

**CIO
363.738.6
R696d**

UNIVERSIDAD DE COSTA RICA
Centro de Investigación en Contaminación Ambiental

INFORME FINAL

**“Determinación de metales en el agua de lluvia recolectada en los alrededores
del Volcán Poás”**

Proyecto 802-98-267

Este proyecto fue desarrollado en colaboración con el Laboratorio de Química de la Atmósfera y el Observatorio Vulcanológico (LAQAT) y Sismológico de Costa Rica (OVSICORI).

1. Antecedentes

a. Objetivos del proyecto

El objetivo principal fue establecer un perfil general de los gradientes de algunos parámetros fisicoquímicos de la lluvia, en función de la localización y la distancia de las estaciones recolectoras de lluvia, con respecto a la columna de gases, aerosoles y vapores que emanan del cráter activo del Volcán Poás, a través de las fumarolas subacuáticas y/o subaéreas.

b. Duración original del proyecto

La duración original del proyecto era de 2 años.

c. Investigadores y carga académica

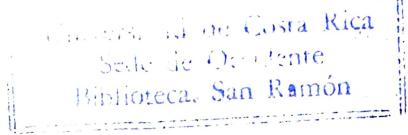
Los investigadores involucrados en el desarrollo de esta tesis son:

Lic. Alexis Rodríguez Ulloa (investigador responsable)

Dr. Juan Valdés González

Bach. María Martínez Cruz

CIO
363.738.6
R 696 d



2 AGO 2000

0123433

Determinación de metales en el agua de lluvia recolectada en los alrededores del Vo



O123433

2. Qué se hizo?

a. Actividades que se desarrollaron

Con el propósito de cumplir los objetivos establecidos, se desarrollaron todas las siguientes actividades.

Primeramente se estableció una red de muestreo de agua de lluvia en cinco sitios localizados en los alrededores del Parque Nacional Volcán Poás: cuatro en la dirección predominante del viento la cual es hacia el suroeste: 1. Mirador, ubicado en el borde sur del cráter activo, 2. Edificio, contiguo al Centro para Visitantes del Parque Nacional Volcán Poás, 3. En el flanco suroeste del volcán, a unos 40 km viento abajo (San Luis de Grecia), 4. Centro Universitario de Occidente en Tacares de Grecia, a unos 12 km al suroeste del cráter activo y en 5. Estación Experimental del Dpto. de Física, localizada en el Campus de la Universidad Nacional en Heredia. Este último sitio sirvió como estación control. El muestreo se realizó entre marzo y noviembre de 1996, por eventos de precipitación diarios de 24 horas.

b. Gastos y plazos reales de ejecución

El proyecto se desarrolló durante tres años, ya que durante el desarrollo del trabajo final de graduación, he estado trabajando también una jornada independiente de la tesis de 40 horas semanales.

Los gastos totales se estiman en ochocientos cincuenta mil colones: De los mismos, el LAQAT cubrió un 70%, el CICA un 10% y el OVSICORI un 20%.

3. Cómo se hizo?

a. Métodos o procedimientos utilizados

A las muestras de lluvia se les determinó los siguientes parámetros: pH, conductividad eléctrica, los iones ~~mayoritarios~~ tales como F^- , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} (mediante cromatografía iónica, HPIC) y NH_4^+ (~~mediante análisis~~ por inyección de flujo, FIA); y algunos metales tales como Ca, Mg, Na, K, Fe, Mn y Al (por espectrofotometría de absorción atómica, EAA). Además, se determinaron algunas características meteorológicas del área estudiada, con el fin de establecer la influencia de estas sobre las condiciones de la lluvia.

En general, se encontró que conforme disminuye la distancia al cráter activo del volcán Poás desde el flanco suroeste, el pH disminuye, la conductividad eléctrica y la concentración de cloruro, sulfato, sodio y calcio aumentan, en el agua de lluvia. Mientras, las concentraciones de nitrato y de amonio más altas se encontraron en la lluvia de Tacares, San Luis y Heredia, sitios donde las actividades humanas son mucho más intensivas. Las concentraciones de estas dos últimas especies químicas fueron mínimas en los dos sitios más cercanos al cráter activo (Edificio y Mirador). Además, se compararon los resultados obtenidos entre la lluvia recolectada cerca del volcán (Edificio y Mirador) con las muestras recolectadas en Heredia, y se encontró que las emisiones volcánicas contribuyen a un mayor aporte de especies iónicas, en la lluvia, en comparación con las emisiones antropogénicas.

El fluoruro no se detectó en la matriz original de la lluvia bajo las condiciones experimentales utilizadas para la determinación del resto de los aniones. Por último, el magnesio, el potasio, el hierro, el manganeso y el aluminio se detectaron solo en el orden de partes por billón. De todas estas especies metálicas solo se reporta la concentración de aluminio de unas pocas muestras de lluvia. Esto se hizo con el propósito de ofrecer una posible explicación de porque el fluoruro no fue detectado ni siquiera en la lluvia recolectada en el borde del cráter activo (Mirador).

El estudio de la calidad del agua de lluvia en los alrededores del Volcán Poás es de suma importancia, ya que, a pesar de que esta zona se encuentra lejos de fuentes de contaminantes antropogénicos, sus características físico-químicas están sujetas principalmente a los cambios en la actividad volcánica del Poás y a las condiciones geomorfológicas y meteorológicas

Parte experimental

A. Descripción del área de estudio y de los sitios de muestreo

La ubicación de las estaciones recolectoras de lluvia, se determinó tomando como criterios de selección las características del área, la accesibilidad, la ubicación de las zonas más afectadas por las emisiones del volcán, los bioindicadores, y los resultados obtenidos en forma conjunta por el OVSICORI y el LAQAT por más de seis años, en su red de muestreo de lluvia, ubicada en los alrededores del Parque Nacional Volcán Poás.

De acuerdo a los anteriores aspectos y a los datos físico-químicos obtenidos de muestras de lluvia recolectadas en años anteriores a 1996, en los bordes oeste y este del cráter activo (ver figuras de Cerro Pelón y figura de Botos) y en Heredia, el área de mayor impacto está principalmente localizada hacia el oeste y suroeste del cráter activo.

Como resultado de estas observaciones, se establecieron las siguientes 5 estaciones de muestreo, las cuales se muestran en la figura 1 mediante un círculo rosado: Dos localizadas en la dirección predominante del viento (hacia el suroeste del cráter activo) que arrastra la estela de gases, vapores y partículas emitidos por el volcán y donde se desarrollan actividades agrícolas y ganaderas (San Luis y Tacares de Grecia); dos localizadas dentro del Parque Nacional Volcán Poás (en el Mirador, situado en el borde sur del cráter activo, y en el Edificio para Visitantes). Por último una estación más, localizada en el Campus de la Universidad Nacional, en Heredia, lejos de la influencia de la actividad volcánica, la cual sirvió como estación control.

Las coordenadas de estas cinco estaciones muestreadoras se determinaron con un sistema de posicionamiento global portátil GPS 75 Garmin, con un error promedio de ± 50 metros.

Cuadro 1. Localización de los sitios de muestreo de lluvia

Sitio	Coordenadas geográficas	Altitud (m.s.n.m.)
Campus Universidad Nacional, Heredia	N 09°59'57.1" W 084°06'33.7"	1229
Tacares de Grecia, Alajuela	N 10°02'28.5" W 084°17'58.9"	846
San Luis de Grecia, Alajuela	N 10°09'01.6" W 084°17'46.5"	1882
Edificio para visitantes*	N 10°10'57.3" W 084°14'07.2"	2561
Mirador para visitantes*	N 10°12'05.7" W 084°13'43.7"	2574

*Estos dos sitios de muestreo se ubicaron dentro del Parque Nacional Volcán Poás, Alajuela.

B. Parámetros determinados

Los análisis de las muestras de lluvia se hicieron por duplicado y se determinaron los siguientes parámetros físico-químicos (no se hizo análisis de partículas insolubles):

1. pH.
2. Conductividad eléctrica.
3. Concentración de las siguientes especies químicas:
 F^- , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , Fe^{3+} , Al^{3+} , Mn^{2+} .

C. Técnicas analíticas utilizadas

1. Determinación del pH en las muestras de lluvia

El pH de la lluvia se determinó en las muestras sin filtrar, con un potenciómetro portátil pH 320 WTW. A las muestras se les añadió previamente 100 µL de una disolución de KCl saturada por 20 mL de muestra. Todos los datos se reportaron a 25°C luego de dos minutos de lectura con una exactitud relativa de ± 0,05 unidades de pH. Para medir el pH se utilizó un electrodo indicador de membrana de vidrio Orion cat.no. 91-01 y un electrodo de referencia de calomel Orion cat.no. 90-05-00.

2. Determinación de la conductividad eléctrica

La conductividad eléctrica se determinó utilizando un conductímetro CG 857 Schott Geräte, con una constante de celda de 0,98 cm⁻¹, el cual fue calibrado con una disolución de KCl 0,01 M (XYZ µS). La conductividad eléctrica promedio del agua del grifo del laboratorio era de 99,1 µS*cm⁻¹, mientras que para el agua destilada (no desionizada) era de 1,2 µS*cm⁻¹.

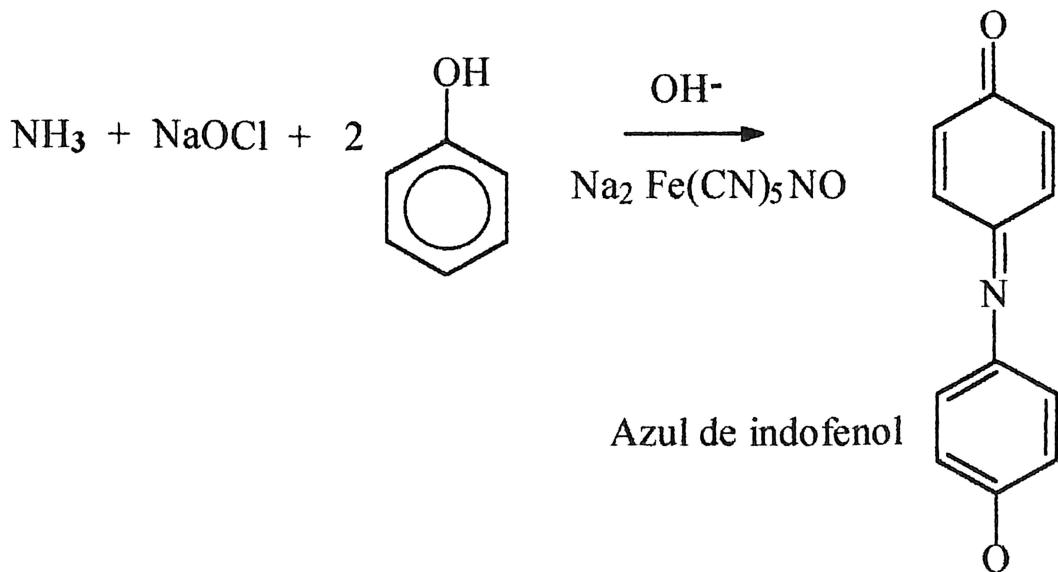
3. Determinación de aniones por cromatografía iónica

Fluoruro, cloruro, nitrato y sulfato

Estos aniones fueron determinados por cromatografía de iones utilizando un cromatógrafo Shimadzu HIC-6A, con una columna de resina de intercambio aniónico Shimpak IC-A1, y un detector de conductividad eléctrica Shimadzu CDD-6A. Los cromatogramas fueron registrados en un procesador de datos C-R3A Shimadzu Chromatopac. Para eluir las muestras de agua de lluvia, se usó una disolución 2,5 mM en ácido ftálico y 2,4 mM en Tris-(hidroximetil) amino-metano (pH 4,0) como fase móvil. El cromatógrafo operó a 40°C con un flujo de 2,0 mL min⁻¹, en un ámbito de medida de 0,1 mS cm⁻¹. El volumen estándar de la muestra fue de 20 µL. Las muestras (ver fig.) y la fase móvil fueron filtradas a través de filtros de celulosa y de policarbonato Nuclepore con poros de 0,2 µm de diámetro.

4. Análisis de amoníaco por FIA

Para determinar la concentración de amonio se empleó la técnica colorimétrica basada en la formación del azul de indofenol¹ de acuerdo a la siguiente reacción:



5. Determinación de metales por espectrofotometría de absorción atómica

Sodio, manganeso, hierro, aluminio, potasio, calcio, magnesio

La cuantificación de sodio y aluminio se realizó mediante espectrofotometría de absorción atómica electrotérmica (con horno de grafito). El calcio, potasio, magnesio, manganeso y hierro, se determinaron mediante absorción atómica de llama. Para esto se utilizó un espectrofotómetro Perkin Elmer modelo 3300 acoplado con un horno de grafito HGA 400 para la atomización electrotérmica. Para todos los análisis electrotérmicos, se utilizaron tubos de grafito pirolíticos Perkin Elmer Part. No. B0121092 y plataformas de L'vov pirolíticas Part. No. B0121091. Se utilizó gas argón Praxair de ultra alta pureza. El sistema de absorción atómica acoplado a un automuestreador Perkin Elmer modelo AS-60², fue operado con el programa computacional GEM.

4. Resultados

a. Logros o resultados más relevantes

En las siguientes figuras se muestran los datos de pH, conductividad eléctrica y la concentración de los aniones y cationes determinados en la lluvia recolectada en los cinco sitios estudiados.

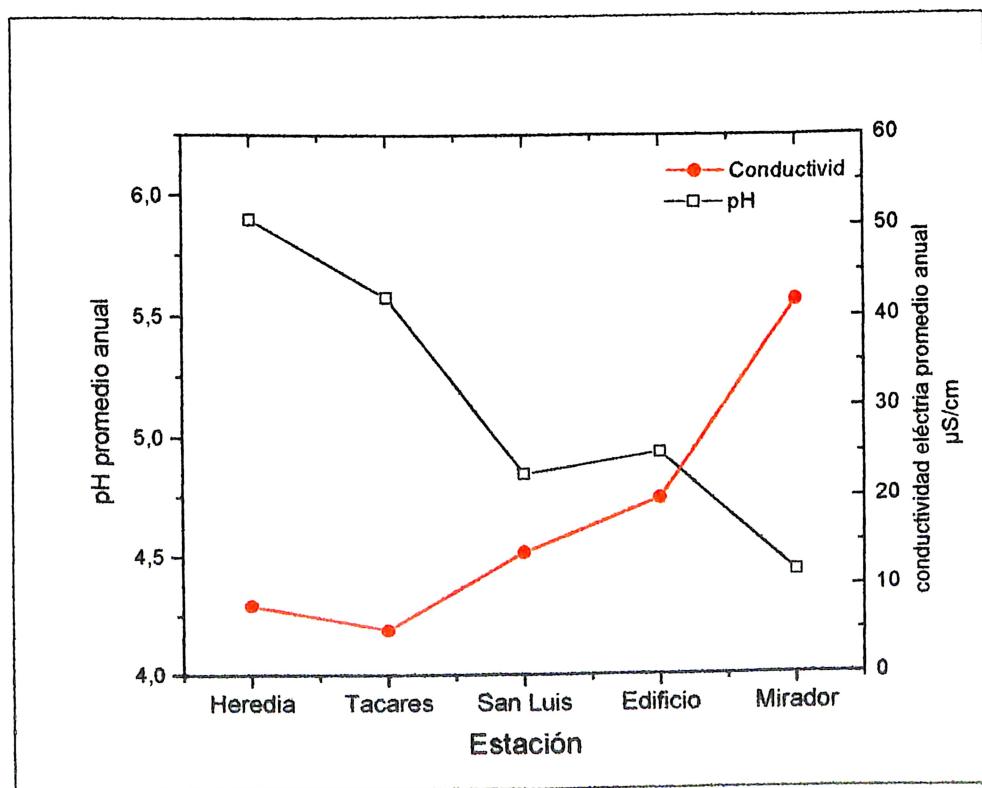


Figura 2. pH y conductividad promedio anual de los cinco sitios de estudio.

En la figura 2 se observa en términos generales que la acidez y la conductividad de la lluvia tienden a ser más altas conforme disminuye la distancia al cráter activo del Volcán Poás.

i. Aniones mayoritarios encontrados en la lluvia

La diferencia en la concentración y en la naturaleza de los iones encontrados en la lluvia de los diferentes sitios estudiados, indica que las emisiones antropogénicas y volcánicas afectan la composición de la lluvia de manera distinta.

En las siguientes figuras se presentan los datos de las concentraciones (expresadas en miligramos por litro, mg/L) de cloruros, sulfatos y nitratos encontradas en la lluvia.

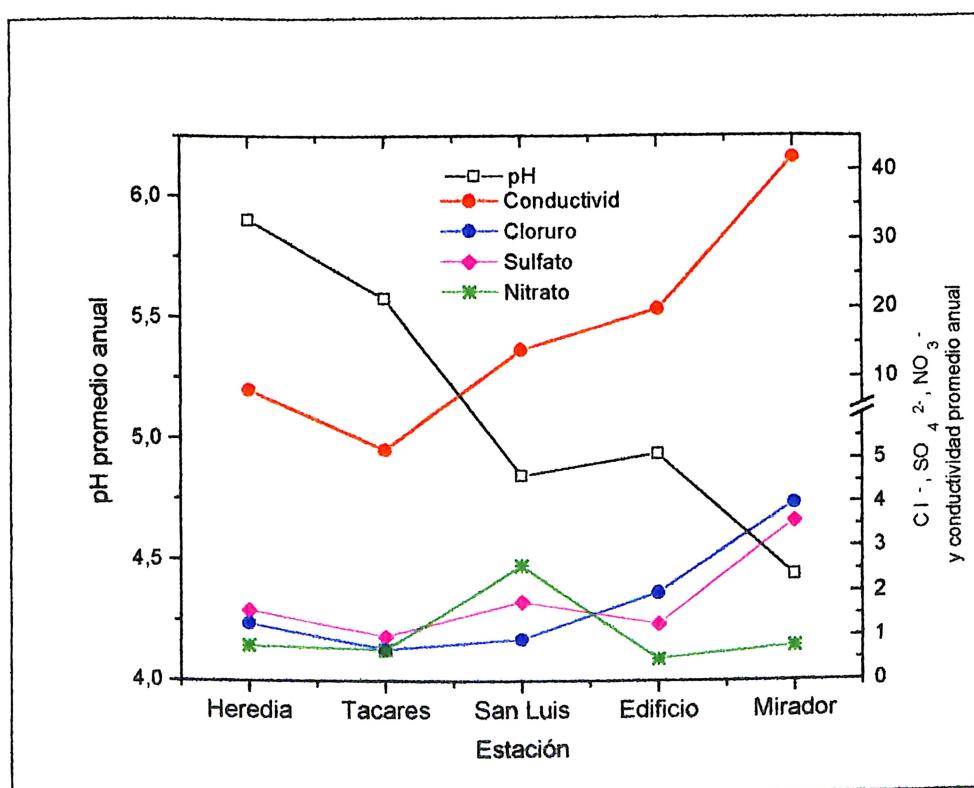


Figura 3. Promedios anuales del pH, la conductividad eléctrica y de la concentración de cloruro, sulfato y nitrato. Las unidades de la conductividad eléctrica y de la concentración de los aniones son $\mu\text{S}/\text{cm}$ y ppm, respectivamente.

Las tendencias mostradas en los gráficos anteriores permiten establecer, en términos generales lo siguiente: Conforme disminuye la distancia al cráter activo, el pH disminuye, la conductividad eléctrica y la concentración de cloruro y sulfato aumenta, excepto el nitrato.

0123423
C10
363.38.6
P.69d

11

Fluoruro

Con respecto al fluoruro, este ión no aparece en ninguno de los cromatogramas obtenidos durante los análisis de las lluvias por cromatografía de iones.

ii. Metales disueltos en la lluvia

Debido a que se recolectaron más de 700 muestras de lluvia, lo cual requería mucho tiempo para analizarles siete metales a cada una por absorción atómica con horno de grafito o con llama, se decidió analizar los metales de un lote seleccionado de muestras.

El manganeso, el potasio, el magnesio y el hierro fueron medidos únicamente por absorción atómica de llama, debido a que los respectivos análisis por absorción atómica con horno de grafito resultan más lentos. En ninguna de las muestras analizadas mediante la llama se detectaron estos metales, los cuales se encuentran posiblemente en niveles de partes por billón. En todos los casos la concentración estuvo por debajo del límite de detección de la técnica de absorción atómica por llama.

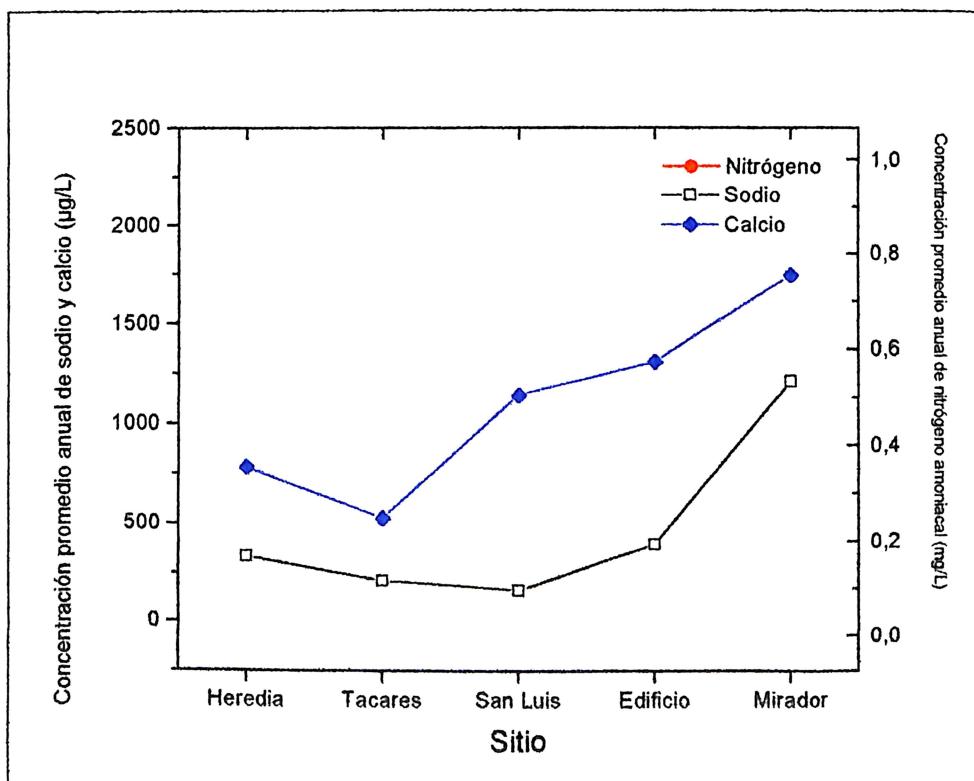


Figura 4. Concentración promedio anual de nitrógeno amoniacal, sodio y calcio de los cinco sitios estudiados.

A pesar de que el ion fluoruro no fue detectado en la matriz original de las muestras de lluvia como tal, se sospecha que al menos en las lluvias recogidas cerca del cráter hay fluoruro, ya que los volcanes activos emiten HF. Posiblemente este se encuentra en forma de complejos metálicos de aluminio o silicio. Por tanto, se procedió a determinar la presencia de aluminio en un pequeño grupo de muestras tomadas al azar, mediante espectroscopía de absorción atómica con horno de grafito. Esto con el fin de sugerir una de las posibles explicaciones por las que el fluoruro no fue detectado como ión libre en la muestra original. Hay que recordar que las muestras de lluvia no fueron sometidas a ningún tratamiento para obtener el fluoruro como ión libre, ya que el procedimiento es tedioso y el número de muestras es grande.

El aluminio se encontró en la lluvia en el orden de partes por billón ($\mu\text{g/L}$) en un pequeño lote de muestras de lluvia recogidas tanto cerca como lejos del volcán.

b. Productos derivados de esta investigación

Lista de referencias bibliográficas de las publicaciones, congresos y trabajo final de graduación que a la fecha de entrega de este informe final, se han generado:

i. Una presentación bajo la modalidad de poster en las Jornadas Científicas 1999 de la Universidad de Costa Rica. El resumen del poster se presenta a continuación.

Influencia de las emisiones volcánicas y antropogénicas sobre la composición química de la lluvia de los alrededores del Volcán Poás, Costa Rica

Maria Martínez Cruz ^{a,b}*, Alexis Rodríguez Ulloa ^c, Juan Valdés González ^b

^a Observatorio Vulcanológico y Sismológico de Costa Rica (OVSICORI), Universidad Nacional, Apdo. postal 86-3000, Heredia, Costa Rica, e-mail: ovsicori@una.ac.cr

^b Laboratorio de Química de la Atmósfera (LAQAT), Escuela de Química, Universidad Nacional, Apdo. postal 86-3000, Heredia, Costa Rica, e-mail: laqat@una.ac.cr

^c Centro de Investigación en Contaminación Ambiental (CICA), Universidad de Costa Rica, fax 2531363

Este trabajo describe los resultados de un estudio químico concerniente a la naturaleza de la lluvia recolectada durante 1996 en los alrededores del Volcán Poás, con el fin de establecer un perfil general de los gradientes de algunos parámetros fisicoquímicos del agua de lluvia, en función de la localización y la distancia de las estaciones recolectoras de lluvia, con respecto a la columna de gases, aerosoles y vapores que emanan del cráter activo del Volcán Poás.

Para ello se estableció una red de muestreo de agua de lluvia en cinco sitios localizados en los alrededores del Parque Nacional Volcán Poás, principalmente en la dirección predominante del viento (del noreste hacia el suroeste).

A estas muestras se les determinó el pH, la conductividad eléctrica, los aniones mayoritarios tales como F^- , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} y el NH_4^+ , algunos metales tales como Ca, Mg, Na, K, Fe, Mn y Al. Además, se determinaron algunas características meteorológicas del área estudiada, con el fin de establecer la influencia de estas sobre las condiciones de la lluvia.

Los resultados de este estudio han permitido establecer que conforme disminuye la distancia al cráter activo, el pH disminuye, la conductividad eléctrica y la concentración de aniones mayores aumenta. Comparando los resultados obtenidos entre la lluvia recolectada cerca del volcán con las muestras recolectadas en Heredia, se encuentra que las emisiones volcánicas contribuyen a un mayor aporte de especies iónicas, en la lluvia, en comparación con las emisiones antropogénicas.

ii. Una presentación bajo la modalidad de exposición oral en las Jornadas Científicas 1997 de la Universidad de Costa Rica, y el en Cuarto Simposio Centro Americano y del Caribe de Química Analítica, Ambiental y Sanitaria, celebrado en la Universidad de Panamá, Panamá.

El resumen de la presentación oral se presenta a continuación: Presentación de resultados preliminares relacionados con el estudio: Características del agua de lluvia en las vecindades del Volcán Poás y la ciudad de Heredia, Costa Rica, 1996.

Características del agua de lluvia de los alrededores del Volcán Poás y de la ciudad de Heredia, Costa Rica, 1996

M. Martínez*, A. Rodríguez***, J. Valdés***

*Laboratorio de Química de la Atmósfera (LAQAT), Dpto. de Química, Universidad Nacional, Apartado postal 86-3000, Heredia, Costa Rica, e-mail:laqat@irazu.una.ac.cr

**Observatorio Vulcanológico y Sismológico de Costa Rica (OVSICORI), Universidad Nacional, Apartado postal 86-3000, Heredia, Costa Rica,
e-mail:ovsicori@irazu.una.ac.cr

***Centro de Investigación en Contaminación Ambiental (CICA), Escuela de Química, Universidad de Costa Rica, Fax: 2531363, San José, Costa Rica.

Resumen

A través de la historia las manifestaciones de la actividad volcánica se relacionan en forma directa con la contaminación de la atmósfera y con los picos de acidificación del medio, debido a que los volcanes son una fuente natural de emisiones de CO₂, SO₂, HF, H₂S, HCl, vapor de agua y cientos de compuestos. Las emisiones volcánicas influyen en las condiciones atmosféricas, originan acidez del medio, niebla y lluvia ácida que alteran la vegetación, la infraestructura y la salud de animales que se encuentran en el trayecto que sigue la columna de gases (Sandoval, 1996; Sandoval et al., 1996).

El Volcán Poás es un estratovolcán con una elevación de 2708 metros sobre el nivel del mar, localizado 10°11'00" N, y 84°13'58"W, en la Sierra Volcánica Central del país, en la provincia de Alajuela. La zona en la que se encuentra ubicado se clasifica como templada fría, tropical, muy húmeda, con uno o dos meses secos, dependiendo del sistema orográfico (Martínez et al., 1997; Sandoval, 1996; Smithsonian Institution, 1996).

En este estudio se establece la influencia de la actividad volcánica y antropogénica, en la composición del agua de lluvia recolectada alrededor del Volcán Poás y en la ciudad de Heredia. La ciudad de Heredia se encuentra aproximadamente a 45 km al sureste del Poás. Las muestras se recolectaron en tres zonas: 1. Oeste del volcán, en San Luis de Grecia; 2. Sureste, en el campus de la Universidad Nacional, lejos de la influencia del Poás, 3. Borde suroeste del cráter activo.

Se midió el pH con un pH-metro Corning Modelo 10; la conductividad eléctrica con un conductímetro Schott Geräte CG 857 y los aniones F^- , Cl^- , NO_3^- y $SO_4^{=}$ por cromatografía de iones de alta resolución con un cromatógrafo Shimadzu HIC-6A acoplado a un detector de conductividad eléctrica.

Referencias

- * Martínez, M., Sandoval, L., Valdés, J., Valverde, J., Fernández, E., Duarte, E., Barquero, J., Malavassi, E., 1997. Changes in the chemical characteristics of Poás Volcano's crater lake between 1993-1996, Costa Rica. Submitted to the *Newsletter 1997* of the IAVCEI Commission on Volcanic Lakes, U.K., in January 1997.
- * Sandoval, L., Valdés, J., Martínez, M., Barquero, J., Fernández, E., 1996. Efecto de las Emisiones del Volcán Poás sobre la Vegetación, Costa Rica. *Ing. Cien. Quím.* Vol.16 : 62-64.
- * Sandoval, L. 1996, Efecto de las Emisiones Volcánicas sobre la Vegetación del Parque Nacional Volcán Poás, Tesis de Licenciatura, Universidad Nacional: Heredia, Costa Rica; págs.: 8,9,20.
- * Smithsonian Institution, 1996. *Bulletin of Global Volcanism Network* 21(6):7-8.

c. Algunas conclusiones y recomendaciones

De los resultados obtenidos se infiere que se logró concretar el objetivo principal, el cual consistió en establecer un perfil general de los gradientes de algunos parámetros fisicoquímicos de la lluvia, en función de la localización y la distancia de las estaciones recolectoras de lluvia, con respecto a la columna de gases, aerosoles y vapores que emanan del cráter activo del Volcán Poás, a través de las fumarolas subacuáticas y/o subaéreas.

En general, los resultados obtenidos muestran claramente el perfil de un gradiente de los parámetros fisico-químicos medidos en la lluvia, en función de la distancia y la localización de las estaciones recolectoras de lluvia, con respecto a la columna de gases conformada por vapores, gases y aerosoles que emanan del lago craterico caliente del Poás, y de las fumarolas adyacentes o subaéreas.

Conforme disminuye la distancia al cráter activo, el pH disminuye, mientras la conductividad eléctrica, la concentración de cloruro, sulfato, sodio y calcio aumenta. Este comportamiento indica que las emisiones volcánicas están contribuyendo en términos generales a un mayor aporte de especies iónicas, en la lluvia, en comparación con las emisiones antropogénicas de Heredia y de Tacares de Grecia.

La geomorfología, las condiciones climáticas (precipitación pluvial, temperatura, humedad, dirección del viento, etc.) influyen significativamente en la formación, distribución (transporte de los contaminantes) y dilución de la precipitación ácida.

Las siguientes especies químicas son las que se encontraron como componentes iónicos mayoritarios en la lluvia recolectada: Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , Ca^{2+} , Na^+ y NH_4^+ .

Además, el análisis de los datos ha permitido establecer una relación entre los cambios en la acidez, la conductividad eléctrica, la concentración de iones y los cambios en la actividad sísmica del volcán.

En la actualidad, el OVSICORI continúa con el estudio de la posible vinculación entre la composición de las emisiones y los períodos de actividad. Por ser este un proyecto colaborativo, estas tareas las asumió el OVSICORI, con la colaboración de la Agencia Japonesa.

En el sitio de muestreo llamado Mirador, localizado más cerca del punto de emisión, el pH de la lluvia es el más bajo y las concentraciones de sulfato son las más altas. Esto indica que el proceso de acidificación más significativo está ocurriendo precisamente en ese sitio, con respecto a los otros.
