un punto de referencia durante la campaña de muestreo en Belén (Datos meteorológicos proporcionados por el Instituto Meteorológico Nacional, Imagen tomada de google Earth).

Se han llevado a cabo diversos estudios del GEM en aire ambiente en sitios cercanos a actividades industriales. Por ejemplo, en Estados Unidos un estudio llevado a cabo por Lindberg and Price (1999) encontró concentraciones en el rango de 2,37 a 40 ng/m³. De igual forma, en un estudio llevado a cabo en Seúl, Korea se encontraron concentraciones de mercurio en aire ambiente entre 0,73 y 9,47 ng/m³ (Kim *et al.*, 2001). Incluso en China se encontraron concentraciones más altas entre 1,6 y 473,6 ng/m³ (Li *et al.*, 2010).

Es posible que el mercurio elemental que podría provenir de las distintas actividades cercanas al sitio de muestreo en Belén, reaccione rápidamente mediante procesos oxidativos transformándose en otras especies, por lo que no pueden ser detectadas por el equipo utilizado en este estudio.

3.3 Zona de Dulce Nombre-Aguas Calientes, Cartago

3.3.1 Descripción del sitio de muestreo: Dulce Nombre y Aguas Calientes, Cartago

El monitoreo en aire se llevó a cabo en las cercanías de Dulce Nombre de Cartago. El muestreo se llevó a cabo del 08 al 15 de marzo del 2016.



Figura 21. Sitio de muestreo en Dulce Nombre, Cartago.

Adicionalmente, el día 08 de junio del 2016 se tomaron muestras de agua y sedimento del Río Aguas Calientes y de suelo cercano. Los puntos se detallan en la siguiente figura.

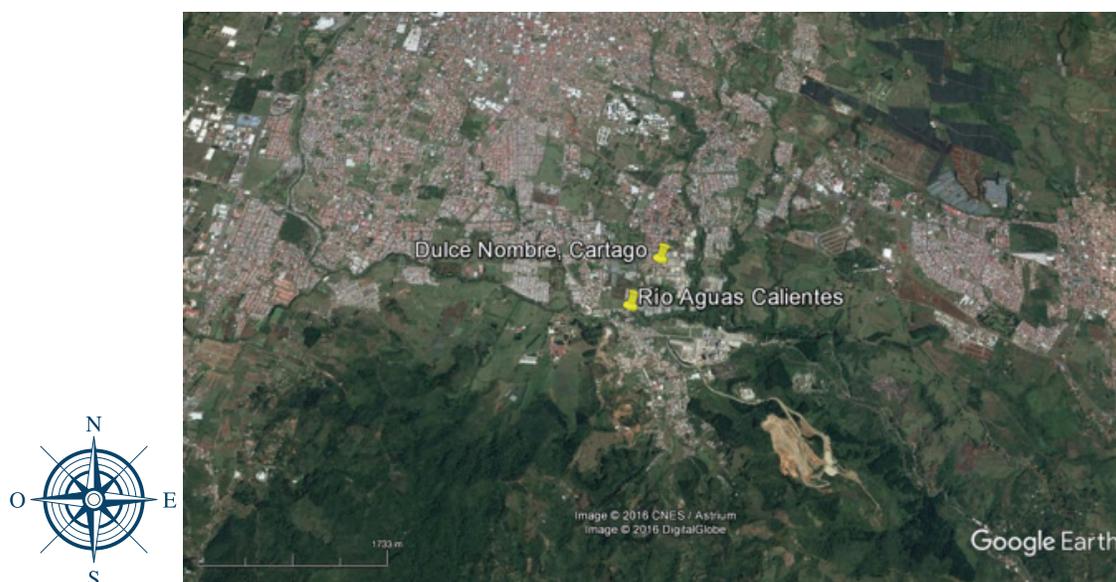


Figura 22. Puntos de muestreo en la zona Dulce Nombre – Aguas Calientes, Cartago (Imagen de Google Earth).

3.3.2 Concentraciones de mercurio en aire

La concentración promedio de mercurio elemental gaseoso encontrado en este sitio fue de $1,9 \text{ ng/m}^3$. Este valor se considera normal dentro del rango mundial de mercurio ya mencionado anteriormente. Sin embargo, en este sitio de muestreo las concentraciones obtenidas presentaron una desviación estándar de aproximadamente $0,9 \text{ ng/m}^3$ evidenciando una mayor variabilidad en el comportamiento del mercurio elemental en comparación con otra zona residencial con influencia industrial como La Asunción en Belén.

Como se observa en la figura 23, las concentraciones de mercurio elemental en el aire muestran un patrón de comportamiento cíclico, donde se presentan diversos picos de manera periódica. Además, se observa que hubo valores máximos de hasta $9,5 \text{ ng/m}^3$ con valores igualmente altos en otros momentos de la campaña.

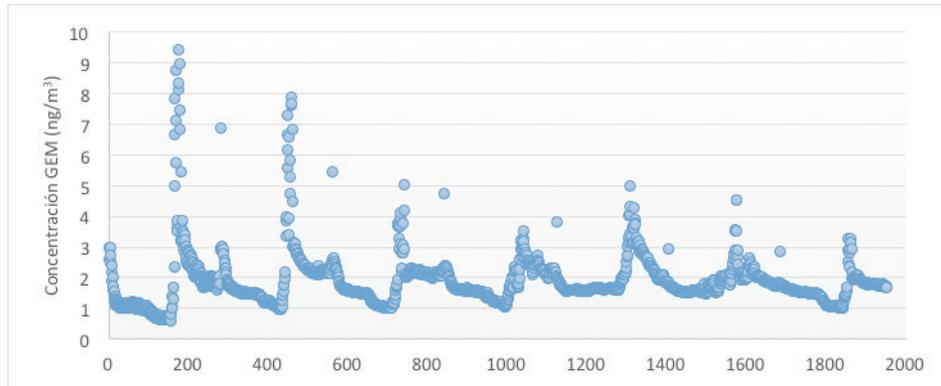


Figura 23. Consecutivo de las mediciones en la campaña Dulce Nombre de Cartago

El promedio diario durante la campaña de muestreo se muestra en la figura 24. Como se puede observar, los datos promediados en 24 horas no muestran una diferencia significativa entre cada día de muestreo con valores cercanos al rango de $1 - 2 \text{ ng/m}^3$. Este comportamiento diario nos indica que el comportamiento cíclico de los datos no se da de forma diaria sino de forma horaria.

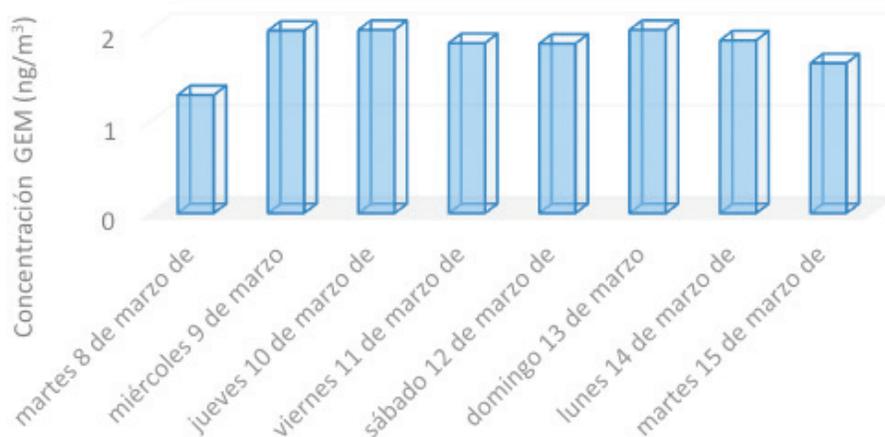


Figura 24. Promedios diarios de concentración de GEM en la campaña Dulce Nombre de Cartago

En la figura 25 se observa el ciclo diario de las concentraciones de GEM, así como los valores de temperatura atmosférica y velocidad y dirección del viento para dicha escala temporal.

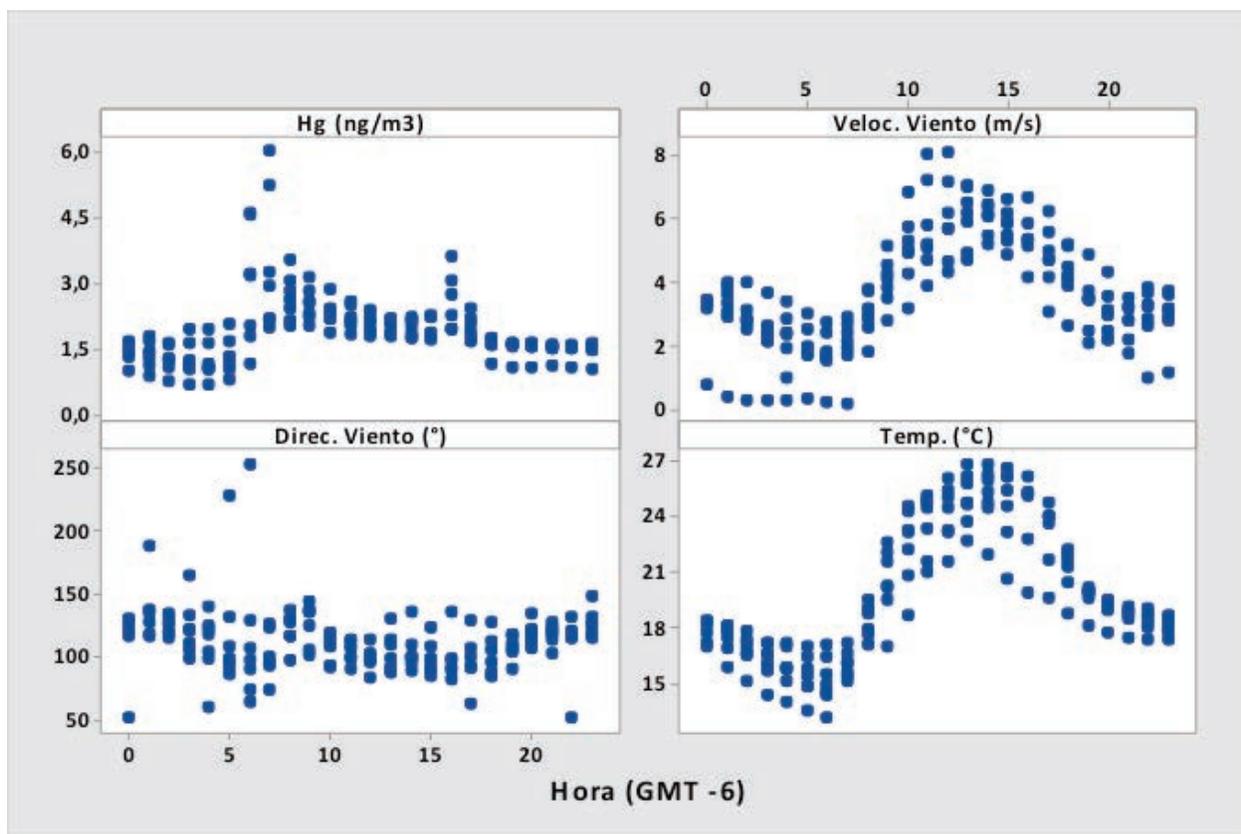


Figura 25. Ciclo diario de GEM y variables meteorológicas en la campaña en Dulce Nombre de Cartago.

Al analizar el ciclo diario (figura 25) se puede denotar que los picos con los niveles más altos de mercurio elemental en el aire se presentan con dos tendencias horarias de valores altos entre 06:00 y 07:00 (GMT -6) y alrededor de las 17:00 (GMT -6). La temperatura atmosférica presenta un comportamiento ascendente entre las 05:00 (GMT -6) y las 12:00 (GMT -6) el cual es consistente con el comportamiento típico de la incidencia de la radiación solar sobre la superficie terrestre. Además, es posible que estos aumentos en la radiación y temperatura son los causantes del aumento en las velocidades del viento observados durante estas horas.

Por otra parte, las direcciones de los vientos predominantes durante la campaña de muestreo provenían de las direcciones este-sureste como se puede destacar del ciclo diario y se observa en la figura 26.

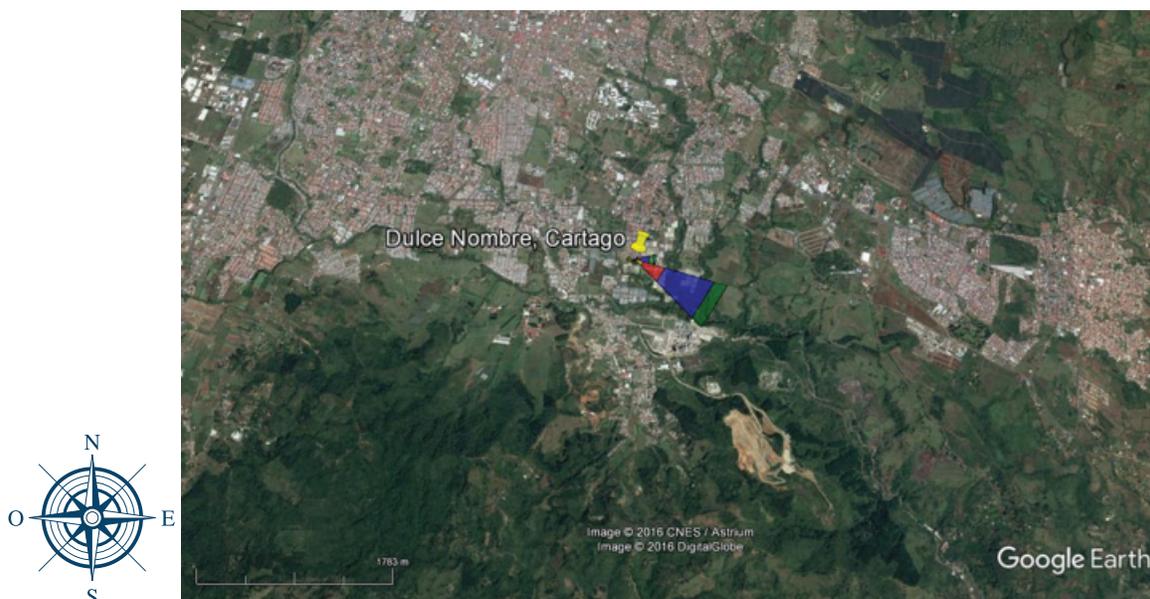


Figura 26. Punto de muestreo y comportamiento de los vientos desde el sitio de muestreo en Dulce Nombre de Cartago (Imagen de Google Earth ©)

Las concentraciones altas en horas de la mañana han sido encontradas en otras zonas urbanas y se fundamentan en diversos procesos. Por ejemplo, se considera que la radiación solar puede promover la reducción del mercurio particulado (depositado durante la noche) a su forma elemental Hg (0), para posteriormente reemitido a la atmósfera cercana aumentando las concentraciones del GEM (Schroeder and Munthe, 1998).

También se considera que al producirse el calentamiento de la superficie en las primeras horas de la mañana se produce una posible mezcla de flujos descendentes del GEM de las partes altas de la atmósfera cercana hacia la superficie aumentando así la concentración en este período del día (Stamenkovic *et al.*, 2007).

Otra posible fuente de mercurio gaseoso elemental en este sitio de estudio corresponde a las concentraciones de origen antropogénicas, es decir; producidas directamente por las actividades humanas. El ciclo diurno observado corresponde al patrón típico de influencia vehicular e industrial que se genera comúnmente en las zonas urbanas. La presencia de altas concentraciones de gases de combustión y partículas de fuentes móviles o fijas que en conjunto con la fotoquímica promueven reacciones secundarias capaces de acelerar la acumulación de contaminantes en la atmósfera baja. Estos procesos serían capaces de explicar el pico de concentración observado entre las 16:00 y 18:00 (GMT -6) del ciclo diurno de mercurio gaseoso elemental.

3.3.3 Concentraciones de mercurio en agua y sedimento de río

Como se mencionó anteriormente, se analizó una muestra de agua y sedimento del Río Aguas Calientes, con el fin de conocer la concentración de mercurio total. Las concentraciones obtenidas se muestran en el siguiente cuadro.

Cuadro 8. Concentraciones de mercurio en aguas y sedimentos del Río Aguas Calientes, Cartago

N°	Sitio de muestreo	Latitud (grados decimales)	Longitud (grados decimales)	Concentración de Hg en agua (ng/l)	Concentración de Hg en sedimento (mg/kg)
1	Río Aguas Calientes (cerca del Liceo Daniel Oduber Quirós)	9,834786	-83,911997	37,1	23,3

La concentración de 37,1 ng/l mercurio total en agua de río encontrada en Cartago es similar a la encontrada en la zona minera de Abangares (rango 15,195 – 58,145). Además, el valor obtenido de mercurio total en el sedimento tomado en el Río Aguas Calientes fue de 23,3 mg/kg. Dichas concentraciones tanto en aguas naturales como en sedimentos se consideran bajas al ser comparadas con las concentraciones reportadas en otros estudios. El efecto de dilución que se da en los ríos en conjunto con la preferencia anteriormente mencionada del mercurio a enlazarse a la materia orgánica podrían ser los fenómenos que favorecen la baja presencia de mercurio total en los ríos analizados en este estudio.

3.3.4 Concentraciones de mercurio en suelo

El mercurio total encontrado en la muestra de suelo cercano al Río Aguas Calientes fue de 1,05 mg/kg. A nivel nacional, y tomando como referencia el Reglamento sobre valores guía en suelos para descontaminación de sitios afectados por emergencias ambientales y derrames N° 37757-S, no se sobrepasa el valor de intervención de mercurio total en zonas industriales, residenciales o agrícolas de 70, 36 y 12 mg/kg respectivamente. Cabe resaltar que este valor es una simple referencia ya que ésta muestra de suelo no pertenece a un ente generador específico ni está sujeta a las especificaciones técnicas de toma de muestra que determina dicho reglamento.

Por otro lado, a nivel internacional la concentración encontrada en el suelo no sobrepasan los valores estandarizados en la guía estadounidense de calidad de suelos para hábitat y agricultura de la Agencia Ambiental de los Estados Unidos (US-EPA) y la guía del Concejo Canadiense de Ministros del Medio Ambiente para calidad de suelos (CA-SQG). Se considera una concentración baja de mercurio en el suelo cuando el valor se encuentra en el rango de 0,01 – 0,03 mg/kg (Senesi *et al.* 1999). La concentración de mercurio total encontrada en esta muestra de suelo se puede atribuir al aporte de la composición de los suelos y al aporte antropogénico que favorezca la deposición de mercurio asociado a partículas.

3.4 Zona de baja influencia antropogénica: Parque Nacional Cahuita, Limón

3.4.1 Descripción del sitio de muestreo

En este sitio se realizó un monitoreo de mercurio elemental en el aire con el fin de contar con un lugar remoto, de baja influencia antropogénica, que permitiera medir las concentraciones de fondo (“background”) que pueden esperarse a la entrada de vientos del Caribe hacia el centro del país. El equipo se colocó dentro de las instalaciones de los guarda parques frente al mar, del 06 al 15 de abril del 2016.



Figura 27. Ubicación del equipo de medición de aire en las instalaciones de guardaparques.

3.4.2 Concentraciones de mercurio en aire

La concentración promedio del GEM durante la campaña en el Parque Nacional Cahuita fue de 1,454 ng/m^3 ; dicho valor se encuentra dentro de la media mundial. Al analizar el consecutivo de mediciones se denota que en este sitio también se observó un comportamiento cíclico como se muestra en la figura 28.

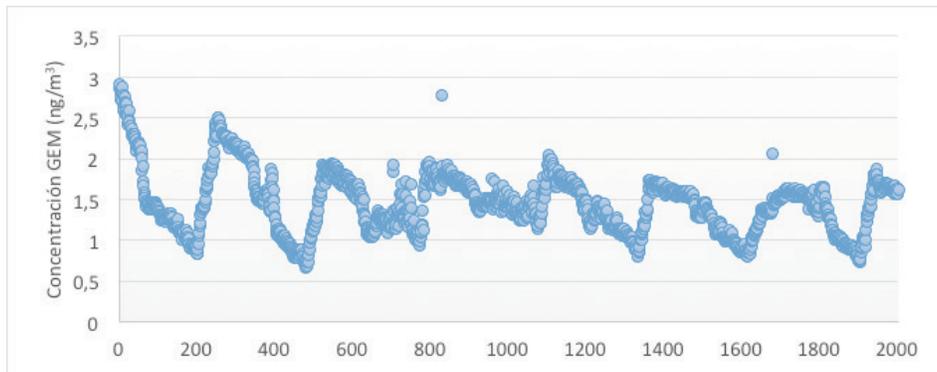


Figura 28. Consecutivo de las mediciones en la campaña Cahuita

Los promedios diarios del GEM en el sitio no presentaban diferencias significativas con valores en el rango 1-2 ng/m^3 como se puede observar en la figura 29.

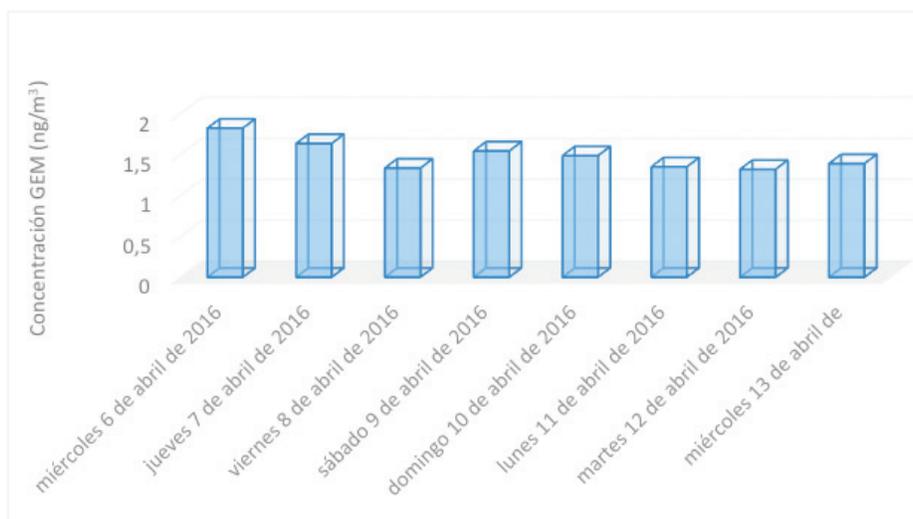


Figura 29. Promedios diarios de concentración de GEM en la campaña Cahuita

Sin embargo, al analizar el Ciclo diurno de las concentraciones de GEM presentado durante la campaña de medición (figura 30) se puede observar que el comportamiento cíclico presentado en las mediciones del mercurio gaseoso elemental corresponde a un comportamiento horario con valores crecientes a partir de las 05:00 (GMT -6) con valores máximos que se mantienen estables a partir de las 10:00 (GMT -6) y que comienzan a descender a partir de las 17:00 (GMT -6).

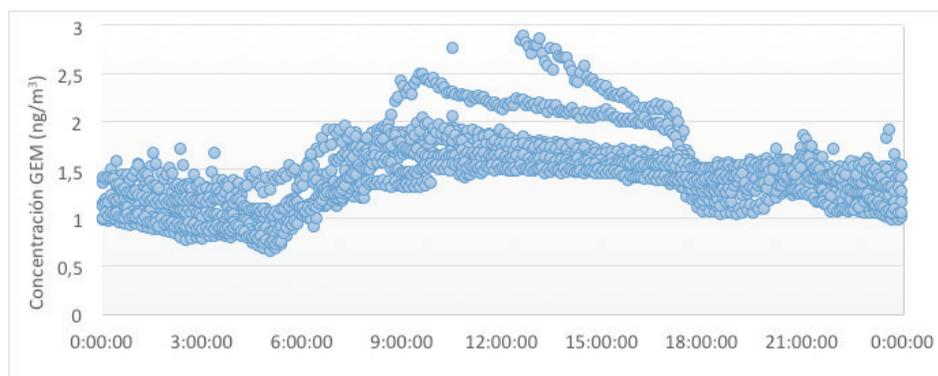


Figura 30. Ciclo diurno de las concentraciones de GEM en la campaña de muestreo en Cahuita (GMT -6)

La velocidad y dirección de los vientos durante la campaña de muestreo fueron congruentes con el clima característico de la zona para esta época del año con vientos que provienen del Mar Caribe durante horas del día en dirección noreste. Posteriormente, durante la noche y con una mayor intensidad, los vientos cambian de dirección proviniendo principalmente de los sistemas montañosos que se encuentran en el suroeste, saliendo entonces de la masa continental e incorporándose al mar.



Figura 31. Punto de muestreo y comportamiento de los vientos desde el sitio de muestreo en el Parque Nacional Cahuita (Imagen de Google Earth ©)

El comportamiento observado en el sitio remoto es congruente con el comportamiento ciclo típico del GEM donde los océanos corresponden a uno de sus mayores sumideros debido a su capacidad de reaccionar y convertirse en otras especies solubles que se depositan en dichos cuerpos de agua donde se favorece la bioacumulación en diversas especies marinas.

Las variables meteorológicas favorecen el comportamiento visto en Cahuita ya que las altas temperaturas oceánicas, la radiación solar y la velocidad y dirección el viento promueven la remisión del mercurio reactivo previamente depositado en el mar bajo otras condiciones y su consecuente reconversión a GEM. Esto explica el ciclo diurno observado en esta campaña (Stamenkovic *et al.*, 2007).

3.5 Zona de influencia Volcánica: Irazú -Turrialba

3.5.1 Descripción del sitio de muestreo: Cercanías al Parque Nacional Volcán Turrialba

El monitoreo de mercurio elemental en aire se hizo en una caseta propiedad del Instituto Meteorológico Nacional (IMN) ubicada a un costado del Volcán Irazú (figura 32). Debido a su ubicación geográfica este sitio recibe constantemente la influencia de la pluma del Volcán Turrialba el cuál ha presentado actividad desde octubre del año 2015 y de manera más intensa durante este año 2016. La campaña de muestreo del GEM se llevó a cabo del 10 al 22 de febrero del 2016.



Figura 32. Caseta de monitoreo al costado del Volcán Irazú.

Posteriormente se llevó a cabo una gira el día 08 de junio del 2016 en los alrededores del Volcán Turrialba, específicamente en las zonas de La Silvia, La Picada y La Central. En conjunto con personal del Observatorio Vulcanológico y Sismológico de Costa Rica (OVSICORI) se realizaron tomas de muestras de aguas, sedimentos y vegetación en lugares impactados por la creciente actividad del Volcán Turrialba con el fin de determinar su concentración de mercurio total.

La amplia actividad presentada por el Volcán Turrialba desde noviembre del 2014, afecta no solo las zonas cercanas a esta fuente natural, sino también a gran parte del área metropolitana de Costa Rica. La presencia de ceniza volcánica ha sido constante y para las fechas de muestreo de este estudio existía presencia de ceniza en fincas cercanas al volcán, por lo que se procedió a la toma de muestras de vegetación. Se recolectaron hojas de repollo, repollo entero, hojas de papa, papas, pastizales para ganadería y hojas de arbustos afectados con la presencia de ceniza volcánica.



Figura 33. Campo de cultivo de repollo y pastizal impactados por el volcán.

Las muestras de agua se tomaron en dos quebradas cercanas al volcán, donde también se recolectaron muestras de sedimentos.



Figura 34. Cuerpos de agua en los alrededores del volcán.

Finalmente, por la zona de La Picada (la más directamente impactada por el volcán) se tomaron muestras del suelo cubierto por la ceniza volcánica (Figura 35).



Figura 35. Zona de La Picada, alrededor del Volcán Turrialba.

En total se visitaron 7 puntos de muestreo donde se recolectaron diferentes tipos de muestras medioambientales, las cuales se resumen en el cuadro 9.

Cuadro 9. Tipos de muestras recolectadas en los sitios visitados.

Punto	Descripción del lugar	Tipos de muestras
1	Finca de cultivo de repollo	Suelo y biota (hojas)
2	Finca Ganadera	Biota (pastos)
3	Pastizal para ganado	Biota (pastos)
4	Quebrada La Palma	Agua, sedimento
5	Quebrada Paredes (La Silvia)	Agua, sedimento, suelos
6	Naciente Miravalles, cerca de la cima	Agua, biota (pastos, hojas)
7	Finca de cultivo de papa	Biota

Los puntos de muestreo estuvieron distribuidos espacialmente alrededor del volcán Turrialba como se aprecia en la siguiente figura. Donde los puntos 4, 5 y 6 estuvieron dentro de la zona de mayor impacto por caída de ceniza e influencia de la pluma de emisión volcánica del cráter principal.

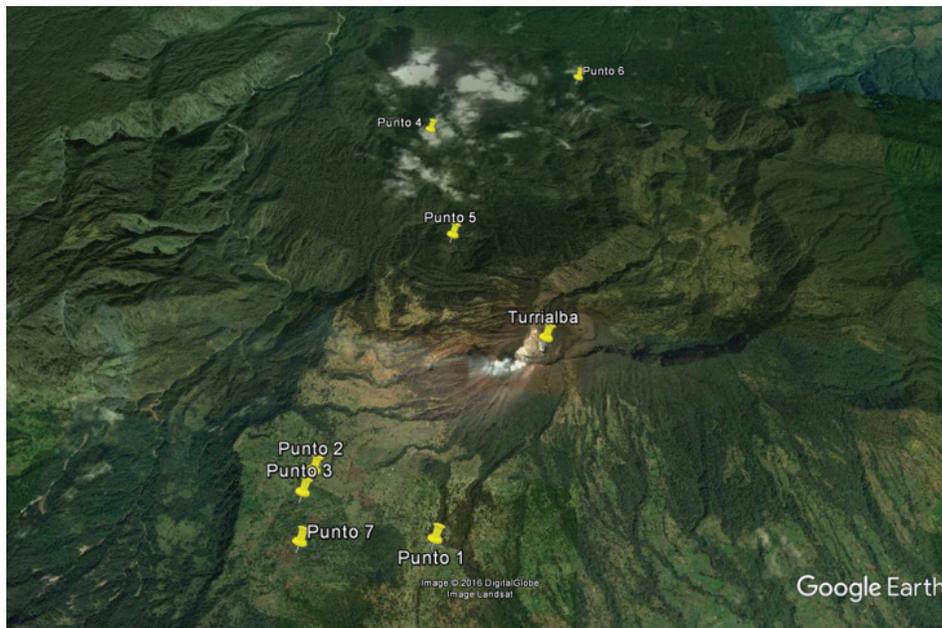


Figura 36. Puntos de muestreo de diferentes matrices en las cercanías del Volcán Turrialba (Imagen de Google Earth ©)

3.5.2 Concentraciones de mercurio en aire

Los valores del GEM en la zona del Volcán Irazú se encontraron en el rango 0,521 – 1,403 ng/m³. La concentración promedio durante la campaña de muestreo fue de 0,816 ng/m³, siendo esta la concentración promedio más baja de todas las campañas de muestreo incluidas en este estudio.

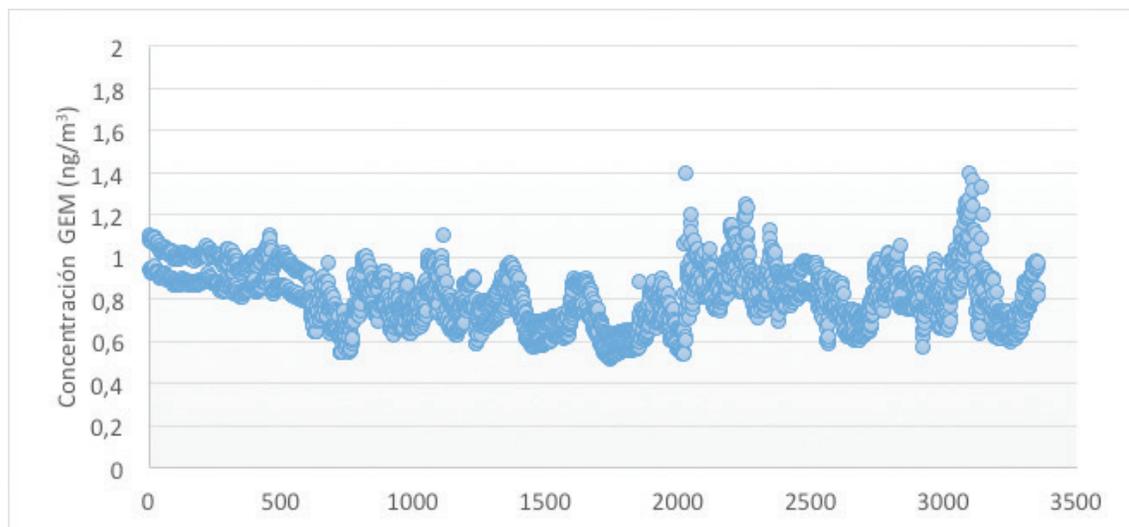


Figura 37. Consecutivo de las mediciones en la campaña Irazú

Los valores promedio diarios de GEM se encontraron por debajo de los 2 ng/m³ siendo este un valor normal dentro del promedio mundial para sitios remotos o con baja influencia de emisiones directas. No se encuentra alguna diferencia marcada entre los diferentes días de muestreo (figura 38) presentando concentraciones similares indistintamente del día de la semana. Esto a pesar de tener una clara influencia

volcánica demostrada con el comportamiento local de los vientos y estar relativamente cerca del Volcán Turrialba (alrededor de 16 km).

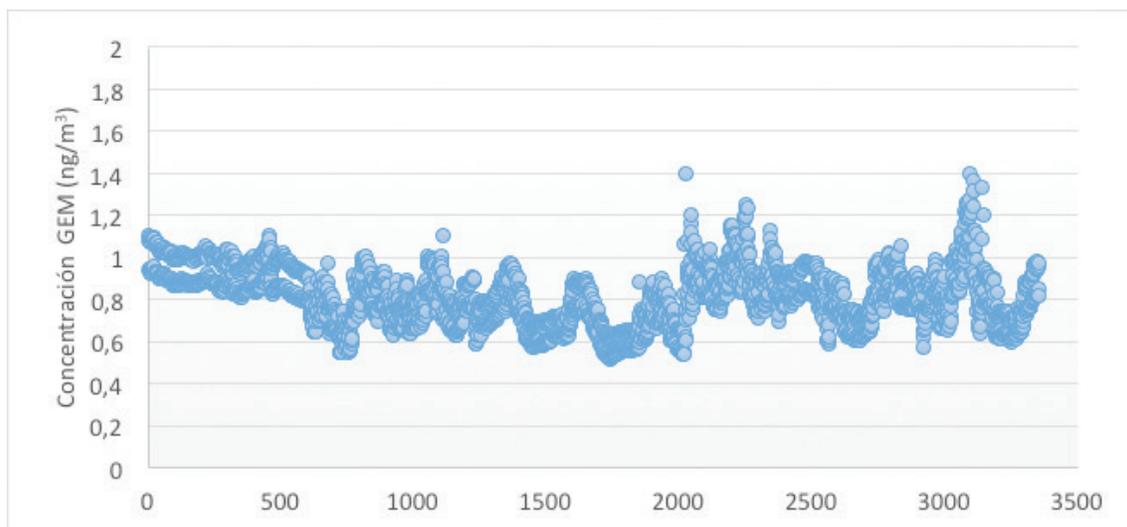


Figura 38. Promedios diarios de concentración de GEM de la campaña en Irazú.

Al analizar el ciclo diario del GEM en el Volcán Irazú (figura 39), se observa que existe una ligera tendencia a crecimiento en las concentraciones a partir de las 07:00 (GMT -6) y decreciendo alrededor de las 17:00 (GMT -6). Sin embargo, este comportamiento se da un rango de concentración muy bajo. Este comportamiento cíclico entre días que puede deberse a procesos de deposición y re-emisión en área aledañas del punto de muestreo, similares a los explicados anteriormente.

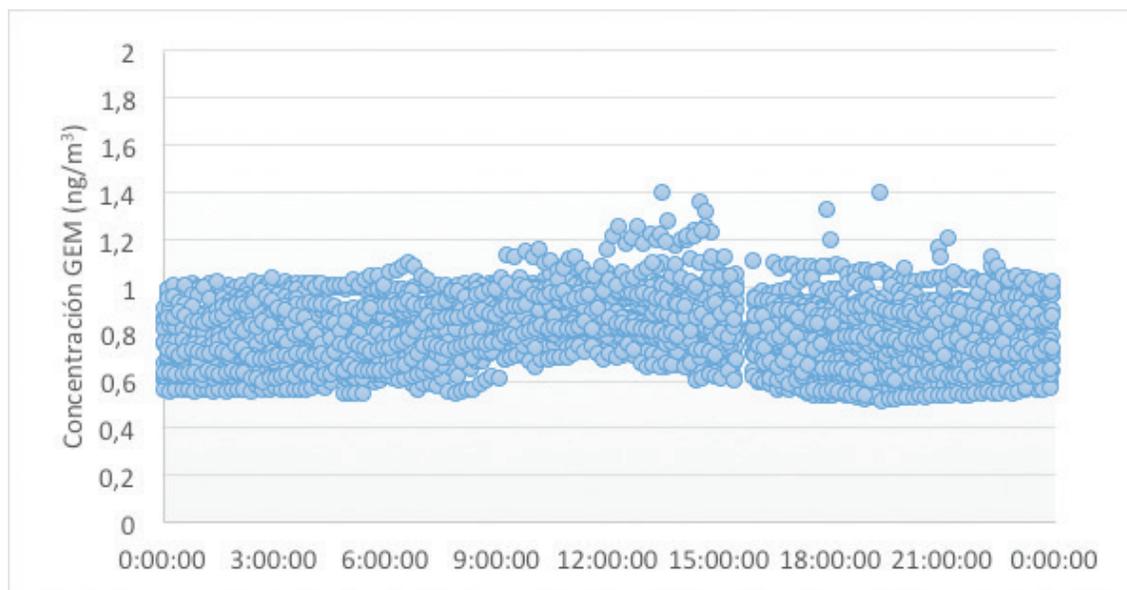


Figura 39. Ciclo diario de las concentraciones de GEM en la campaña de muestreo en el Volcán Irazú (GMT -6)

A pesar de que la dirección del viento (figura 40) indicó que durante toda la campaña hubo una alta probabilidad de haber recibido la pluma del Volcán Turrialba, las concentraciones de mercurio gaseoso elemental no sufrieron mayor variación y se mantuvieron dentro de la media mundial. Este comportamiento sugiere dos posibilidades que puedan darse de forma aislada o simultánea: que por la distancia de la fuente las condiciones meteorológicas favorezcan una amplia dispersión hasta el punto de muestreo; y/o que el mercurio gaseoso elemental emitido por el Volcán Turrialba se oxide rápidamente en la pluma y durante su transporte, transformándose en mercurio elemental reactivo o asociado a una partícula suspendida en el aire.

En otros estudios realizados en zonas muy cercanas a un cráter volcánico, pero fuera del impacto directo de la pluma, se han reportado niveles de fondo promedio de 20 ng/m³, mientras que viento a favor de la pluma y cerca del cráter se han encontrado valores de hasta 350 ng/m³ (Martin *et al.*, 2012). Sin embargo cada sistema volcánico tiene sus particularidades.

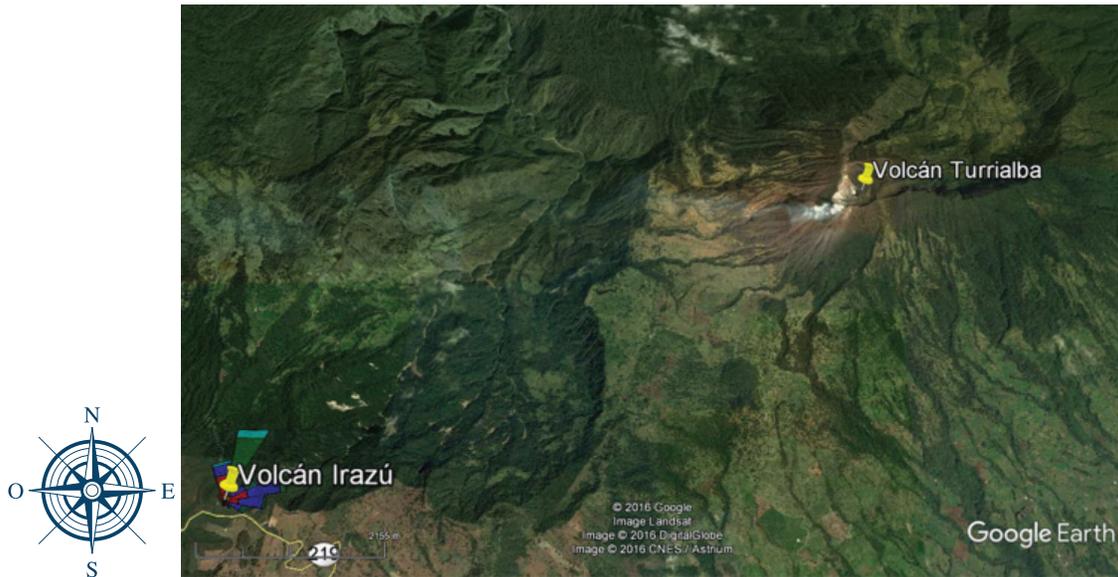


Figura 40. Punto de muestreo en la zona con influencia volcánica (Imagen de Google Earth).

3.5.4 Concentraciones de mercurio en suelo

En el cuadro 10 se pueden observar los resultados obtenidos para las muestras de suelo recolectadas en la finca de cultivo de repollo y en la zona más impactada (La Silvia).

Cuadro 10. Resultados de los niveles de mercurio encontrados en suelos cercanos al Volcán Turrialba.

Punto	Descripción de la muestra	Concentración (mg/kg)
1	Suelo con ceniza alrededor de la finca de cultivo de repollo	5,732
5	Suelo debajo de la capa de ceniza alrededor de la Quebrada Paredes (La Silvia)	0,978
5	Suelo con ceniza alrededor de la Quebrada Paredes (La Silvia)	13,568

La muestra del punto 1 fue tomada alrededor de la finca de cultivo de repollo y corresponde a una zona no tan impactada por la caída de ceniza volcánica y el valor obtenido de mercurio total fue de

5,732 mg/kg de mercurio total. Análogamente, la concentración del suelo con ceniza alrededor de La Silvia (la cuál es una de las zonas más impactadas) presentó un valor de 13,568 mg/kg. La concentración de mercurio total en la zona más impactada por la caída de ceniza volcánica fue entonces mayor que la zona geográfica menos impactada.

Al analizar los resultados en dos niveles del suelo de un mismo punto geográfico (superficial y debajo de la capa de ceniza) realizado en la zona más impactada de La Silvia, se evidencia el aporte de mercurio total por parte de la ceniza acumulada por la reciente actividad volcánica con un valor de 13,568 mg/kg en la parte superficial y 0,978 mg/kg en la capa inferior al suelo con ceniza superficial.

El suelo con ceniza alrededor de la Quebrada Paredes (La Silvia) presentó la concentración más alta de mercurio total con un valor que sobrepasa la concentración recomendada por la guía del Concejo Canadiense de Ministros del Medio Ambiente para calidad de suelos (CA-SQG) para suelos residenciales y utilizados para la agricultura (6,6 mg/kg), siendo esta la referencia más rigurosa encontrada a nivel internacional. De igual forma, a nivel de normativa nacional, se estaría sobrepasando el valor de intervención de 12 mg/kg estipulado en el Reglamento sobre valores guía en suelos para descontaminación de sitios afectados por emergencias ambientales y derrames N° 37757-S para suelos agrícolas.

La concentración total en los suelos depende de muchos factores propios de cada sitio específico. Estas condiciones pueden favorecer procesos de adsorción o desfavorecer procesos de volatilización o transformación del mercurio. Dichos procesos relacionados al mercurio total varían de acuerdo al uso del suelo (uso residencial, uso industrial, uso para agricultura, entre otros) y sus propiedades físico-químicas. Por ejemplo, la cantidad de materia orgánica presente en la composición del suelo aumenta la capacidad del mercurio retenido en esta matriz (Martínez-Trinidad *et al.*, 2013).

3.5.5 Concentraciones de mercurio en aguas y sedimentos de río

Las concentraciones obtenidas de mercurio en aguas y sedimentos de ríos en las zonas aledañas al Volcán Turrialba se muestran en el cuadro 11.

Cuadro 11. Resultados de los niveles de mercurio encontrados en los ríos cercanos al Volcán Turrialba.

Punto	Descripción de la muestra	Concentración Agua (ng/l)	Concentración Sedimento (mg/kg)
4	Quebrada La Palma	10,000	10,754
5	Quebrada Paredes (La Silvia)	8,235	8,669
6	Naciente Miravalles, cerca de la cima	14,600	No aplica

Las concentraciones de mercurio total en las aguas naturales y los sedimentos son similares a las encontradas en las otras zonas analizadas en este estudio con valores bajos. Inclusive para el caso de la naciente, a pesar de estar severamente impactada por la actividad volcánica, la concentración de mercurio total soluble estuvo por debajo del valor máximo admisible de 0,001 mg/l establecido en el decreto No 38924-S Reglamento para la calidad del Agua Potable.

3.5.3 Concentraciones de mercurio en biota

Las concentraciones de mercurio total encontrado en las distintas muestras de biota se detallan en el cuadro 12.

Cuadro 12. Resultados de los niveles de mercurio encontrados en distintos tipos de biota alrededor del Volcán Turrialba.

Punto	Descripción de la muestra	Concentración (mg/kg)
1	Hojas de la planta del repollo	0,086
2	Pasto de Finca Ganadera	0,073
3	Pastizales	0,096
6	Pastos cerca de la Naciente Miravalles	1,088
6	Hojas de arbustos, cerca de la Naciente Miravalles	0,036
7	Hojas de la planta de la papa	0,080
7	Cáscara de papas pequeñas*	< 0,009
7	Contenido de papas pequeñas*	< 0,004

* Menor al límite de detección.

Las plantas asimilan el mercurio orgánico e inorgánico a través de sus raíces y es transportado a su follaje. Algunos estudios indican que la absorción del mercurio a través de las raíces es proporcional a la concentración en suelo circundante (Temmerman *et al.*, 2009). La concentración del mercurio en el suelo está relacionada a la exposición del GEM, que puede provenir de una fuente como los volcanes, y su capacidad de transformarse a otras especies que puedan llegar a los suelos por deposición húmeda o seca.

Al analizar las concentraciones obtenidas de mercurio total en las hojas tanto de repollo como de papa se denota que las concentraciones son muy similares con valores de 0,086 y 0,080 mg/kg. Se han llevado a cabo estudios en otros cultivos de importancia como el maíz en zonas con actividades potenciales de exposición de mercurio; como en San Joaquín-México (zona de abundante minería de oro) y donde se encontraron concentraciones en el rango de 0,1 a 8,2 mg/kg de mercurio total en hojas (Martínez-Trinidad *et al.*, 2013).

Por otro lado, las concentraciones de mercurio total en la cáscara de papa y en papa pequeña se encontraron por debajo del límite de detección. Estos resultados son congruentes con diversos estudios donde se ha determinado que el mercurio tiende a concentrarse en las hojas y en la raíces principalmente (Martínez-Trinidad *et al.*, 2013).

Las muestras de pastos presentaron las concentraciones más altas de mercurio total en biota con valores de 0,073, 0,096 y 1,088 mg/kg. El gran área de contacto de los pastizales, así como su composición físico química, pueden influenciar la adsorción del mercurio ambiental. Sierra *et al.* (2009) menciona que la legislación Europea establece un límite de 0,1 mg/kg de mercurio total para alimento de ganado. Basados en este límite el pasto ubicado cerca de la naciente Miravalles no estaría cumpliendo con dicha normativa por lo que no sería recomendable la utilización de este para el alimento de ganado con el fin de evitar su bioacumulación en animales.

3.6 Comparación de resultados entre todas las zonas de muestreo

Los resultados de las mediciones de mercurio elemental en el aire, obtenidos para las cinco campañas realizadas, se resumen en el siguiente cuadro.

Cuadro 13. Resumen de los datos estadísticos obtenidos para las cinco campañas

Lugar	Volcán Irazú	La Asunción de Belén	Dulce Nombre de Cartago	Las Juntas de Abangares	Parque Nacional Cahuita
Fecha inicio	10/02/2016	26/02/2016	08/03/2016	16/03/2016	06/04/2016
Fecha final	22/02/2016	07/03/2016	15/03/2016	01/04/2016	15/04/2016
Días	10	10	7	16	9
Promedio (ng/m ³)	0,816	1,054	1,895	11,007	1,454
Máximo (ng/m ³)	1,403	4,475	9,453	244,485	2,912
Mínimo (ng/m ³)	0,521	0,836	0,623	1,725	0,672
Desviación Estándar (ng/m ³)	0,133	0,134	0,857	15,770	0,347

El sitio con la mayor concentración promedio de GEM fue Las Juntas de Abangares – Guanacaste donde la actividad minera podría ser la principal fuente emisora de dicha especie en la atmósfera. En la siguiente figura se muestran los resultados promedio para todas las campañas de monitoreo en aire.

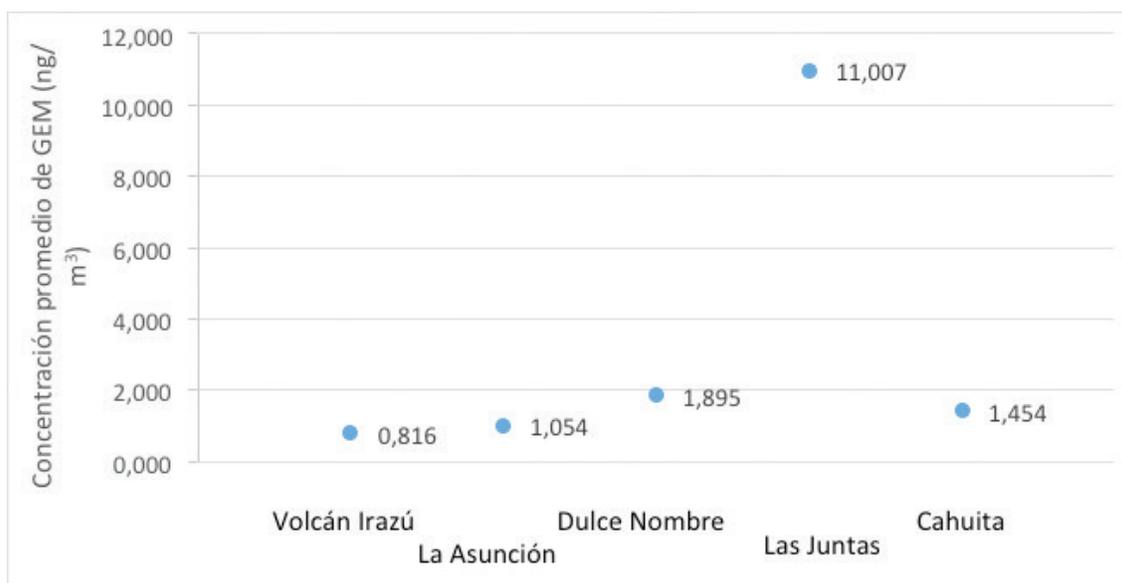


Figura 41. Concentración promedio GEM en todas las campañas de muestreo.

El sitio con la menor concentración promedio fue en el Volcán Irazú, donde la incidencia de la actividad del Volcán Turrialba no generó variaciones en los perfiles de emisión del GEM, a pesar de que la literatura indica que los volcanes son una de las principales fuentes de origen natural de mercurio gaseoso. Cabe la posibilidad que el mercurio elemental reaccione rápidamente con la presencia de otras especies oxidantes convirtiéndose en mercurio reactivo o mercurio ligado a partículas.

Los valores máximos de GEM observados durante todas las campañas son principalmente importantes los obtenidos de la actividad minera (244,485 ng/m³) y de la actividad industrial incluyendo industria cementera (9,453 ng/m³). Como ya se mencionó en sus respectivos apartados, parece que las actividades antropogénicas son las responsables de las altas concentraciones encontradas en los respectivos sitios.

Los patrones en las concentraciones del GEM analizadas en Abangares y Dulce Nombre de Cartago, en conjunto con el análisis de las variables meteorológicas de las zonas de estudio fueron utilizadas para

intentar dilucidar estas mayores variaciones en las concentraciones del GEM en donde se presentaron los valores máximos de este estudio.

Las dispersión de las concentraciones encontradas se denotan con el dato de la desviación estándar de las campañas de muestreo, donde de nuevo la zona de Abangares y Dulce Nombre de Cartago presentan los valores más altos: 15,770 y 0,857 respectivamente. Esto quiere decir que no solo son las zonas donde se observaron las mayores concentraciones del GEM sino que también son las zonas con la mayor variabilidad en los perfiles de concentración.

El sitio remoto del Parque Nacional Cahuita presentó una concentración promedio intermedia con respecto a los otros sitios de muestreo con un valor de 1,454 ng/m³. Como fue analizado en su respectiva sección este sitio presentó un comportamiento típico de una zona con influencia natural del mercurio proveniente de los océanos. La desviación estándar de las concentraciones también fue intermedia con un valor de 0,347 ng/m³ y fue claramente marcada en el ciclo diurno encontrado en este sitio.

Las zonas con la menor concentración promedio del GEM durante las campañas de muestreo fueron La Asunción – Belén y el Volcán Irazú con valores de 1,054 y 0,816 ng/m³ respectivamente. De igual forma estos sitios presentaron la menor dispersión de los datos con desviaciones estándar bajas con valores de 0,134 y 0,133 respectivamente. Estos sitios no presentaron patrones marcados en los perfiles de la concentración del mercurio gaseoso y se considera que la baja presencia de esta especie se podría deber a su rápida reacción de las fuentes potenciales respectivas convirtiéndose en otras especies de mercurio no elemental.

4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Las concentraciones promedio del mercurio gaseoso elemental ligadas a la actividad de minería artesanal de oro fueron las más altas encontradas en este estudio preliminar. Además, la presencia de episodios agudos con altos niveles de concentración de GEM se asocia a dicha actividad. Se recomienda hacer campañas de monitoreo del GEM en más sitios cercanos esta actividad y durante campañas más prolongadas de tiempo.

La concentración de mercurio total en la salida de una de las rastras corresponde mayormente a mercurio asociado a los sedimentos y no al mercurio soluble disuelto en la fase acuosa. Este comportamiento podría repetirse en las demás rastras y se fundamenta en la afinidad de la mayoría de especies de mercurio oxidadas a disolverse en la materia orgánica debido a sus valores positivos de coeficientes de reparto. Se recomienda replicar esta prueba en mayor cantidad de rastras para poder comparar resultados.

La concentración promedio de mercurio total encontrada en los sedimentos de las lagunas de residuos de la minería artesanal (“lamas”) fue menor que la encontrada en los sedimentos que salían directamente de las rastras. De igual forma los rangos de concentración fueron menores en las lagunas de residuos. Se considera que existe un proceso de dilución del mercurio total con el volumen total de la laguna. Además, no se descarta la remisión de parte de este mercurio a la atmósfera por procesos de intercambio con la superficie.

El mercurio total encontrado en las muestras de aguas de río tomadas en zonas cercanas a la actividad minera fueron bajos al ser comparados con la literatura. Se considera que el mercurio producido por dicha actividad no estaría generando un impacto directo sobre los ríos de la zona ya que este se enlaza a los sedimentos o se emite en forma gaseosa.

El GEM determinado en la zona con actividad industrial incluyendo industria cementera presentó valores promedio dentro del rango mundial reportado por la literatura. Sin embargo, existió una mayor dispersión en las concentraciones con valores máximos que se acercan a los valores reportados para zonas industriales a nivel mundial. Se evidenció la presencia de un ciclo diurno muy marcado con concentraciones más altas durante las mañanas y las tardes. Estos patrones son asociables a eventos antropogénicos como el tráfico vehicular o actividades industriales que implican combustión que en conjunto con las variables meteorológicas generan mayores concentraciones en dichos períodos. Se recomienda analizar en un mayor período de tiempo las concentraciones de GEM en la zona, además de analizar otras especies como el dióxido de azufre y óxidos de nitrógeno que puedan ser utilizados como trazadores de origen industrial o vehicular respectivamente.

Las concentraciones de GEM encontradas en el sitio remoto del Parque Nacional Cahuita, a pesar de encontrarse dentro de la media mundial, presentó un ciclo diurno muy marcado y asociado con las variables meteorológicas, así como la proximidad a un importante reservorio de mercurio como lo son los océanos. Cabe destacar que estas concentraciones promedio de GEM de origen natural fueron incluso más altas que las de otras zonas de estudio. Esto denota la existencia de las concentraciones de GEM de fondo que entran al país en forma natural y que no son asociables a actividades antropogénicas. Se recomienda estudiar este fenómeno de aporte oceánico en la costa pacífica con el fin de conocer también su influencia a las concentraciones naturales dentro del país.

Se encontraron las concentraciones más bajas GEM en la zona con influencia volcánica y la zona urbana mixta. Se considera que las bajas concentraciones encontradas en estos sitios se deben a la rápida conversión del mercurio emitido por dichas fuentes a RGM o mercurio particulado. Este fenómeno se puede atribuir a la posible alta presencia de gases oxidantes y de partículas en el ambiente. Se recomienda llevar a cabo un estudio de especiación para conocer la concentración de las otras especies de mercurio en el aire y poder tener así un perfil completo del aporte del mercurio proveniente del aporte de dichas actividades.

Las concentraciones de mercurio total en las muestras de suelos influenciados por la actividad volcánica presentaron valores más altos en las capas externas donde el efecto de la caída de ceniza es mayor. También fue mayor el aporte del mercurio total en el suelo en la zona mayormente impactada por la caída de ceniza volcánica que en una zona con menor influencia. Parece existir un aporte biogénico del mercurio total posiblemente enlazado a las partículas que son emitidas del cráter del Volcán Turrialba. Se recomienda llevar a cabo una campaña más extensiva de mercurio total y además llevar a cabo análisis de composición química y física de dichos suelos con el fin de correlacionar los resultados obtenidos en diferentes locaciones y a diferentes profundidades para obtener un mejor perfil de distribución del mercurio total en los suelos.

Las muestras analizadas de agua y sedimentos de ríos en los diferentes sitios definidos en este estudio presentaron valores cercanos y considerados bajos según la literatura. Los ríos no parecen ser un sumidero importante del mercurio ambiental en las distintas zonas con las diferentes actividades potenciales analizadas en esta investigación.

El mercurio total en las muestras de biota en las cercanías del Volcán Turrialba, indican la adsorción de mercurio principalmente en las hojas de los cultivos y en los pastizales de la zona. Se recomienda tomar una mayor cantidad de muestras de hojas cultivos y pastizales de zonas influenciadas y no influenciadas por la ceniza volcánica y los gases emanados por dicha fuente natural de mercurio con el fin de realizar mayores y mejores comparaciones con distintas variables a seleccionar.

5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Bolaños-Álvarez, Y., Alonso-Hernández, C.M., Morabito, R., Díaz-Asencio, M., Pinto, V., Gómez-Batista, M. (2016). Mercury contamination of riverine sediments in the vicinity of a mercury cell chlor-alkali plant in Sagua River, Cuba. *Chemosphere*. 152, 376-382.
- Canario, J., Vale, C., Caetano, M. (2005). Distribution of monomethylmercury and mercury in surface sediments of the Tagus Estuary (Portugal). *Mar. Pollut. Bull.* 50, 1142-1145.
- Canario, J., Vale, C., Nogueira, M. (2008). The pathway of mercury in contaminated waters determined by association with organic carbon (Tagus Estuary, Portugal). *Appl. Geochem.* 23, 519-528.
- Cheng, I., Zhang, L., Mao, H., Dalziel, J. (2014). Seasonal and diurnal patterns of speciated atmospheric mercury at a coastal-rural and a coastal-urban site. *Atmospheric Environment*. 82, 193-205.
- Cohen, M. (2004). Modeling the Fate and Transport of Atmospheric Mercury in the Chesapeake Bay Region. NOAA. Recuperado de http://www.arl.noaa.gov/documents/reports/Ches_Bay.pdf
- Coulibaly, M., Bamba, D., Alfred, N., Guessan, E., El, M. (2016). Some aspects of speciation and reactivity of mercury in various matrices. *Comptes Rendus Chimie*. 19, 832-840. Recuperado de <http://dx.doi.org/10.1016/j.crci.2016.02.005>
- De Foy, B., Tong, Y., Yin, X., Zhang, W., Kang, S., Zhang, Q., Zhang, G., Wang, X., Schauer, J. (2016). First field-based atmospheric observation of the reduction of reactive mercury driven by sunlight. *Atmospheric Environment*. 134, 27-39. Recuperado de <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231016301984>
- Fang, G., Jung, W., Cherng, J., Han, J., Liang, Y. (2011). Study of ambient air particle-bound As(p) and Hg(p) in dry deposition, total suspended particulates (TSP) and seasonal variations in Central Taiwan. *Environmental Forensics*. 12, 7-13.
- Heyes, A., Miller, C., Mason, R.P. (2004). Mercury and methylmercury in Hudson River sediment: impact of tidal resuspension on partitioning and methylation. *Mar. Chem.* 90, 75-89.
- Higuera, P., Oyarzun, R., Lillo, J., Sánchez-Hernández, J.C., Molina, J.A., Esbri, J.M., Lorenzo, S. (2006). The Almadén district, Spain: anatomy of one of the world's largest Hg-contaminated sites. *Science of The Total Environment*. 356, 112-124.
- Horvat, M., Covelli, S., Faganeli, J., Logar, M., Mandic, V., Rajar, R., Sirca, A., Žagar, D. (1999). Mercury in contaminated coastal environments; a case study: the Gulf of Trieste. *Sci. Total Environ.* 237-238, 43-56.
- Horvat, M., Nolde, N., Fajon, V., Jereb, V., Logar, M., Lojen, S., Jacimovic, R., Falnoga, I., Liya, Q., Faganeli, J., Drobne, D. (2003). Total mercury, methylmercury and selenium in mercury polluted areas in the province Guizhou, China. *Sci. Total Environ.* 304, 231-256.
- Kim, K., Nguyen, H., Shon, Z. (2011). Mercury in air. *Elsevier*. 690-696. Recuperado de <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780444522726007236>
- Kim, K.H., Kim, M.Y., Lee, G. (2001). The soil-air exchange characteristics of total gaseous mercury from a large-scale municipal landfill area. *Atmospheric Environment*. 35, 3475 - 3493.
- Kumar, S., Hyun, K., Christopher, R. (2011). Measurement techniques for mercury species in ambient air. *Trends in Analytical Chemistry*. 30(6), 899-917.
- Li, G., Feng, X., Qiu, G., Bi, X., Li, Z., Zhang, C., Wang, D., Shang, L., Guo, Y. (2008). Environmental mercury contamination of an artisanal zinc smelting area in Weining County, Guizhou, China. *Environ. Pollut.* 154, 21-31.
- Li, Z.G., Feng, X., Li, P., Liang, L., Tang, S.L., Wang, S.F., Fu, X.W., Qiu, G.L., Shang, L.H. (2010). Emissions of air-borne mercury from five municipal solid waste landfills in Guiyang and Wuhan, China. *Atmospheric Chemistry and Physics*. 10, 3353 - 3364.
- Lin, Y., Larssen, T., Vogt, R.D., Feng, X. (2010). Identification of fractions of mercury in water, soil and sediment from a typical Hg mining area in Wanshan, Guizhou province, China. *Applied Geochemistry*. 25, 60-68.

- Lindberg, S.E., Price, J.L. (1999). Airborne emissions of mercury from municipal landfill operations: a short-term measurement study in Florida. *Journal of the Air & Waste Management Association*. 49, 520 - 532.
- Male, Y.T., Reichelt-Brushett, A.J., Pocock, M., Nanlohy, A. (2013). Recent mercury contamination from artisanal gold mining on Buru Island, Indonesia – Potential future risks to environmental health and food safety. *Marine Pollution Bulletin*. Mar. 77, 428-433
- Martin, R.S., Wirr, M.L.I., Sawyer, G.M., Thomas, H.E., Watt, S.F.L, Bagnato, E., Calabrese, S., Aiuppa, A., Delmelle, P., Pyle, D.M., Mather, T.A. (2012). Bioindication of volcanic mercury (Hg) deposition around Mt. Etna (Sicily). *Chemical Geology* 310–311, 12–22
- Martínez-Trinidad, S., Hernández, G., Ramírez, M.E., Martínez, J., Solorio, G., Solís, S., García, R. (2013). Total mercury in terrestrial systems (air-soil-plant-water) at the mining región of San Joaquín, Queretaro, Mexico. *Geofísica Internacional*. 52(1), 43-58.
- Pinedo-Hernández, J., Marrugo-Negrete, J., Díez, S. (2015). Speciation and bioavailability of mercury in sediments impacted by gold mining in Colombia. *Chemosphere*. 119, 1289-1295.
- Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente (UNEP). (2013). Global Mercury Assessment: Sources, Emissions, Releases and Environmental Transport. UNEP Chemicals Branch. Recuperado de <http://www.unep.org/PDF/PressReleases/GlobalMercuryAssessment2013.pdf>
- Qin, X., Wang, F., Dreng, C., Wang, F., Yu, G. (2016). Seasonal variation of atmospheric particulate mercury over the East China Sea, an outflow region of anthropogenic pollutants to the open Pacific Ocean. *Atmospheric Pollution Research*. 7(5), 876-833. Recuperado de <http://dx.doi.org/10.1016/j.apr.2016.05.004>
- Qiu, G., Fenx, X., Wang, S., Shang, L. (2006). Environmental contamination of mercury from Hg-mining areas in Wuchuan northeastern Guizhou, China. *Environmental Pollution*. 142, 549-558.
- Senesi, G.S., Baldassarre, G., Senesi, N., Radina, B. (1999). Trace element inputs into soils by anthropogenic activities and implications for human health. *Chemosphere*, 39, 343–377.
- Stamenkovic, J., Lyman, S., Gustin, M.S. (2007). Seasonal and diel variation of atmospheric mercury concentrations in the Reno (Nevada, USA) airshed, *Atmospheric Environment*. 41, 6662 - 6672.
- Sierra, M.J., Millán, R., Esteban, E. (2009). Mercury uptake and distribution in *Lavandula stoechas* plants grown in soil from Almadén mining district (Spain). *Food and Chemical Toxicology*, 47, 2761-2767.
- Temmerman, L., Waegeneers, N., Claeys, N., Roekens, E. (2009). Comparison of concentrations of mercury in ambient air to its accumulation by leafy vegetables: An important step in terrestrial food chain analysis. *Environmental Pollution*. 157, 1337-1341.
- Wang, S., Jia, Y., Wang, S., Wang, X., Wang, H., Zhao, Z., Liu, B. (2009). Total mercury and monomethylmercury in water, sediments, and hydrophytes from the rivers, estuary, and bay along the Bohai Sea coast, northeastern China. *Appl. Geochem*. 24, 1702 - 1711.
- Weiss-Penzias, P., Gay, D., Bringham, M., Parsons, M., Gustin, M., ter Shure, A. (2016). Trends in mercury wet deposition and mercury air concentrations across the U.S. and Canada. *Science of the Total Environ*. 568, 546-556. Recuperado de <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.01.061>
- Zhang, H., Holmes, C., Wu, S. (2016). Impacts of changes in climate, land use and land cover on atmospheric mercury. *Atmospheric Environment*. 141, 230-244. doi: 10.1016/j.